

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、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、容器に関する。

背景技術

[0002] ビニル芳香族系化合物と共役ジエン系化合物を重合してなるブロック共重合体を用いた熱収縮性フィルムは、熱収縮性や収縮後の仕上がりにより優れ、被包装体の様々な形状および装着方式に対応できることから、PETボトル飲料のラベル等の収縮包装用として広く用いられている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平11-158241

[0004] 近年、被包装体形状の複雑化に伴い、装着時に熱収縮性フィルムが座屈しない程度のフィルムの高い剛性と、ラベル装着後に被包装体が落下した衝撃でラベルが破断しないよう高い耐衝撃性が求められている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、ビニル芳香族系化合物と共役ジエン系化合物を重合してなるブロック共重合体では、フィルムの剛性と耐衝撃性を両立することは従来困難であった。

[0006] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、剛性及び耐衝撃性に優れる熱収縮性フィルムを製造可能なブロック共重合体組成物を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含む数種類のブロック共重合体を特定の配合で含有することにより、上記課題を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] 本発明によれば、以下の発明が提供される。

[1] ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含むブロック共重合体を含有するブロック共重合体組成物であって、

前記ブロック共重合体組成物は、前記ブロック共重合体組成物中のビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位の合計質量を100質量%とした場合に、共役ジエン単量体単位を10～30質量%含有し、

前記ブロック共重合体組成物中のビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含むブロック共重合体の合計含有量を100質量%とした場合に、ブロック共重合体Aを9～39質量%、ブロック共重合体Bを6～26質量%、及びブロック共重合体Cを35～85質量%含有し、

前記ブロック共重合体Aは、(S1)－(S/B1)で表されるブロック構造を有し、

(S1)は、ビニル芳香族単量体単位を85～100質量%含むブロックであり、

(S/B1)は、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含み、共役ジエン単量体単位を20～60質量%含むテーパーブロックであり、前記ブロック共重合体Aは、共役ジエン単量体単位を5～15質量%含み、前記ブロック共重合体Bは、(S2)－(S/B2)で表されるブロック構造を有し、

(S2)は、ビニル芳香族単量体単位を85～100質量%含むブロックであり、

(S/B2)は、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含み、共役ジエン単量体単位を20～60質量%含むテーパーブロックであり、前記ブロック共重合体Bは、共役ジエン単量体単位を15質量%超、50質量%以下含み、

前記ブロック共重合体Cは、(S3)－(S/B3)－(S/B4)で表されるブロック構造を有し、

(S3)は、ビニル芳香族単量体単位を85～100質量%含むブロックで

あり、

(S/B3) 及び (S/B4) はそれぞれ、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含み、共役ジエン単量体単位を 8～36 質量%含むテーパーブロックであり、

前記ブロック共重合体 C は、共役ジエン単量体単位を 7～32 質量%含み、
(S/B3) と (S/B4) の質量比が、 $(S/B4) / (S/B3) = 0.6 \sim 5.5$ である、
ブロック共重合体組成物。

[2] 前記ブロック共重合体樹脂組成物は、GPC 測定による分子量分布においてポリスチレン換算分子量で、

重量平均分子量 14 万～22 万の範囲に少なくとも 1 つの分子量ピークと、

重量平均分子量 5 万～9 万の範囲に少なくとも 1 つの分子量ピークと、
を有する、[1] に記載のブロック共重合体樹脂組成物。

[3] ISO 3167 に準拠した A 型試験片を用い、ISO 178 に従い測定される曲げ弾性率が 1300 MPa 以上である、[1] 又は [2] に記載のブロック共重合体組成物。

[4] ブロック共重合体 D をさらに含有し、
前記ブロック共重合体 D は、(S4) - (S/B5) で表されるブロック構造を有し、

(S4) は、ビニル芳香族単量体単位を 85～100 質量%含むブロックであり、

(S/B5) は、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含み、共役ジエン単量体単位を 5 質量%以上、20 質量%未満含むテーパーブロックであり、

前記ブロック共重合体 D は、共役ジエン単量体単位を 4～20 質量%含む、

[1] ～ [3] の何れか 1 つに記載のブロック共重合体組成物。

[5] [1] ～ [4] の何れか 1 つに記載のブロック共重合体組成物によっ

て構成された層を備える、熱収縮性フィルム。

〔6〕〔5〕に記載の熱収縮性フィルムを装着した容器。

発明の効果

[0009] 本発明のブロック共重合体組成物は、成形体の剛性及び耐衝撃性が優れ、熱収縮性フィルム等に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0010] 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。さらに、以下の実施形態のうち、特許請求の範囲で規定されていない要素は、任意の要素であるので、省略可能である。以下の説明中で開示する数値の末尾には、任意の個数（例えば1つ又は2つ）の「0」を追加してもよい。例えば、「1. 4」の後ろに「0」を1つ又は2つ追加して「1. 4 0」又は「1. 4 0 0」としてもよい。

[0011] 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、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含むブロック共重合体を含有する。ビニル芳香族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、例えば、有機溶剤中で有機リチウム化合物等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。

[0012] ブロック共重合体組成物は、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含むブロック共重合体として、ブロック共重合体A、ブロック共重合体B、及びブロック共重合体Cを含有する。ブロック共重合体組成物は、好ましくは、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含むブロック共重合体としてブロック共重合体Dをさらに含有する。また、ブロック共重合体組成物は、ブロック共重合体A～D以外のビニル芳香族単量体単位と共

役ジエン単量体単位を含むブロック共重合体をさらに含有してもよい。

- [0013] ブロック共重合体組成物は、ブロック共重合体組成物中のビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位の合計質量を100質量%とした場合に、共役ジエン単量体単位を10～30質量%含有する。ブロック共重合体組成物中のビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位の合計質量を100質量%とした場合の共役ジエン単量体単位の含有量は、具体的には例えば、10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。
- [0014] ブロック共重合体組成物中のビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含むブロック共重合体の合計含有量を100質量%とした場合に、ブロック共重合体Aを9～39質量%、ブロック共重合体Bを6～26質量%、及びブロック共重合体Cを35～85質量%を含有し、好ましくはブロック共重合体Aを15～30質量%、ブロック共重合体Bを10～20質量%、及びブロック共重合体Cを40～70質量%を含有する。また、ブロック共重合体組成物中のビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含むブロック共重合体の合計含有量を100質量%とした場合に、ブロック共重合体Aを9～39質量%、ブロック共重合体Bを6～26質量%、ブロック共重合体Cを35～84質量%及びブロック共重合体Dを1～30質量%含有してもよく、好ましくはブロック共重合体Aを15～30質量%、ブロック共重合体Bを10～20質量%、ブロック共重合体Cを40～70質量%及びブロック共重合体Dを5～25質量%含有する。
- [0015] ブロック共重合体組成物中のビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含むブロック共重合体の合計含有量を100質量%とした場合に、ブロック共重合体Aの含有量は、具体的には例えば、9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つ

の間の範囲内であってもよい。ブロック共重合体組成物中のビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含むブロック共重合体の合計含有量を100質量%とした場合に、ブロック共重合体Bの含有量は、具体的には例えば、6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。ブロック共重合体組成物中のビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含むブロック共重合体の合計含有量を100質量%とした場合に、ブロック共重合体Cの含有量は、具体的には例えば、35, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 65, 70, 75, 80, 85質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。ブロック共重合体組成物中のビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含むブロック共重合体の合計含有量を100質量%とした場合に、ブロック共重合体Dの含有量は、具体的には例えば、0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0016] なお、ブロック共重合体組成物は、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含むブロック共重合体を、例えば50～100質量%含有することができ、好ましくは90～100質量%含有する。ブロック共重合体組成物中のビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含むブロック共重合体の含有量は、具体的には例えば、50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98, 99, 100質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。ブロック共重合体組成物は、ブロック共重合体A～Dを合計で、例えば50～100質量%含有することができ、好ましくは90～100質量%含有する。ブ

ロック共重合体組成物中のブロック共重合体A～Dの合計含有量は、具体的には例えば、50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98, 99, 100質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0017] <ブロック共重合体A>

ブロック共重合体Aは、(S1) - (S/B1) で表されるブロック構造を有する。ブロック共重合体Aは、直鎖状にブロック構造が形成されている重合体である。

[0018] (S1) は、ビニル芳香族単量体単位を含む(共)重合体のブロックであって、ビニル芳香族単量体単位を(S1)を構成する単量体単位の合計100質量%に対して、85～100質量%含むブロックであり、好ましくは95～100質量%含むブロックであり、より好ましくはスチレン単独重合体からなるブロックである。

[0019] (S/B1) は、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含む共重合体のブロックであって、共役ジエン単量体単位を(S/B1)を構成する単量体単位の合計100質量%に対して、20～60質量%含むテーパーブロックであり、好ましくは30～50質量%含むテーパーブロックであり、より好ましくは35～45質量%含むテーパーブロックである。

(S/B1)を構成する単量体単位の合計100質量%に対する共役ジエン単量体単位の含有量は、具体的には例えば、20, 25, 30, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 50, 55, 60質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0020] ブロック共重合体Aは、ブロック共重合体A100質量%に対して、共役ジエン単量体単位を5～15質量%含み、好ましくは7～13質量%含む。ブロック共重合体A100質量%に対する共役ジエン単量体単位の含有量は、具体的には例えば、5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であって

てもよい。また、ブロック共重合体Aは、ブロック共重合体A 100質量%に対して、ビニル芳香族単量体単位を85～95質量%含むことができる。ブロック共重合体Aは、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位以外の単量体単位（他の単量体単位）を含んでいてもよく、ブロック共重合体A 100質量%に、対して他の単量体単位の含有量は例えば0～2質量%であり、好ましくは0～1質量%であり、より好ましくは0～0.1質量%である。一例において、ブロック共重合体Aは他の単量体単位を（実質的に）含まない。

[0021] なお、ブロック共重合体Aは、後述の（S3）－（S/B3）－（S/B4）で表されるブロック構造を有しない。

[0022] <ブロック共重合体B>

ブロック共重合体Bは、（S2）－（S/B2）で表されるブロック構造を有する。（S2）は、ビニル芳香族単量体単位を含む（共）重合体のブロックであって、ビニル芳香族単量体単位を（S2）を構成する単量体単位の合計100質量%に対して、85～100質量%含むブロックであり、好ましくは95～100質量%含むブロックであり、より好ましくはスチレン単独重合体からなるブロックである。

[0023] （S/B2）は、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含む共重合体のブロックであって、共役ジエン単量体単位を（S/B2）を構成する単量体単位の合計100質量%に対して、20～60質量%含むテーパーブロックであり、好ましくは30～50質量%含むテーパーブロックであり、より好ましくは35～45質量%含むテーパーブロックである。

（S/B2）を構成する単量体単位の合計100質量%に対する共役ジエン単量体単位の含有量は、具体的には例えば、20, 25, 30, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 50, 55, 60質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0024] ブロック共重合体Bは、ブロック共重合体B 100質量%に対して、共役

ジエン単量体単位を15質量%超、50質量%以下含み、好ましくは20～40質量%含む。ブロック共重合体B100質量%に対する共役ジエン単量体単位の含有量は、具体的には例えば、16, 20, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 40, 45, 50質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。また、ブロック共重合体Bは、ブロック共重合体B100質量%に対して、ビニル芳香族単量体単位を50質量%以上、85質量%未満含むことができる。ブロック共重合体Bは、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位以外の単量体単位（他の単量体単位）を含んでいてもよく、ブロック共重合体B100質量%に対して他の単量体単位の含有量は例えば0～2質量%であり、好ましくは0～1質量%であり、より好ましくは0～0.1質量%である。一例において、ブロック共重合体Bは他の単量体単位を（実質的に）含まない。

[0025] なお、ブロック共重合体Bは、後述の(S3)－(S/B3)－(S/B4)で表されるブロック構造を有しない。

[0026] <ブロック共重合体C>

ブロック共重合体Cは、(S3)－(S/B3)－(S/B4)で表されるブロック構造を有する。(S3)は、ビニル芳香族単量体単位を含む(共)重合体のブロックであって、ビニル芳香族単量体単位を(S3)を構成する単量体単位の合計100質量%に対して、85～100質量%含むブロックであり、好ましくは95～100質量%含むブロックであり、より好ましくはスチレン単独重合体からなるブロックである。

[0027] (S/B3)及び(S/B4)はそれぞれ、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含む共重合体のブロックであって、共役ジエン単量体単位を(S/B3)又は(S/B4)を構成する単量体単位の合計100質量%に対して、8～36質量%含むテーパーブロックであり、好ましくは10～30質量%含むテーパーブロックである。(S/B3)及び(S/B4)の組成は互いに異なってもよい。(S/B3)は、共役ジエン単

量体単位を (S/B 3) を構成する単量体単位の合計 100 質量%に対して、より好ましくは 8~20 質量%含むテーパーブロックであり、さらに好ましくは 9~15 質量%含むテーパーブロックである。(S/B 4) は、共役ジエン単量体単位を (S/B 4) を構成する単量体単位の合計 100 質量%に対して、より好ましくは 20 質量%超、36 質量%以下含むテーパーブロックであり、さらに好ましくは 25~35 質量%含むテーパーブロックである。(S/B 3) 又は (S/B 4) を構成する単量体単位の合計 100 質量%に対するそれぞれのブロック中の共役ジエン単量体単位の含有量は、具体的には例えば、8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36 質量%であり、ここで例示した数値の何れか 2 つの間の範囲内であってもよい。

[0028] ブロック共重合体 C は、ブロック共重合体 C 100 質量%に対して、共役ジエン単量体単位を 7~32 質量%含み、好ましくは 15~25 質量%含む。ブロック共重合体 C 100 質量%に対する共役ジエン単量体単位の含有量は、具体的には例えば、7, 10, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 30, 32 質量%であり、ここで例示した数値の何れか 2 つの間の範囲内であってもよい。また、ブロック共重合体 C は、ブロック共重合体 C 100 質量%に対して、ビニル芳香族単量体単位を 68~93 質量%含むことができる。ブロック共重合体 C は、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位以外の単量体単位（他の単量体単位）を含んでいてもよく、ブロック共重合体 C 100 質量%に対して他の単量体単位の含有量は例えば 0~2 質量%であり、好ましくは 0~1 質量%であり、より好ましくは 0~0.1 質量%である。一例において、ブロック共重合体 C は他の単量体単位を（実質的に）含まない。

[0029] (S/B 3) と (S/B 4) の質量比 $[(S/B 4) / (S/B 3)]$ が、0.6~5.5 であり、好ましくは 0.7~1.5 である。当該質量比は、具体的には例えば、0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1,

1. 2, 1. 3, 1. 4, 1. 5, 2. 0, 2. 5, 3. 0, 3. 5, 4. 0, 4. 5, 5. 0, 5. 5であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0030] <ブロック共重合体D>

ブロック共重合体Dは、(S 4) - (S / B 5) で表されるブロック構造を有する。(S 4) は、ビニル芳香族単量体単位を含む(共)重合体のブロックであって、ビニル芳香族単量体単位を(S 4) を構成する単量体単位の合計100質量%に対して、85~100質量%含むブロックであり、好ましくは95~100質量%含むブロックであり、より好ましくはスチレン単独重合体からなるブロックである。

[0031] (S / B 5) は、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含む共重合体のブロックであって、共役ジエン単量体単位を(S / B 5) を構成する単量体単位の合計100質量%に対して、5質量%以上、20質量%未満含むテーパーブロックであり、好ましくは7~15質量%含むテーパーブロックである。(S / B 5) を構成する単量体単位の合計100質量%に対する共役ジエン単量体単位の含有量は、具体的には例えば、5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0032] ブロック共重合体Dは、ブロック共重合体D 100質量%に対して、共役ジエン単量体単位を4~20質量%含み、好ましくは5~15質量%含む。ブロック共重合体D 100質量%に対する共役ジエン単量体単位の含有量は、具体的には例えば、4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。また、ブロック共重合体Dは、ブロック共重合体D 100質量%に対して、ビニル芳香族単量体単位を80~96質量%含むことができる。ブロック共重合体Dは、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位以外の単量体単位(他の単量体単位)を

含んでいてもよく、ブロック共重合体D 100質量%に対して他の単量体単位の含有量は例えば0～2質量%であり、好ましくは0～1質量%であり、より好ましくは0～0.1質量%である。一例において、ブロック共重合体Dは他の単量体単位を（実質的に）含まない。

[0033] なお、ブロック共重合体Dは、前述の(S3) - (S/B3) - (S/B4)で表されるブロック構造を有しない。

[0034] なお、本明細書において、「テーパードブロック」とは、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位の微視的な組成が一方方向に連続に変化している状態のブロックを意味する。例えば、ビニル芳香族単量体と共役ジエン単量体をとともに一括添加した場合、反応性の高い共役ジエン単量体が優先的に重合し、ブロックの形成の初期では共役ジエン単量体単位の割合の高い重合鎖となるが、重合の進行とともに共役ジエン単量体の濃度が低くなりビニル芳香族単量体の濃度が高くなるために、ブロックの形成の終期では共役ジエン単量体単位の割合の低い重合鎖となる。なお、「テーパードブロック」と異なる状態のブロックとして「ランダムブロック」等と呼ばれるブロックがあるが、これはビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位の微視的な組成がブロック内でほぼ一定の状態のブロックを意味する。

[0035] <各単量体単位>

ビニル芳香族単量体単位は、各ブロック共重合体の重合に用いたビニル芳香族単量体に由来する構造単位である。ビニル芳香族単量体は、芳香環にビニル基が結合した化合物である。ビニル芳香族単量体は、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のビニル芳香族単量体が挙げられる。ビニル芳香族単量体は、好ましくはスチレンを含み、より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て使用してもよい。なお、ブロック共重合体A～Dの各ブロック共重合体に用いられるビニル芳香族単量体（ひいてはブロック共重合体に含

まれるビニル芳香族単量体単位)は、同一でも互いに異なってもよいが、好ましくは同一である。

[0036] 共役ジエン単量体単位は、ブロック共重合体の重合に用いた共役ジエン単量体に由来する単位である。共役ジエン単量体は、 $C=C-C=C$ で表される共役した化学構造を有する化合物である。共役ジエン単量体は、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。共役ジエン単量体は、好ましくは1, 3-ブタジエンを含み、より好ましくは1, 3-ブタジエンである。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。なお、ブロック共重合体A~Dの各ブロック共重合体に用いられる共役ジエン単量体 (ひいてはブロック共重合体に含まれる共役ジエン単量体単位)は、同一でも互いに異なってもよいが、好ましくは同一である。

[0037] 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単量体単位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/酢酸溶液を添加し十分反応させ、よう化カリウム溶液を添加し、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単量体単位の含有量として算出する。

[0038] <分子量>

ブロック共重合体樹脂組成物は、好ましくは、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定による分子量分布においてポリスチレン換算分子量で、重量平均分子量14万~22万の範囲に少なくとも1つの分子量ピークと、重量平均分子量5万~9万の範囲に少なくとも1つの分子量ピークと、を有す

る。重量平均分子量 14 万～22 万の範囲にある少なくとも 1 つの分子量ピークは、好ましくはビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含むブロック共重合体に由来するピークである。重量平均分子量 5 万～9 万の範囲にある少なくとも 1 つの分子量ピークは、好ましくはビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含むブロック共重合体に由来するピークである。

[0039] ブロック共重合体樹脂組成物は、一態様において、GPC 測定による分子量分布においてポリスチレン換算分子量で、重量平均分子量 14 万～22 万の範囲に少なくとも 2 つの分子量ピークと、重量平均分子量 5 万～9 万の範囲に少なくとも 1 つの分子量ピークと、を有する。重量平均分子量 14 万～22 万の範囲にある分子量ピークの 1 つは、ブロック共重合体 A に由来するピークである。重量平均分子量 14 万～22 万の範囲にある分子量ピークの 1 つは、ブロック共重合体 C に由来するピークである。重量平均分子量 5 万～9 万の範囲にある分子量ピークの 1 つは、ブロック共重合体 B に由来するピークである。

[0040] ブロック共重合体樹脂組成物は、一態様において、GPC 測定による分子量分布においてポリスチレン換算分子量で、重量平均分子量 5 万～9 万の範囲に少なくとも 2 つの分子量ピークと、重量平均分子量 5 万～9 万の範囲に少なくとも 2 つの分子量ピークと、を有する。重量平均分子量 14 万～22 万の範囲にある分子量ピークの 1 つは、ブロック共重合体 A に由来するピークである。重量平均分子量 14 万～22 万の範囲にある分子量ピークの 1 つは、ブロック共重合体 C に由来するピークである。重量平均分子量 5 万～9 万の範囲にある分子量ピークの 1 つは、ブロック共重合体 B に由来するピークである。重量平均分子量 5 万～9 万の範囲にある分子量ピークの 1 つは、ブロック共重合体 D に由来するピークである。

[0041] ブロック共重合体 A の重量平均分子量（GPC 測定によるポリスチレン換算の値）は、例えば、13 万～25 万であり、好ましくは 14～20 万であり、より好ましくは 15 万以上、18 万未満である。ブロック共重合体 A の

重量平均分子量は、具体的には例えば、13万、14万、15万、16万、17万、17.5万、18万、19万、20万、21万、22万、23万、24万、25万であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0042] ブロック共重合体Bの重量平均分子量（GPC測定によるポリスチレン換算の値）は、例えば、4万以上、13万未満であり、好ましくは5～10万である。ブロック共重合体Bの重量平均分子量は、具体的には例えば、4万、5万、6万、7万、8万、9万、10万、11万、12万であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0043] ブロック共重合体Cの重量平均分子量（GPC測定によるポリスチレン換算の値）は、例えば、14万～30万であり、好ましくは16～25万であり、より好ましくは18万～22万である。ブロック共重合体Cの重量平均分子量は、具体的には例えば、14万、15万、16万、17万、18万、19万、20万、21万、22万、23万、24万、25万、26万、27万、28万、29万、30万であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0044] ブロック共重合体Dの重量平均分子量（GPC測定によるポリスチレン換算の値）は、例えば、5万以上、13万未満であり、好ましくは6～12万である。ブロック共重合体Dの重量平均分子量は、具体的には例えば、5万、6万、7万、8万、9万、10万、11万、12万であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0045] <添加剤等>

ブロック共重合体樹脂組成物は、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含むブロック共重合体以外の重合体を含んでいてもよい。また、必要に応じてその他の添加剤を含んでいてもよい。

[0046] 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、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の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。これらの添加剤の含有量は、ブロック共重合体樹脂組成物中、例えば0～10質量%であり、具体的には例えば、0, 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0047] 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。

[0048] <ブロック共重合体組成物の特性>

(曲げ弾性率)

ブロック共重合体組成物は、ブロック共重合体組成物をISO 3167に準拠して成形して得たA型試験片を用い、ISO 178に従い測定される曲げ弾性率が、好ましくは1300MPa以上である、より好ましくは1400MPa以上であり、さらに好ましくは1500MPa以上である。このような範囲を満たすことで、剛性に優れる。当該曲げ弾性率の上限は、例えば、2500MPa以下であり、耐衝撃性の観点からは2000MPa以下である。当該曲げ弾性率は、具体的には例えば、1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, 2000, 2100, 2200, 2300, 2400, 2500MPaであり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0049] <ブロック共重合体組成物の製造方法>

(ブロック共重合体の製造方法)

ブロック共重合体A～Dの製造方法は、特に制限はないが、例えば、有機溶剤中で有機リチウム化合物を重合開始剤としたビニル芳香族単量体及び共役ジエン単量体を含む単量体原料のリビングアニオン重合反応により得ることができる。

- [0050] 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。特に好ましい有機溶媒はシクロヘキサンである。
- [0051] 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。特に好ましい有機リチウム化合物は*n*-ブチルリチウムである。
- [0052] リビングアニオン重合では、単量体原料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る。例えば、有機リチウム化合物と単量体原料の比率により分子量を調整可能であり、また添加の順番や分添方法等の添加方法により各ブロック鎖のビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位の比率、比率の変化状態（両単量体の一括添加によりテーパーブロックとする等）を制御可能である。
- [0053] 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（重合溶液）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ペ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。

[0054] 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3種以上のビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含むブロック共重合体を混合することにより得られる。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、ブロック共重合体のペレット又は粉体等を、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、更に押出機で溶融してペレット化しても良い。一態様においては、溶融混合が好ましい。また、重合体溶液(重合溶液)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。なお、必要に応じて前述のその他の添加剤を添加して混合してもよい。

[0055] 2. フィルム及び容器

本発明の一実施形態に係るフィルムは、上記ブロック共重合体組成物を成形して得られる成形体である。フィルムは、例えば、熱収縮性フィルムであって、上記ブロック共重合体組成物を含む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(例えば、そのペレット)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未延伸状態のフィルム(以下、未延伸状態のフィルムを区別のためシートと称する)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。なお、押し出し成形時に、必要に応じて上記ブロック共重合体組成物(例えば、そのペレット)に加えて、ハイインパクトポリスチレン等のブロッキング防止剤を、ブロック共重合体組成物100質量部に対して、例えば0.1~10質量部、好ましくは0.5~5質量部添加して用いることができる。

[0056] 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によって構成された層を備える。また、熱収縮性フィルムは、上記ブロック共重合体組成物によって構成される層のみを備えていてもよい（単層又は複層）が、上記ブロック共重合体組成物によって構成される層の少なくとも一方の面に他の樹脂層が積層されていてもよい。複層構造の熱収縮性フィルムを得るには、延伸後の上記ブロック共重合体組成物から構成されるフィルムに他の樹脂層を積層させてもよく、上記ブロック共重合体組成物を製膜して得たシートに他の樹脂層を積層させた後延伸してもよく、上記ブロック共重合体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シートを延伸してもよい。他の樹脂層に用いる樹脂としては、例えばスチレン系樹脂（スチレン系単量体の単独重合体等）が挙げられる。

[0057] 一軸延伸の例としては、例えば、押出されたシートをテンターで押出方向と直交する方向（TD）に延伸する方法、押出されたチューブ状シートを円周方向に延伸する方法等が挙げられる。

[0058] 二軸延伸の例としては、例えば、押出されたシートをロールで押出方向（MD）に延伸した後、テンター等で押出方向と直交する方向（TD）に延伸する方法、押出されたチューブ状シートを押出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。

[0059] 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、例えば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。

[0060] フィルムの厚さは、例えば、10～300μmである。

[0061] <熱収縮性フィルムの特性>

（インパクト強度）

熱収縮性フィルムフィルムのインパクト強度が、好ましくは40kJ/m

以上であり、より好ましくは45 kJ/m以上あり、さらに好ましくは50 kJ/m以上である。このような範囲を満たすことで、耐衝撃性に優れる。当該インパクト強度の上限は、例えば、70 kJ/m以下であり、剛性の観点からは60 kJ/m以下である。当該インパクト強度は、具体的には例えば、40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 kJ/mであり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。フィルムのインパクト強度は、ASTM D3420に準拠し、下記の方法で測定する。

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

(2) テスター産業株式会社製インパクトテスターを使用し、切り出した試験片を測定台に挟み込み、トルク3 N・m、振り子先端直径25 mm、測定温度23℃でフィルムを打ち抜き、装置に表示されるインパクト強度を読み取り、フィルム厚みで除して単位厚みのインパクト強度(kJ/m)を算出する。

[0062] (熱収縮率)

熱収縮性フィルムの70℃における熱収縮率($T=70$)は、好ましくは5~25%であり、より好ましくは7~15%である。熱収縮性フィルムの100℃における熱収縮率($T=100$)は、好ましくは65~80%であり、より好ましくは70~75%である。各熱収縮率は、下記の方法で測定した。

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

(2) この試験片をT℃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)を測定する。

(3) 次式により熱収縮率を算出する。

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

[0063] (圧縮強度)

熱収縮性フィルムをJIS P8126に準拠した方法で測定した圧縮強

度は、好ましくは6 N以上であり、より好ましくは8 N以上である。この値が大きいほど、容器への装着時にフィルムが座屈しにくく、装着性に優れる。

[0064] <用途>

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。

[0065] 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熱収縮性フィルムを装着した容器であり、ラベル、シー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

[0066] 以下に実施例をあげて本発明を更に詳細に説明する。また、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。

[0067] [ブロック共重合体の合成]

以下の操作により、ブロック共重合体P 1～P 20を表1及び表2の条件に従い製造した。なお、各ブロック共重合体の合成において表において(5)に相当するステップがない場合には「－」として以下記載しているが、(4)に続いて(6)のステップを行った。

[0068] <ブロック共重合体P 1>

- (1) 反応容器中に467 kgのシクロヘキサンを仕込んだ。
- (2) 内温30℃で攪拌しながら、1400 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。
- (3) 150 kgのスチレンを添加し、40℃に昇温させ重合させた。
- (4) スチレンが完全に消費された後、内温を60℃以下に冷却し、30 kgのスチレン、及び20 kgの1, 3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (5) －
- (6) スチレン及び1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、水220 g

を添加し不活性化させることで、ブロック共重合体重合溶液を得た。当該ブロック共重合体重合溶液を脱揮押出機でペレットにし、ブロック共重合体P 1をペレットとして得た。

[0069] <ブロック共重合体P 2>

- (1) 反応容器中に467kgのシクロヘキサンを仕込んだ。
- (2) 内温30℃で攪拌しながら、4100mL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) 40kgのスチレンを添加し、65℃に昇温させ重合させた。
- (4) スチレンが完全に消費された後、内温を35℃以下に冷却し、100kgのスチレン、及び60kgの1, 3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (5) -
- (6) スチレン及び1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、水660gを添加し不活性化させることで、ブロック共重合体重合溶液を得た。当該ブロック共重合体重合溶液を脱揮押出機でペレットにし、ブロック共重合体P 2を得た。

[0070] <ブロック共重合体P 3>

- (1) 反応容器中に467kgのシクロヘキサンを仕込んだ。
- (2) 内温30℃で攪拌しながら、1300mL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) 26kgのスチレンを添加し、80℃に昇温させ重合させた。
- (4) スチレンが完全に消費された後、内温を50℃以下に冷却し、67kgのスチレン、及び20kgの1, 3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (5) スチレン及び1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、内温を50℃以下に冷却し、67kgのスチレン、及び20kgの1, 3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (6) スチレン及び1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、水210g

を添加し不活性化させることで、ブロック共重合体重合溶液を得た。当該ブロック共重合体重合溶液を脱揮押出機でペレットにし、ブロック共重合体P3を得た。

[0071] <ブロック共重合体P4>

- (1) 反応容器中に467kgのシクロヘキサンを仕込んだ。
- (2) 内温30℃で攪拌しながら、3000mL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) 60kgのスチレンを添加し、65℃に昇温させ重合させた。
- (4) スチレンが完全に消費された後、内温を40℃以下に冷却し、124kgのスチレン、及び16kgの1,3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (5) -
- (6) スチレン及び1,3-ブタジエンが完全に消費された後、水480gを添加し不活性化させることで、ブロック共重合体重合溶液を得た。当該ブロック共重合体重合溶液を脱揮押出機でペレットにし、ブロック共重合体P4を得た。

[0072] <ブロック共重合体P5>

- (1) 反応容器中に467kgのシクロヘキサンを仕込んだ。
- (2) 内温30℃で攪拌しながら、1400mL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) 150kgのスチレンを添加し、40℃に昇温させ重合させた。
- (4) スチレンが完全に消費された後、内温を60℃以下に冷却し、40kgのスチレン、及び10kgの1,3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (5) -
- (6) スチレン及び1,3-ブタジエンが完全に消費された後、水220gを添加し不活性化させることで、ブロック共重合体重合溶液を得た。当該ブロック共重合体重合溶液を脱揮押出機でペレットにし、ブロック共重合体P

5を得た。

[0073] <ブロック共重合体P 6>

(1) 反応容器中に467kgのシクロヘキサンを仕込んだ。

(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。

(3) 150kgのスチレンを添加し、40℃に昇温させ重合させた。

(4) スチレンが完全に消費された後、内温を60℃以下に冷却し、20kgのスチレン、及び30kgの1, 3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。

(5) -

(6) スチレン及び1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、水230gを添加し不活性化させることで、ブロック共重合体重合溶液を得た。当該ブロック共重合体重合溶液を脱揮押出機でペレットにし、ブロック共重合体P 6を得た。

[0074] <ブロック共重合体P 7>

(1) 反応容器中に467kgのシクロヘキサンを仕込んだ。

(2) 内温30℃で攪拌しながら、3600mL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) 40kgのスチレンを添加し、65℃に昇温させ重合させた。

(4) スチレンが完全に消費された後、内温を35℃以下に冷却し、128kgのスチレン、及び32kgの1, 3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。

(5) -

(6) スチレン及び1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、水570gを添加し不活性化させることで、ブロック共重合体重合溶液を得た。当該ブロック共重合体重合溶液を脱揮押出機でペレットにし、ブロック共重合体P 7を得た。

[0075] <ブロック共重合体P 8>

- (1) 反応容器中に467kgのシクロヘキサンを仕込んだ。
- (2) 内温30℃で攪拌しながら、4500mL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) 40kgのスチレンを添加し、65℃に昇温させ重合させた。
- (4) スチレンが完全に消費された後、内温を30℃以下に冷却し、64kgのスチレン、及び96kgの1, 3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (5) -
- (6) スチレン及び1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、水710gを添加し不活性化させることで、ブロック共重合体重合溶液を得た。当該ブロック共重合体重合溶液を脱揮押出機でペレットにし、ブロック共重合体P8を得た。

[0076] <ブロック共重合体P9>

- (1) 反応容器中に467kgのシクロヘキサンを仕込んだ。
- (2) 内温30℃で攪拌しながら、1200mL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) 26kgのスチレンを添加し、80℃に昇温させ重合させた。
- (4) スチレンが完全に消費された後、内温を50℃以下に冷却し、80kgのスチレン、及び7kgの1, 3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (5) スチレン及び1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、内温を50℃以下に冷却し、80kgのスチレン、及び7kgの1, 3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (6) スチレン及び1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、水190gを添加し不活性化させることで、ブロック共重合体重合溶液を得た。当該ブロック共重合体重合溶液を脱揮押出機でペレットにし、ブロック共重合体P9を得た。

[0077] <ブロック共重合体P10>

- (1) 反応容器中に467kgのシクロヘキサンを仕込んだ。
- (2) 内温30℃で攪拌しながら、1400mL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) 26kgのスチレンを添加し、80℃に昇温させ重合させた。
- (4) スチレンが完全に消費された後、内温を50℃以下に冷却し、56kgのスチレン、及び31kgの1, 3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (5) スチレン及び1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、内温を50℃以下に冷却し、56kgのスチレン、及び31kgの1, 3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (6) スチレン及び1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、水230gを添加し不活性化させることで、ブロック共重合体重合溶液を得た。当該ブロック共重合体重合溶液を脱揮押出機でペレットにし、ブロック共重合体P10を得た。

[0078] <ブロック共重合体P11>

- (1) 反応容器中に467kgのシクロヘキサンを仕込んだ。
- (2) 内温30℃で攪拌しながら、1300mL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) 26kgのスチレンを添加し、80℃に昇温させ重合させた。
- (4) スチレンが完全に消費された後、内温を50℃以下に冷却し、22kgのスチレン、及び7kgの1, 3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (5) スチレン及び1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、内温を35℃以下に冷却し、112kgのスチレン、及び33kgの1, 3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (6) スチレン及び1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、水210gを添加し不活性化させることで、ブロック共重合体重合溶液を得た。当該ブロック共重合体重合溶液を脱揮押出機でペレットにし、ブロック共重合体P

11を得た。

[0079] <ブロック共重合体P12>

- (1) 反応容器中に467kgのシクロヘキサンを仕込んだ。
- (2) 内温30℃で攪拌しながら、1300mL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) 26kgのスチレンを添加し、80℃に昇温させ重合させた。
- (4) スチレンが完全に消費された後、内温を50℃以下に冷却し、78kgのスチレン、及び24kgの1,3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (5) スチレン及び1,3-ブタジエンが完全に消費された後、内温を60℃以下に冷却し、56kgのスチレン、及び16kgの1,3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (6) スチレン及び1,3-ブタジエンが完全に消費された後、水210gを添加し不活性化させることで、ブロック共重合体重合溶液を得た。当該ブロック共重合体重合溶液を脱揮押出機でペレットにし、ブロック共重合体P12を得た。

[0080] <ブロック共重合体P13>

- (1) 反応容器中に467kgのシクロヘキサンを仕込んだ。
- (2) 内温30℃で攪拌しながら、1400mL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) 150kgのスチレンを添加し、40℃に昇温させ重合させた。
- (4) スチレンが完全に消費された後、内温を60℃以下に冷却し、44kgのスチレン、及び6kgの1,3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (5) —
- (6) スチレン及び1,3-ブタジエンが完全に消費された後、水220gを添加し不活性化させることで、ブロック共重合体重合溶液を得た。当該ブロック共重合体重合溶液を脱揮押出機でペレットにし、ブロック共重合体P

13を得た。

[0081] <ブロック共重合体P14>

- (1) 反応容器中に467kgのシクロヘキサンを仕込んだ。
- (2) 内温30℃で攪拌しながら、1400mL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) 150kgのスチレンを添加し、40℃に昇温させ重合させた。
- (4) スチレンが完全に消費された後、内温を60℃以下に冷却し、10kgのスチレン、及び40kgの1,3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (5) -
- (6) スチレン及び1,3-ブタジエンが完全に消費された後、水240gを添加し不活性化させることで、ブロック共重合体重合溶液を得た。当該ブロック共重合体重合溶液を脱揮押出機でペレットにし、ブロック共重合体P14を得た。

[0082] <ブロック共重合体P15>

- (1) 反応容器中に467kgのシクロヘキサンを仕込んだ。
- (2) 内温30℃で攪拌しながら、3300mL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) 40kgのスチレンを添加し、80℃に昇温させ重合させた。
- (4) スチレンが完全に消費された後、内温を35℃以下に冷却し、144kgのスチレン、及び16kgの1,3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (5) -
- (6) スチレン及び1,3-ブタジエンが完全に消費された後、水520gを添加し不活性化させることで、ブロック共重合体重合溶液を得た。当該ブロック共重合体重合溶液を脱揮押出機でペレットにし、ブロック共重合体P15を得た。

[0083] <ブロック共重合体P16>

- (1) 反応容器中に467kgのシクロヘキサンを仕込んだ。
- (2) 内温30℃で攪拌しながら、4700mL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) 40kgのスチレンを添加し、80℃に昇温させ重合させた。
- (4) スチレンが完全に消費された後、内温を25℃以下に冷却し、48kgのスチレン、及び112kgの1, 3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (5) -
- (6) スチレン及び1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、水730gを添加し不活性化させることで、ブロック共重合体重合溶液を得た。当該ブロック共重合体重合溶液を脱揮押出機でペレットにし、ブロック共重合体P16を得た。

[0084] <ブロック共重合体P17>

- (1) 反応容器中に467kgのシクロヘキサンを仕込んだ。
- (2) 内温30℃で攪拌しながら、1200mL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) 26kgのスチレンを添加し、80℃に昇温させ重合させた。
- (4) スチレンが完全に消費された後、内温を40℃以下に冷却し、82kgのスチレン、及び5kgの1, 3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (5) スチレン及び1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、内温を50℃以下に冷却し、82kgのスチレン、及び5kgの1, 3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (6) スチレン及び1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、水190gを添加し不活性化させることで、ブロック共重合体重合溶液を得た。当該ブロック共重合体重合溶液を脱揮押出機でペレットにし、ブロック共重合体P17を得た。

[0085] <ブロック共重合体P18>

- (1) 反応容器中に467kgのシクロヘキサンを仕込んだ。
- (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。
- (3) 26kgのスチレンを添加し、80℃に昇温させ重合させた。
- (4) スチレンが完全に消費された後、内温を40℃以下に冷却し、46kgのスチレン、及び35kgの1,3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (5) スチレン及び1,3-ブタジエンが完全に消費された後、内温を50℃以下に冷却し、46kgのスチレン、及び35kgの1,3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (6) スチレン及び1,3-ブタジエンが完全に消費された後、水230gを添加し不活性化させることで、ブロック共重合体重合溶液を得た。当該ブロック共重合体重合溶液を脱揮押出機でペレットにし、ブロック共重合体P18を得た。

[0086] <ブロック共重合体P19>

- (1) 反応容器中に467kgのシクロヘキサンを仕込んだ。
- (2) 内温30℃で攪拌しながら、1300mL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) 26kgのスチレンを添加し、80℃に昇温させ重合させた。
- (4) スチレンが完全に消費された後、内温を40℃以下に冷却し、19kgのスチレン、及び6kgの1,3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (5) スチレン及び1,3-ブタジエンが完全に消費された後、内温を35℃以下に冷却し、115kgのスチレン、及び34kgの1,3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (6) スチレン及び1,3-ブタジエンが完全に消費された後、水210gを添加し不活性化させることで、ブロック共重合体重合溶液を得た。当該ブロック共重合体重合溶液を脱揮押出機でペレットにし、ブロック共重合体P

19を得た。

[0087] <ブロック共重合体P20>

- (1) 反応容器中に467kgのシクロヘキサンを仕込んだ。
- (2) 内温30℃で攪拌しながら、1300mL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) 26kgのスチレンを添加し、80℃に昇温させ重合させた。
- (4) スチレンが完全に消費された後、内温を40℃以下に冷却し、88kgのスチレン、及び28kgの1,3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (5) スチレン及び1,3-ブタジエンが完全に消費された後、内温を70℃以下に冷却し、46kgのスチレン、及び12kgの1,3-ブタジエンを同時に一括添加し重合させた。
- (6) スチレン及び1,3-ブタジエンが完全に消費された後、水210gを添加し不活性化させることで、ブロック共重合体重合溶液を得た。当該ブロック共重合体重合溶液を脱揮押出機でペレットにし、ブロック共重合体P20を得た。

[0088] 得られたブロック共重合体について、下記測定・分析を行った。

[0089] <重量平均分子量>

ブロック共重合体の重合平均分子量は、下記のGPC測定装置、および条件で測定を実施し、標準ポリスチレンを用いた検量線によるポリスチレン換算分子量として計算した。

装置名：HLC-8220GPC（東ソー社製）

カラム：ShodexGPCKF-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

[0090] <単量体単位の含有量・ブロックの質量>

ブロック共重合体及び各ブロックに含まれるビニル芳香族単量体単位（スチレン単位）及び共役ジエン単量体単位（ブタジエン単位）の含有量は、ブロック共重合体を製造する際のビニル芳香族単量体（スチレン）と共役ジエン単量体（1，3－ブタジエン）の仕込み量から算出した。また、（S／B 3）及び（S／B 4）の各ブロックの質量についても、各重合段階におけるビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体の仕込み量から算出した。

[0091]

[表1]

表1			製造例									
仕込順	原料	単位	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
(1)	シクロヘキサン	kg	467	467	467	467	467	467	467	467	467	467
(2)	n-ブチルリチウム溶液	mL	1400	4100	1300	3000	1400	1500	3600	4500	1200	1400
(3)	スチレンモノマー	kg	150	40	26	60	150	150	40	40	26	26
(4)	スチレンモノマー	kg	30	100	67	124	40	20	128	64	80	56
	ブタジエンモノマー	kg	20	60	20	16	10	30	32	96	7	31
(5)	スチレンモノマー	kg										80
	ブタジエンモノマー	kg										7
ブロック共重合体の構造			(S1)- (S/B1)	(S2)- (S/B2)	(S3)- (S/B3)- (S/B4)	(S4)- (S/B5)	(S1)- (S/B1)	(S1)- (S/B1)	(S2)- (S/B2)	(S2)- (S/B2)	(S3)- (S/B3)- (S/B4)	(S3)- (S/B3)- (S/B4)
			A	B	C	D	A	A	B	B	C	C
	ブロック共重合体の重量平均分子量	万	17.2	6.7	19.5	7.8	16.9	17.3	7.1	6.9	19.7	19.9
	ブロック共重合体の共役ジエン含有量	質量%	10	30	20	8	5	15	16	48	7	31
	(S/B)中の共役ジエン含有量	質量%	40	38	(S/B3):23 (S/B4):23	11	20	60	20	60	(S/B3):8 (S/B4):8	(S/B3):36 (S/B4):36
(S/B)重合体の組成比 (5) / (4)	質量%	--	--	--	1.0	--	--	--	--	--	1.0	1.0

[0092] [表2]

表2			製造例												
仕込順	原料	単位	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18	P19	P20			
(1)	シクロヘキサン	kg	467	467	467	467	467	467	467	467	467	467			
(2)	n-ブチルリチウム溶液	mL	1300	1300	1400	1500	3300	4700	1200	1500	1300	1300			
(3)	スチレンモノマー	kg	26	26	150	150	40	40	26	26	26	26			
(4)	スチレンモノマー	kg	22	78	44	10	144	48	82	46	19	88			
	ブタジエンモノマー	kg	7	24	6	40	16	112	5	35	6	28			
(5)	スチレンモノマー	kg	112	56	/	/	/	/	82	46	115	46			
	ブタジエンモノマー	kg	33	16					5	35	34	12			
ブロック共重合体の構造			(S3)- (S/B3)- (S/B4)	(S3)- (S/B3)- (S/B4)	(S1)- (S/B1)	(S1)- (S/B1)	(S2)- (S/B2)	(S2)- (S/B2)	(S3)- (S/B3)- (S/B4)	(S3)- (S/B3)- (S/B4)	(S3)- (S/B3)- (S/B4)	(S3)- (S/B3)- (S/B4)			
ブロック共重合体の重量平均分子量			C	C	A	A	B	B	C	C	C	C			
ブロック共重合体の重量%含有量			20.1	19.8	17.0	17.5	7.3	7.0	19.8	20.0	20.3	20.2			
(S/B)中の共役ジエン含有量			20	20	3	20	8	56	5	35	20	20			
			(S/B3):24 (S/B4):23	(S/B3):24 (S/B4):22	12	80	10	70	(S/B3):6 (S/B4):6	(S/B3):43 (S/B4):43	(S/B3):24 (S/B4):23	(S/B3):24 (S/B4):21			
(S/B)重合体の組成比 (5) / (4)			5.0	0.7	--	--	--	--	1.0	1.0	6.0	0.5			

[0093] [ブロック共重合体組成物の調製]

上記の合成によって得られた各ブロック共重合体P 1～P 20を表3～表4の含有量に基づいて押出機によって熔融混合し、実施例・比較例のブロック共重合体組成物RA 1～RA 12、RB 1～RB 11を得た。なお、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に含まれるブロック共重合体P 1～P 20の合計含有量を100質量％とした場合の各ブロック共重合体の含有量を表している。

[0094] [測定・分析]

各実施例・比較例のブロック共重合体組成物について下記の測定・分析を行った。

[0095] <曲げ弾性率>

ブロック共重合体組成物のペレットを用い、射出成型機により厚さ4 mm tのISOダンベル試験片を作製した。このダンベル片を用いてISO 178に準拠して、曲げ速度2 mm/min、相対湿度50％、雰囲気温度23℃の条件で測定した。

[0096]

[表3]

表3		単位	実施例											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
			RA-1	RA-2	RA-3	RA-4	RA-5	RA-6	RA-7	RA-8	RA-9	RA-10	RA-11	RA-12
ブロック共重合体 組成物	P-1	質量%	39	24	9			24	24	24	24	24	24	21
	P-2	質量%	26	16	6	16	16			16	16	16	16	14
	P-3	質量%	35	60	85	60	60	60	60					50
	P-4	質量%												15
	P-5	質量%				24								
	P-6	質量%					24							
	P-7	質量%						16						
	P-8	質量%							16					
	P-9	質量%								60				
	P-10	質量%									60			
	P-11	質量%										60		
	P-12	質量%											60	
ブタジエン単位含有量		質量%	18.7	19.2	19.7	18.0	20.4	21.8	26.9	11.4	25.8	19.2	19.2	17.5
曲げ弾性率		MPa	1600	1500	1400	1550	1470	1550	1470	1900	1300	1480	1480	1550

[0097]

[表4]

表4	単位	比較例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		RB-1	RB-2	RB-3	RB-4	RB-5	RB-6	RB-7	RB-8	RB-9	RB-10	RB-11
ブロック共重合体 組成物	P-1	45	6			24		24	24	24	24	20
	P-2	30	4	16	16			16	16	16	16	
	P-3	25	90	60	60	60	60					80
	P-13			24								
	P-14				24							
	P-15					16						
	P-16						16					
	P-17							60				
	P-18								60			
	P-19									60		
	P-20										60	
ブタジエン単位含有量		18.5	19.8	17.5	21.6	15.7	23.4	10.2	28.2	19.2	19.2	18.0
曲げ弾性率		1650	1230	1650	1410	1570	1190	2010	1180	1420	1480	1290
		MPa										

[0098] RA1～RA12、RB1～RB11の各組成物100質量部に対し、ブロッキング防止剤としてハイインパクトポリスチレン「E640N」（東洋スチレン社製）を1.3質量部添加（ドライブレンド）して熱収縮性フィル

ムを作製した。熱収縮性フィルムの各物性については表5～表6に示す。

[0099] (1) 延伸前シートの押出

シートを押出成形できる、リップ幅300 μ mのTダイを備えた押出機を用い、ハイインパクトポリスチレンをドライブレンドした各実施例・比較例のブロック共重合体樹脂組成物を溶融してシート押出した。樹脂を溶融してTダイに供給する押出機は65mm ϕ の短軸押出機であり、設定温度は210 $^{\circ}$ Cとした。また、Tダイの設定温度は210 $^{\circ}$ Cとした。得られたシートの厚さは0.30mmであった。

[0100] (2) 延伸前シートの延伸

得られた前記延伸前シートを、回転速度の異なる2本のロールを有する縦延伸機に、90 $^{\circ}$ Cにて、MD方向に1.1倍延伸するように掛け、その後、テンター式横延伸機に掛けて90 $^{\circ}$ CにてTD方向に4.5倍延伸し、最終的に50 μ m厚の実施例・比較例のブロック共重合体樹脂組成物を用いた熱収縮性フィルムを得た。

[0101] <熱収縮率>

フィルムの熱収縮率は、 $T = 70^{\circ}\text{C}$ 及び 100°C の条件でそれぞれ下記の方法で測定した。

(1) 延伸して得られた熱収縮性フィルムから、MD幅が100mm、TD幅が100mmの試験片を切り出した。

(2) この試験片を $T^{\circ}\text{C}$ 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方向の長さ L (mm)を測定した。

(3) 次式により熱収縮率を算出した。

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

[0102] <圧縮強度>

フィルムの圧縮強度は、JIS P8126に準拠した方法で測定した。熱収縮率フィルムをMD12.7mm、TD150mmの短冊状にカットし、予め作製した支持具に円筒状にセットした後、支持具を引張試験機(RTG-1210、株式会社エー・アンド・デイ製)の架台に乗せ、測定を行っ

た。測定はMD方向の圧縮強度のみで行った。

[0103] <インパクト強度>

延伸して得られた熱収縮性フィルムのインパクト強度は、ASTM D 3420に準拠し、下記の方法で測定した。

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

(2) テスター産業株式会社製 インパクトテスターを使用し、切り出した試料片を測定台に挟み込み、トルク3N・m、振り子先端直径25mm、測定温度23℃でフィルムを打ち抜き、装置に表示されるインパクト強度を読み取り、フィルム厚みで除して単位厚みのインパクト強度(kJ/m)を算出した。

[0104]

[表5]

表5		単位	実施例											
			13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
ブロック共重合体組成物			RA-1	RA-2	RA-3	RA-4	RA-5	RA-6	RA-7	RA-8	RA-9	RA-10	RA-11	RA-12
熱収縮率	70°C×10秒	%	5	10	25	8	12	10	11	7	15	9	10	11
	100°C×10秒	%	68	72	77	70	73	71	73	70	73	72	73	73
圧縮強度		N	12	10	8	11	9	11	9	15	6	10	10	11
インパクト強度		kJ/m	40	48	60	46	50	42	46	44	52	42	46	52

[0105]

[表6]

表6		単位	比較例										
			12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
ブロック共重合体組成物			RB-1	RB-2	RB-3	RB-4	RB-5	RB-6	RB-7	RB-8	RB-9	RB-10	RB-11
熱収縮率	70℃×10秒	%	3	29	6	15	9	12	5	21	9	10	18
	100℃×10秒	%	66	77	68	59	71	70	78	74	73	74	75
圧縮強度		N	12	5	12	8	11	4	15	4	10	10	5
インパクト強度		kJ/m	20	60	32	44	30	48	24	40	36	36	54

請求の範囲

- [請求項1] ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含むブロック共重合体を含有するブロック共重合体組成物であって、
前記ブロック共重合体組成物は、前記ブロック共重合体組成物中のビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位の合計質量を100質量%とした場合に、共役ジエン単量体単位を10～30質量%含有し、
前記ブロック共重合体組成物中のビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含むブロック共重合体の合計含有量を100質量%とした場合に、ブロック共重合体Aを9～39質量%、ブロック共重合体Bを6～26質量%、及びブロック共重合体Cを35～85質量%含有し、
前記ブロック共重合体Aは、(S1)－(S/B1)で表されるブロック構造を有し、
(S1)は、ビニル芳香族単量体単位を85～100質量%含むブロックであり、
(S/B1)は、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含み、共役ジエン単量体単位を20～60質量%含むテーパーブロックであり、
前記ブロック共重合体Aは、共役ジエン単量体単位を5～15質量%含み、
前記ブロック共重合体Bは、(S2)－(S/B2)で表されるブロック構造を有し、
(S2)は、ビニル芳香族単量体単位を85～100質量%含むブロックであり、
(S/B2)は、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含み、共役ジエン単量体単位を20～60質量%含むテーパーブロックであり、

前記ブロック共重合体Bは、共役ジエン単量体単位を15質量%超、50質量%以下含み、

前記ブロック共重合体Cは、(S3) - (S/B3) - (S/B4) で表されるブロック構造を有し、

(S3) は、ビニル芳香族単量体単位を85～100質量%含むブロックであり、

(S/B3) 及び (S/B4) はそれぞれ、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含み、共役ジエン単量体単位を8～36質量%含むテーパーブロックであり、

前記ブロック共重合体Cは、共役ジエン単量体単位を7～32質量%含み、

(S/B3) と (S/B4) の質量比が、 $(S/B4) / (S/B3) = 0.6 \sim 5.5$ である、

ブロック共重合体組成物。

[請求項2] 前記ブロック共重合体樹脂組成物は、GPC測定による分子量分布においてポリスチレン換算分子量で、

重量平均分子量14万～22万の範囲に少なくとも1つの分子量ピークと、

重量平均分子量5万～9万の範囲に少なくとも1つの分子量ピークと、

を有する、請求項1に記載のブロック共重合体樹脂組成物。

[請求項3] ISO3167に準拠したA型試験片を用い、ISO178に従い測定される曲げ弾性率が1300MPa以上である、請求項1に記載のブロック共重合体組成物。

[請求項4] ブロック共重合体Dをさらに含有し、
前記ブロック共重合体Dは、(S4) - (S/B5) で表されるブロック構造を有し、

(S4) は、ビニル芳香族単量体単位を85～100質量%含むブロ

ックであり、

(S/B5)は、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位を含み、共役ジエン単量体単位を5質量%以上、20質量%未満含むテーパーブロックであり、

前記ブロック共重合体Dは、共役ジエン単量体単位を4～20質量%含む、

請求項1に記載のブロック共重合体組成物。

[請求項5] 請求項1～請求項4の何れか1つに記載のブロック共重合体組成物によって構成された層を備える、熱収縮性フィルム。

[請求項6] 請求項5に記載の熱収縮性フィルムを装着した容器。