

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物およびその熱収縮フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、およびそれを用いた熱収縮フィルムに関する。

背景技術

[0002] 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、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロッック共重合体が幅広く用いられている。シユリンクフィルムに求められる物性には、例えば、フィルムを温度管理がなされていない常温環境下に保管した際に、自然にフィルムが収縮してしまう現象を軽減する耐自然収縮性があり、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロッック共重合体で、特定のポリマー構造を有する共重合体を用いることで、優れた耐自然収縮性を実現できることが特許文献1～3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、ならびに装着方式への対応、さらには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の他、低温での熱収縮性、透明性、強度、剛性、印刷性等、様々な物性を満足することが原料に求められている。

[0004] 一方、環境負荷低減の観点から、近年、フィルムをさらに薄くすること（以下、「薄膜化」と略す。）によって、原料の使用量を減らし、二酸化炭素の発生量を削減する取り組みが行なわれており、原料には薄膜化に伴い実使用に耐え得る優れた剛性と強度を重視した材料の開発が望まれていた。

[0005] 効率良く剛性を向上させる手段の一つに、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロッック共重合体に、ビニル芳香族炭化水素重合体、ビニル芳香族炭化水素とアクリル酸エステルからなる共重合体等を混合して用いることが特許文献4～6に記載されている。

[0006] ビニル芳香族炭化水素重合体を用いる場合、該ブロッック共重合体との相溶性

が不十分だと、成形条件によっては透明性、強度が低下する他、ガラス転移点温度が高くなり過ぎてしまう等の危険性がある。また、ビニル芳香族炭化水素とアクリル酸エステルからなる共重合体を用いる場合にも、該ブロック共重合体との混練・分散が不十分だと、強度が低下する他、アルコールに対する耐性が低い等の課題がある。したがって、これらの重合体との混合を必須とせずに、剛性と強度に優れる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を主体とする材料の開発が望まれていた。

[0007] 特許文献1：特許第3543917号明細書

特許文献2：特許第3766820号明細書

特許文献3：特許第3659928号明細書

特許文献4：特開2003-96262号公報

特許文献5：特開昭59-221348号公報

特許文献6：特開昭61-123517号公報

発明の概要

[0008] 熱収縮フィルムの薄膜化が実現可能な優れた剛性と強度を有し、且つ耐自然収縮性、低温での熱収縮性、透明性等の物性バランスにも優れた、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を主成分とする樹脂組成物を提供することを目的とする。

[0009] 本発明は、少なくとも1種類以上の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を含有する樹脂組成物であって、(i) ISO306に従い、10N荷重で測定されるビカット軟化点温度が65～90℃であり、(ii) ISO178に従い、2mm/minの試験速度で測定される曲げ強度が58MPa～80MPaであり、(iii) 樹脂組成物中に占める共役ジエンの割合が10～25質量%であり、(iv) 樹脂組成物の分子量分布において、分子量70000～150000の範囲と150000～350000の範囲にそれぞれ、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に由来する分子量ピークを有することを特徴とし、前述するブロック共重合体が、(I) ブロック共重合体中に占める共役ジエンの割

合が4～15質量%である少なくとも1種類以上のブロック共重合体と、(11)ブロック共重合体中に占める共役ジエンの割合が28～70質量%である少なくとも1種類以上のブロック共重合体とで構成されることを特徴とし、さらに、ブロック共重合体(11)が少なくとも1種類以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックを末端に有し、ブロック共重合体(1)と(11)の重量比が、 $(1)/(11)=50/50\sim95/5$ であることを特徴とする。

[0010] 本発明により、薄膜化が実現可能な優れた剛性と強度を有し、且つ耐自然収縮性、低温での熱収縮性、透明性等の物性バランスにも優れた、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を主成分とする樹脂組成物が提供される。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の樹脂組成物は、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を主成分とする。

[0012] 本発明で使用するブロック共重合体の製造に用い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。

[0013] 本発明で使用するブロック共重合体の製造に用いられる共役ジエンとしては、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、イソプレンが好ましい。

[0014] 本発明のブロック共重合体は、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などが使用できる。

[0015] 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り、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*-ブチルリチウムなど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など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。

[0016] 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。

[0017] 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良いし、重合途中でも良い。又、必要に応じて追加添加することもできる。

[0018] このようにして得られたブロック共重合体溶液は、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ブロック共重合体の不活性化される。このブロック共重合体溶液からブロック共重合体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。

[0019] 複数のブロック共重合体を混合して樹脂組成物とする場合、その混合方法としては、脱溶剤したブロック共重合体同士を押出機で溶融させながら混合する方法、脱溶剤する前のブロック共重合体の溶液同士を溶液ブレンドした後、脱溶剤し得る方法等が挙げられる。

[0020] 本発明の樹脂組成物は、必要に応じ充填剤を含有させることができる。充填剤の添加によって得られる効果としては、高強度化、断熱化、導電化、絶縁化、安価化、着色、ブロッキング防止等が主なものとして挙げられ、目的に応じ無機物充填剤、有機物充填剤、またはその両方を使用することができる。フィルム用途で充填物を添加する目的の一つにブロッキング防止性能が挙げられる。

[0021] ブロッキング防止性能を有する充填材としては、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などの有機物充填材、シリカビーズ、石英ビーズ等の無機物充填材が挙げられる。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。その配合比は樹脂組成物100質量部に対し、10質量部以下であるが、好ましくは0.05～5質量部、より好ましくは0.1～3質量部である。

[0022] 本発明の樹脂組成物は、必要に応じ、各種の添加剤を含有させることができる。添加剤には、可塑剤、酸化防止剤、耐侯剤、滑剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、防曇剤、顔料等が挙げられる。

- [0023] 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が用いられる。
- [0024] 耐候剤としては、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などのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤やテトラキス(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など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、シリコンオイルなども加えることができる。
- [0025] 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、ポリプロピレンなど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。
- [0026] 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など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良いし、各種成形体に成形した後、表面塗布しても良い。
- [0027] 本発明の樹脂組成物は、ISO 306 (JIS K 7206) に従い、10 N 荷重で測定されるビカット軟化点温度が65~90℃である。65℃未満では自然収縮率が高くなり過ぎてしまい、また、90℃を超えると低温での

熱収縮率（特に70～80℃の熱収縮率）が低くなり過ぎてしまい、いずれも好ましく無い。本範囲の樹脂組成物を用いれば、適切な用途では問題無く実用に供せるが、より応用性が高い用途への適合を考慮した場合、より好ましいビカット軟化点温度の範囲は65～85℃であり、さらに好ましくは70～85℃である。

[0028] 本発明の樹脂組成物は、ISO 178（JIS K 7171）に従い、2 mm/minの試験速度で測定される曲げ強度が、58～80 MPaである。58 MPa未満では、材料の剛性が低すぎてしまい、薄膜化した際、フィルムが被包装体に正しく装着されない問題が発生し易くなる為、好ましくない。また、80 MPaを超える場合、ビニル芳香族炭化水素の含有割合が高過ぎてしまうことにより、ビカット軟化点温度が高くなり過ぎてしまうことによる低温での熱収縮率の悪化、または強度の低下、或いはその両方が発生する為、フィルムとして実用に供せない。本範囲の樹脂組成物を用いれば、適正な用途では問題無く実用に供せるが、より応用性が高い用途への適合を考慮した場合、より好ましい曲げ強度の範囲は58～75 MPaであり、さらに好ましくは60～70 MPaである。なお、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるランダム共重合ブロックにおけるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比を調節することにより、ビカット軟化点温度、および曲げ強度を制御することができる。さらに、ブロック共重合体中に占めるランダム共重合ブロックの重量割合を増加させることで、調整がより容易になる。

[0029] 本発明の樹脂組成物は、ハロゲン付加法で測定される樹脂組成物100質量%中に占める共役ジエンの含有重量の割合が10～25質量%であることを満足する。10質量%未満になると、強度が低下し過ぎてしまい、フィルム成形時にフィルム破断が発生し易くなる他、包装後の実用強度上、好ましくない。また、25質量%を超えると材料の剛性が低すぎてしまい、安定したフィルム成形が難しくなる他、薄膜化したフィルムが被包装体に正しく装着されない問題が発生し易くなる為、好ましくない。より好ましい共役ジエンの含有重量の割合は、11～22質量%であり、さらに好ましくは13～2

2質量%である。

[0030] 樹脂組成物中に占める共役ジエンの含有割合は、公知の一般的なハロゲン付加法から得ることが出来る。一般的なハロゲン付加法の例としては、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し、得られた二重結含量から共役ジエン含有量を算出する方法が挙げられる。

[0031] 本発明の樹脂組成物の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて、常法に従い測定され、得られた分子量分布において、分子量70000～150000の範囲と150000～350000の範囲にそれぞれ、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に由来する分子量ピークを有する。好ましくは、分子量80000～150000の範囲と170000～300000の範囲にそれぞれ、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に由来する分子量ピークを有する。より好ましくは、分子量90000～150000の範囲と170000～280000の範囲にそれぞれ、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に由来する分子量ピークを有する。良好な物性のバランスを図る上では、それぞれ共役ジエンの含有割合が異なるブロック共重合体を使用することが好ましく、分子量150000～350000の範囲では、より共役ジエン含有比率が低いブロック共重合体（a）を、また分子量70000～150000の範囲では、より共役ジエンの含有比率が高いブロック共重合体（b）をそれぞれ用いることが好ましい。

[0032] ブロック共重合体（a）において、ブロック共重合体100質量%中に占める共役ジエンの割合は、4～15質量%であることが好ましく、より好ましくは5～13質量%である。ブロック共重合体（b）においては、ブロック共重合体100質量%中に占める共役ジエンの割合は、28～70質量%であり、より好ましくは29～60質量%である。

[0033] 本発明のブロック共重合体は、以下に示す一般式のいずれかの構造をとるこ

とが出来る。

- (1) B
- (2) A-B
- (3) A-B-A
- (4) A-C-A
- (5) A-B-C-A
- (6) A-B-C-B-A
- (7) A-C-B-A
- (8) (B)_n-X
- (9) (A-B)_n-X
- (10) (A-C)_n-X
- (11) (A-B-C)_n-X
- (12) (A-C-B)_n-X

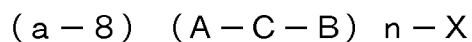
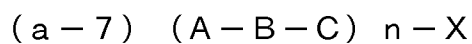
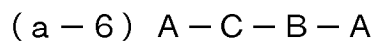
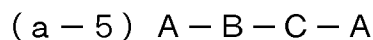
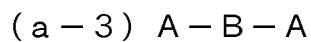
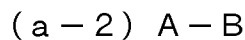
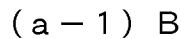
[0034] 前記一般式で、Aは、ビニル芳香族炭化水素の重合体ブロックを表す。重合体ブロックAは、例えば、文献(I. M. KOLTHOFF, et al., Journal of Polymer Science, Volume 1, 429 (1946)に記載の方法)に従い、該ブロック共重合体をオスミウム酸分解することで得られた成分の分子量から存在を確認することができる。

[0035] Bは、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンがランダムに配列したブロックを表す。ブロックBの形成方法としては、飢餓状態を保持した状態で、活性末端にビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを一定速度比で連続してフィードする方法、任意量のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを一括添加する方法等が挙げられる。

[0036] Cは、共役ジエンの重合体ブロックをそれぞれ表す。また、Xは、多官能カップリング剤の残基、又は開始剤として用いられる多官能有機リチウム化合物の残基であり、nは2～10の整数である。本発明において用いられる多官能カップリング剤としては、四塩化ケイ素、エポキシ化大豆油、有機カル

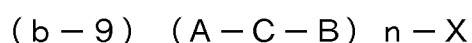
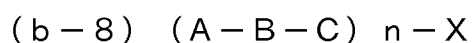
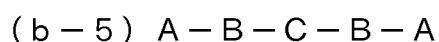
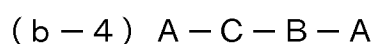
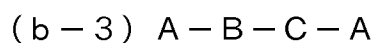
ボン酸エステル等が挙げられ、多官能有機リチウム化合物としては、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウム等が挙げられる。

[0037] 前述するブロック共重合体 (a) は、主に剛性と低温での熱収縮性に優れる。その好ましい構造形態として、下記一般式のいずれかの構造をとることができる。



[0038] 前記ブロック共重合体 (a) は、剛性と低温での熱収縮性の両立を図る上で、構造内に共役ジエンを主体とするブロックが占める重量割合が低いことが好ましい。

[0039] ブロック共重合体 (b) は、主に強度に優れる。その好ましい構造形態として、下記一般式のいずれかの構造をとることができる。



[0040] ブロック共重合体 (b) は、強度の発現上、分子構造の両末端にビニル芳香族炭化水素を主体とするブロックを有することが好ましく、その合算された重量がブロック共重合体の重量に占める割合は、20質量%以上であることが好ましい。

[0041] ブロック共重合体 (a) とブロック共重合体 (b) の混合比は、これらを主体とする樹脂組成物が要求物性を満足するのであれば、特に限定を受けるものではないが、物性のバランスを付与する上で、その混合比は、(1)/(11) = 50質量%/50質量% ~ 95質量%/5質量% である事が好ましく、さらに好ましくは (1)/(11) = 90質量%/10質量% ~ 55質量%/45質量% である。ブロック共重合体 (11) の混合比が50質量%を超えると、剛性が低下し過ぎてしまい、該樹脂組成物からなる熱収縮フィルムの引張弾性率が1300MPaを下回る危険性が高くなる。5質量%未満になると強度が低下し過ぎてしまい、該樹脂組成物からなる熱収縮フィルムの伸度が50%を下回る危険性が高くなる。

[0042] 本発明の樹脂組成物は、単独で 사용할ことが好ましいが、特に使用方法を限定するものではない。実用上、物性を損なわない範囲で、必要に応じ、以下の重合体 (a) ~ (c) から選ばれる少なくとも1種類以上の重合体を、最大30質量%まで混合して使用することができる。

(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と共役ジエンからなるブロック共重合体の水添物。

[0043] ビニル芳香族炭化水素系重合体として一般的なものに、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る。

[0044] ビニル芳香族炭化水素とアクリル酸エステルからなる共重合体で使用される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tert-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、アクリル酸（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。

[0045] 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、公知の方法による重合法で得られた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に対し、例えば、チタノセン化合物あるいは還元性有機金属化合物、またはその両方の水添触媒を用いて、水素付加させることで得られる。

[0046] これら重合体（*a*）～（*c*）の配合比は、３０質量％を超えると強度あるいは透明性、またはその両方において悪化が著しくなる為、好ましくない。

[0047] 本発明の熱収縮フィルムは、本発明の樹脂組成物を用い公知のＴダイ法、チューブラー法などで押し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。一軸延伸の例としては、押し出されたシートまたはフィルムをテンターで押し出し方向と直交する方向に延伸する方法、押し出されたシートまたはフィルムを押し出し方法と同方向に延伸する方法、押し出されたチューブ状シートまたはフィルムを円周方向に延伸する方法、押し出されたチューブ状シートまたはフィルムを押し出し方向と同方向に延伸する方法が挙げられる。二軸延伸の例としては、押し出されたシートをロールで押し出し方向に延伸した後、テンターで押し出し方向と直交する方向に延伸する方法、押し出されたシートをテンターで同時に２軸延伸する方法、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。

[0048] 本発明の熱収縮フィルムは、本発明の樹脂組成物を少なくとも一層に単独で

、または主体で使用するにより得ることができる。フィルムの層構成は、単層であっても、複層であっても良い。本発明の樹脂組成物を主体とする程、好ましい。

[0049] 本発明の熱収縮フィルムは、使用可能なフィルムの厚みを特に限定するものではない。例えば、ペットボトルの包装用途で使用するシユリソクラベルにおいては、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25～60 μ m、30～50 μ m、例えば40 μ mで使用することが可能だが、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。

[0050] 本発明の熱収縮フィルムにおける好ましい熱収縮率は、90℃の熱水に10秒浸漬させた後の主収縮方向における熱収縮率が40%以上、100℃の熱水に10秒浸漬させた後の主収縮方向における熱収縮率が50%以上であり、さらに好ましくは、90℃で50%以上、100℃で60%以上である。熱収縮率が低すぎると、被包装体の形状によっては装着不良が発生する為、好ましくない。

[0051] 本発明の熱収縮フィルムにおける引張弾性率は、1300MPa以上、より好ましくは1400MPa以上、さらに好ましくは1500MPa以上、最も好ましくは1700MPa以上である。一般的なシユリソク包装では、筒状にした熱収縮フィルムまたはラベルを容器に被せる工程を介することから、フィルムには被せる際の応力に耐え得る剛性が要求される。厚みが40 μ mの薄膜化フィルムとして使用する場合、フィルムの引張弾性率が1300MPa未満になると、被せる際にフィルムが折れ曲がってしまうなどの装着不良を生じ易くなり好ましくない。

[0052] 本発明の熱収縮フィルムにおける伸度は、実用上、50%以上であることが好ましく、より好ましくは100%以上、さらに好ましくは200%以上である。50%を下回ると、使用時のフィルム切れ、例えば印刷時のインキ溶剤によるフィルム切れ等が頻発する為、好ましくない。

[0053] 本発明の熱収縮フィルムにおける自然収縮率は、40℃×7日保管した際の

値が2%以下、より好ましくは1.6%以下であることが、実用上、好ましい。自然収縮率が2%を超えるようになると、例えば温度管理がなされない高温環境下にフィルムが保管した際、フィルムが波打つなどの外観不良が発生し易くなる為、実用上、好ましくない。

[0054] 本発明の熱収縮フィルムにおけるヘイズ（曇り度）は、10%以下、より好ましくは8%以下、さらに好ましくは6%以下である。10%を上回るとフィルム外観の悪化が著しくなる為、好ましくない。

[0055] 本発明の樹脂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る。

実施例

[0056] 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。

[0057] 参考例1～16のブロック共重合体（A）～（P）の製法

〔参考例1〕ブロック共重合体（A）の製法

（1）反応容器中に327kgのシクロヘキサンを仕込んだ。

（2）内温30℃で攪拌しながら、950mL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、70.0kgのスチレンモノマーを添加し昇温させ重合させた。

（3）内温50℃で、70.0kgのスチレンモノマーを添加し重合を完結させた。

[0058] 〔参考例2〕ブロック共重合体（B）の製法

（1）反応容器中に500kgのシクロヘキサンを仕込んだ。

（2）内温30℃で攪拌しながら、1160mL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、4.0kgのスチレンモノマーを添加し昇温させ重合させた。

（3）内温を80℃に保ちながら、総量90.0kgのスチレンモノマー、及び総量10.0kgのブタジエンモノマーを、それぞれ10.0kg/h、

90.0 kg/hの一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も十分な時間その状態を保った。

(4) 内温を55℃とし、48.0 kgのスチレンモノマーを添加し、重合させた。

(5) 内温を70℃とし、48.0 kgのスチレンモノマーを添加し、重合を完結させた。

[0059] [参考例3] ブロック共重合体(C)の製法

(1) 反応容器中に500 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、1210 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、8.0 kgのスチレンモノマーを添加し昇温させ重合させた。

(3) 内温を80℃に保ちながら、総量172.0 kgのスチレンモノマー、及び総量12.0 kgのブタジエンモノマーを、それぞれ172.0 kg/h、12.0 kg/hの一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も十分な時間その状態を保った。

(4) 内温を75℃とし、8.0 kgのスチレンモノマーを添加し、重合を完結させた。

[0060] [参考例4] ブロック共重合体(D)の製法

(1) 反応容器中に500 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、1710 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、16.0 kgのスチレンモノマーを添加し昇温させ重合させた。

(3) 内温を80℃に保ちながら、総量172.0 kgのスチレンモノマー、及び総量12.0 kgのブタジエンモノマーを、それぞれ172.0 kg/h、12.0 kg/hの一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も十分な時間その状態を保った。

(4) 内温を80℃とし、総量187 gのエポキシ化大豆油(ADEKA社製 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。

[0061] [参考例5] ブロック共重合体 (E) の製法

- (1) 反応容器中に500kgのシクロヘキサンを仕込んだ。
- (2) 内温30℃で攪拌しながら、1050mL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、40.0kgのスチレンモノマーを添加し昇温させ重合させた。
- (3) 内温を80℃に保ちながら、総量102.0kgのスチレンモノマー、及び総量18.0kgのブタジエンモノマーを、それぞれ153.0kg/h、27.0kg/hの一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も十分な時間その状態を保った。
- (4) 内温を70℃とし、40.0kgのスチレンモノマーを添加し、重合を完結させた。

[0062] [参考例6] ブロック共重合体 (F) の製法

- (1) 反応容器中に500kg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、40.0kgのスチレンモノマーを添加し昇温させ重合させた。
- (3) 内温を80℃に保ちながら、総量98.0kgのスチレンモノマー、及び総量22.0kgのブタジエンモノマーを、それぞれ147.0kg/h、33.0kg/hの一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も十分な時間その状態を保った。
- (4) 内温を70℃とし、40.0kgのスチレンモノマーを添加し、重合を完結させた。

[0063] [参考例7] ブロック共重合体 (G) の製法

- (1) 反応容器中に500kgのシクロヘキサンを仕込んだ。
- (2) 内温30℃で攪拌しながら、1090mL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、8.0kgのスチレンモノマーを添加し昇温させ重合させた。

(3) 内温を80℃に保ちながら、総量156.0kgのアチレンモノマー、及び総量28.0kgのブタジエンモノマーを、それぞれ156.0kg/h、28.0kg/hの一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も十分な時間その状態を保った。

(4) 内温を70℃とし、8.0kgのアチレンモノマーを添加し、重合を完結させた。

[0064] 参考例8] ブロック共重合体(H)の製法

(1) 反応容器中に500kgのシクロヘキサンを仕込んだ。

(2) 内温30℃で攪拌しながら、1230mLのn-ブチルリチウム(10質量%シクロヘキサノ溶液)を添加し、8.0kgのアチレンモノマーを

添加し昇温させ重合を完結させた。

(3) 内温を80℃に保ちながら、総量110.0kgのアチレンモノマー、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、添加終了後も十

分な時間その状態を保った。

(4) 内温を75℃とし、18.6kgのブタジエンモノマーを添加し、重合させた。

(5) 内温を下げ、50.0kgのアチレンモノマーを添加し、重合を完結させた。

[0065] 参考例9] ブロック共重合体(1)の製法

(1) 反応容器中に500kgのシクロヘキサンを仕込んだ。

(2) 内温30℃で攪拌しながら、1320mLのn-ブチルリチウム(10質量%シクロヘキサノ溶液)を添加し、8.0kgのアチレンモノマーを添加し昇温させ重合させた。

(3) 内温を80℃に保ちながら、総量109.8kgのアチレンモノマー、及び総量34.2kgのブタジエンモノマーを、それぞれ87.8kg/h、27.3kg/hの一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も十分な時間その状態を保った。

(4) 内温を70℃とし、48.0kgのスチレンモノマーを添加し、重合を完結させた。

[0066] [参考例10] ブロック共重合体(J)の製法

(1) 反応容器中に500kgのシクロヘキサンを仕込んだ。

(2) 内温30℃で攪拌しながら、1620mL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、4.0kgのスチレンモノマーを添加し昇温させ重合させた。

(3) 内温を80℃に保ちながら、総量110.6kgのスチレンモノマー、及び総量8.8kgのブタジエンモノマーを、それぞれ165.9kg/h、13.2kg/hの一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も十分な時間その状態を保った。

(4) 内温を65℃とし、42.6kgのブタジエンモノマーを添加し、重合させた。

(5) 内温を下げ、34.0kgのスチレンモノマーを添加し、重合を完結させた。

[0067] [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、4.0kgのスチレンモノマーを添加し昇温させ重合させた。

(3) 内温を80℃に保ちながら、総量103.8kgのスチレンモノマー、及び総量6.8kgのブタジエンモノマーを、それぞれ140.4kg/h、9.2kg/hの一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も十分な時間その状態を保った。

(4) 内温を60℃とし、51.4kgのブタジエンモノマーを添加し、重合させた。

(5) 内温を70℃とし、34.0kgのスチレンモノマーを添加し、重合を完結させた。

[0068] [参考例 1 2] ブロック共重合体 (L) の製法

- (1) 反応容器中に 500 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、3940 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、20.0 kg のスチレンモノマーを添加し昇温させ重合させた。
- (3) 内温を 80℃ に保ちながら、総量 105.0 kg のスチレンモノマー、及び総量 13.0 kg のブタジエンモノマーを、それぞれ 80.8 kg/h、10.0 kg/h の一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も十分な時間その状態を保った。
- (4) 内温を 55℃ とし、54.0 kg のブタジエンモノマーを添加し、重合させた。
- (5) 内温を 85℃ とし、8.0 kg のスチレンモノマーを添加し、重合させた。
- (6) 内温を 85℃ とし、総量 423 g のエポキシ化大豆油 (ADEKA 社製 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。

[0069] [参考例 1 3] ブロック共重合体 (M) の製法

- (1) 反応容器中に 500 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、2210 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、40.0 kg のスチレンモノマーを添加し昇温させ重合させた。
- (3) 内温を 80℃ に保ちながら、総量 36.0 kg のスチレンモノマー、及び総量 8.0 kg のブタジエンモノマーを、それぞれ 144.0 kg/h、32.0 kg/h の一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も十分な時間その状態を保った。
- (4) 内温を 55℃ とし、66.0 kg のブタジエンモノマーを添加し、重合させた。
- (5) 内温を 65℃ とし、50.0 kg のスチレンモノマーを添加し、重合

を完結させた。

[0070] [参考例 1 4] ブロック共重合体 (N) の製法

- (1) 反応容器中に 500 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、2310 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、50.0 kg のスチレンモノマーを添加し昇温させ重合させた。
- (3) 内温を 80℃ に保ちながら、総量 34.2 kg のスチレンモノマー、及び総量 11.8 kg のブタジエンモノマーを、それぞれ 58.6 kg/h、20.2 kg/h の一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も十分な時間その状態を保った。
- (4) 内温を 55℃ とし、40.0 kg のブタジエンモノマーを添加し、重合させた。
- (5) 内温を 55℃ とし、39.8 kg のスチレンモノマーと、24.2 kg のブタジエンモノマーを一括添加し、重合を完結させた。

[0071] [参考例 1 5] ブロック共重合体 (O) の製法

- (1) 反応容器中に 500 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、2700 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、37.0 kg のスチレンモノマーを添加し昇温させ重合させた。
- (3) 内温を 80℃ に保ちながら、総量 6.0 kg のスチレンモノマー、及び総量 120.0 kg のブタジエンモノマーを、それぞれ 4.0 kg/h、80.0 kg/h の一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も十分な時間その状態を保った。
- (4) 内温を 70℃ とし、37.0 kg のスチレンモノマーを添加し、重合を完結させた。

[0072] [参考例 1 6] ブロック共重合体 (P) の製法

- (1) 反応容器中に 500 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、3480 mL の *n*-ブチルリチウム (1

0質量%シクロヘキサン溶液)を添加し、23.0kgのスチレンモノマーを添加し昇温させ重合させた。

(4) 内温を55℃とし、50.0kgのブタジエンモノマーを添加し、重合させた。

(5) 内温を55℃とし、50.0kgのブタジエンモノマーを添加し、重合させた。

(6) 内温を55℃とし、54.0kgのブタジエンモノマーを添加し、重合を完結させた。

(7) 内温を70℃とし、23.0kgのスチレンモノマーを添加し、重合を完結させた。

[0073] このようにして得られたブロック共重合体A～Pの構造上の特徴を表1、2に表した。ブロック共重合体中に占める共役ジエンの含有割合、ビカット軟化点温度、曲げ強度、分子量は後述する方法に従い測定した。

[0074] [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	参考例8	参考例9
ブロック共重合体の略号	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)
ブロック共重合体の分類	—	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	—	—
ブロック共重合体の構造	A	A-B-A	A-B-A	(A-B) _n -X	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-C-A	A-B-A
ブロック共重合体の共役ジエンの含有割合 [質量%]	0	5	6	6	9	11	14	16	17
ブロック共重合体のビカット軟化点温度 [°C]	107	86	84	84	74	71	62	75	59
ブロック共重合体の曲げ強度 [MPa]	106	91	84	87	84	85	76	68	58
分子量70000～150000の範囲の主要成分のピークトップ分子量 [g/mol]	—	—	—	128000	—	—	—	—	—
分子量150000～350000の範囲の主要成分のピークトップ分子量 [g/mol]	156000	201000	187000	268000	231000	224000	222000	206000	180000

[0075]

[表2]

	参考例10	参考例11	参考例12	参考例13	参考例14	参考例15	参考例16
ブロック共重合体の略号	(J)	(K)	(L)	(M)	(N)	(O)	(P)
ブロック共重合体の分類	—	(b)	(b)	(b)	(b)	(b)	—
ブロック共重合体の構造	A-B-C-A	A-B-C-A	(A-B-C) _n -X	A-B-C-A	A-B-C-B-A	A-B-A	A-C-A
ブロック共重合体の 共役ジエンの含有割合 [質量%]	26	29	34	37	38	60	77
ブロック共重合体の ピカット軟化点温度 [°C]	78	77	61	68	56	<0	<0
ブロック共重合体の曲げ強度 [MPa]	46	42	32	32	21	6	測定不可
分子量70000~150000の範囲の 主要成分のピークトップ分子量 [g/mol]	—	145000	130000	125000	121000	124000	90000
分子量150000~350000の範囲の 主要成分のピークトップ分子量 [g/mol]	168000	—	187000	—	—	—	—

[0076] [共役ジエン含有割合の測定]

ブロック共重合体、および樹脂組成物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。

共役ジエンの含有率 (%) = $[(b - a) \times 0.1 \times c \times 27 / 1000] / W \times 100$

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]

[0077] [ビカット軟化点温度の測定]

ブロック共重合体、および樹脂組成物のビカット軟化点温度は148 HD A Heat Distortion Tester (安田精機製作所株式会社製)を使用し、ISO306 (JIS K7206)に従い、10N荷重で測定した。

[0078] [曲げ強度の測定]

ブロック共重合体、および樹脂組成物の曲げ強度はベンドグラフII (東洋精機株式会社製)を使用し、ISO178 (JIS K7171)に従い、試験速度2mm/minで測定した場合の試験片が耐える最大曲げ応力(曲げ強度)を測定した。

[0079] [分子量の測定]

ブロック共重合体、および樹脂組成物の分子量は下記の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 (PL社製)を用いて作製し、ポリスチレン換算値で分子量70000~150000の範囲と、150000~350000の範囲に分子量ピークを有する主要成分のピーク分子量を測定した。また重量平均分子量についても、同様な測定条件のもと測定し、ポリスチレン換算値で測定した。

[0080] 前記のブロック共重合体 1 ～ 16 は、単独で使用、或いは2種類以上を十分にペレットブレンド（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：40 mm，ダルメージタイプ）型押出機を使用し、熔融温度 200℃で熔融混合し、表3～表6の樹脂組成物とした。樹脂組成物中に占める共役ジエンの含有割合、ビカット軟化点温度、曲げ強度、分子量は前述の方法に従い測定した。

[0081] 次に表3～表6の樹脂組成物を、Tダイ式の単軸押出機（スクリー径：65 mm，ダルメージタイプ）を使用し、200℃で熔融させながら平均厚みが約0.22 mmのシート状に押し出した後、延伸温度に加熱しながらシートの流れ方向（※以後、MDと略す）に1.2倍で延伸し、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（※以後、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40 μmの熱収縮フィルムを得た。作製したフィルムは、以下の方法に従って物性を測定し、表3～表6に併せて示した。

[0082] [熱収縮率の測定]

熱収縮率は、下記の方法で測定した。

（1）延伸フィルムから、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、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。

$$\text{熱収縮率 (\%)} = \{ (100.0 - L) / 100.0 \} \times 100$$

[0083] [引張弾性率、引張伸度の測定]

引張弾性率、引張伸度は、下記の方法で測定した。

（1）延伸フィルムから、MD幅が100 mm、TD幅が10 mm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に引張りを与え、引張弾性率、引張伸度を測定した。

[0084] [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) 延伸フィルムから、MD幅100mm、TD幅350mm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。

$$\text{自然収縮率}(\%) = \{ (300.0 - N) / 300.0 \} \times 100$$

[0085] [ヘイズの測定]

ヘイズは、下記の方法で測定した。

(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、フィルムのヘイズを測定した。

[0086]

[表3]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
樹脂組成物の配合	ブロック共重合体 (略号)	(C)	(D)	(E)	(C)	(B)	(C)
	配合量 [質量%]	33.3	66.7	95	33.3	50	66.7
	ブロック共重合体 (略号)	(F)	(M)	(P)	(G)	(M)	(K)
	配合量 [質量%]	33.3	33.3	5	33.3	50	33.3
	ブロック共重合体 (略号)	(N)			(M)		
	配合量 [質量%]	33.4			33.4		
樹脂組成物の特徴	樹脂組成物中の共役ジエンの含有割合 [質量%]	18	17	12	19	21	16
	樹脂組成物のビカッ軟化点温度 [°C]	73	80	74	72	79	81
	樹脂組成物の曲げ強度 [MPa]	60	67	82	64	59	64
	分子量70000～150000の範囲の 主要成分のピークトップ分子量 [g/mol]	124000	126000	125000	145000	124000	123000
	分子量150000～350000の範囲の 主要成分のピークトップ分子量 [g/mol]	193000	270000	253000	204000	201000	188000
延伸フィルム の物性	延伸温度 [°C]	90	90	90	90	90	90
	70°Cの温水に10秒間浸漬した時の熱収縮率 [%]	10	5	8	12	11	6
	80°Cの温水に10秒間浸漬した時の熱収縮率 [%]	41	22	37	51	30	22
	90°Cの温水に10秒間浸漬した時の熱収縮率 [%]	66	65	64	73	62	57
	100°Cの温水に10秒間浸漬した時の熱収縮率 [%]	72	72	72	77	73	70
	縦方向の引張弾性率 [MPa]	1350	1540	1880	1450	1320	1500
	縦方向の引張伸度 [%]	350	290	50	260	320	250
	40°C×7日保管後の自然収縮率 [%]	1.9	1.7	1.4	1.6	1.8	1.6
	ヘイズ [%]	6	6	5.4	4.4	4.1	9.0
							4.6

[0087] [表4]

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
樹脂組成物の配合	ブロック共重合体 (略号)	(F)	(B)	(B)	(G)
	配合量 [質量%]	33.3	50	90	50
	ブロック共重合体 (略号)	(G)	(K)	(O)	(K)
	配合量 [質量%]	33.3	50	10	50
	ブロック共重合体 (略号)	(L)			
	配合量 [質量%]	33.4			
樹脂組成物の特徴	樹脂組成物中の共役ジエンの含有割合 [質量%]	20	17	11	22
	樹脂組成物のビカッ軟化点温度 [°C]	66	81	85	69
	樹脂組成物の曲げ強度 [MPa]	59	61	84	59
	分子量70000～150000の範囲の 主要成分のピークトップ分子量 [g/mol]	131000	144000	125000	144000
	分子量150000～350000の範囲の 主要成分のピークトップ分子量 [g/mol]	223000	199000	202000	224000
延伸フィルム の物性	延伸温度 [°C]	90	90	90	90
	70°Cの温水に10秒間浸漬した時の熱収縮率 [%]	38	6	5	21
	80°Cの温水に10秒間浸漬した時の熱収縮率 [%]	61	25	20	55
	90°Cの温水に10秒間浸漬した時の熱収縮率 [%]	75	60	56	74
	100°Cの温水に10秒間浸漬した時の熱収縮率 [%]	78	73	69	77
	縦方向の引張弾性率 [MPa]	1350	1370	1900	1320
	縦方向の引張伸度 [%]	370	220	50	270
	40°C×7日保管後の自然収縮率 [%]	1.5	1.5	2	1.6
	ヘイズ [%]	6.2	5.7	8.8	4.3
					6.5

[0088]

[表5]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
樹脂組成物配合	ブロック共重合体 (略号)	(H)	(A)	(I)	(A)	(A)	(I)
	配合量 [質量%]	66.7	66.7	80	90	95	80
樹脂組成物配合	ブロック共重合体 (略号)	(J)	(J)	(P)	(P)	(O)	(K)
	配合量 [質量%]	33.3	33.3	20	10	5	20
樹脂組成物の特徴	樹脂組成物中に占める共役ジエンの含有割合 [質量%]	19	9	15	8	3	21
	樹脂組成物のビカッ軟化点温度 [°C]	76	97	57	103	105	63
	樹脂組成物の曲げ強度 [MPa]	58	76	49	76	87	57
	分子量70000~150000の範囲の 主要成分のピークトップ分子量 [g/mol]	—	123000	90000	73000	124000	144000
	分子量150000~350000の範囲の 主要成分のピークトップ分子量 [g/mol]	205000	155000	182000	157000	158000	180000
延伸フィルム の物性	延伸温度 [°C]	90	—	70	—	—	75
	70°Cの温水に10秒間浸漬した時の熱収縮率 [%]	9	脆くてフィルム 成形できず。	46	脆くてフィルム 成形できず。	脆くてフィルム 成形できず。	40
	80°Cの温水に10秒間浸漬した時の熱収縮率 [%]	35		70			68
	90°Cの温水に10秒間浸漬した時の熱収縮率 [%]	63		76			75
	100°Cの温水に10秒間浸漬した時の熱収縮率 [%]	75		77			76
	縦方向の引張弾性率 [MPa]	1280		1100			1240
	縦方向の引張伸度 [%]	200		400<			290
	40°C×7日保管後の自然収縮率 [%]	2.3		10.7			7.8
	ヘイズ [%]	4.4		26.4			6.6

[0089] [表6]

		比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
樹脂組成物配合	ブロック共重合体 (略号)	(B)	(G)	(F)	(N)	(C)
	配合量 [質量%]	70	50	100	100	40
	ブロック共重合体 (略号)	(P)	(J)			(L)
	配合量 [質量%]	30	50			60
樹脂組成物の特徴	樹脂組成物中に占める共役ジエンの含有割合 [質量%]	27	20	11	38	23
	樹脂組成物のビカッ軟化点温度 [°C]	73	69	71	56	68
	樹脂組成物の曲げ強度 [MPa]	61	62	85	22	51
	分子量70000~150000の範囲の 主要成分のピークトップ分子量 [g/mol]	91000	—	—	120000	130000
	分子量150000~350000の範囲の 主要成分のピークトップ分子量 [g/mol]	202000	168000, 220000	224000	—	188000
延伸フィルム の物性	延伸温度 [°C]	90	90	—	—	85
	70°Cの温水に10秒間浸漬した時の熱収縮率 [%]	13	20	脆くてフィルム 成形できず。	軟質過ぎて フィルム成形 できず。	30
	80°Cの温水に10秒間浸漬した時の熱収縮率 [%]	35	54			67
	90°Cの温水に10秒間浸漬した時の熱収縮率 [%]	57	72			74
	100°Cの温水に10秒間浸漬した時の熱収縮率 [%]	68	76			77
	縦方向の引張弾性率 [MPa]	1290	1390			1120
	縦方向の引張伸度 [%]	150	20			400<
	40°C×7日保管後の自然収縮率 [%]	8.9	1.7			4.6
	ヘイズ [%]	23.2	4.6			6.7

[0090] 次に、実施例の樹脂組成物と、ビニル芳香族炭化水素重合体、またはビニル芳香族炭化水素とアクリル酸エステルからなる共重合体、またはビニル芳香

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混合し、樹脂組成物とした。混合に使用した重合体の構造上の特徴を表 7 に、前記重合体と混合した樹脂組成物の物性を表 8 および表 9 に併せて示した。

[0091] [表7]

重合体の略号	(イ)	(ロ)	(ハ)
重合体の構造	ポリスチレン	スチレンーアクリル酸nーブチル 共重合体	スチレンーブタジエン ブロック共重合体の水添物
重合体組成	ブタジエン 0質量%	アクリル酸nーブチル 17質量%	水添前のブタジエン 24質量%、 水添率99%
重量平均分子量(Mw)	260000	420000	160000

[0092] [表8]

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
樹脂組成物の種類	実施例11	実施例8	実施例1	実施例5	実施例3	実施例7
配合量 [質量%]	90	75	85	80	95	85
重合体の種類	(イ)	(イ)	(ロ)	(ロ)	(ハ)	(ハ)
配合量 [質量%]	10	25	15	20	5	15
樹脂組成物中に占める共役ジエンの含有割合 [質量%]	19	15	16	17	11	12
樹脂組成物のビカント軟化点温度 [°C]	72	76	73	77	74	83
樹脂組成物の曲げ強度 [MPa]	62	68	65	66	75	62
延伸温度 [°C]	90	90	90	90	90	90
70°Cの温水に10秒間浸漬した時の熱収縮率 [%]	10	10	9	9	10	8
80°Cの温水に10秒間浸漬した時の熱収縮率 [%]	50	37	42	35	40	32
90°Cの温水に10秒間浸漬した時の熱収縮率 [%]	72	68	69	65	67	65
100°Cの温水に10秒間浸漬した時の熱収縮率 [%]	76	72	75	72	71	72
縦方向の引張弾性率 [MPa]	1380	1550	1500	1520	1700	1400
縦方向の引張伸度 [%]	200	200	260	220	80	280
40°C×7日保管後の自然収縮率 [%]	1.6	1.4	1.7	1.7	1.5	1.9
ヘイズ [%]	5.5	7.0	8.5	7.7	6.2	8.8

[0093]

[表9]

		比較例12	比較例13	比較例14
樹脂組成物の配合	樹脂組成物の種類	実施例7	実施例10	実施例12
	配合量 [質量%]	65	66.7	60
	重合体の種類	(イ)	(ロ)	(ハ)
	配合量 [質量%]	35	33.3	40
樹脂組成物の特徴	樹脂組成物中に占める共役ジエンの含有割合 [質量%]	9	7	8
	樹脂組成物のビカト軟化点温度 [°C]	86	80	58
	樹脂組成物の曲げ強度 [MPa]	75	91	52
延伸フィルム の物性	延伸温度 [°C]	95	90	70
	70°Cの温水に10秒間浸漬した時の熱収縮率 [%]	7	6	40
	80°Cの温水に10秒間浸漬した時の熱収縮率 [%]	16	24	68
	90°Cの温水に10秒間浸漬した時の熱収縮率 [%]	40	66	72
	100°Cの温水に10秒間浸漬した時の熱収縮率 [%]	62	73	74
	縦方向の引張弾性率 [MPa]	1710	1950	1120
	縦方向の引張伸度 [%]	30	<10	400<
	40°C×7日保管後の自然収縮率 [%]	1.2	1.2	12.3
	ヘイズ [%]	8.2	9.6	8.9

[0094] 表3～表6の結果から、本発明の樹脂組成物は、剛性、強度、低温での熱収縮性、耐自然収縮性、透明性等の物性バランスに優れ、特にフィルムを薄膜化した際に必要な剛性と強度に優れることがわかる。一方、本発明で主張する構造外のブロック共重合体を用いた比較例1～8、ならびに本発明で主張する構造のブロック共重合体を用いても配合比が範囲外である比較例9～11は、薄膜化に適した良好な剛性と強度の発現、ならびに、熱収縮率、耐自然収縮性、透明性との良好な物性バランスが両立できず、品質に欠くものであった。さらに、表8および表9の結果から、本発明の樹脂組成物とビニル芳香族炭化水素重合体、またはビニル芳香族炭化水素とアクリル酸エステルからなる共重合体、さらには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混合して使用した場合でも、実用上、薄膜化に供することが可能な良好な物性バランスを兼ね備えているがわかる。本発明の樹脂組成物を使用した熱収縮フィルムは、40 μ m以下の薄膜化にも対応が可能であり、様々な容器の包装にも適している。

産業上の利用可能性

[0095] 本発明の樹脂組成物は、熱収縮フィルムの薄膜化に好適な材料であり、この材料を使用した熱収縮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、本発明の樹脂組成物は、熱収縮フィルムの用途として特に好適であるが、物性バランスに優れることから用途が限定されるものではなく、シート成形、真空成型、射出成形、ブロー成形等、各種成形品の用途にも適宜、使用することが可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも1種類以上の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を含有する樹脂組成物であって、(i) ISO 306に従い、10N荷重で測定されるビカット軟化点温度が65～90℃であり、(ii) ISO 178に従い、2mm/minの試験速度で測定される曲げ強度が58MPa～80MPaであり、(iii) 樹脂組成物中に占める共役ジエンの割合が10～25質量%であり、(iv) 樹脂組成物の分子量分布において、分子量70000～150000の範囲と150000～350000の範囲にそれぞれ、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由来する分子量ピークを有することを特徴とする樹脂組成物。
- [請求項2] ブロック共重合体が、下記(I)と(II)とで構成されることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。
- (I) ブロック共重合体中に占める共役ジエンの割合が4～15質量%である少なくとも1種類以上のブロック共重合体。
- (II) ブロック共重合体中に占める共役ジエンの割合が28～70質量%である少なくとも1種類以上のブロック共重合体。
- [請求項3] ブロック共重合体(II)が少なくとも1種類以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックを末端に有することを特徴とする請求項2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] ブロック共重合体(I)と(II)の重量比が、(I)/(II)=50/50～95/5であることを特徴とする請求項2または請求項3に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 最大30質量%まで下記(A)～(C)から選ばれる少なくとも1種類以上の重合体をさらに含有してなる請求項1～4いずれか一項記載の樹脂組成物。
- (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と共役ジエンからなるブロック共重合体の水添物。

[請求項6] 請求項1～5いずれか一項記載の樹脂組成物を用いた熱収縮フィルム

。

[請求項7] 請求項6に記載の熱収縮フィルムを用いた容器。