

明 細 書

発明の名称：

ブロック共重合体組成物、熱収縮性フィルム、及び容器

技術分野

[0001] 本発明は、ブロック共重合体組成物、熱収縮性フィルム、及び容器に関する。

背景技術

[0002] ビニル芳香族炭化水素単量体と共役ジエン単量体からなるブロック共重合体を用いた熱収縮性フィルムは、その優れた熱収縮性から、収縮包装用として広く用いられている。前記熱収縮性フィルムに求められる物性には、例えば耐自然収縮性（フィルムを温度管理がなされていない環境下に保管した際に、自然にフィルムが収縮して寸法が変化することへの耐性）、剛性、強度（耐破断性）、透明性等が挙げられる。これらの様々な要求特性を満たす事を目的に、ビニル芳香族炭化水素単量体と共役ジエン単量体からなるブロック共重合体で、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1～3に記載されている。

[0003] 加えて、近年は意匠性の高い複雑なデザインの容器が増加したことで、容器への装着時にシワやゆがみ、弛みといった装着不良が発生することがあり、フィルムの収縮仕上がり性に優れる材料が求められている。一般に、ビニル芳香族炭化水素単量体と共役ジエン単量体からなるブロック共重合体を用いた熱収縮性フィルムは、ポリエステル系樹脂を用いた熱収縮性フィルムに比べて低温収縮性が良好であり、収縮仕上がり性に優れるとされるが、従来の技術では耐自然収縮性と収縮仕上がり性を両立させることは困難であり、改善が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第3543917号

特許文献2：特開2005-213520

特許文献3：特開2003-313259

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明はこのような問題を鑑みてなされたものであり、本発明は、良好な熱収縮性を発揮すると共に、収縮仕上がり性および耐自然収縮性に優れる熱収縮性フィルムを実現可能なブロック共重合体組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、当該ブロック共重合体組成物を用いた熱収縮性フィルム及び当該熱収縮性フィルムが装着された容器を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明によれば、ビニル芳香族炭化水素単量体単位及び共役ジエン単量体単位を有するブロック共重合体を少なくとも一種含有するブロック共重合体組成物であって、下記(1)～(4)を満たす、ブロック共重合体組成物が提供される。

(1) 前記ブロック共重合体組成物中の前記ビニル芳香族炭化水素単量体単位と前記共役ジエン単量体単位の合計を100質量%とした場合、前記共役ジエン単量体単位の含有量が12～30質量%である

(2) GPC測定における重量平均分子量が、ポリスチレン換算で100,000～300,000である

(3) JIS K7244-1(通則)及びJIS K7244-5(曲げ振動-非共振法)に従い、昇温速度4℃/min、周波数1Hzの条件で測定した動的粘弾性測定における損失正接値($\tan \delta$)が80～105℃の範囲に少なくとも1つのピークを有する

(4) JIS K7244-1及びJIS K7244-5に従い、昇温速度4℃/min、周波数1Hzの条件で測定した動的粘弾性測定における、温度30℃での貯蔵弾性率(E'_{30})と温度70℃での貯蔵弾性率(E'_{70})

0)と温度80℃での貯蔵弾性率(E'_{80})と温度90℃での貯蔵弾性率(E'_{90})が以下の関係を満たす

$$1400\text{ MPa} < E'_{30} < 3000\text{ MPa}$$

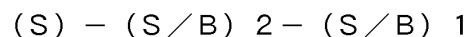
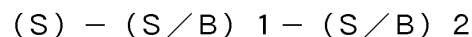
$$150\text{ MPa} < (E'_{70} - E'_{80}) < 400\text{ MPa}$$

$$150\text{ MPa} < (E'_{80} - E'_{90}) < 400\text{ MPa}$$

[0007] 以下、本発明の種々の実施形態を例示する。以下に示す実施形態は互いに組み合わせ可能である。

好ましくは、 E'_{70} が400～1000 MPa、 E'_{80} が150～600 MPa、 E'_{90} が10～300 MPaである。

好ましくは、下記の一般式で表されるいずれかの構造を有する前記ブロック共重合体を40～100質量%含有する、ブロック共重合体組成物である。



(但し、一般式中の(S)はビニル芳香族炭化水素単量体単位の重合鎖、(S/B)₁はビニル芳香族炭化水素単量体単位84～95質量%と共役ジエン単量体単位5～16質量%の共重合鎖、(S/B)₂はビニル芳香族炭化水素単量体単位40～78質量%と共役ジエン単量体単位22～60質量%の共重合鎖を示す)

本発明の別の観点によれば、上記ブロック共重合体組成物を含有する熱収縮性フィルムが提供される。

本発明の別の観点によれば、上記熱収縮性フィルムが装着された容器が提供される。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明の実施形態について説明する。以下に示す実施形態中で示した各種特徴事項は、互いに組み合わせ可能である。また、各特徴事項について独立して発明が成立する。

[0009] 1. ブロック共重合体組成物

本発明の一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単量体単位及び共役ジエン単量体単位を有するブロック共重合体を少なくとも一種含有するブロック共重合体組成物である。

[0010] ビニル芳香族炭化水素単量体単位は、前記ブロック共重合の原料として用いられるビニル芳香族炭化水素単量体に由来する共重合体中の構成単位である。ビニル芳香族炭化水素単量体としては、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、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等が挙げられる。一態様においては、ビニル芳香族炭化水素単量体は、好ましくはスチレンである。これらの単量体は、単独で使用しても2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0011] 共役ジエン単量体単位は、前記ブロック共重合の原料として用いられる共役ジエン単量体に由来する共重合体の構成単位である。共役ジエン単量体としては、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る。一態様においては、共役ジエン単量体は、好ましくは1, 3-ブタジエン又はイソプレンである。これらの単量体は、単独で使用しても2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0012] ビニル芳香族炭化水素単量体単位及び共役ジエン単量体単位を有するブロック共重合体は、有機溶剤中で有機リチウム化合物を重合開始剤としたリビングアニオン重合反応により得ることができる。リビングアニオン重合では、重合反応に供したビニル芳香族炭化水素単量体及び共役ジエン単量体はほぼ全量が重合体に転化し得るため、それらの添加量や添加順序を変更することで任意の一次構造を持つブロック共重合体を得ることができる。

[0013] ブロック共重合体組成物は、下記条件（1）～（4）を少なくとも満たす。なお、本明細書において、チルダ記号「～」は、その前後に記載される数値を含む数値範囲を示すために用いる記号である。具体的には「X～Y」の記載（X、Yはともに数値）は、「X以上Y以下」であることを示している。

。

(1) ブロック共重合体組成物中のビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位の合計を100質量%とした場合、共役ジエン単量体単位の含有量が12～30質量%である

(2) GPC測定における重量平均分子量が、ポリスチレン換算で100,000～300,000である

(3) JIS K7244-1及びJIS K7244-5に従い、昇温速度4℃/min、周波数1Hzの条件で測定した動的粘弾性測定における損失正接値(tanδ)が80～105℃の範囲に少なくとも1つのピークを有する

(4) JIS K7244-1及びJIS K7244-5に従い、昇温速度4℃/min、周波数1Hzの条件で測定した動的粘弾性測定における、温度30℃での貯蔵弾性率(E'30)と温度70℃での貯蔵弾性率(E'70)と温度80℃での貯蔵弾性率(E'80)と温度90℃での貯蔵弾性率(E'90)が以下の関係を満たす

$$1400\text{MPa} < E'_{30} < 3000\text{MPa}$$

$$150\text{MPa} < (E'_{70} - E'_{80}) < 400\text{MPa}$$

$$150\text{MPa} < (E'_{80} - E'_{90}) < 400\text{MPa}$$

[0014] ブロック共重合体組成物中のビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位の合計を100質量%とした場合、共役ジエン単量体単位の含有量は12～30質量%であり、好ましくは14～25質量%であり、より好ましくは15～20質量%である。ブロック共重合体組成物中において、ビニル芳香族炭化水素単量体単位及び共役ジエン単量体単位は、ブロック共重合体を構成する構成単位として存在する。ブロック共重合体組成物が2種以上のブロック共重合体を含む場合には、当該単位の含有量は、これらのブロック共重合体中の各単量体単位の合計に基づいて算出される。共役ジエンに由来する構造単位の含有率を12質量%以上とすることにより、得られる熱収縮性フィルムの耐破断性が良好となり、共役ジエンに由来する構造単位

の含有率を30質量%以下とすることにより、得られる熱収縮性フィルムの耐自然収縮性が良好となる。なお、熱収縮性フィルムの剛性を確保する上でも好ましい。

[0015] なお、共役ジエン単量体単位の含有量は、各ブロック共重合体を製造する際のビニル芳香族炭化水素単量体と共役ジエン単量体の仕込み量から算出することができる他、公知のハロゲン付加法を用いて算出してもよい。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単量体単位の含有量を算出する。ビニル芳香族炭化水素単量体単位の含有量については、試料全体から共役ジエン単量体単位の含有量を差し引いた値をビニル芳香族炭化水素単量体単位の含有量として算出する。

[0016] ブロック共重合体組成物は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフ）測定における重量平均分子量が、ポリスチレン換算で100,000～300,000であり、好ましくは120,000～200,000である。重量平均分子量を100,000以上とすることにより、得られる熱収縮性フィルムの耐破断性や剛性が良好となり、重量平均分子量を300,000以下とすることにより、ブロック共重合体組成物の成形加工性が良好となる。

[0017] ブロック共重合体組成物は、JIS K7244-1及びJIS K7244-5に従い、昇温速度4℃/min、周波数1Hzの条件で測定した動的粘弾性測定における損失正接値（ $\tan \delta$ ）が、80～105℃の範囲に少なくとも1つのピークを有し、好ましくは90～100℃の範囲に少なくとも1つのピークを有する。 $\tan \delta$ がピークを示す温度を80℃以上とすることにより、得られる熱収縮性フィルムの自然収縮率が高くなることを抑制でき、 $\tan \delta$ がピークを示す温度を105℃以下とすることにより、得られる熱収縮性フィルムの熱収縮率を十分に高めることができる。

[0018] ブロック共重合体組成物は、JIS K7244-1及びJIS K7244-5に従い、昇温速度4℃/min、周波数1Hzの条件で測定した動的粘弾性測定における、温度30℃での貯蔵弾性率(E'30)と温度70℃での貯蔵弾性率(E'70)と温度80℃での貯蔵弾性率(E'80)と温度90℃での貯蔵弾性率(E'90)が以下の関係を満たす。「E'70-E'80」は、E'70からE'80を引いた差である。「E'80-E'90」は、E'80からE'90を引いた差である。

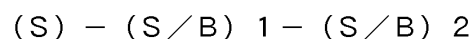
$$1400\text{MPa} < E'30 < 3000\text{MPa}$$

$$150\text{MPa} < (E'70 - E'80) < 400\text{MPa}$$

$$150\text{MPa} < (E'80 - E'90) < 400\text{MPa}$$

[0019] E'30は、好ましくは1450～2700MPaであり、より好ましくは1500～2400MPaであり、さらに好ましくは1600～2100MPaである。E'70-E'80は、好ましくは200～350MPaである。E'80-E'90は、好ましくは200～350MPaである。ブロック共重合体組成物の貯蔵弾性率が前記の関係を満たすことで、当該ブロック共重合体組成物を用いた熱収縮性フィルムの耐自然収縮性が良好となる他、収縮温度に対する熱収縮率の変化が緩やかになることで、装着後のシワやゆがみといった外観不良が起きにくく、収縮仕上がり性が良好となる。なお熱収縮性フィルムの剛性保持の側面からも好ましい。

[0020] 本発明の一実施形態に係るブロック共重合体組成物は、下記の一般式で表されるいずれかの一次構造を有するブロック共重合体を40～100質量%含有することが好ましく、50～100質量%含有することがより好ましく、60～100質量%含有することがさらに好ましい。これらの一次構造は、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位の組成が連続的に変化するブロック鎖を同一分子内に複数種有することで、軟化温度付近の貯蔵弾性率の低下が緩やかとなり、前記の貯蔵弾性率の関係を満たすブロック共重合体組成物が得られやすい。



$$(S) - (S/B) 2 - (S/B) 1$$

[0021] 一般式中、「(S)」はビニル芳香族炭化水素単量体単位を95質量%超含む重合鎖であり、実質的にビニル芳香族炭化水素単量体単位のみからなることが好ましい。

[0022] 一般式中、「(S/B) 1」はビニル芳香族炭化水素単量体単位84～95質量%と共役ジエン単量体単位5～16質量%の共重合鎖である。ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位の組成分布は、テーパー状（ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位の微視的な組成がほぼ一方向に連続的に変化する状態）またはランダム状（ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位の微視的な組成がほぼ一定である状態）のいずれであっても差し支えないが、一態様においてはテーパー状であることが好ましい。当該共重合鎖の組成分布は、重合時における各単量体の添加量と添加方法により制御される。テーパー状の共重合鎖は、重合活性末端に対し過剰量のビニル芳香族炭化水素（例えばスチレン）及び共役ジエン（例えば1,3-ブタジエン）を同時に一括添加して重合させることにより得ることができる。またランダム状の共重合鎖は、重合活性末端に対し過剰量のビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンを一定流量で少量ずつ添加して重合させることにより得ることができる。

[0023] 一般式中、「(S/B) 2」はビニル芳香族炭化水素単量体単位40～78質量%と共役ジエン単量体単位22～60質量%の共重合鎖である。ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位の組成分布は、テーパー状またはランダム状のいずれであっても差し支えないが、一態様においてはテーパー状であることが好ましい。当該共重合鎖の組成分布は、重合時における各単量体の添加量と添加方法により制御される。

[0024] また、E'70は、好ましくは400～1000MPa、より好ましくは500～750MPaである。また、E'80は、好ましくは150～600MPa、より好ましくは240～450MPaである。また、E'90は、好ましくは10～300MPa、より好ましくは20～150MPaである。好

ましくは、E' 70、E' 80、及びE' 90が同時に前記の範囲内を満たす。
E' 70、E' 80、E' 90が前記の範囲内であることで、熱収縮性フィルムとした際の収縮温度に対する熱収縮率の変化がより緩やかとなりやすく、良好な収縮仕上がり性を示しやすい。

- [0025] 本発明の一実施形態に係るブロック共重合体は、有機溶剤中で有機リチウム化合物を重合開始剤としたリビングアニオン重合反応により得ることができる。
- [0026] 有機溶媒としては、例えば、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、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、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の脂環式炭化水素、あるいはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。
- [0027] 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化合物である。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、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウムのような単官能有機リチウム化合物、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のような多官能有機リチウム化合物等が挙げられる。
- [0028] リビングアニオン重合では、モノマー（ビニル芳香族炭化水素単量体、及び共役ジエン単量体）の添加量や添加方法を変えることで任意の一次構造を持つブロック共重合体を得ることができ、それによりブロック共重合体の物性を制御することが可能である。例えば、有機リチウム化合物とモノマーの比率により分子量を、各ブロック鎖のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの比率により貯蔵弾性率や損失正接（ $\tan \delta$ ）を制御することができる。
- [0029] このようにして得られたブロック共重合体は、水、アルコール、二酸化炭素などの重合停止剤を、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、不活性化される。得られたブロック共重合体溶液より共重合体を回収する方法としては、（A）メタノール等の貧溶媒により析出させる方

法、(B)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)、(C)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(脱揮押出法)、(D)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して共重合体を回収する方法(スチームストリッピング法)等、任意の方法が採用できる。特に脱揮押出法が好ましい。

[0030] 本発明の一実施形態に係るブロック共重合体組成物は、上記の製造方法等により得られた少なくとも1種のブロック共重合体と、必要に応じてその他の添加剤を混合することにより得られる。

[0031] その他の添加剤としては、例えば、各種安定剤、滑剤、加工助剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、防曇剤、耐光性向上剤、軟化剤、可塑剤、顔料等が挙げられる。各添加剤はブロック共重合体溶液に添加しても良いし、回収した共重合体とブレンドし、溶融混合しても良い。

[0032] 安定剤としては、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、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートや2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等のフェノール系酸化防止剤、トリスノニルフェニルフォスファイト等の燐系酸化防止剤などが挙げられる。ブロッキング防止剤、帯電防止剤、滑剤としては、例えば、脂肪酸アמיד、エチレンビスステアロアמיד、ソルビタンモノステアレート、脂肪族アルコールの飽和脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル等が挙げられる。これらの添加剤はブロック共重合体に対して5質量%以下の範囲で使用する事が好ましい。

[0033] 本発明の一実施形態に係るブロック共重合体組成物は、2以上のブロック共重合体を含む場合があるが、これらのブロック共重合体の混合方法としては公知の方法を採用することができる。例えば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、スーパーミキサー及びVブレンダー等でドライブレンドして

も良く、更に押出機で熔融してペレット化しても良い。一態様においては、熔融混合が好ましい。また、重合体溶液同士を混合した後、溶剤を除去する方法も用いることができる。

[0034] 2. 熱収縮性フィルム

本発明の一実施形態に係る熱収縮性フィルムは、上記ブロック共重合体組成物を含有する熱収縮性フィルムである。熱収縮性フィルムは、上記ブロック共重合体組成物を用い公知の方法、例えば、Tダイ法、チューブラ法で押し出したシート、フィルムを一軸、二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。特にTダイ法による二軸延伸が好ましい。

[0035] 本発明の一実施形態に係る熱収縮性フィルムは、上記ブロック共重合体組成物を含む層単独で用いることもできるが、その少なくとも一方の面に他の樹脂層を積層させることで熱収縮性多層フィルムとすることができる。熱収縮性多層フィルムを得るには、延伸後の熱収縮性フィルムに他の樹脂層を積層させてもよく、前記樹脂組成物を製膜して得た未延伸フィルムに他の樹脂層を積層させて延伸してもよく、前記樹脂組成物と他の樹脂を多層押出成形により積層させた多層フィルムを延伸してもよい。他の樹脂層に用いる樹脂としては、スチレン系樹脂が好ましい。

[0036] 一軸延伸の例としては、例えば、押し出されたシートをテンターで押し出し方向と直交する方向(TD)に延伸する方法、押し出されたチューブ状フィルムを円周方向に延伸する方法等が挙げられる。

[0037] 二軸延伸の例としては、例えば、押し出されたシートをロールで押し出し方向(MD)に延伸した後、テンター等で押し出し方向と直交する方向(TD)に延伸する方法、押し出されたチューブ状フィルムを押し出し方向及び円周方向に同時または別々に延伸する方法等が挙げられる。

[0038] 延伸温度は、例えば、60～120℃が好ましい。60℃以上とすることで延伸時にシートやフィルムが破断しにくくなり、また120℃以下とすることで、得られたフィルムの収縮特性や厚み精度が良好となりやすい。延伸倍率は、特に制限はないが、1.5～8倍が好ましい。1.5倍以上とする

ことで熱収縮性が良好となりやすく、また8倍以下とすることで、延伸時にシートやフィルムが破断しにくくなる。これらのフィルムを熱収縮性ラベルや包装材料として使用する場合、熱収縮率は80℃において20%以上必要であることが好ましい。20%未満では収縮時に高温が必要となるため、被覆される物品に悪影響を与えてしまい好ましくない。フィルムの厚さは10～300μmが好適である。

[0039] 上記熱収縮性フィルムは、熱収縮性ラベル、熱収縮性キャップシール等として用いることができる。その他、包装フィルム等として用いることができる。

[0040] 本発明の一実施形態に係る容器は、上記熱収縮性フィルムがラベル等として装着されたペットボトル等の容器である。

実施例

[0041] 以下に実施例をあげて本発明を更に詳細に説明する。なお、これらはいずれも例示的なものであって、本発明の内容を限定するものではない。

[0042] [ブロック共重合体の製造]

以下の操作により、ブロック共重合体(P-1)～(P-8)を製造した(表1)。なお、表1中にブロック共重合体の構造(一般式)が示されている場合、左側のブロックから順に、第1ブロック、第2ブロック、第3ブロックと称する。

[0043] <ブロック共重合体(P-1)>

(1) 反応容器中にシクロヘキサン500.0kg、テトラヒドロフラン(THF)75.0gを入れた。

(2) この中に重合開始剤溶液としてn-ブチルリチウムの10質量%シクロヘキサン溶液2000mLを加え、30℃に保った。

(3) スチレン32kgを加え、スチレンをアニオン重合させた。内温は48℃まで上昇した。

(4) スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を40℃に下げ、1,3-ブタジエン9kg、スチレン67kgを同時に一括添加し、それらをア

ニオン重合させた。内温は86℃まで上昇した。

(5) スチレンと1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を40℃に下げ、1, 3-ブタジエン25kgとスチレン67kgを同時に一括添加し、それらをアニオン重合させた。内温は97℃まで上昇した。

(6) スチレンと1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を70℃に下げ、最後に全ての重合活性末端を水により失活させて、(S) - (S/B) 1 - (S/B) 2の一次構造を持つブロック共重合体(P-1)を含む重合液を得た。

(7) この重合液を脱揮して、押出機で熔融ペレット化することによりブロック共重合体(P-1)を得た。

[0044] <ブロック共重合体(P-2)>

(1) 反応容器中にシクロヘキサン500.0kg、テトラヒドロフラン(THF)75.0gを入れた。

(2) この中に重合開始剤溶液としてn-ブチルリチウムの10質量%シクロヘキサン溶液2000mLを加え、30℃に保った。

(3) スチレン32kgを加え、スチレンをアニオン重合させた。内温は48℃まで上昇した。

(4) スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を40℃に下げ、1, 3-ブタジエン5kg、スチレン41kgを同時に一括添加し、それらをアニオン重合させた。内温は62℃まで上昇した。

(5) スチレンと1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を40℃に下げ、1, 3-ブタジエン29kgとスチレン93kgを同時に一括添加し、それらをアニオン重合させた。内温は105℃まで上昇した。

(6) スチレンと1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を70℃に下げ、最後に全ての重合活性末端を水により失活させて、(S) - (S/B) 1 - (S/B) 2の一次構造を持つブロック共重合体(P-2)を含む重合液を得た。

(7) この重合液を脱揮して、押出機で熔融ペレット化することによりプロ

ック共重合体（P-2）を得た。

[0045] <ブロック共重合体（P-3）>

（1）反応容器中にシクロヘキサン500.0kg、テトラヒドロフラン（THF）75.0gを入れた。

（2）この中に重合開始剤溶液としてn-ブチルリチウムの10質量%シクロヘキサン溶液2000mLを加え、30℃に保った。

（3）スチレン32kgを加え、スチレンをアニオン重合させた。内温は48℃まで上昇した。

（4）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を40℃に下げ、1,3-ブタジエン25kg、スチレン67kgを同時に一括添加し、それらをアニオン重合させた。内温は97℃まで上昇した。

（5）スチレンと1,3-ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を40℃に下げ、1,3-ブタジエン9kgとスチレン67kgを同時に一括添加し、それらをアニオン重合させた。内温は86℃まで上昇した。

（6）スチレンと1,3-ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を70℃に下げ、最後に全ての重合活性末端を水により失活させて、（S）-（S/B）2-（S/B）1の一次構造を持つブロック共重合体（P-3）を含む重合液を得た。

（7）この重合液を脱揮して、押出機で熔融ペレット化することによりブロック共重合体（P-3）を得た。

[0046] <ブロック共重合体（P-4）>

（1）反応容器中にシクロヘキサン500.0kg、テトラヒドロフラン（THF）75.0gを入れた。

（2）この中に重合開始剤溶液としてn-ブチルリチウムの10質量%シクロヘキサン溶液2000mLを加え、30℃に保った。

（3）スチレン122kgを加え、スチレンをアニオン重合させた。内温は95℃まで上昇した。

（4）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を40℃に下げ、1,

3-ブタジエン32kg、スチレン46kgを同時に一括添加し、それらをアニオン重合させた。内温は87℃まで上昇した。

(5) スチレンと1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を70℃に下げ、最後に全ての重合活性末端を水により失活させて、ブロック共重合体(P-4)を含む重合液を得た。

(6) この重合液を脱揮して、押出機で溶融ペレット化することによりブロック共重合体(P-4)を得た。

[0047] <ブロック共重合体(P-5)>

(1) 反応容器中にシクロヘキサン500.0kg、テトラヒドロフラン(THF)75.0gを入れた。

(2) この中に重合開始剤溶液としてn-ブチルリチウムの10質量%シクロヘキサン溶液2000mLを加え、30℃に保った。

(3) スチレン6kgを加え、スチレンをアニオン重合させた。内温は32℃まで上昇した。

(4) スチレンが完全に消費された後、1, 3-ブタジエン30kgを一括添加し、1, 3-ブタジエンをアニオン重合させた。内温は51℃まで上昇した。

(5) 1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を80℃に上げ、反応系の内温を80℃に保ちながら、総量145kgのスチレン、及び総量13kgの1, 3-ブタジエンを、それぞれ145kg/h、13kg/hの一定添加速度で同時に添加し、それらをアニオン重合させた。

(6) スチレンと1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を75℃に下げ、スチレン6kgを一括添加し、スチレンをアニオン重合させた。内温は77℃まで上昇した。

(7) スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を70℃に下げ、最後に全ての重合活性末端を水により失活させて、ブロック共重合体(P-5)を含む重合液を得た。

(8) この重合液を脱揮して、押出機で溶融ペレット化することによりプロ

ック共重合体（P-5）を得た。

[0048] <ブロック共重合体（P-6）>

（1）反応容器中にシクロヘキサン500.0kg、テトラヒドロフラン（THF）75.0gを入れた。

（2）この中に重合開始剤溶液としてn-ブチルリチウムの10質量%シクロヘキサン溶液2000mLを加え、30℃に保った。

（3）スチレン8kgを加え、スチレンをアニオン重合させた。内温は34℃まで上昇した。

（4）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を80℃に上げ、反応系の内温を80℃に保ちながら、総量112kgのスチレン、及び総量18kgの1,3-ブタジエンを、それぞれ149kg/h、24kg/hの一定添加速度で同時に添加し、それらをアニオン重合させた。

（5）スチレンと1,3-ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を45℃に下げ、1,3-ブタジエン25kgとスチレン29kgを同時に一括添加し、それらをアニオン重合させた。内温は77℃まで上昇した。

（6）スチレンと1,3-ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を75℃に下げ、スチレン8kgを一括添加し、スチレンをアニオン重合させた。内温は78℃まで上昇した。

（7）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を70℃に下げ、最後に全ての重合活性末端を水により失活させて、ブロック共重合体（P-6）を含む重合液を得た。

（8）この重合液を脱揮して、押出機で溶融ペレット化することによりブロック共重合体（P-6）を得た。

[0049] <ブロック共重合体（P-7）>

（1）反応容器中にシクロヘキサン500.0kg、テトラヒドロフラン（THF）75.0gを入れた。

（2）この中に重合開始剤溶液としてn-ブチルリチウムの10質量%シクロヘキサン溶液2000mLを加え、30℃に保った。

(3) スチレン 32 kg を加え、スチレンをアニオン重合させた。内温は 48℃まで上昇した。

(4) スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を 40℃に下げ、1, 3-ブタジエン 5 kg、スチレン 41 kg を同時に一括添加し、それらをアニオン重合させた。内温は 63℃まで上昇した。

(5) スチレンと 1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を 40℃に下げ、1, 3-ブタジエン 10 kg とスチレン 44 kg を同時に一括添加し、それらをアニオン重合させた。内温は 65℃まで上昇した。

(6) スチレンと 1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を 40℃に下げ、1, 3-ブタジエン 19 kg とスチレン 49 kg を同時に一括添加し、それらをアニオン重合させた。内温は 78℃まで上昇した。

(7) スチレンと 1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を 70℃に下げ、最後に全ての重合活性末端を水により失活させて、ブロック共重合体 (P-7) を含む重合液を得た。

(8) この重合液を脱揮して、押出機で溶融ペレット化することによりブロック共重合体 (P-7) を得た。

[0050] <ブロック共重合体 (P-8)>

(1) 反応容器中にシクロヘキサン 500.0 kg、テトラヒドロフラン (THF) 75.0 g を入れた。

(2) この中に重合開始剤溶液として n-ブチルリチウムの 10 質量%シクロヘキサン溶液 2000 mL を加え、30℃に保った。

(3) スチレン 32 kg を加え、スチレンをアニオン重合させた。内温は 48℃まで上昇した。

(4) スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を 40℃に下げ、1, 3-ブタジエン 13 kg、スチレン 63 kg を同時に一括添加し、それらをアニオン重合させた。内温は 93℃まで上昇した。

(5) スチレンと 1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を 40℃に下げ、1, 3-ブタジエン 33 kg とスチレン 59 kg を同時に一

括添加し、それらをアニオン重合させた。内温は101℃まで上昇した。

(6) スチレンと1,3-ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を70℃に下げ、最後に全ての重合活性末端を水により失活させて、ブロック共重合体(P-8)を含む重合液を得た。

(7) この重合液を脱揮して、押出機で熔融ペレット化することによりブロック共重合体(P-8)を得た。

[0051]

[表1]

表1		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8
ブロック共重合体の構造		S-(S/B)1-(S/B)2 -(S/B)1		S-(S/B)2 -(S/B)1			その他		
第1ブロック	スチレン添加量	kg	32	32	32	122	6	3	32
	1,3-ブタジエン添加量	kg	0	0	0	0	0	0	0
	スチレン/1,3-ブタジエン単量体単位比	質量%	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0
	添加方法	-	一括	一括	一括	一括	一括	一括	一括
第2ブロック	スチレン添加量	kg	67	41	67	46	0	112	63
	1,3-ブタジエン添加量	kg	9	5	25	32	30	18	13
	スチレン/1,3-ブタジエン単量体単位比	質量%	88.2/11.8	89.1/10.9	72.8/27.2	59.0/41.0	0/100	86/14	80.3/19.7
	添加方法	-	一括	一括	一括	一括	一括	一定 添加速度	一括
第3ブロック	スチレン添加量	kg	67	93	67	0	145	29	44
	1,3-ブタジエン添加量	kg	25	29	9	0	13	25	10
	スチレン/1,3-ブタジエン単量体単位比	質量%	72.8/27.2	76.2/23.8	88.2/11.8	-	91.8/8.2	53.7/46.3	81.5/18.5
	添加方法	-	一括	一括	一括	-	一定 添加速度	一括	一括
第4ブロック	スチレン添加量	kg	0	0	0	0	6	8	49
	1,3-ブタジエン添加量	kg	0	0	0	0	0	0	19
	スチレン/1,3-ブタジエン単量体単位比	質量%	-	-	-	-	100/0	100/0	72.1/27.9
	添加方法	-	-	-	-	-	一括	一括	一括

※ 表中に示したブロック共重合体の構造(一般式)において、左側のブロックから順に、第1ブロック、第2ブロック・・・と称する

[0052] [実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 5]

各ブロック共重合体を用いて、表 2 の組成にしたがって必要に応じて熔融混練により混合し、ブロック共重合体組成物を調整した。なお、表 2 の P-1 ～ P-8 の各ブロック共重合体の含有量（質量％）は、ブロック共重合体組成物へ添加したビニル芳香族炭化水素単量体単位及び共役ジエン単量体単位を有するブロック共重合体の合計量を 100 質量％としたときの、各ブロック共重合体の割合を表す。スチレン割合は、スチレン等のビニル芳香族炭化水素単量体単位の割合である。ブタジエン割合は、ブタジエン等の共役ジエン単量体単位の割合である。

[0053] また、各種測定及び評価用の熱収縮性フィルムの作製には、Tダイ法による二軸延伸装置を用いた。実施例または比較例に記載の各ブロック共重合体組成物を、Tダイを備えたシート押出機により温度 210℃で厚さ約 0.3 mm のシートを押出成形し、10 m/min のラインスピードで、縦延伸機により表 2 に示した温度で流れ方向（MD）に 1.2 倍に延伸し、その後、横延伸機により表 2 に示した温度で流れ方向と直交する方向（TD）に 4.5 倍に延伸することによって、平均厚み約 50 μm の熱収縮性フィルムを作製した。

[0054] 物性及び評価については下記の方法・基準により行った。

[0055] [スチレン割合・ブタジエン割合]

スチレン割合、及びブタジエン割合は、前述のハロゲン付加法により測定、算出した。

[0056] [GPC 測定]

下記の GPC 測定装置、および条件でブロック共重合体組成物の GPC 測定を実施した。

装置名：HLC-8220GPC（東ソー社製）

カラム：Shodex GPC KF-404（昭和電工社製）を直列に 4 本接続

温度：40℃

検出：示差屈折率

溶媒：テトラヒドロフラン

濃度：2質量%

検量線：標準ポリスチレン（V A R I A N社製）を用いて作製した。

[0057] [動的粘弾性測定]

樹脂組成物の貯蔵弾性率（ E' ）、損失正接値（ $\tan \delta$ ）は、J I S K 7 2 4 4 - 1 及び J I S K 7 2 4 4 - 5 に従い、以下の手順に従い測定した。

（1）各樹脂組成物のペレットを用いて、射出成形により厚さ4 mm、幅10 mmの成形品を作製し、この成形品から適当な大きさの試験片を切り出し、23℃、50%RH室内に48時間保管して養生処理を施した。

（2）T A I n s t r u m e n t s 社製 動的粘弾性測定装置 R S A 3 を使用し、昇温速度4℃/分、測定周波数1 Hzにて室温～120℃の温度範囲における E' 、および損失弾性率（ E'' ）を測定し、次式により上記温度範囲における $\tan \delta$ を算出した。

$$\tan \delta = E'' / E'$$

[0058] [熱収縮率の測定]

熱収縮率は、下記の方法で測定した。

（1）熱収縮性フィルムから、MD幅が100 mm、TD幅が100 mmの試験片を切り出した。

（2）この試験片を70℃、80℃、90℃または100℃の温水中に、10秒間、完全に浸漬させた後、取り出し、水分を十分に拭き取り、TDの長さL（mm）を測定した。

（3）次式により熱収縮率を算出した。

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

[0059] [自然収縮率の測定]

自然収縮率は、下記の方法で測定した。

（1）熱収縮性フィルムから、MD幅100 mm、TD幅350 mmの試料

片を切り出した。

(2) 試験片の中央部に、TDの標線間隔が300mmとなるよう標線を入れ、40℃の環境試験機に保管し、7日保管後の標線間隔N(mm)を測定した。

(3) 次式により自然収縮率を測定した。

$$\text{自然収縮率 (\%)} = \{ (300 - N) / 300 \} \times 100$$

[0060] <収縮仕上がり性>

収縮仕上がり性は、下記の基準により判定した。なお、シワとはフィルムの一部が局所的に平坦でなくなった状態、ゆがみとはフィルムの輪郭が長方形から大きく異なる状態、波打ちとはフィルムの全体がほぼ均質に平坦でなくなった状態を表す。

優：熱収縮率を測定した後の試料が、70℃、80℃、90℃、100℃の全ての条件において、シワ、ゆがみ、波打ちのいずれも示さない

良：熱収縮率を測定した後の試料が、70℃、80℃、90℃、100℃のいずれか1条件において、シワ、ゆがみ、波打ちのいずれかを示す

不良：熱収縮率を測定した後の試料が、70℃、80℃、90℃、100℃のうち2条件以上で、シワ、ゆがみ、波打ちのいずれかを示す

[0061] <熱収縮性>

熱収縮性は、下記の基準により判定した。

優：(100℃の熱収縮率)が70%以上である

良：(100℃の熱収縮率)が60%以上70%未満である

不良：(100℃の熱収縮率)が60%未満である

[0062] <耐自然収縮性>

耐自然収縮性は、下記の基準により判定した。

優：(40℃の自然収縮率)が4%未満である

良：(40℃の自然収縮率)が4%以上8%以下である

不良：(40℃の自然収縮率)が8%超である

[0063]

[表2]

表2			実施例				比較例				
			1	2	3	4	1	2	3	4	5
組成	P-1	質量%	100			67					
	P-2			100							
	P-3				100						
	P-4					33	100				
	P-5							100			
	P-6								100		
	P-7									100	
	P-8										100
	スチレン割合	質量%	83.0	83.0	83.0	83.7	84.0	78.7	78.4	83.0	76.0
	ブタジエン割合	質量%	17.0	17.0	17.0	16.7	16.0	21.5	21.5	17.0	24.0
	重量平均分子量	$\times 10^4$ g/mol	17	17	17	15	14	15	15	17	15
成形条件	MD延伸温度	°C	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	TD延伸温度	°C	90	90	90	90	95	90	90	85	90
物性	tan δ ピーク温度	°C	97	97	96	99	110	93	72	86	91
	E'30	MPa	1530	1670	1630	1660	1700	1990	1960	1740	1180
	E'70	MPa	710	540	650	600	1110	350	23	220	230
	E'80	MPa	420	250	380	280	890	11	5	46	85
	E'90	MPa	110	50	120	30	610	2	3	8	16
	E'70-E'80	MPa	290	290	270	320	220	339	18	174	145
	E'80-E'90	MPa	310	200	260	250	280	9	2	38	69
	70°C熱収縮率	%	16	17	15	9	4	5	51	35	38
	80°C熱収縮率	%	45	40	39	30	14	41	65	58	54
	90°C熱収縮率	%	64	65	63	58	32	65	72	69	62
	100°C熱収縮率	%	72	72	72	74	55	68	74	73	68
	40°C自然収縮率	%	6.2	8.0	6.5	3.9	3.7	2.1	11.8	17.5	26.6
評価	熱収縮性	-	優	優	優	優	不良	良	優	優	良
	耐自然収縮性	-	良	良	良	優	優	優	不良	不良	不良
	収縮仕上がり性	-	良	優	優	良	良	不良	不良	不良	不良

産業上の利用可能性

[0064] 本発明のブロック共重合体組成物を用いた熱収縮性フィルムは、良好な収縮仕上がり性を有するとともに、耐自然収縮性や熱収縮性等の諸物性とのバランスに優れ、ペットボトル等のラベル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単量体単位及び共役ジエン単量体単位を有するブロック共重合体を少なくとも一種含有するブロック共重合体組成物であって、下記(1)～(4)を満たす、ブロック共重合体組成物。
- (1) 前記ブロック共重合体組成物中の前記ビニル芳香族炭化水素単量体単位と前記共役ジエン単量体単位の合計を100質量%とした場合、前記共役ジエン単量体単位の含有量が12～30質量%である
- (2) GPC測定における重量平均分子量が、ポリスチレン換算で100,000～300,000である
- (3) JIS K7244-1及びJIS K7244-5に従い、昇温速度4℃/min、周波数1Hzの条件で測定した動的粘弾性測定における損失正接値(tanδ)が80～105℃の範囲に少なくとも1つのピークを有する
- (4) JIS K7244-1及びJIS K7244-5に従い、昇温速度4℃/min、周波数1Hzの条件で測定した動的粘弾性測定における、温度30℃での貯蔵弾性率(E'30)と温度70℃での貯蔵弾性率(E'70)と温度80℃での貯蔵弾性率(E'80)と温度90℃での貯蔵弾性率(E'90)が以下の関係を満たす
- $$1400\text{MPa} < E'30 < 3000\text{MPa}$$
- $$150\text{MPa} < (E'70 - E'80) < 400\text{MPa}$$
- $$150\text{MPa} < (E'80 - E'90) < 400\text{MPa}$$
- [請求項2] E'70が400～1000MPa、E'80が150～600MPa、E'90が10～300MPaである、請求項1に記載のブロック共重合体組成物。
- [請求項3] 下記の一般式で表されるいずれかの構造を有する前記ブロック共重合体を40～100質量%含有する、請求項1または2に記載のブロック共重合体組成物。
- $$(S) - (S/B)_1 - (S/B)_2$$

(S) - (S/B) 2 - (S/B) 1

(但し、一般式中の(S)はビニル芳香族炭化水素単量体単位の重合鎖、(S/B) 1はビニル芳香族炭化水素単量体単位84～95質量%と共役ジエン単量体単位5～16質量%の共重合鎖、(S/B) 2はビニル芳香族炭化水素単量体単位40～78質量と共役ジエン単量体単位22～60質量%の共重合鎖を示す)

[請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載のブロック共重合体組成物を含有する熱収縮性フィルム。

[請求項5] 請求項4に記載の熱収縮性フィルムが装着された容器。