

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5534642号  
(P5534642)

(45) 発行日 平成26年7月2日(2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日(2014.5.9)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>CO8F 297/04</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 297/04	
<b>CO8F 8/04</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 8/04	
<b>CO8J 5/18</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8J 5/18	C E T
<b>CO8L 25/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 25/02	
<b>CO8L 53/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 53/02	

請求項の数 19 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2007-512984 (P2007-512984)	(73) 特許権者	303046314
(86) (22) 出願日	平成18年4月7日(2006.4.7)		旭化成ケミカルズ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2006/307490		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(87) 国際公開番号	W02006/109743	(74) 代理人	100151965
(87) 国際公開日	平成18年10月19日(2006.10.19)		弁理士 松井 佳章
審査請求日	平成21年3月12日(2009.3.12)	(74) 代理人	100103436
審査番号	不服2013-16310 (P2013-16310/J1)		弁理士 武井 英夫
審査請求日	平成25年8月23日(2013.8.23)	(74) 代理人	100108693
(31) 優先権主張番号	特願2005-110490 (P2005-110490)		弁理士 鳴井 義夫
(32) 優先日	平成17年4月7日(2005.4.7)	(72) 発明者	星 進
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
		(72) 発明者	山浦 幸夫
			東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体水添物、又はそのシート、フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が55/45~95/5、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による数平均分子量が3万~50万、水添率が30%以上であるブロック共重合体水添物であって、

該水添物に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率が60~98重量%であり、

全ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量に対して、分子量50000以下のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が80重量%以上で、分子量15000以下のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が10~80重量%であって、

該水添物の動的粘弾性測定の間数  $\tan \delta$  のピーク温度が -80 を越え -10 未満の範囲に少なくとも1つ存在する、

ブロック共重合体水添物。

【請求項2】

ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が60/40~95/5、水添率が45%以上、該水添物に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率が75~98重量%、全ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量に対して、分子量50000以下のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が85重量%以上で、分子量15000以下のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が10~60重量%である、請求項1に記載のブロック共重合体水添物。

10

20

## 【請求項 3】

全ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量に対して、分子量 15000 以下のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が 10 ~ 50 重量%である請求項 1 又は請求項 2 のいずれかに記載のブロック共重合体水添物。

## 【請求項 4】

該ブロック共重合体水添物の水添率が 60 % 以上である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のブロック共重合体水添物。

## 【請求項 5】

該ブロック共重合体水添物の動的粘弾性測定関数  $\tan \delta$  のピーク温度が  $-70$  を越え  $-15$  以下の範囲に少なくとも 1 つ存在することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のブロック共重合体水添物。

10

## 【請求項 6】

該ブロック共重合体水添物に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率が 80 重量%を越え 95 重量%以下である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のブロック共重合体水添物。

## 【請求項 7】

ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が  $65 / 35 \sim 90 / 10$  であり、分子量  $5000 \sim 30000$  の範囲にピーク分子量を有するビニル芳香族炭化水素重合体のブロックが少なくとも 1 つ組み込まれている請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のブロック共重合体水添物。

20

## 【請求項 8】

該ブロック共重合体水添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単位数が 1 ~ 3 の範囲である短連鎖ビニル芳香族炭化水素重合部分の含有量が 1 ~ 25 重量%である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のブロック共重合体水添物。

## 【請求項 9】

該ブロック共重合体水添物に、(i) イソプレンと 1, 3 - ブタジエンからなる共重合体ブロック、(ii) イソプレンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体ブロックおよび (iii) イソプレン、1, 3 - ブタジエンおよびビニル芳香族炭化水素からなる共重合体ブロックからなる群から選ばれる少なくとも 1 つの重合体ブロックが組み込まれており、しかも該ブロック共重合体水添物中のブタジエンとイソプレンの重量比が  $3 / 97 \sim 90 / 10$  の範囲である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のブロック共重合体水添物。

30

## 【請求項 10】

該ブロック共重合体水添物が、示差走査熱量測定 (DSC) チャートにおいて、 $0 \sim 60$  の温度領域に結晶化ピークを有する請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のブロック共重合体水添物。

## 【請求項 11】

(A) 請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のブロック共重合体水添物、および (B) ビニル芳香族炭化水素系重合体からなり、成分 (A) と成分 (B) の重量比が  $99.9 / 0.1 \sim 20 / 80$  である組成物。

## 【請求項 12】

ビニル芳香族炭化水素系重合体 (B) が、下記の a) ~ c) から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 11 に記載の組成物。

40

a) スチレン系重合体

b) ビニル系芳香族炭化水素と、脂肪族不飽和カルボン酸、脂肪族不飽和カルボン酸無水物および脂肪族不飽和カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも 1 種の脂肪族不飽和カルボン酸又はその誘導体との共重合体

c) ゴム変性スチレン系重合体

## 【請求項 13】

ブロック共重合体水添物 (A) 100 重量部に対して、脂肪酸アミド、パラフィン、炭化水素系樹脂および脂肪酸から選ばれる少なくとも 1 種の滑剤を  $0.01 \sim 5$  重量部含有

50

することを特徴とする請求項 1 1 又は 1 2 に記載の組成物。

【請求項 1 4】

ブロック共重合体水添物 (A) 100 重量部に対して、2 - { 1 - ( 2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - t - ペンチルフェニル ) エチル } - 4 , 6 - ジ - t - ペンチルフェニルアクリレート、2 - t - ブチル - 6 - ( 3 - t - 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 , 4 - ビス { ( オクチルチオ ) メチル } - o - クレゾールから選ばれる少なくとも 1 種の安定剤を 0 . 0 5 ~ 3 重量部含有することを特徴とする請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 1 5】

ブロック共重合体水添物 (A) 100 重量部に対して、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダード・アミン系光安定剤から選ばれる少なくとも 1 種の紫外線吸収剤又は光安定剤を 0 . 0 5 ~ 3 重量部含有することを特徴とする請求項 1 1 ~ 1 4 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 1 6】

請求項 1 1 ~ 1 5 のいずれかに記載の組成物からなることを特徴とするシート / フィルム。

【請求項 1 7】

請求項 1 6 に記載のシート / フィルムを延伸してなり、延伸方向における 8 0 の熱収縮率が 5 ~ 7 0 %、延伸方向における引張弾性率が 7 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 k g / c m <sup>2</sup> である熱収縮性シート / フィルム。

【請求項 1 8】

請求項 1 1 又は 1 2 に記載の組成物からなる層を少なくとも 1 つの層として有する多層フィルムであって、延伸方向における 8 0 の熱収縮率が 5 ~ 7 0 % であることを特徴とする熱収縮性多層フィルム。

【請求項 1 9】

延伸方向における引張弾性率が 7 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 k g / c m <sup>2</sup> である請求項 1 8 に記載の熱収縮性多層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐溶剤性、剛性、伸び及び透明性に優れたシート、及び熱収縮性フィルムに適した耐溶剤性、自然収縮性、低温収縮性、剛性、透明性及び低温伸び等の物性バランスに優れたブロック共重合体水添物及びその組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ビニル芳香族炭化水素含有量が比較的高い、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は、透明性、耐衝撃性等の特性を利用して射出成形用途、シート、フィルム等の押し出し成形用途等に使用されている。とりわけ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樹脂を用いた熱収縮性フィルムは、従来使用されている塩化ビニル樹脂の残留モノマーや可塑剤の残留及び焼却時の塩化水素の発生の問題もないため、食品包装やキャップシール、ラベル等に利用されている。熱収縮性フィルムに必要な特性として自然収縮性、低温収縮性、透明性、機械強度、包装機械適性等の要求がある。これまで、これらの特性の向上と良好な物性バランスを得るため種々の検討がなされてきた。

【0003】

下記特許文献 1 には、機械特性、光学特性、延伸特性及び耐クラック特性等に優れた組成物を得るため、脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体含有量が 5 ~ 8 0 重量 % で、ピカット軟化点が 9 0 を超えないビニル芳香族炭化水素 - 脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体とビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロックからなる共重合体との組成物が開示されている。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 4 】

下記特許文献 2 には、収縮特性、耐環境破壊性に優れた熱収縮性フィルムを得るため、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セグメントに特定のガラス転移点 ( T g ) を有する熱収縮性フィルムが開示されている。

## 【 0 0 0 5 】

下記特許文献 3 には、収縮特性、耐環境破壊性に優れた熱収縮性フィルムを得るため、特定構造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の組成物からなる熱収縮性フィルムが開示されている。

## 【 0 0 0 6 】

下記特許文献 4 には、低温収縮性、光学特性、耐クラック特性、寸法安定性等に優れた収縮フィルムを得るため、ビニル芳香族炭化水素含有量が 9 5 ~ 2 0 重量 % で、ピカット軟化点が 9 0 を超えないビニル芳香族炭化水素 - 脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体とビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロックからなる共重合体との組成物を延伸した低温収縮性フィルムが開示されている。

10

## 【 0 0 0 7 】

下記特許文献 5 には、室温での自然収縮性を改良するため、スチレン系炭化水素と共役ジエン炭化水素からなるブロック共重合体とスチレン系炭化水素を含有した特定 T g のランダム共重合体の組成物からなるポリスチレン系熱収縮フィルムが開示されている。

## 【 0 0 0 8 】

下記特許文献 6 には、フィルムの経時安定性と耐衝撃性に優れた透明性熱収縮性フィルムを得るため、ピカット軟化点が 1 0 5 を超えないビニル芳香族炭化水素 - 脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体とビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロックからなる共重合体との組成物で、特定の熱収縮力を特徴とする熱収縮性硬質フィルムが開示されている。

20

## 【 0 0 0 9 】

下記特許文献 7 には、透明性、剛性及び低温面衝撃性をバランスさせた組成物を得るため、特定構造と分子量分布を有するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロックからなる共重合体とビニル芳香族炭化水素 - (メタ) アクリル酸エステル共重合体樹脂との組成物が開示されている。

## 【 0 0 1 0 】

下記特許文献 8 には、透明性と耐衝撃性に優れた樹脂組成物を得るため、特定構造のビニル芳香族炭化水素ブロックビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体ブロックを有するブロック共重合体とビニル芳香族炭化水素と (メタ) アクリル酸エステルの共重合体を含有する透明高強度樹脂組成物が開示されている。

30

## 【 0 0 1 1 】

下記特許文献 9 には、低温収縮性、光学特性、耐クラック特性、寸法安定性等に優れた収縮フィルムを得るため、ビニル芳香族炭化水素含有量が 9 5 ~ 2 0 重量 % で、ピカット軟化点が 9 0 を超えないビニル芳香族炭化水素 - 脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体とビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロックからなる共重合体との組成物を少なくとも 1 層有する多層低温収縮性フィルムが開示されている。

40

## 【 0 0 1 2 】

下記特許文献 1 0 には、自然収縮性、強度、表面特性、腰の強さ、低温収縮性等に優れた収縮フィルムを得るため、両外層が特定ブタジエン単位含量のスチレン - ブタジエン - スチレン型ブロック共重合体とスチレン - ブチルアクリレートの混合物、中間層が特定ブタジエン単位含量のスチレン - ブタジエン - スチレン型ブロック共重合体とスチレン - ブチルアクリレートの混合物からなる少なくとも 3 層の多層ポリスチレン系熱収縮フィルムが開示されている。

## 【 0 0 1 3 】

下記特許文献 1 1 には、自然収縮性、耐熱融着性、透明性、収縮仕上がり性のいずれかの特性に優れた熱収縮性フィルムを得るため、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化

50

水素からなるブロック共重合体とビニル芳香族炭化水素と脂肪族不飽和カルボン酸エステルとの共重合体を組み合わせた配合物を中間層とし、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素からなるブロック共重合体を主成分とした混合重合体を表裏層とする熱収縮性ポリスチレン系積層フィルムが開示されている。

【0014】

下記特許文献12には、低温での熱収縮特性、収縮仕上がり性、自然収縮率、熱時、フィルム同士のブロッキングが発生しない熱収縮性フィルムを得るため、中間層が特定のピカット軟化点のスチレン - (メタ) アクリル酸エステル共重合体を主成分とし、内外層が特定のピカット軟化点のスチレン - 共役ジエンブロック共重合体を主成分とする特定の熱収縮率を有する多層熱収縮性ポリスチレン系フィルムが開示されている。

10

【0015】

下記特許文献13には、加工特性、保存安定性、臭気が少なく、剛性や耐衝撃性に優れた樹脂組成物及びフィルム、多層フィルムを得るため、特定の分子量分布、残存単量体量を特徴とするスチレン系単量体及び(メタ)アクリル酸エステル系単量体からなる共重合体樹脂とスチレンと共役ジエンからなるブロック共重合体樹脂、ハイインパクトポリスチレン樹脂組成物を主体とする層を有する(多層)熱収縮性フィルムが開示されている。

【0016】

下記特許文献14には、柔軟性に富み、反発弾性と耐傷付き性が優れ、且つ取り扱い性(耐ブロッキング性)が良好な水添共重合体を得るため、特定の共役ジエン単量体とビニル芳香族炭化水素単量体の重量比、ビニル芳香族炭化水素単量重合体ブロックの量、特定温度範囲にDSCチャートの結晶化が存在しないことを特徴とする水添共重合体が開示されている。

20

【0017】

下記特許文献15には、パンクチャー衝撃値、強度、透明性等が良好な組成物を得るため、特定構造、を有する水添ブロック共重合体が開示されている。

【0018】

しかしながら、これら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又は該ブロック共重合体とビニル芳香族炭化水素 - 脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体の組成物、或いはビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる水添共重合体及びその組成物は、耐衝撃性、耐溶剤性、剛性及び透明性に優れたシート、また、熱収縮性フィルムに適した耐溶剤性、自然収縮性、低温収縮性、剛性、透明性及び耐衝撃性等の物性バランスが十分でなく、これらの文献にはそれらを改良する方法に関して開示されておらず、依然として市場での問題点が指摘されている。

30

【0019】

【特許文献1】特開昭59-221348号公報

【特許文献2】特開昭60-224520号公報

【特許文献3】特開昭60-224522号公報

【特許文献4】特開昭61-25819号公報

【特許文献5】特開平4-52129号公報

【特許文献6】特開平5-104630号公報

40

【特許文献7】特開平6-220278号公報

【特許文献8】特開平7-216187号公報

【特許文献9】特開昭61-41544号公報

【特許文献10】特開2000-185373号公報

【特許文献11】特開2000-6329号公報

【特許文献12】特開2002-46231号公報

【特許文献13】特開2002-201324号公報

【特許文献14】国際公開第03/035705号パンフレット

【特許文献15】国際公開第03/066697号パンフレット

【発明の開示】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0020】

本発明は、耐溶剤性、剛性、伸び及び透明性に優れたシート、及び熱収縮性フィルムに適した耐溶剤性、自然収縮性、低温収縮性、剛性、透明性及び低温伸び等の物性バランスに優れたブロック共重合体水添物及びその組成物の提供を目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0021】

本発明者らは、鋭意検討した結果、特定のブロック共重合体水添物により上記の目的が達成されることを見出し、本発明に至った。

## 【0022】

即ち、本発明は、以下の通りのものである。

[1] ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が55/45～95/5、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による数平均分子量が3万～50万、水添率が30%以上であるブロック共重合体水添物であって、

該水添物に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率が60～98重量%であり、

全ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量に対して、分子量50000以下のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が80重量%以上で、分子量15000以下のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が10～80重量%であって、

該水添物の動的粘弾性測定の間数  $\tan \delta$  のピーク温度が-80 を越え-10 未満の範囲に少なくとも1つ存在する、  
ブロック共重合体水添物。

[2] ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が60/40～95/5、水添率が45%以上、該水添物に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率が75～98重量%、全ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量に対して、分子量50000以下のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が85重量%以上で、分子量15000以下のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が10～60重量%である前記[1]に記載のブロック共重合体水添物。

[3] 全ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量に対して、分子量15000以下のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が10～50重量%である前記[1]又は[2]のいずれかに記載のブロック共重合体水添物。

[4] 該ブロック共重合体水添物の水添率が60%以上である前記[1]～[3]のいずれかに記載のブロック共重合体水添物。

[5] 該ブロック共重合体水添物の動的粘弾性測定の間数  $\tan \delta$  のピーク温度が-70 を越え-15 以下の範囲に少なくとも1つ存在することを特徴とする前記[1]～[4]のいずれかに記載のブロック共重合体水添物。

[6] 該ブロック共重合体水添物に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率が80重量%を越え95重量%以下である前記[1]～[5]のいずれかに記載のブロック共重合体水添物。

[7] ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が65/35～90/10であり、分子量5000～30000の範囲にピーク分子量を有するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが少なくとも1つ組み込まれている前記[1]～[6]のいずれかに記載のブロック共重合体水添物。

[8] 該ブロック共重合体水添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単位数が1～3の範囲である短連鎖ビニル芳香族炭化水素重合部分の含有量が1～25重量%である前記[1]～[7]のいずれかに記載のブロック共重合体水添物。

[9] 該ブロック共重合体水添物に、(i) イソプレンと1,3-ブタジエンからなる共重合体ブロック、(ii) イソプレンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体ブロックおよび(iii) イソプレン、1,3-ブタジエンおよびビニル芳香族炭化水素からな

10

20

30

40

50

る共重合体ブロックからなる群から選ばれる少なくとも1つの重合体ブロックが組み込まれており、しかも該ブロック共重合体水添物中のブタジエンとイソプレンの重量比が3/97~90/10の範囲である前記[1]~[8]のいずれかに記載のブロック共重合体水添物。

[10] 該ブロック共重合体水添物が、示差走査熱量測定(DSC)チャートにおいて、0~60の温度領域に結晶化ピークを有する前記[1]~[9]のいずれかに記載のブロック共重合体水添物。

[11] (A)前記[1]~[10]のいずれかに記載のブロック共重合体水添物、および(B)ビニル芳香族炭化水素系重合体からなり、成分(A)と成分(B)の重量比が99.9/0.1~20/80である組成物。

[12] ビニル芳香族炭化水素系重合体(B)が、下記のa)~c)から選ばれる少なくとも1種である前記[11]に記載の組成物。

a) スチレン系重合体

b) ビニル系芳香族炭化水素と、脂肪族不飽和カルボン酸、脂肪族不飽和カルボン酸無水物および脂肪族不飽和カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の脂肪族不飽和カルボン酸又はその誘導体との共重合体

c) ゴム変性スチレン系重合体

[13] ブロック共重合体水添物(A)100重量部に対して、脂肪酸アミド、パラフィン、炭化水素系樹脂および脂肪酸から選ばれる少なくとも1種の滑剤を0.01~5重量部含有することを特徴とする前記[11]又は[12]に記載の組成物。

[14] ブロック共重合体水添物(A)100重量部に対して、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-t-ペンチルフェニルアクリレート、2-t-ブチル-6-(3-t-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、2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-o-クレゾールから選ばれる少なくとも1種の安定剤を0.05~3重量部含有することを特徴とする前記[11]~[13]のいずれかに記載の組成物。

[15] ブロック共重合体水添物(A)100重量部に対して、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダード・アミン系光安定剤から選ばれる少なくとも1種の紫外線吸収剤又は光安定剤を0.05~3重量部含有することを特徴とする前記[11]~[14]のいずれかに記載の組成物。

[16] 前記[11]~[15]のいずれかに記載の組成物からなることを特徴とするシート/フィルム。

[17] 前記[16]に記載のシート/フィルムを延伸してなり、延伸方向における80の熱収縮率が5~70%、延伸方向における引張弾性率が7000~30000kg/cm<sup>2</sup>である熱収縮性シート/フィルム。

[18] 前記[11]又は[12]に記載の組成物からなる層を少なくとも1つの層として有する多層フィルムであって、延伸方向における80の熱収縮率が5~70%であることを特徴とする熱収縮性多層フィルム。

[19] 延伸方向における引張弾性率が7000~30000kg/cm<sup>2</sup>である前記[18]に記載の熱収縮性多層フィルム。

【発明の効果】

【0023】

本発明のブロック共重合体水添物を使用したシートは耐溶剤性、剛性、伸び及び透明性に優れ、熱収縮性フィルムは耐溶剤性、自然収縮性、低温収縮性、剛性、透明性及び低温伸び等の物性バランスに優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のブロック共重合体水添物は、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が55/45~95/5、好ましくは60/40~95/5、更に好ましくは65/35~

10

20

30

40

50

90/10である。ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの比が55/45~95/5の範囲内にあると剛性と低温伸びが向上したシート及び熱収縮性フィルムを得ることができる。尚、ブロック共重合体水添物のビニル芳香族炭化水素含有量は、水添前のブロック共重合体のビニル芳香族化合物含有量で把握しても良い。

【0025】

本発明のブロック共重合体水添物に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率は60~98重量%、好ましくは75~98重量%、更に好ましくは80重量%を越え95重量%以下である。ブロック率が60~98重量%の範囲内にあると剛性と低温伸びのバランスに優れる。

【0026】

本発明のブロック共重合体水添物に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率は、水添前のブロック共重合体を四酸化オスミウムを触媒としてターシャリーブチルハイドロパーオキサイドにより酸化分解する方法(I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci., 1, 429 (1946)に記載の方法)で測定でき、該方法により得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分(但し、平均重合度が約30以下のビニル芳香族炭化水素重合体成分は除かれている。)を用いて、次の式から求めた値を云う。

ブロック率(重量%) = (ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量 / ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素の重量) × 100

【0027】

本発明のブロック共重合体水添物は、好ましくは分子量5000~30000、更に好ましくは8000~25000、取り分け好ましくは10000~20000の範囲にピーク分子量を有するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが少なくとも1つ該ブロック共重合体水添物に組み込まれている。

本発明のブロック共重合体水添物において、分子量5000~30000の範囲にピーク分子量を有するビニル芳香族炭化水素重合体のブロックが少なくとも1つ組み込まれていることにより、耐溶剤性、自然収縮性、低温収縮性、耐温水融着性に優れた熱収縮性フィルムを得ることができる。

【0028】

本発明のブロック共重合体水添物は、該ブロック共重合体水添物に組み込まれているビニル芳香族炭化水素重合体ブロックにおいて、分子量5000以下のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が、全ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの80重量%以上で、分子量15000以下であるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が、全ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの10~80重量%、好ましくは分子量5000以下のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が、全ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの85重量%以上で、分子量15000以下であるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が、全ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの10~60重量%、更に好ましくは分子量5000以下のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が、全ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの90重量%以上で、分子量15000以下であるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が、全ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの10~55重量%、取り分け好ましくは分子量5000以下のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が、全ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの95重量%以上で、分子量15000以下であるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が、全ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの10~50重量%である。分子量5000以下のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が、全ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの80重量%以上で、分子量15000以下であるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が、全ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの10~80重量%の場合は、自然収縮性と低温収縮性に優れた熱収縮性フィルムを得ることができる。

【0029】

本発明のブロック共重合体水添物において、動的粘弾性測定の関数  $\tan \delta$  のピーク温

10

20

30

40

50

度は - 80 を越え - 10 未満の範囲、好ましくは - 70 を越え - 15 以下の範囲、更に好ましくは - 65 を越え - 16 未満の範囲に存在することが必要である。動的粘弾性測定の間数  $\tan \delta$  のピーク温度は - 80 を越え - 10 未満の範囲にあっては、低温 (- 10) の伸びに優れる。また、本発明のブロック共重合体水添物において、動的粘弾性測定の間数  $\tan \delta$  のピーク温度は、- 10 ~ 80 の温度範囲内に存在すると低温の伸びに劣るため好ましくないが、80 を越える温度領域には存在しても良い。動的粘弾性測定における間数  $\tan \delta$  は、例えば(株)レオロジ製、粘弾性測定解析装置 DVE-V4 或いは東洋ポールドウイン社製、レオバイプロン DDV-3 型等より測定した値であり、振動周波数 35 Hz、昇温速度 3 / min の条件で、厚さ 0.5 ~ 2 mm の試験片を用いて測定する。

10

#### 【0030】

ピークを示す温度とは、 $\tan \delta$  の値の温度に対する変化量の第1次微分値が零となる温度を云う。この  $\tan \delta$  のピーク温度はビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比、ブロック共重合体水添物の分子量、ブロック共重合体水添物中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの含有量、ブロック共重合体水添物中のビニル芳香族炭化水素単位数が 1 ~ 3 の範囲である短連鎖ビニル芳香族炭化水素重合部分の含有量、共役ジエンのミクロ構造等によって調整される。更に詳細に言えば、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体部の少なくとも1つはビニル芳香族炭化水素含有量を 50 重量%以下にすること、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体部の共役ジエンの連鎖を極力少なくするために極性溶剤の添加量を最適に調整することが必要である。

20

#### 【0031】

本発明のブロック共重合体水添物は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定による数平均分子量 (ポリスチレン換算分子量) が 3 万 ~ 50 万、好ましくは 5 万 ~ 50 万、更に好ましくは 7 万 ~ 30 万の範囲であり、分子量が異なる複数のブロック共重合体の混合物であっても良い。ブロック共重合体の好ましいメルトフローレート (JIS-K-6870 により測定。条件は G 条件で温度 200、荷重 5 kg) は成形加工性の点から 0.1 ~ 100 g / 10 min、好ましくは 0.5 ~ 50 g / 10 min、更に好ましくは 1 ~ 30 g / 10 min であることが推奨される。分子量とメルトフローレート (以下、MFR と略すこともある。) は重合に使用する触媒量により任意に調整できる。

30

#### 【0032】

本発明のブロック共重合体水添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単位数が 1 ~ 3 の範囲の短連鎖ビニル芳香族炭化水素重合部分の含有量は 1 ~ 25 重量%、好ましくは 3 ~ 23 重量%、更に好ましくは 5 ~ 20 重量%であることが推奨される。短連鎖ビニル炭化水素重合部分の含有量が 1 ~ 25 重量%の範囲では、剛性が高く、自然収縮性が良好である。短連鎖ビニル芳香族炭化水素の含有量は、水添前のブロック共重合体をジクロロメタンに溶解し、オゾン (O<sub>3</sub>) にて酸化分解した後、得られたオゾニドをジエチルエーテル中で水素化アルミニウムリチウムにて還元、純水にて加水分解を行うことにより得られたビニル芳香族炭化水素成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定を行い、得られたピークの面積比を算出することにより定量できる (田中貴之、佐藤寿弥、仲二見泰伸「高分子学会予稿集」29、2051頁、1980年、を参照)。

40

#### 【0033】

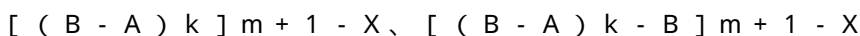
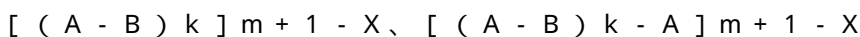
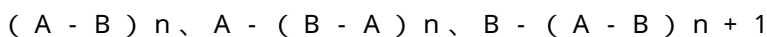
短連鎖ビニル芳香族炭化水素部分の含有量は、ブロック共重合体水添物の製造時におけるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンが共重合する過程でのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量、重量比、重合反応性比等を変えることによりコントロールすることができる。具体的な方法としては、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの混合物を連続的に重合系に供給して重合する、及び/又は極性化合物あるいはランダム化剤を使用してビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを共重合する等の方法が採用できる。極性化合物やランダム化剤としては、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレ

50

ングリコールジブチルエーテル等のエーテル類、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等のアミン類、チオエーテル類、ホスフィン類、ホスホルアミド類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウムやナトリウムのアルコキシド等が挙げられる。なお、後述するブロック共重合体中の共役ジエン単量体単位のみクロ構造は、極性化合物等を所定量添加することによって調整することができる。

#### 【0034】

本発明のブロック共重合体水添物は、ビニル芳香族炭化水素単独重合体及び/又はビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体から構成されるセグメントを少なくとも1つと、共役ジエン単独重合体及び/又はビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体から構成されるセグメントを少なくとも1つ有する。該ブロック共重合体水添物の水添前のポリマー構造は特に制限は無いが、例えば下記一般式で表される線状ブロック共重合体水添物やラジアルブロック共重合体水添物、或いはこれらのポリマー構造の任意の混合物が使用できる。また、上記一般式で表されるラジアルブロック共重合体水添物において、更にA及び/又はBが少なくとも一つXに結合していても良い。



(上式において、セグメントAはビニル芳香族炭化水素単独重合体及び/又はビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体、セグメントBは共役ジエン単独重合体及び/又はビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体である。Xは例えば四塩化ケイ素、四塩化スズ、1,3ビス(N,N-グリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、エポキシ化大豆油等のカップリング剤の残基または多官能有機リチウム化合物等の開始剤の残基を示す。n、k及びmは1以上の整数、一般的には1~5の整数である。また、Xに複数結合しているポリマー鎖の構造は同一でも、異なっても良い。)

#### 【0035】

本発明において、セグメントA、セグメントBにおけるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの共重合体中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、テーパー(漸減)状に分布していてもよい。また該共重合体中水添物には、ビニル芳香族炭化水素が均一に分布している部分及び/又はテーパー状に分布している部分がセグメント中にそれぞれ複数個共存してもよい。セグメントA中のビニル芳香族炭化水素含有量( {セグメントA中のビニル芳香族炭化水素 / (セグメントA中のビニル芳香族炭化水素 + 共役ジエン)} × 100 ) とセグメントB中のビニル芳香族炭化水素含有量( {セグメントB中のビニル芳香族炭化水素 / (セグメントB中のビニル芳香族炭化水素 + 共役ジエン)} × 100 ) との関係は、セグメントAにおけるビニル芳香族炭化水素含有量のほうが、セグメントBにおけるビニル芳香族炭化水素含有量より大である。セグメントAとセグメントBの好ましいビニル芳香族炭化水素含有量の差は5重量%以上であることが好ましい。

#### 【0036】

本発明において、水添前のブロック共重合体は、炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤としてビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンを重合することにより得ることができる。本発明に用いるビニル芳香族炭化水素としては、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、1,3-ジメチルスチレン、1,4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、1,1-ジフェニルエチレン、N,N-ジメチル-p-アミノエチルスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレンなどがあるが、特に一般的なものはスチレンが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。

#### 【0037】

共役ジエンとしては、1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、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-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては1,3-ブタジエン、イソプレンなどが挙げられる。これらは1種

10

20

30

40

50

のみならず2種以上混合使用してもよい。

【0038】

本発明のブロック共重合体水添物において、(i)イソプレンと1,3-ブタジエンからなる共重合体ブロック、(ii)イソプレンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体ブロックおよび(iii)イソプレンと1,3-ブタジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体ブロックからなる群から選ばれる少なくとも1つの重合体ブロックが組み込まれていても良く、ブタジエンとイソプレンの重量比が3/97~90/10、好ましくは5/95~85/15、更に好ましくは10/90~80/20である。本発明のブロック共重合体水添物の水添率が30~70%にあつては、熱成形・加工等におけるゲル生成が少ない。

10

【0039】

本発明において、水添前のブロック共重合体は、例えば、炭化水素溶媒中で有機アルカリ金属化合物等の開始剤を用いてアニオンリビング重合により得られる。炭化水素溶媒としては、例えば、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン等の脂肪族炭化水素類、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、シクロヘプタン、メチルシクロヘプタン等の脂環式炭化水素類、また、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素等が使用できる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。

【0040】

また重合開始剤としては、一般的に共役ジエン及びビニル芳香族化合物に対しアニオン重合活性があることが知られている脂肪族炭化水素アルカリ金属化合物、芳香族炭化水素アルカリ金属化合物、有機アミノアルカリ金属化合物等を用いることができる。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、好適な有機アルカリ金属化合物としては、炭素数1から20の脂肪族及び芳香族炭化水素リチウム化合物であつて、1分子中に1個のリチウムを含む化合物や1分子中に複数のリチウムを含むジリチウム化合物、トリリチウム化合物、テトラリチウム化合物が挙げられる。

20

【0041】

具体的には、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、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、ジイソプロペニルベンゼンとsec-ブチルリチウムの反応生成物、さらにジビニルベンゼンとsec-ブチルリチウムと少量の1,3-ブタジエンとの反応生成物等が挙げられる。更に、米国特許第5,708,092号明細書、英国特許第2,241,239号明細書、米国特許第5,527,753号明細書等に関示されている有機アルカリ金属化合物も使用することができる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。

30

【0042】

本発明において、水添前のブロック共重合体を製造する際の重合温度は、一般的に-10~150、好ましくは40~120である。重合に要する時間は条件によって異なるが、通常は10時間以内であり、特に好適には0.5~5時間である。また、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガスなどをもって置換するのが望ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液層に維持するに十分な圧力の範囲で行えばよく、特に制限されるものではない。更に重合系内には触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば、水、酸素、炭酸ガス等が混入しないよう留意する必要がある。

40

【0043】

本発明のブロック共重合体水添物は、上記で得られた水添前のブロック共重合体を水素添加することにより得られる。水添触媒としては、特に制限されず、従来から公知である(1)Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水添触媒、(2)Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩などの遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆる

50

チーグラ型水添触媒、(3) Ti、Ru、Rh、Zr等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等の均一系水添触媒が用いられる。具体的な水添触媒としては、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報、特公平1-53851号公報、特公平2-9041号公報に記載された水添触媒を使用することができる。好ましい水添触媒としてはチタノセン化合物及び/又は還元性有機金属化合物との混合物が挙げられる。

【0044】

チタノセン化合物としては、特開平8-109219号公報に記載された化合物が使用できるが、具体例としては、ビスシクロペンタジエニルチタンジクロライド、モノペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド等の(置換)シクロペンタジエニル骨格、インデニル骨格あるいはフルオレニル骨格を有する配位子を少なくとも1つ以上もつ化合物が挙げられる。また、還元性有機金属化合物としては、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物あるいは有機亜鉛化合物等が挙げられる。

10

【0045】

水添反応は、一般的に0~200、より好ましくは30~150の温度範囲で実施される。水添反応に使用される水素の圧力は0.1~15MPa、好ましくは0.2~10MPa、更に好ましくは0.3~7MPaが推奨される。また、水添反応時間は通常3分~10時間、好ましくは10分~5時間である。水添反応は、バッチプロセス、連続プロセス、或いはそれらの組み合わせのいずれでも用いることができる。

20

【0046】

本発明のブロック共重合体水添物において、共役ジエンに基づく不飽和二重結合の水素添加率(水添率)は、重合体中の共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合の30%以上、好ましくは45%以上、更に好ましくは60%以上、取り分け好ましくは70%以上が水添されている必要がある。水添率が30%以上にあつては耐溶剤性と低温伸びに優れる。なお、共重合体中のビニル芳香族炭化水素に基づく芳香族二重結合の水添率については特に制限はないが、水添率を50%以下、好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下にすることが好ましい。水添率は、核磁気共鳴装置(NMR)により知ることができる。

【0047】

本発明において、ブロック共重合体水添物中の共役ジエン部分のミクロ構造(シス、トランス、ビニルの比率)は、前述の極性化合物等の使用により任意に変えることができ特に制限はない。一般的に、ビニル結合量は5~90%、好ましくは10~80%、より好ましくは15~75%の範囲で設定できる。なお、本発明においてビニル結合量とは、1,2-ビニル結合と3,4-ビニル結合の合計量(但し、共役ジエンとして1,3-ブタジエンを使用した場合には、1,2-ビニル結合量)である。ビニル結合量は、核磁気共鳴装置(NMR)により把握することができる。

30

【0048】

本発明において、剛性が特に優れたブロック共重合体水添物を得る場合、該ブロック共重合体水添物の示差走査熱量測定(DSC)チャートにおいて、0以上60以下、好ましくは5以上60以下、更に好ましくは10~60の温度範囲に結晶化ピークを有するブロック共重合体水添物が好ましい。この結晶化ピーク熱量は3J/g以上、好ましくは6J/g以上、更に好ましくは10J/g以上であることが好ましい。結晶化ピークを有するブロック共重合体水添物は、水添前のブロック共重合体中のビニル結合量を30%未満、好ましくは8~25%、更に好ましくは10~25%、とりわけ好ましくは12~20%に設定することにより得ることができる。特に水添前のブロック共重合体中にビニル結合量が8~25%、好ましくは10~20%、更に好ましくは10~18%である共役ジエン重合体セグメントを少なくとも1つ含有させることが推奨される。

40

【0049】

本発明のブロック共重合体水添物(以後、成分(A)と呼ぶこともある)は、ビニル芳

50

香族炭化水素系重合体（以後、成分（B）と呼ぶこともある）とのブロック共重合体組成物として使用することができる。成分（A）と成分（B）の重量比は、99.9/0.1～20/80、好ましくは99.7/0.3～25/75、更に好ましくは99/1～30/70である。かかる重量比で成分（A）と成分（B）を組み合わせることで、剛性、耐ブロッキング性、自然収縮性に優れたブロック共重合体組成物を得ることができる。

#### 【0050】

本発明において、ビニル芳香族炭化水素系重合体としては、下記のa)～c)から選ばれた少なくとも1種を使用することができる。

a) スチレン系重合体

b) ビニル系芳香族炭化水素と脂肪族不飽和カルボン酸、脂肪族不飽和カルボン酸無水物、脂肪族不飽和カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の脂肪族不飽和カルボン酸又はその誘導体との共重合体

c) ゴム変性スチレン系重合体

#### 【0051】

本発明に使用するa) スチレン系重合体は、スチレンもしくはこれと共重合可能なモノマーを重合して得られるもの（但し、b)を除く）である。スチレンと共重合可能なモノマーとしては、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリル、無水マレイン酸等が挙げられる。スチレン系重合体としては、ポリスチレン、スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられるが、特に好ましいスチレン系重合体としてはポリスチレンをあげることができる。これらのスチレン系重合体の重量平均分子量は、一般に50000～500000の重合体を使用できる。また、これらのスチレン系重合体は単独又は二種以上の混合物として使用でき、剛性改良剤として利用できる。また、本発明のブロック共重合体水添物を除く、ビニル芳香族炭化水素含有量が85～98重量%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及びその水添物が好適であり、数平均分子量が3万～30万、好ましくは5万～25万、更に好ましくは7万～20万であり、 $\tan \delta$ ピーク温度が80～110、好ましくは83～105、更に好ましくは85～100であり、ピカット軟化温度が60～85、好ましくは65～83、更に好ましくは68～80が好ましく、剛性及び収縮性改良剤として使用できる。

#### 【0052】

本発明で使用するb)のビニル系芳香族炭化水素と脂肪族不飽和カルボン酸、脂肪族不飽和カルボン酸無水物、脂肪族不飽和カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の脂肪族不飽和カルボン酸又はその誘導体との共重合体に使用される脂肪族不飽和カルボン酸は、アクリル酸、メタアクリル酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸などが挙げられ、また脂肪族不飽和カルボン酸無水物としては、無水フマル酸、無水イタコン酸、無水マレイン酸などが挙げられ、さらに脂肪族不飽和カルボン酸エステルとしては、上記の脂肪族不飽和カルボン酸と炭素数1～12、好ましくは炭素数2～12のアルコールとのモノ又はジエステルが挙げられる。成分(i i)における脂肪族不飽和カルボン酸及び/又は脂肪族不飽和カルボン酸誘導体の含有量は、一般に5～50重量%、好ましくは8～30重量%、更に好ましくは10～25重量%である。成分b)の製造方法は、スチレン系樹脂を製造する公知の方法、例えば、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等を用いることができる。成分b)の重量平均分子量は、一般に50000～500000の重合体を使用できる。

#### 【0053】

例えば、脂肪族不飽和カルボン酸エステル-スチレン共重合体の脂肪族不飽和カルボン酸エステルは、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル等の炭素数1～12、好ましくは炭素数2～12のアルコールとアクリル酸とのエステル、又はメタアクリル酸と炭素数1～12、好ましくは炭素数2～12のアルコールとアクリル酸とのエステル、また、不飽和ジカルボン酸、例えば、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸等と炭素数1～12、好ま

10

20

30

40

50

しくは炭素数 2 ~ 12 のアルコールとのモノ又はジエステルから選ばれる少なくとも 1 種である。かかる脂肪族不飽和カルボン酸エステル - スチレン共重合体における脂肪族不飽和カルボン酸エステルの含有量は、一般に 5 ~ 50 重量%、好ましくは 8 ~ 30 重量%、更に好ましくは 10 ~ 25 重量%である。

【0054】

また、低温収縮性を改良するために使用される脂肪族不飽和カルボン酸エステル - スチレン共重合体におけるピカット軟化点は、50 ~ 95、好ましくは 55 ~ 90、更に好ましくは 60 ~ 85 であることが推奨される。ピカット軟化温度は、厚さ 3 mm に圧縮成形したものを試験片とし、ASTM - D - 1525 に準じて測定（荷重：1 kg、昇温速度：2 / min）した値である。

10

特に好ましい脂肪族不飽和カルボン酸エステル - スチレン共重合体はアクリル酸 n - ブチルとスチレンを主体とする共重合体であり、アクリル酸 n - ブチルとスチレンの合計量が 50 重量%以上、更に好ましくはアクリル酸 n - ブチルとスチレンの合計量が 60 重量%以上からなる脂肪族不飽和カルボン酸エステル - スチレン共重合体である。アクリル酸 n - ブチルとスチレンを主体とする脂肪族不飽和カルボン酸エステル - スチレン共重合体を用いた熱収縮フィルムは、収縮性、自然収縮性が良好である。

【0055】

本発明で使用する c) ゴム変性スチレン系重合体は、ビニル芳香族炭化水素と共重合可能なモノマーとエラストマーとの混合物を重合することによって得られ、重合方法としては懸濁重合、乳化重合、塊状重合、塊状 - 懸濁重合等が一般的に行われている。ビニル芳香族炭化水素と共重合可能なモノマーとしては、-メチルスチレン、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、無水マレイン酸等があげられる。又、共重合可能なエラストマーとしては、天然ゴム、合成イソプレングム、ブタジエンゴム、スチレン - ブタジエンゴム、ハイスチレンゴム等が使用される。

20

【0056】

これらのエラストマーは、ビニル芳香族炭化水素もしくはこれと共重合可能なモノマー 100 重量部に対して一般に 3 ~ 50 重量部であり、該モノマーに溶解して或いはラテックス状で乳化重合、塊状重合、塊状 - 懸濁重合等に供される。特に好ましいゴム変性スチレン系重合体としては、耐衝撃性ゴム変性スチレン系重合体 (HIPS) が挙げられ、ゴム変性スチレン系重合体は剛性、耐衝撃性、滑り性の改良剤として利用できる。これらのゴム変性スチレン系重合体の重量平均分子量は、一般に 50000 ~ 500000 の重合体を使用できる。ゴム変性スチレン系重合体の添加量は透明性維持を考慮すると 0.1 ~ 10 重量部が好ましい。

30

【0057】

本発明で使用するビニル芳香族炭化水素系重合体としては、特に、MFR (G条件で温度 200、荷重 5 kg) は、成形加工の点から 0.1 ~ 100 g / 10 min、好ましくは 0.5 ~ 50 g / 10 min、更に好ましくは 1 ~ 30 g / 10 min であることが推奨される。

【0058】

本発明のブロック共重合体水添物及び組成物には滑剤として脂肪酸アミド、パラフィン、炭化水素系樹脂および脂肪酸から選ばれる少なくとも 1 種を、ブロック共重合体水添物 100 重量部に対して 0.01 ~ 5 重量部、好ましくは 0.05 ~ 4 重量部、更に好ましくは 0.1 ~ 3 重量部添加することによって、耐ブロッキング性が良好となる。

40

【0059】

脂肪酸アミドとしては、ステアロ・アミド (ステアリン酸アミド)、オレイル・アミド (オレイン酸アミド)、エルシル・アミド (エルカ酸アミド)、ベヘン・アミド (ベヘン酸アミド)、高級脂肪酸のモノ又はビスアミド、エチレンビス・ステアロアミド (エチレンビスステアリン酸アミド)、ステアリル・オレイルアミド (ステアリルオレイン酸アミド)、N - ステアリル・エルカアミド (N - ステアリルエルカ酸アミド) 等が挙げられるが、これらは単独或いは 2 種以上混合して使用できる。

50

## 【0060】

パラフィン及び炭化水素系樹脂としては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、流動パラフィン、パラフィン系合成ワックス、ポリエチレン・ワックス、複合ワックス、モンタン・ワックス、炭化水素系ワックス、シリコンオイル等が挙げられるが、これらは単独或いは2種以上混合して使用できる。

## 【0061】

脂肪酸としては、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸等が挙げられる。すなわち、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ヒドロキステアリン酸等の飽和脂肪酸、オレイン酸、エルカ酸、リシノール酸等の不飽和脂肪酸等があげられるが、これらは単独或いは2種以上混合して使用できる。

10

## 【0062】

本発明のブロック共重合体水添物及び組成物には、紫外線吸収剤及び光安定剤としてベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダード・アミン系光安定剤から選ばれる少なくとも1種の紫外線吸収剤及び光安定剤をブロック共重合体水添物100重量部に対して0.05～3重量部、好ましくは0.05～2.5重量部、更に好ましくは0.1～2重量部添加することによって、耐光性が向上する。

## 【0063】

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2,4-ジヒドロキシ・ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ・ベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシ・ベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ・ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシ・ベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシ・ベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシ・ベンゾフェノン、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイル酸、n-ヘキサデシルエステル、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、1,4-ビス(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ)ブタン、1,6-ビス(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ)ヘキサン等が挙げられる。

20

## 【0064】

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロ・ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)-5-クロロ・ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3',4',5',6'-テトラヒドロ・フタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス( , -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-(3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミジルメチル)フェノール等が挙げられる。

30

40

## 【0065】

ヒンダード・アミン系光安定剤としては、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セパケート、ビス(1,2,6,6,6,-ペンメチル-4-ピペリジル)セパケート、1-[2-{3-(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-4-{3-(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、8-アセチル-3-ドデシル-7,7,9,9-テトラメチル-1,3,8-トリアサスピロ[4,5]デカン-2,4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、こはく酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチ)レ)-4-ヒドロキシ-2,

50

2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン重縮合物等が挙げられる。

【0066】

また、ポリ[[6 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル)イミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジイル][ (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[[2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル]イミノ]]、ポリ[6 - モルホリノ - s - トリアジン - 2, 4 - ジイル][ (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)イミノ] - ヘキサメチレン[ (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)イミノ]]、2 - (3, 5 - ジ・第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2 - n - ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンダメチル - 4 - ピペリジル)、テトラキシ(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、テトラキシ(1, 2, 2, 6, 6, - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)1, 2, 3, 4, - ブタンテトラカルボキシレート、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボシ酸と1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジノールとトリデシルアルコールとの縮合物等が挙げられる。

10

【0067】

更にまた、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸と2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジノールとトリデシルアルコールとの縮合物、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6 - ペンダメチル - 4 - ピペリジノールと、  
- テトラメチル - 3, 9 - (2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン)ジエタノールとの縮合物、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸と2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジノールと、  
- テトラメチル - 3, 9 - (2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン)ジエタノールとの縮合物、N, N' - ビス(3 - アミノプロピル)エチレンジアミン・2, 4 - ビス[N - ブチル - N - (1, 2, 2, 6, 6 - ペンダメチル - 4 - ピペリジル)アミノ] - 6 - クロロ - 1, 3, 5 - トリアジン縮合物、ジブチルアミン・1, 3, 5 - トリアジン・N, N - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリシル - 1, 6 - ヘキサメチレンジアミン・N - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ブチルアミンの重縮合物、1, 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリシル - メタクリレート、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリシル - メタクリレート等が挙げられる。

20

【0068】

本発明のブロック共重合体水添物及び組成物には、2 - [1 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - ペンチルフェニル)エチル] - 4, 6 - ジ - t - ペンチルフェニルアクリレート、2 - t - ブチル - 6 - (3 - t - 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, 4 - ビス[(オクチルチオ)メチル] - o - クレゾールから選ばれる少なくとも1種の安定剤を該ブロック共重合体水添物100重量部に対して0.05 ~ 3重量部、トリス - (ノニルフェニル)フォスファイト、2, 2 - メチレンビス(4, 6 - ジ - t - ブチルフェニル)オクチルホスファイト、2 - [[2, 4, 8, 10 - テトラキス(1, 1 - ジメチルエチル)ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサフォスフェイン - 6 - イル]オキシ] - N, N - ビス[2 - [[2, 4, 8, 10 - テトラキス(1, 1 - ジメチルエチル)ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサフォスフェイン - 6 - イル]オキシ] - エチル] - エタンアミン、トリス(2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル)フォスファイト等の有機ホスフェート系、有機ホスファイト系安定剤の少なくとも1種をブロック共重合体水添物100重量部に対して0.05 ~ 3重量部添加することができる。

30

40

【0069】

本発明のブロック共重合体水添物及び組成物には、目的に応じて種々の重合体及び添加剤を添加することができる。好適な重合体としては、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体エラストマー又はその水添物、本発明のブロック共重合体水添物とは異なるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体及び/又はその水添物等である。

50

## 【0070】

本発明において、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体エラストマー又はその水添物は、ビニル芳香族炭化水素含有量が50重量%未満、好ましくは10~50重量%で、本発明のブロック共重合体水添物と同様の構造を有するものが使用でき、本発明のブロック共重合体水添物100重量部に対して0.5~30重量部、好ましくは1~20重量部配合することにより、耐衝撃性や伸び等を改善することができる。

## 【0071】

ブロック共重合体エラストマーの水添物において、共役ジエンに基づく不飽和二重結合の水素添加率は、目的に合わせて任意に選択でき、特に限定されない。ブロック共重合体エラストマー中の共役ジエンに基づく不飽和二重結合の70%以上、好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上が水添されていても良いし、一部のみが水添されていても良い。一部のみを水添する場合には、水添率が10%以上70%未満、或いは15%以上65%未満、所望によっては20%以上60%未満にすることが好ましい。

10

## 【0072】

本発明のブロック共重合体水添物とは異なるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体及び/又はその水添物は、ビニル芳香族炭化水素含有量が55~95重量%、好ましくは60~90重量%で、本発明のブロック共重合体水添物と同様の構造を有するものが使用でき、本発明のブロック共重合体水添物100重量部に対して5~90重量部、好ましくは10~80重量部配合することにより、耐衝撃性や剛性、伸び等を改善することができる。

20

## 【0073】

その他の好適な添加剤としては、「プラスチックおよびゴム用添加剤実用便覧」(化学工業社)に記載されているクマロン-インデン樹脂、テルペン樹脂、オイル等の軟化剤、可塑剤、又各種の安定剤、顔料、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、滑剤等を添加することができる。これらは、一般的に0.01~5重量%、好ましくは0.05~3重量%の範囲で添加することができる。

## 【0074】

本発明のブロック共重合体水添物及びブロック共重合体水添物とビニル芳香族炭化水素系重合体からなる組成物は、シート・フィルムや射出成形品等の各種成形材料等に使用することができる。

30

## 【0075】

本発明のブロック共重合体水添物及び組成物を用いた熱収縮性1軸又は2軸延伸フィルムは、ブロック共重合体水添物を通常のTダイ又は環状ダイからフラット状又はチューブ状に150~250、好ましくは170~220で押出成形し、得られた未延伸物を実質的に1軸延伸又は2軸延伸する。

例えば1軸延伸の場合、フィルム・シート状の場合はカレンダーロール等で押出方向に、或いはテンター等で押出方向と直交する方向に延伸し、チューブ状の場合はチューブの押出方向又は円周方向に延伸する。2軸延伸の場合、フィルム・シート状の場合には押出フィルム又はシートを金属ロール等で縦方向に延伸した後、テンター等で横方向に延伸し、チューブ状の場合にはチューブの押出方向及びチューブの円周方向、即ちチューブ軸と直角をなす方向にそれぞれ同時に、或いは別々に延伸する。

40

## 【0076】

本発明においては、延伸温度60~160、好ましくは80~155、更に好ましくは85~150で、縦方向及び/又は横方向に延伸倍率1.5~8倍、好ましくは2~6倍に延伸するのが好ましい。延伸温度は、延伸時の破断の観点から60以上であり、収縮特性の観点から110以下である。延伸倍率は、熱収縮率の観点から1.5倍以上であり、安定生産の観点から8倍以下である。2軸延伸の場合、縦方向及び横方向における延伸倍率は同一であっても、異なってもよい。1軸延伸又は2軸延伸の熱収縮性フィルムは、次いで必要に応じて60~160、好ましくは80~155で短時間、例えば、3~60秒間、好ましくは10~40秒間熱処理して室温下における自然収縮

50

を防止する手段を実施することも可能である。

【0077】

このようにして得られた熱収縮性のフィルムを熱収縮性包装用素材や熱収縮性ラベル用素材として使用するには、延伸方向における80の熱収縮率が5~70%、好ましくは10~60%、更に好ましくは15~55%である。熱収縮率がかかる範囲の場合、熱収縮率と自然収縮率のバランスに優れた熱収縮性フィルムが得られる。尚、本発明において80の熱収縮率は低温収縮性の尺度であり、1軸延伸又は2軸延伸フィルムを80の熱水、シリコンオイル、グリセリン等の成形品の特性を阻害しない熱媒体中に5分間浸漬したときの成形品の各延伸方向における熱収縮率である。本発明においては、上記熱収縮率の範囲において、熱収縮フィルム自体の自然収縮率が3.0%以下、好ましくは2.5%以下、更に好ましくは2.0%以下であることが推奨される。ここで熱収縮フィルム自体の自然収縮率とは、上記熱収縮率の範囲の熱収縮フィルムを35で3日間放置し、後述する式により算出した値である。

10

【0078】

更に、本発明の1軸延伸または2軸延伸フィルムは、延伸方向における引張弾性率が7000~30000kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは10000~25000kg/cm<sup>2</sup>であることが熱収縮包装材として必要である。延伸方向における引張弾性率は、収縮包装工程においてヘタリの問題から7000kg/cm<sup>2</sup>以上であり、フィルムの耐衝撃性の問題から30000kg/cm<sup>2</sup>以下である。

【0079】

本発明の1軸延伸又は2軸延伸フィルムを熱収縮性包装材として使用する場合、目的の熱収縮率を達成するために130~300、好ましくは150~250の温度で数秒から数分、好ましくは1~60秒加熱して熱収縮させることができる。

20

【0080】

本発明の熱収縮性フィルムは、少なくとも2層、好ましくは少なくとも3層構造を有する多層積層体であっても良い。多層積層体としての使用形態は、例えば特公平3-5306号公報に開示されている形態が具体例として挙げられる。本発明のブロック共重合体水添物又は組成物は中間層及び両外層に用いても良い。本発明のブロック共重合体水添物又は組成物を多層フィルムに使用する場合、本発明のブロック共重合体水添物又は組成物を使用したフィルム層以外の層は、特に制限はなく、構成成分や組成等が異なる本発明のブロック共重合体水添物又は組成物、或いは本発明以外のブロック共重合体及び/又はその水添物或いは本発明以外のブロック共重合体及び/又はその水添物と前記のビニル芳香族炭化水素系重合体との組成物を組み合わせた多層積層体であっても良い。またその他、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン系重合体(エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチル・アクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体等)、アイオノマー樹脂、ナイロン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ABS樹脂、前記のビニル芳香族炭化水素系重合体等より少なくとも1種選ばれた成分が挙げられるが、好ましくはポリエステル系樹脂、本発明以外のブロック共重合体及び/又はその水添物、或いは本発明以外のブロック共重合体及び/又はその水添物と前記のビニル芳香族炭化水素系重合体との組成物、前記のビニル芳香族炭化水素系重合体であり、これらを表層とする場合は中間層と表層の間に接着層をもうけても良い。

30

40

【0081】

本発明において好ましい熱収縮性多層フィルムは、本発明のブロック共重合体水添物又は組成物からなる層を多層フィルムの少なくとも1つの層とし、延伸方向における80の熱収縮率が5~70%、好ましくは10~60%、更に好ましくは15~55%の熱収縮性多層フィルムである。

【0082】

本発明の熱収縮性フィルム及び熱収縮性多層フィルムの厚さは10~300µm、好ましくは20~200µm、更に好ましくは30~100µmであり、内層と両表層との厚みの割合は5/95~45/55、好ましくは10/90~35/65であることが推奨

50

される。

【0083】

本発明の熱収縮性フィルムは、その特性を生かして種々の用途、例えば、生鮮食品、菓子類の包装、衣類、文具等の包装等に利用できる。特に好ましい用途としては、本発明で規定するブロック共重合体の1軸延伸フィルムに文字や図案を印刷した後、プラスチック成形品や金属製品、ガラス容器、磁器等の被包装体表面に熱収縮により密着させて使用する、いわゆる熱収縮性ラベル用素材としての利用が挙げられる。

【0084】

取り分け、本発明の1軸延伸熱収縮性フィルムは耐溶剤性、低温収縮性、剛性及び自然収縮性に優れるため、高温に加熱すると変形を生じる様なプラスチック成形品の熱収縮性ラベル素材の他、熱膨張率や吸水性等が本発明のブロック共重合体とは極めて異なる材質、例えば、金属、磁器、ガラス、紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン系樹脂、ポリメタクリル酸エステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂から選ばれる少なくとも1種を構成素材として用いた容器の熱収縮性ラベル素材として好適に利用できる。

10

【0085】

尚、本発明の熱収縮性フィルムが利用できるプラスチック容器を構成する材質としては、上記の樹脂の他、ポリスチレン、ゴム変性耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、スチレン-ブチルアクリレート共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)、メタクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン共重合体(MBS)、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等を挙げることができる。これらのプラスチック容器は2種以上の樹脂類の混合物でも、積層体であってもよい。

20

【0086】

尚、本発明の熱収縮性フィルムを熱収縮性ラベル用素材として使用する場合、延伸方向と直交する方向における80の熱収縮率は20%未満、好ましくは10%以下である。従って、本発明において熱収縮性ラベル様として1軸延伸するとは、延伸方向における80の熱収縮率が5~60%で延伸方向と直交する方向の熱収縮率が20%未満になる様に延伸処理を施すことを云う。

30

【実施例】

【0087】

以下に、実施例を参照して本発明を更に具体的に説明するが、これら実施例などは本発明の範囲を何等制限するものではない。

表1にブロック共重合体水添物、表2にビニル芳香族炭化水素系重合体として、スチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体、及び汎用ポリスチレン(GPPS)、表3にビニル芳香族炭化水素重合体として本発明のブロック共重合体水添物を除くブロック共重合体水添物(非水添物も含む)を示した。

【0088】

(ブロック共重合体水添物A-1~A-13の調製)

水添前のブロック共重合体は、シクロヘキサン溶媒中n-ブチルリチウムを触媒とし、テトラメチルエチレンジアミンをランダム化剤(A-11は除く)として、表1に示した水添ブロック共重合体の構造、スチレン含有量(重量%)、数平均分子量、ブロック率、ブロックスチレンのピーク分子量、ブロックスチレンの5000以下及び15000以下の成分量、tanピーク温度及び所定の水添率を有する水添ブロック共重合体を製造した。スチレン含有量はスチレンとブタジエンの添加量で、数平均分子量は触媒量で、ブロック率はポリスチレン部の組成比で、ブロックスチレンのピーク分子量、ブロックスチレンの5000以下及び15000以下の成分量はポリスチレン部の組成比及びブロック共重合体の数平均分子量で、tanピーク温度はスチレンとブタジエン(含むイソブ

40

50

レン)の共重合体部のランダム性及びブタジエン(含むイソブレン)のマイクロ構造で調整した。なお、水添ブロック共重合体の調製において、モノマーはシクロヘキサンで濃度25重量%に希釈したものを使用した。

【0089】

また、水添触媒は、窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン1リットルを仕込み、ビス(5-シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド100ミリモルを添加し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム200ミリモルを含むn-ヘキサン溶液を添加して、室温にて約3日間反応させた水添触媒を使用した。

【0090】

1) ブロック共重合体水添物A-1

攪拌機付きオートクレーブを用い、窒素ガス雰囲気下でスチレン20重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.13重量部、テトラメチルエチレンジアミンを0.05重量部添加し、70で20分間重合した。次にスチレン12重量部と1,3-ブタジエン32重量部を含むシクロヘキサン溶液を50分間連続的に添加して70で重合した後、5分間保持した。次にスチレン36重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加して70で25分間重合した。次に、上記で得られたブロック共重合体の溶液に、水添触媒をブロック共重合体100重量部当たりチタンとして100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65で水添反応を行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートをブロック共重合体100質量部に対して0.3質量部添加した後、脱溶媒してブロック共重合体水添物を得た。ブロック共重合体水添物A-1の水添率は、水添率が97%になるように水素量で調整した。

【0091】

2) ブロック共重合体水添物A-2~A-10及びA-12、A-13

ブロック共重合体水添物A-2~A-10及びA-12、A-13はA-1と同様の方法(スチレンとブタジエン(イソブレンを含む)の添加速度及び重合温度が同一)で調製した。

【0092】

3) ブロック共重合体水添物A-11

攪拌機付きオートクレーブを用い、窒素ガス雰囲気下でスチレン20重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.13重量部添加し、85で20分間重合した。次にスチレン12重量部と1,3-ブタジエン32重量部を含むシクロヘキサン溶液を65分間連続的に添加して85で重合した後、5分間保持した。次にスチレン36重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加して85で25分間重合した。次に、上記で得られたブロック共重合体の溶液に、水添触媒をブロック共重合体100重量部当たりチタンとして100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65で水添反応を行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートをブロック共重合体100質量部に対して0.3質量部添加した後、脱溶媒してブロック共重合体水添物を得た。ブロック共重合体水添物A-8の水添率は、水添率が97%になるように水素量で調整した。

得られたブロック共重合体水添物A-11の水添率は97%であり、結晶化ピーク温度は25、結晶化ピーク熱量は20J/gであった。

【0093】

(脂肪族不飽和カルボン酸エステル-スチレン共重合体の調製)

スチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体B-1及びB-2は、攪拌器付き10Lオートクレーブにスチレンとアクリル酸n-ブチルを表2に示す比率で5kg添加し、同時にエチルベンゼン0.3kgと、MFRを調整するため1,1ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンを所定量仕込み、110~150で2~10時間重合後、ベント押出機で未反応スチレン、アクリル酸n-ブチル、エチルベンゼンを回収して製造した。得られたB-1のMFRは3.0g/10min、B-2のMFR2.6g/10minであ

10

20

30

40

50

った。

#### 【0094】

(ブロック共重合体水添物 C - 1 ~ C - 4 の調製)

水添前の非水添共重合体は、シクロヘキサン溶媒中 n - ブチルリチウムを触媒とし、テトラメチルエチレンジアミンをランダム化剤として、表 3 に示したスチレン含有量 (重量%)、数平均分子量、tan δ ピーク温度、ピカット軟化温度を有する水添ブロック共重合体を製造した。なお、ブロック共重合体の調製において、モノマーはシクロヘキサンで濃度 25 重量% に希釈したものを使用した。

また、水添触媒は、窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン 1 リットルを仕込み、ピス ( 5 - シクロペンタジエニル ) チタニウムジクロリド 100 ミリモルを添加し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム 200 ミリモルを含む n - ヘキサン溶液を添加して、室温にて約 3 日間反応させた水添触媒を使用した。

#### 【0095】

##### 1) 水添共重合体 C - 1

攪拌機付きオートクレーブを用い、窒素ガス雰囲気下でスチレン 15 重量部を含むシクロヘキサン溶液に n - ブチルリチウムを 0.052 重量部、テトラメチルエチレンジアミンを 0.05 重量部添加し、75 °C で 15 分間重合し、5 分間保持した。次にスチレン 62 重量部と 1,3 - ブタジエン 8 重量部を含むシクロヘキサン溶液を 70 分間連続的に添加して 75 °C で重合した後、5 分間保持した。

次にスチレン 15 重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加して 75 °C で 15 分間重合し、5 分間保持した。次に、上記で得られた重合体の溶液に、水添触媒を重合体 100 重量部当たりチタンとして 50 ppm 添加し、水素圧 0.7 MPa、温度 70 °C で水添反応を行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル - 3 - ( 3,5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネートを重合体 100 質量部に対して 0.3 質量部添加した後、脱溶媒して水添ブロック共重合体 C - 1 を得た。水添ブロック共重合体 C - 1 の水添率は、水添率が 97 % になるように水素量で調整した。

#### 【0096】

##### 2) 水添ブロック共重合体 C - 2 ~ 4

水添ブロック共重合体 C - 2 ~ 4 は、表 3 のスチレンとブタジエンの組成で、C - 1 と同様の方法 (スチレンとブタジエンの添加速度及び重合温度が同一、但し C - 4 は非水添) で調製した。

#### 【0097】

(測定・評価方法)

実施例及び比較例に記載した測定、評価は以下の方法で行った。

##### 1) スチレン含有量

ブロック共重合体水添物のスチレン含有量は、ブロック共重合体水添物をクロロホルム 100 ml に精秤して溶解し、紫外分光光度計 (装置名: UV - 2450; 島津製作所製) を用いて吸光度を求め、予め作成した検量線からスチレン量を求めた。

##### 2) ブロック率

水添前のブロック共重合体を、四酸化オスミウムを触媒としてターシャリーブチルハイドロパーオキシドにより酸化分解する方法 (I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の方法) でブロックスチレン含有量を測定した。また、ブロック率は同法により得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分 (但し平均重合度が約 30 以下のビニル芳香族炭化水素重合体成分は除かれている) を用いて、次の式から求めた。

ブロック率 (重量%) = (ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量 / ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素の重量) × 100

##### 3) ブロックスチレンピーク分子量

上記 2) で得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分をテトラヒドロフラン溶媒に溶解し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC 装置 (HLC - 8220GP

10

20

30

40

50

C) 及びカラム ( T S K - G E L H H R シリーズ ) ; 日本、東ソー株式会社 ) を用い、定法により得た。ピーク分子量は G P C 用単分散ポリスチレンを G P C 測定し、そのピークカウント数と単分散ポリスチレンの数平均分子量との検量線を基に、測定したクロマトチャートからピーク分子量を読み取った。

4) ブロックスチレンの 5 0 0 0 0 以下及び 1 5 0 0 0 以下の量

上記 3) で得たクロマトチャートから分子量分布曲線の全面積を求め、分子量 5 0 0 0 0 以下及び 1 5 0 0 0 以下の各々の面積を分子量分布曲線の全面積で除した値を百分率で表した。

5) 数平均分子量

ブロック共重合体水添物の分子量は、前記 G P C 装置を用いて測定した。溶媒にはテトラヒドロフランを用い、35 で測定した。重量平均分子量と数平均分子量が既知の市販の標準ポリスチレンを用いて作成した検量線を使用し、数平均分子量を求めた。

10

6) 水添率

ブロック共重合体水添物を用い、核磁気共鳴装置 ( 装置名 : D P X - 4 0 0 ; ドイツ国、B R U K E R 社製 ) で測定した。

7) 結晶化ピーク及び結晶化ピーク熱量

ブロック共重合体水添物の結晶化ピーク及び結晶化ピーク熱量は、D S C ( 装置名 : D S C 3 2 0 0 S ; マックサイエンス社製 ) で測定した。室温から 3 0 / 分の昇温速度で 1 5 0 まで昇温し、その後 1 0 / 分の降温速度で - 1 0 0 まで降温して結晶化カーブを測定して、結晶化ピークの有無を確認した。また、結晶化ピークがある場合、そのピークが現れる温度を結晶化ピーク温度とし、結晶化ピーク熱量を測定した。

20

8)  $\tan \delta$  ピーク温度

( 株 ) レオロジ製 ; 粘弾性測定解析装置 D V E - V 4 を用い、振動周波数 3 5 H z 、昇温速度 3 / m i n の条件で、厚さ 2 m m の試験片を用いて測定し、 $\tan \delta$  ピーク温度が複数存在する場合は、最も低温側の温度を  $\tan \delta$  ピーク温度とした。

9) ビカット軟化温度

厚さ 3 m m に圧縮成形したものを試験片とし、A S T M - D - 1 5 2 5 に準じて測定 ( 荷重 : 1 k g 、昇温速度 : 2 / m i n ) した。

10) 収縮率

8 0 収縮率は、延伸フィルムを 8 0 のシリコンオイル中に 1 0 秒間浸漬し、次式により算出した。

30

$$\text{熱収縮率}(\%) = \left[ (L - L_1) / L \right] \times 100$$

L : 収縮前の長さ、L<sub>1</sub> : 収縮後の長さ。

11) 自然収縮率

8 0 で測定した収縮率が 4 0 % の延伸フィルムを 3 5 で 3 日間放置し、次式により算出した。

$$\text{自然収縮率}(\%) = \left[ (L_2 - L_3) / L_2 \right] \times 100$$

L<sub>2</sub> : 放置前の長さ、L<sub>3</sub> : 放置後の長さ。

自然収縮率が小さいほど、自然収縮性は優れる。

12) 引張弾性率

40

引張速度 1 0 m m / m i n でフィルムの延伸直角方向について測定した。試験片はタンザク片を用い、幅を 1 0 m m 、チャック間を 1 0 0 c m とした。測定温度は引張弾性率が 2 3 、伸びは - 1 0 で行った。

13) - 1 0 伸び

引張速度 1 0 0 m m / m i n でフィルムの延伸直角方向について測定した。試験片はタンザク片を用い、幅を 1 5 m m 、チャック間を 4 0 m m とした。測定温度は - 1 0 で行った。

14) H a z e

延伸前のシート表面に流動パラフィンを塗布し、A S T M - D - 1 0 0 3 に準拠して測定した。

50

## 15) ブロッキング性

縦5 cm × 横5 cmの熱収縮性多層フィルム2枚重ねて100 g / cm<sup>2</sup> Gの加重をかけ、40℃、7日間放置し、フィルムのブロッキング状態を目視判定した。

<判定基準>

○：ブロッキングが認められない。

×：ブロッキングが認められる。

## 16) 温水融着性

延伸フィルムを直径約8 cmのガラス瓶に巻き付け、70℃温水中に3本俵積みで5分間放置し、フィルムの融着状態を目視判定した。判定基準は、○は全く融着していない、△は僅かに融着しているがすぐ離れる、×は融着してすぐには離れない。

10

## 17) 耐溶剤性

酢酸エチルとイソプロピルアルコールの比率が40 / 60の23%の溶剤中に5 cm × 5 cm (タテ×ヨコ)の延伸フィルムを浸漬し、収縮開始までの時間を目視で計測した。判定基準は、○10秒以上、△5秒以上10秒未満、×は5秒未満。

## 18) フィッシュアイ (FE)

ブロック共重合体水添物を40 mmシート押出機を用いて押出温度240℃の条件で厚さ0.3 mmのシートを6時間連続シート成形し、運転開始5分後と6時間後のシート面積300 cm<sup>2</sup>あたりの0.5 mm以上のFE個数をそれぞれカウントし、相互のFE個数の差で評価した。(○：差が50個未満、×：差が50個以上)

【0098】

20

[実施例1～6および比較例1～7]

熱収縮性フィルム性能の測定は、表1に示したブロック共重合体：A-1～A-13、他のブロック共重合体：B-4 (旭化成社製スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体タフレン126)及びB-5 (旭化成社製スチレン-ブタジエン系水添ブロック共重合体タフテック1041)、表2に示したスチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体：B-1、B-2、汎用ポリスチレン：B-3 (エーアンド・エム、スチレン株式会社製、A&Mポリスチレン685)、表3に示したブロック共重合体C-1～4からなる組成物を表4に示す配合処方に従い、40 mm押出機を用いて200℃で厚さ0.25 mmのシート状に成形し、その後延伸温度を87℃として、テンターを用いて横軸に延伸倍率を5倍に1軸延伸して厚さ約55 μmの熱収縮性フィルムを得た。この熱収縮性フィルムのフィルム性能を表4に示した。本発明の熱収縮性フィルムの性能は引張弾性率で表される剛性、80%収縮率で表される低温収縮性、自然収縮性、-10℃の伸び、温水融着性、Hazeで表される透明性に優れていることが分かる。尚、表4に示したシート、フィルム性能は上記の方法で行った。

30

【0099】

[実施例7]

表5に示した配合組成物を内層、表裏層とした3層シートをTダイより押出し、縦方向に1.2倍の延伸を行い、厚さ0.25 mmのシートに成形した。次いで、テンターにより横方向に5倍延伸して厚さ約50 μmの熱収縮フィルムを得た。内層と表層・裏層の厚みの比率(%)は15(表層)/70(内層)/15(裏層)であった。得られた3層熱収縮フィルムの性能を表5に示した。尚、紫外線吸収剤としてアデカスタブルA-32 (旭電化工業(株)社製)を0.2重量部、滑剤としてステアロアミド(ステアリン酸アミド)を、表裏層の組成物100重量部に対して、それぞれ0.2重量部ずつ添加した。

40

【0100】

【表1】

表1	スチレン含量 (重量%)	水添ブロック共重合体の構造 (水添前) ( )内は組成比を表す	数平均分子量	ブロック率 (重量%)	ブロッカスチレン のピーク分子量	ブロッカスチレン分子 量の50000以下の量 (重量%)	ブロッカスチレン分子 量の15000以下の量 (重量%)	tan δピーク温度 (°C)	水添率 (重量%)
A-1	68	S-S/B-S(20-12/32-36)	62000	82	①11000 ②25000	98	42	-17	97
A-2	57	S-S/B-S/S/B-S/B-S(10-8/5-7- 7/33-7/5-18)	58000	61	①10000	100	67	-52	36
A-3	57	S-S/B-S/S/B-S/B-S(10-8/5-7- 7/33-7/5-18)	58000	61	①10000	100	67	-43	52
A-4	75	S-S/B-S(25-14/25-36)	83000	81	①18000 ②32000	91	26	-25	82
A-5	82	S-S/B-S(25-12/15-3-45)	88000	86	①20000 ②42000	85	24	-20	72
A-6	72	B-S-S/B/S(3-30-14/21/4-28)	72000	81	①22000	100	20	-38	80
A-7	70	S-S/B-S(10-50/30-10)	83000	29	①8000	100	91	18	95
A-8	68	S-S/B-S/B-S(11-6/16-30/16-11)	130000	32	①15000	100	65	-18	96
A-10	72	S-S/B-S(25-28/22-25)	76000	70	①21000	100	21	5	87
A-11	68	S-S/B-S(20-12/32-36)	63000	82	①12000 ②25000	96	37	-1	97
A-12	97	S-S/B-S(41-15/3-41)	143000	98	①60000	24	3	110	97
A-13	53	S-B-S(23-47-30)	83000	100	①18000	100	48	-64	10

\*1: Sはポリスチレン部、Bはポリブタジエン部、B/Sはブタジエンとスチレンの共重合体部、B/Sはブタジエンとイソブレンとスチレンの共重合体部を表す。

【表 2】

表2

	スチレン含量 (重量%)
B-1	79
B-2	88
B-3	100

・B-1、2:スチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体  
・B-3:A&Mポリスチレン685(エー・アンド・エム スチレン株式会社製)

【 0 1 0 2 】

10

20

30

【表 3】

表3

	スチレン含量 (重量%)	水添ブロック共重合体の構造 (水添前) ( )内は組成比を表す	数平均分子量	tan $\delta$ ピーク温度 (°C)	ピカット軟化温度 (°C)	水添率 (重量%)
C-1	91	S-S/B-S(15-62/8-15)	148000	97	73	97
C-2	89	B-S-S/B-S(4-14-61/170-14)	152000	91	75	52
C-3	91	S-B-S/B-B-S(10-2-71/5-2-10)	156000	96	79	30
C-4	92	S-B-S/B-B-S(10-2-72/4-2-10)	161000	97	81	0

\* Sはポリスチレン部、Bはポリブタジエン部、S/Bはスチレンとブタジエンの共重合体部を表す。

【表4】

表4

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	
配 合	ブロック共重合体(A)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-10	A-11	A-12	A-13	
	の種類と量(重量%)	40	40	30	50	30	45	45	40	50	40	50	50	
組 成	スチレン系樹脂(B)等	C-1/B-5	C-4	C-1/B-4	B-1/B-2	C-2/B-4	C-3/B-5	B-1/B-3	C-1/B-5	B-1/B-2	C-1/B-5	B-2	C-3/B-5	
	の種類と量(重量%)	55/5	80	60/10	40/10	55/15	50/5	50/5	55/5	40/10	55/5	50	45/5	
シ ー ト ・ フ ィ ル ム 性 能	引張強性率 (Kg/cm <sup>2</sup> )	13800	14600	14200	14200	14400	14100	13700	12000	13700	14700	22300	11200	
	-10℃伸び	450	460	510	480	350	440	10以下	35	20	90	10以下	490	
	Haze(%)	1.1	0.8	1.3	0.9	1.6	1.7	0.6	1.2	0.9	1.3	0.7	3.4	
	80℃収縮率(%)	50	39	48	48	41	43	41	55	47	52	32	54	
	自然収縮率(%)	1.9	2.4	2.0	2.1	2.7	2.5	2.2	1.7	2.0	1.6	4.2	2.0	
	湯水融着性	○	○	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	◎	○
	耐溶剤性	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	x

・B-4: タフレン126(旭化成(株)社製)

・B-5: タフテック1041(旭化成(株)社製)

【0104】

10

20

【表5】

表5

		実施例7
表層・裏層	ブロック共重合体水添物 (重量%)	A-4 50
	スチレン系樹脂等 (重量%)	C-1 40
	(重量%)	B-5 10
内層	ブロック共重合体水添物 (重量%)	A-1 40
	スチレン系樹脂等 (重量%)	C-1 55
	スチレン系樹脂等 (重量%)	B-5 5
物性	引張弾性率 kgf/cm <sup>2</sup>	14000
	-10°Cの伸び %	440
	HAZE値 %	1.2
	80°C収縮率 %	48
	自然収縮率 %	1.7
	温水融着性	○
	耐溶剤性	◎
	ブロッキング性	○
	FE	○

## 【0105】

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2005年4月7日出願の日本特許出願（特願2005-110490）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0106】

10

20

30

40

50

本発明のブロック共重合体水添物を使用した熱収縮性フィルムは透明であり、耐溶剤性、剛性、自然収縮性、低温収縮性、温水融着性及び低温の伸びに優れることから、フィルムの薄肉化と寸法安定性及び低温収縮性を同時に達成でき、飲料容器包装やキャップシール及び各種ラベル等に好適に利用できる。

---

フロントページの続き

合議体

審判長 田口 昌浩

審判官 大島 祥吾

審判官 小野寺 務

(56)参考文献 特開2005-60564(JP,A)

国際公開第2003/91334(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 251/00-283/00, C08F 283/02-289/00, C08F 291/00-297/08