

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-59781

(P2004-59781A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int.Cl.⁷

C08F 297/04

C08F 8/42

C08L 53/02

C08L 95/00

F I

C08F 297/04

C08F 8/42

C08L 53/02

C08L 95/00

テーマコード (参考)

4J002

4J026

4J100

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2002-221332 (P2002-221332)

(22) 出願日 平成14年7月30日 (2002.7.30)

(71) 出願人 000004178

J S R 株式会社

東京都中央区築地五丁目6番10号

(72) 発明者 竹内 資和

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ

エイエスアール株式会社内

(72) 発明者 服部 岩和

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ

エイエスアール株式会社内

Fターム(参考) 4J002 AG00W BP01X GL00

4J026 HA06 HA26 HA28 HA32 HA39

HB15 HB26 HB28 HB32 HB39

HB45 HB50 HC06 HC08 HC26

HC32 HC39 HC45 HE01 HE02

HE04 HE05

4J100 BA27H HA35 HA61 HG03 JA67

(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体及び該共重合体を含有するアスファルト組成物

(57) 【要約】

【課題】アスファルト改質剤としてアスファルトへの溶解性に優れ、また高温での貯蔵安定性に優れ、さらに伸度、タフネス、テナシティ、軟化点のバランスに優れた新規なブロック共重合体、及び該重合体を含有したアスファルト組成物を提供すること。

【解決手段】芳香族ビニル化合物の重合単位を主体とする重合体ブロックを少なくとも二つと、共役ジエン化合物の重合単位を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つを有するブロック共重合体であって、該共重合体がアミノ基を含有することを特徴とするブロック共重合体を主にアスファルト改質剤として用いる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

芳香族ビニル化合物の重合単位を主体とする重合体ブロックを少なくとも二つと、共役ジエン化合物の重合単位を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つを有するブロック共重合体であって、該共重合体がアミノ基を含有することを特徴とするブロック共重合体。

【請求項 2】

アミノ基の含有量が $0.5 \sim 300 \text{ mmol/kg}$ ・共重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載のブロック共重合体。

【請求項 3】

ブロック共重合体末端にアミノ基が有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のブロック共重合体。 10

【請求項 4】

芳香族ビニル化合物の重合単位と共役ジエン化合物の重合単位との含有量の割合は、重量比で $10 \sim 50 / 90 \sim 50$ 、かつ、共役ジエン化合物の重合部分のビニル結合含量が $15 \sim 50$ 重量%であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のブロック共重合体。

【請求項 5】

上記ブロック共重合体は、次に示す方法 (a) ～ (c) で製造された重合体であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のブロック共重合体。

(a) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物を、アミノ基を有する有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合して得られるブロック共重合体。 20

(b) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物を、有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合し、得られたブロック共重合体の活性点に、下記一般式 (1) 及び / 又は下記一般式 (2) で表される化合物を反応させて得られるブロック共重合体。



[上記一般式 (1) 中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基、炭素数 $6 \sim 20$ のアリール基、炭素数 $7 \sim 20$ のアラルキル基又は炭素数 $1 \sim 100$ のオルガノシロキシ基である。また、 Y は水素原子、炭素数 $3 \sim 18$ のトリアルキルシリル基、炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基、炭素数 $6 \sim 20$ のアリール基、炭素数 $7 \sim 20$ のアラルキル基又は炭素数 $1 \sim 100$ のオルガノシロキシ基である。] 30



[上記一般式 (2) 中、 R^3 は炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基、炭素数 $6 \sim 20$ のアリール基、炭素数 $7 \sim 20$ のアラルキル基又は炭素数 $1 \sim 100$ のオルガノシロキシ基であり、 R^3 が複数ある場合は、各 R^3 は同じ基でも異なる基でもよい。 R^4 は炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基、炭素数 $6 \sim 20$ のアリール基、炭素数 $7 \sim 20$ のアラルキル基であり、 R^4 が複数ある場合は、各 R^4 は同じ基でも異なる基でもよい。 X は N 原子を含む極性基を有する置換基であり、 X が複数ある場合は、各 X は同じ基でも異なる基でもよく、また、各 X は独立の置換基でも環状構造を形成していてもよい。 m は 1 、 2 又は 3 であり、 n は 1 、 2 又は 3 の整数を示す。 m と n の和は $1 \sim 4$ である。]

(c) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とアミノ基を有する不飽和単量体を、有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合して得られるブロック共重合体。 40

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のブロック共重合体を含有することを特徴とするアスファルト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はアミノ基が含有する新規なブロック共重合体に関する。さらに詳しくは、ゴム状重合体もしくは樹脂状重合体の改質剤又は改質助剤、接着剤、粘着剤、シーラント、特にアスファルト改質剤に好適なアミノ基含有ブロック共重合体、及び該重合体を含有したア 50

スファルト組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来 の 技術 】

芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とからなるブロック共重合体は、透明で加硫をしなくても加硫された天然ゴムあるいは合成ゴムと同様の弾性を常温にて有し、しかも高温で熱可塑性樹脂と同様の加工性を有することから、各種改質剤や接着剤等の分野で広く利用されている。

上記のような性能をさらに改善する目的で、ブロック共重合体の共役ジエンブロックに由来する不飽和炭素結合を無水マレイン酸で変性したり、エポキシ化剤で変性した官能基含有ブロック共重合体が知られている。しかしこのような官能基を導入したブロック共重合体は製造時にゲルが生じたり、官能基の含量のコントロールが難しい。このようなブロック共重合体をアスファルト改質剤として使用する場合、アスファルトへの溶解時間が長く、高温で貯蔵する際、しばしば熔融粘度が上昇するという問題があった。また、伸度、タフネス、テナシティ、軟化点等が充分とはいえず、これらを改善するアスファルト組成物の開発が望まれている。

10

【 0 0 0 3 】

【 発明 が 解決 し よ う と す る 課 題 】

本発明は、このような従来のアスファルト組成物が有する欠点を克服し、アスファルト改質剤としてアスファルトへの溶解性に優れ、また高温での貯蔵安定性に優れ、さらに伸度、タフネス、テナシティ、軟化点のバランスに優れた新規なブロック共重合体、及び該重合体を含有したアスファルト組成物を提供することにある。

20

【 0 0 0 4 】

【 発明 を 解決 す る た め の 手 段 】

本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、官能基としてアミノ基を重合体鎖に導入することにより、アスファルト改質剤として有効な共重合体が見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 5 】

すなわち、本発明は、下記のブロック共重合体とそれを用いたアスファルト組成物が提供される。

[1] 芳香族ビニル化合物の重合単位を主体とする重合体ブロックを少なくとも二つと、共役ジエン化合物の重合単位を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つを有するブロック共重合体であって、該共重合体がアミノ基を含有することを特徴とするブロック共重合体。

30

[2] アミノ基の含有量が $0.5 \sim 300 \text{ mmol/kg}$ ・ 共重合体であることを特徴とする上記 [1] に記載のブロック共重合体。

[3] ブロック共重合体末端にアミノ基が有することを特徴とする上記 [1] または [2] のいずれかに記載のブロック共重合体。

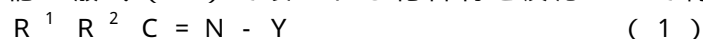
[4] 芳香族ビニル化合物の重合単位と共役ジエン化合物の重合単位との含有量の割合は、重量比で $10 \sim 50 / 90 \sim 50$ 、かつ、共役ジエン化合物の重合部分のビニル結合含量が $15 \sim 50$ 重量%であることを特徴とする上記 [1] ～ [3] のいずれかに記載のブロック共重合体。

40

[5] 上記ブロック共重合体は、次に示す方法 (a) ～ (c) で製造された重合体であることを特徴とする上記 [1] ～ [4] のいずれかに記載のブロック共重合体。

(a) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物を、アミノ基を有する有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合して得られるブロック共重合体。

(b) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物を、有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合し、得られたブロック共重合体の活性点に、下記一般式 (1) 及び / 又は下記一般式 (2) で表される化合物を反応させて得られるブロック共重合体。



[上記一般式 (1) 中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 $1 \sim 20$ のアル

50

キル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基又は炭素数 1 ~ 100 のオルガノシロキシ基である。また、Y は水素原子、炭素数 3 ~ 18 のトリアルキルシリル基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基又は炭素数 1 ~ 100 のオルガノシロキシ基である。]



[上記一般式(2)中、 R^3 は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基又は炭素数 1 ~ 100 のオルガノシロキシ基であり、 R^3 が複数ある場合は、各 R^3 は同じ基でも異なる基でもよい。 R^4 は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基であり、 R^4 が複数ある場合は、各 R^4 は同じ基でも異なる基でもよい。X は N 原子を含む極性基を有する置換基であり、X が複数ある場合は、各 X は同じ基でも異なる基でもよく、また、各 X は独立の置換基でも環状構造を形成していてもよい。m は 1、2 又は 3 であり、n は 1、2 又は 3 の整数を示す。m と n の和は 1 ~ 4 である。]

10

(c) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とアミノ基を有する不飽和単量体を、有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合して得られるブロック共重合体。

[6] 上記[1] ~ [5]のいずれかに記載のブロック共重合体を含有することを特徴とするアスファルト組成物。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のブロック共重合体の実施の形態を具体的に説明する。

20

本発明のブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物の重合単位を主体とする重合体ブロックを少なくとも二つと、共役ジエン化合物の重合単位を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つを有するブロック共重合体であって、該共重合体がアミノ基を含有することを特徴とする。

以下、各構成要素ごとにさらに具体的に説明する。

【0007】

1. アミノ基を含有するブロック共重合体

本発明に用いられる「芳香族ビニル化合物の重合単位を主体とする重合体ブロックを少なくとも二つと、共役ジエン化合物の重合単位を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つを有するブロック共重合体」は、例えば、不活性有機溶媒中、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として、まず芳香族ビニル化合物を重合させ、次いで共役ジエン化合物を添加し重合させ、再度、芳香族ビニル化合物を重合させた後、必要に応じて、カップリング剤を反応させることにより容易に製造することができる。

30

【0008】

上記ブロック共重合体にアミノ基を導入する具体的方法は、例えば以下に示す(a) ~ (c)の方法を挙げることができる。

(a) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物を、アミノ基を有する有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合する方法。

(b) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物を有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合し、得られたブロック共重合体の活性点に、下記一般式(1)及び/又は下記一般式(2)で表される化合物を反応する方法。

40



[上記一般式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基又は炭素数 1 ~ 100 のオルガノシロキシ基である。また、Y は水素原子、炭素数 3 ~ 18 のトリアルキルシリル基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基又は炭素数 1 ~ 100 のオルガノシロキシ基である。]



[上記一般式(2)中、 R^3 は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基又は炭素数 1 ~ 100 のオルガノシロキシ基であり、

50

R^3 が複数ある場合は、各 R^3 は同じ基でも異なる基でもよい。 R^4 は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基であり、 R^4 が複数ある場合は、各 R^4 は同じ基でも異なる基でもよい。 X は N 原子を含む極性基を有する置換基であり、 X が複数ある場合は、各 X は同じ基でも異なる基でもよく、また、各 X は独立の置換基でも環状構造を形成していてもよい。 m は 1、2 又は 3 であり、 n は 1、2 又は 3 の整数を示す。 m と n の和は 1 ~ 4 である。]

(c) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とアミノ基を有する不飽和単量体を、有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合する方法。

この中で (a) または (b) により製造されたブロック共重合体は、アスファルトに添加した場合、アスファルト組成物のテナシティと貯蔵安定性が一層改良されるので好ましい。

【0009】

上記「芳香族ビニル化合物」としては、スチレン、tert-ブチルスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン、ビニルピリジン等が挙げられる。この中で、スチレン及びtert-ブチルスチレンが好ましい。

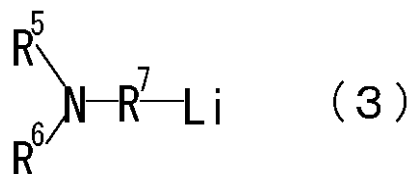
上記「共役ジエン化合物」としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-オクタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-シクロヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、ミルセン、クロロブレン等が挙げられる。この中で、1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。

【0010】

(a) の方法で使用するアミノ基を有する有機アルカリ金属化合物としては、下記一般式 (3) 又は (4) が挙げられる。

【0011】

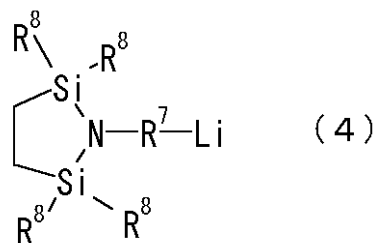
【化1】



30

【0012】

【化2】



40

【0013】

[上記一般式 (3) 中、 R^5 及び R^6 は両方とも炭素数 3 ~ 18 のトリアルキルシリル基であるか、又はどちらか一方が上記トリアルキルシリル基であり、他方が炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基若しくは炭素数 1 ~ 100 のオルガノシロキシ基である。また、上記一般式 (3) 及び (4) 中の R^7 は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基又はアルキリデン基である。更に、上記一般式 (4) 中の R^8 は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基又は炭素数 1 ~ 100 のオルガノシロキシ基である。]

50

上記一般式(3)又は(4)で表される有機アルカリ金属化合物の好ましい具体例としては、3-リチオ-1-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]アミノプロパン(CAS No. 289719-98-8)、2-リチオ-1-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]アミノエタン、3-リチオ-2,2-ジメチル-1-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]アミノプロパン、2,2,5,5-テトラメチル-1-(3-リチオプロピル)-1-アザ-2,5-ジシラシクロペンタン、2,2,5,5-テトラメチル-1-(3-リチオ-2,2-ジメチル-プロピル)-1-アザ-2,5-ジシラシクロペンタン、2,2,5,5-テトラメチル-1-(2-リチオエチル)-1-アザ-2,5-ジシラシクロペンタン、3-リチオ-1-[N-(tert-ブチル-ジメチルシリル)-N-トリメチルシリル]アミノプロパン、3-リチオ-1-(N-メチル-N-トリメチルシリル)アミノプロパン、3-リチオ-1-(N-エチル-N-トリメチルシリル)アミノプロパンなどが挙げられる。

10

(a)の方法で使用するアミノ基を有する有機アルカリ金属化合物の使用量については特に限定はなく、必要に応じて種々の量を使用できるが、通常はモノマー100重量%あたり0.02~15重量%の量で、好ましくは0.03~5重量%の量で用いられる。

【0014】

(b)及び(c)の方法で使用する有機アルカリ金属化合物としては、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物等が挙げられ、特にn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム等の有機リチウム化合物が好ましい。

その使用量については特に限定はなく、必要に応じて種々の量を使用できるが、通常はモノマー100重量%あたり0.02~15重量%の量で、好ましくは0.03~5重量%の量で用いられる。

20

【0015】

(b)の方法で使用する上記一般式(1)の化合物の好ましい具体例としては、N-ベンジリデンメチルアミン、N-ベンジリデンエチルアミン、N-ベンジリデンブチルアミン、N-ベンジリデンアニリンなどが挙げられる。

【0016】

また、(b)の方法で使用する上記一般式(2)で表されるアルコキシシラン化合物の好ましい具体例としては、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルジメチルエトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルジメチルメトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチルトリメトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチルトリエトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチルジメチルエトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチルジメチルメトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチルメチルジエトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチルメチルジメトキシシラン、N-メチル-N-トリメチルシリルアミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチル-N-トリメチルシリルアミノプロピルジメチルエトキシシラン、N-メチル-N-トリメチルシリルアミノプロピルジメチルメトキシシラン、N-メチル-N-トリメチルシリルアミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-メチル-N-トリメチルシリルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、N,N-ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N,N-ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、N,N-ジメチルアミノプロピルジメチルメトキシシラン、N,N-ジメチルアミノプロピルメチルジエトキシシラン、N,N-ジメチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1-メチルエチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-エチリデン-3-(トリエトキシシ

30

40

50

リル) - 1 - プロパンアミン、N - (1 - メチルプロピリデン) - 3 - (トリエトキシシ
 リル) - 1 - プロパンアミン、N - (4 - N , N - ジメチルアミノベンジリデン) - 3 -
 (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (1 , 3 - ジメチルブチリデン) - 3
 - (トリメトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (1 - メチルエチリデン) - 3
 - (トリメトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - エチリデン - 3 - (トリメトキシ
 シリル) - 1 - プロパンアミン、N - (1 - メチルプロピリデン) - 3 - (トリメトキシ
 シリル) - 1 - プロパンアミン、N - (4 - N , N - ジメチルアミノベンジリデン) - 3
 - (トリメトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (1 , 3 - ジメチルブチリデン)
 - 3 - (メチルジメトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (1 - メチルエチリデン
) - 3 - (メチルジメトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - エチリデン - 3 - (メ
 チルジメトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (1 - メチルプロピリデン) - 3 -
 (メチルジメトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (4 - N , N - ジメチルアミノ
 ベンジリデン) - 3 - (メチルジメトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (1 , 3
 - ジメチルブチリデン) - 3 - (メチルジエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N -
 (1 - メチルエチリデン) - 3 - (メチルジエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N
 - エチリデン - 3 - (メチルジエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (1 - メチ
 ルプロピリデン) - 3 - (メチルジエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (4 -
 N , N - ジメチルアミノベンジリデン) - 3 - (メチルジエトキシシリル) - 1 - プロパ
 ンアミン、N - (1 , 3 - ジメチルブチリデン) - 3 - (ジメチルメトキシシリル) - 1
 - プロパンアミン、N - (1 - メチルエチリデン) - 3 - (ジメチルメトキシシリル) -
 1 - プロパンアミン、N - エチリデン - 3 - (ジメチルメトキシシリル) - 1 - プロパン
 アミン、N - (1 - メチルプロピリデン) - 3 - (ジメチルメトキシシリル) - 1 - プロ
 パンアミン、N - (4 - N , N - ジメチルアミノベンジリデン) - 3 - (ジメチルメトキ
 シシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (1 , 3 - ジメチルブチリデン) - 3 - (ジメチ
 ルエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (1 - メチルエチリデン) - 3 - (ジメ
 チルエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - エチリデン - 3 - (ジメチルエトキシ
 シリル) - 1 - プロパンアミン、N - (1 - メチルプロピリデン) - 3 - (ジメチルエト
 キシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (4 - N , N - ジメチルアミノベンジリデン)
 - 3 - (ジメチルエトキシシリル) - 1 - プロパンアミンなどが挙げられる。

10

20

30

【 0 0 1 7 】

上記一般式 (1) 及び / 又は一般式 (2) で表される化合物を、上記芳香族ビニル化合物
 と共役ジエン化合物とのブロック共重合体と反応させて変性する場合の使用量は特に限定
 がないが、通常、有機アルカリ金属化合物由来の活性点のモル数に対し 0 . 2 ~ 3 倍モル
 、好ましくは 0 . 3 ~ 1 . 5 倍モル、更に好ましくは 0 . 4 ~ 1 . 3 倍モルの割合で用い
 られる。

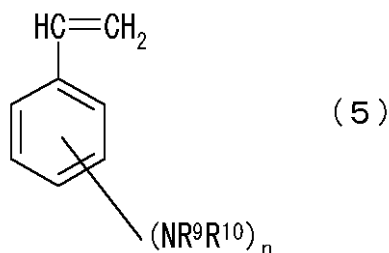
【 0 0 1 8 】

(c) の方法で使用するアミノ基を有する不飽和単量体としては、下記一般式 (5) 又は
 (6) である。

【 0 0 1 9 】

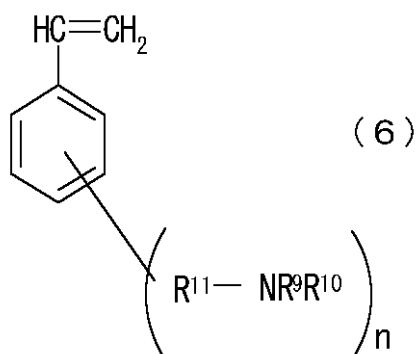
【 化 3 】

40



【 0 0 2 0 】

【 化 4 】



10

【0021】

[上記一般式 (5) 及び (6) 中、 R^9 及び R^{10} は、両方とも炭素数 3 ~ 18 のトリアルキルシリル基であるか、又はどちらか一方が上記トリアルキルシリル基であり、他方が炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基若しくは炭素数 1 ~ 100 のオルガノシロキシ基である。また、上記一般式 (6) 中、 R^{11} は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基又はアルキリデン基である。更に、上記一般式 (5) 及び (6) 中の n は 1 ~ 3 である。]

【0022】

上記一般式 (5) 又は (6) で表される不飽和単量体の好ましい具体例としては、p - [N , N - ビス (トリメチルシリル) アミノ] スチレン、p - [N , N - ビス (トリメチルシリル) アミノメチル] スチレン、p - { 2 - [N , N - ビス (トリメチルシリル) アミノ] エチル } スチレン、m - [N , N - ビス (トリメチルシリル) アミノ] スチレン、p - (N - メチル - N - トリメチルシリルアミノ) スチレン、p - (N - メチル - N - トリメチルシリルアミノメチル) スチレンなどが挙げられる。

20

一般式 (5) 又は (6) で表される不飽和単量体の使用量は、有機アルカリ金属由来の活性点のモル数に対して 0.01 ~ 100 倍モル、好ましくは 0.01 ~ 10 倍モル、特に好ましくは 1.0 ~ 3.0 倍モルの割合で添加する。更に、該不飽和単量体は、重合の開始時、重合途中、重合終了前、重合終了後等の任意の時に添加することができる。

【0023】

本発明のブロック共重合体中のアミノ基の含有量は、通常、0.5 ~ 300 mmol / kg ・重合体、好ましくは、1 ~ 100 mmol / kg ・重合体、さらに好ましくは、3 ~ 50 mmol / kg ・重合体である。アミノ基の含有量が 300 mmol / kg ・重合体を超えるとブロック共重合体をアスファルトに添加する場合、溶解時間が長くなる恐れがあり、また、添加したアスファルト組成物の粘度が高くなる恐れがある。なお、アミノ基の位置は特に限定はなく、重合体末端に存在してもよく、側鎖に存在してもよいが、重合体末端に存在するのが好ましい。重合体末端に存在するブロック共重合体は、上記 (a) または (b) により製造され、アスファルトに添加した場合、アスファルト組成物のテナシティと貯蔵安定性が一層改良される。また、アミノ基は第 1 級アミノ基及び / 又は第 2 級アミノ基が好ましいが、アミノ基を 3 個以上導入する場合は、第 3 級アミノ基でも好ましい。

30

40

【0024】

本発明のブロック共重合体における芳香族ビニル化合物の重合単位と共役ジエン化合物の重合単位との含有量の割合は、重量比で 10 ~ 50 / 90 ~ 50、好ましくは 20 ~ 40 / 80 ~ 60 の範囲である。芳香族ビニル化合物の重合単位の割合が 10 重量 % 未満では、ブロック共重合体をアスファルトに添加した場合、アスファルト組成物のタフネス、テナシティが低下し、一方、50 重量 % を越えると、アスファルトへの溶解時間が著しく長くなり、貯蔵安定性に劣る。

【0025】

また、共役ジエン化合物の重合単位のビニル結合含量は、15 ~ 50 重量 %、好ましくは

50

20～40重量%である。ビニル結合含量が15重量%未満では、ブロック共重合体をアスファルトに添加する場合、アスファルトへの溶解性が不足し、一方、50重量%を越えるとアスファルト組成物の低温特性が劣るため好ましくない。

【0026】

本発明のブロック共重合体の分子量は特に限定されないが、GPC法におけるポリスチレン換算による重量平均分子量で30,000～1,000,000、好ましくは40,000～500,000、更に好ましくは50,000～300,000である。また、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの重量平均分子量は5,000～20,000であることが好ましく、より好ましくは8,000～17,000である。

【0027】

本発明のブロック共重合体を重合する際に使用される不活性化水素溶媒としては、ペンタン、n-ヘキサン、ヘプタン、オクタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、キシレンなどの炭化水素溶媒が用いられるが、これらの中ではシクロヘキサンが好ましい。

また、重合に際して、ミクロ構造調節剤、すなわち共役ジエン部分のビニル結合含量の調節剤が使用できる。ミクロ構造調節剤としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、プロピルエーテル、ブチルエーテル、高級エーテル、またエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、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、トリエチレングリコールブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールエチルプロピルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテルなどのグリコールのエーテル誘導体、アミンとしてはテトラメチルエチレンジアミン、ピリジン、トリブチルアミンなどの第3級アミンなどが挙げられる。このミクロ構造調節剤の使用量は、モノマー100重量部あたり、0.01～0.1重量部の量である。また、このミクロ構造調節剤は、不活性化水素溶媒とともに用いられる。

【0028】

重合反応は、通常、20～120℃、好ましくは30～100℃で実施される。また、重合は、一定温度にコントロールして実施しても、また熱除去をしないで上昇温度下にて実施してもよい。

【0029】

ブロック共重合体を製造する際、重合終了時にカップリング剤を使用することができる。その際のカップリング剤としては、例えば、ハロゲン化合物、エポキシ化合物、カルボニル化合物、ポリビニル化合物等が挙げられ、具体的には、例えばメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、テトラクロロシラン、ジブromoエタン、エポキシ化大豆油、ジビニルベンゼン、テトラクロロ錫、ブチルトリクロロ錫、テトラクロロゲルマニウム、ビス(トリクロロシリル)エタン、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジメチル、ジメチルテレフタル酸、ジエチルテレフタル酸、ポリイソシアネート等が挙げられる。

ブロック共重合体製造時のカップリング剤の使用量は、有機アルカリ金属化合物由来の活性点のモル数に対し、0～約0.3倍モルの割合で用いられる。

【0030】

本発明のブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物の重合単位を主体とする重合体ブロックを少なくとも二つと、共役ジエン化合物の重合単位を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つを有するブロック共重合体で、そのポリマー構造は、 $(A-B)_{n+1}$ 、 $A(B-A)_n$ 、 $B(A-B)_{n+1}$ (Aは芳香族ビニル化合物の重合単位を主体とする重合体ブロックであり、Bは共役ジエン化合物の重合単位を主体とする重合体ブロックである。AブロックとBブロックの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。又、nは1以上の整数である。)で配列される線状ブロック共重合体、或いは $[(B-A)_n]_{m+1}X$ 、 $[(A-B)_n]_{m+1}X$ 、 $[(B-A)_nB]_{m+1}X$ 、 $[(A-B)_nA]_{m+1}X$ (A、Bは前記と同じであり、Xはカップリング剤の残基を示す。m及びnは1以上

10

20

30

40

50

の整数である。)で配列されるブロック共重合体である。なお、ここで「主体」とは、大略80重量%以上を意味する。

【0031】

本発明のブロック共重合体は、クラム状、ストランド状、ペレット状、粉末状の何れの形態で得ることもできるが、好ましくはペレット状である。

【0032】

本発明のブロック共重合体には、必要に応じて各種添加剤、例えば耐熱安定剤、老化防止剤、架橋剤、紫外線吸収剤、又は、シリカ、タルク、カーボン、ガラス繊維等の無機物充填剤、有機物充填剤、可塑剤、オイル等の軟化剤を配合して使用することができる。

【0033】

本発明のブロック共重合体は、熱可塑性樹脂及び/又はゴム状重合体の改質剤として使用することができる。熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ナイロン46、ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド樹脂、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樹脂、又はポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマー等の結晶性熱可塑性重合体、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、MBS樹脂等のゴム変性重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、スチレン-メチルメタクリレート共重合体、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド等の非結晶性熱可塑性重合体、又は炭素数2~8の-モノオレフィンを主たる繰返し構造単位とする重合単位に他の重合体がグラフト重合したグラフト重合体、例えば、エチレン-プロピレン共重合体にアクリロニトリル-スチレン共重合体がグラフト重合したグラフト重合体、エチレン-ブテン共重合体にアクリロニトリル-スチレン共重合体がグラフト重合したグラフト重合体、エチレン-ブテン共重合体にブチルアクリレート-メチルメタクリレート共重合体がグラフト重合したグラフト重合体、エチレン-ブテン共重合体にメチルメタクリレート共重合体がグラフト重合したグラフト重合体等が挙げられる。

【0034】

また、ゴム状重合体とは、天然ゴム及び合成ゴムを総称するものである。そのゴム質重合体の具体例としては、スチレン-ブタジエンゴム及びその水素添加物、イソプレンゴム、ニトリルゴム及びその水添物、クロロプレンゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレンジエンゴム、エチレン-ブテンゴム、エチレン-ブテンジエンゴム、アクリルゴム、不飽和ニトリル-アクリル酸エステル-共役ジエン共重合ゴム、塩素化ポリエチレンゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴム、エピクロルヒドリンゴム、多硫化ゴム、スチレン-ブタジエンブロック重合体及びその水素添加物等が代表的なものとして挙げられる。

【0035】

また、本発明のブロック共重合体は、熱硬化性樹脂の改質剤として使用することもできる。本発明に使用されるブロック共重合体と配合可能な熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂等が挙げられる。

【0036】

本発明のブロック共重合体は、上記各種熱可塑性樹脂、ゴム状重合体の改質剤として使用できる他、粘着剤、接着剤の素材、アスファルト改質剤として有用である。

【0037】

これらの用途の中でも、本発明のブロック共重合体は、アスファルトへの溶解性に優れ、また高温での貯蔵安定性に優れ、さらにタフネス、テナシティ、伸度、軟化点等の物性と溶解性のバランスしたアスファルト改質材として好適に使用される。

【0038】

2. アスファルト組成物

アスファルトは、ストレートアスファルト、カットバックアスファルト、フローアスファルト、天然アスファルト、タールピッチ、石油ピッチ等の瀝青物が挙げられ、これらは

10

20

30

40

50

単独又は２種以上組み合わせて使用される。

アスファルト改質材として使用する場合、本発明のブロック共重合体と、アスファルトの混合割合は、重量比で、 $2 \sim 15 / 98 \sim 85$ 、好ましくは $3 \sim 13 / 97 \sim 87$ の範囲で使用される。

この際、本発明のブロック共重合体は、通常、 $140 \sim 190$ に溶融された攪拌下のアスファルトに、本発明のブロック共重合体を投入し混合することにより製造される。

【００３９】

なお、アスファルト組成物として使用する際、シリカ、タルク、炭酸カルシウム、鋳物質粉末、ガラス繊維などの充填剤や補強剤、鋳物質の骨材、顔料、酸化防止剤、光安定剤などの安定剤、架橋剤、難燃剤、パラフィン系、ナフテン系及びアロマ系のプロセスオイルなどの軟化剤、クマロンインデン樹脂、テルペン樹脂などの粘着付与性樹脂、アゾジカルボンアミドなどの発泡剤などの添加剤を配合することができる。また、道路舗装用として使用する場合には、砂利などを添加することも可能である。さらに、他の熱可塑性エラストマーや熱可塑性樹脂、例えばスチレン-ブタジエンゴムラテックス、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、アタクチックポリプロピレン、 $1, 2$ -ポリブタジエン、あるいはエチレン-プロピレンゴムなどの他の重合体を併用することが可能である。この場合、あらかじめ本発明のブロック共重合体と上記他の重合体とを、任意の割合で混練りしたのち、ペレット化して使用することもできる。

また、道路舗装用として用いられる場合には、鋳物質の石、砂、スラグなどの骨材と混合して使用される。

【００４０】

本発明のアスファルト組成物を混合する方法は、特に限定されるものではなく、本発明のブロック共重合体とアスファルトを必須成分とし、所望により前記の各種添加剤を、例えば熱溶融釜、ロール、ニーダー、バンバリーミキサー、押出機などにより加熱溶融混練することにより調製することができる。

【００４１】

【実施例】

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。

なお、実施例、比較例中の部及び％は、特に断らない限り重量基準である。また、実施例、比較例中の各種測定は、下記の方法に拠った。

【００４２】

ブロック共重合体の特性

１ ビニル結合（ $1, 2$ 結合及び $3, 4$ 結合）含量

赤外吸収スペクトル法（モレロ法）によって求めた。

２ 結合スチレン含量

赤外吸収スペクトル法により、検量線を作成し求めた。

３ 重量平均分子量（ M_w ）

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法によりポリスチレン換算で求めた。装置は東ソー社製のHLC-8120を使用した。

４ アミノ基含量（ $\text{mmol} / \text{kg} \cdot \text{重合体}$ ）

Anal. Chem. 564頁（1952）記載のアミン滴定法による定量により求めた。即ち、水添変性重合体を精製後、有機溶剤に溶解し、指示薬としてメチルバイオレットを用い、溶液の色が紫から水色に変化するまで $\text{HClO}_4 / \text{CH}_3\text{COOH}$ を滴定することにより求めた。

【００４３】

実施例 1

窒素置換された内容積10リットルの反応容器に、シクロヘキサン5000g、スチレン150g、テトラヒドロフラン2.5g、及びn-ブチルリチウム0.9gを加え、重合開始温度50にて1段目重合し、反応完結後1,3-ブタジエン690gを添加して断

10

20

30

40

50

熱にて2段目重合した。30分後、スチレン150gを添加し3段目重合し、反応完結後、1,3-ブタジエン10gを添加してさらに4段目重合を行った。その後、この系内にN,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン3.93gを加え、30分反応させた。反応後、反応液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによってブロック共重合体(A-1)を得た。得られたブロック共重合体(A-1)の重量平均分子量は約12万、アミノ基含量は8mmol/kg・重合体、スチレン含量30重量%であった。

【0044】

実施例2~3

実施例1と同様にして、アミノ基を導入する変性化合物の種類を変えてブロック共重合体(A-2)~(A-3)を得た。 10

【0045】

実施例4

窒素置換された内容積10リットルの反応容器に、シクロヘキサン5000g、テトラヒドロフラン1.0g、スチレン150g、及び3-リチオ-1-N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロパン2.88gを加え、重合開始温度50にて重合した。反応完結後1,3-ブタジエン800gを添加して断熱重合した。30分後、スチレン50gを添加し、さらに重合を行った。反応後、反応溶液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、次いで、反応溶液を水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、ブロック共重合体(A-4)を得た。得られたブロック共重合体(A-4)の重量平均分子量は約10万、アミノ基含量は9.5mmol/kg・重合体、スチレン含量20重量%であった。 20

【0046】

実施例5

窒素置換された内容積10リットルの反応容器に、シクロヘキサン5000g、テトラヒドロフラン5g、スチレン200g、及び2,2,5,5-テトラメチル-1-(3-リチオプロピル)-1-アザ-2,5-ジシラシクロペンタンを2.89gを加え、重合開始温度50にて重合した。反応完結後1,3-ブタジエン750gを添加して断熱重合した。30分後、スチレン50gを添加し、さらに重合を行った。反応後、反応溶液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、次いで、反応溶液を水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、ブロック共重合体(A-5)を得た。得られたブロック共重合体(A-5)の重量平均分子量は約12万、アミノ基含量は8.3mmol/kg・重合体、スチレン含量25重量%であった。 30

【0047】

実施例6

重合開始剤にn-BuLiを用いて、重合開始剤の量、単量体種類、単量体量、重合温度、重合時間等を変化させて、実施例1と同様にしてブロック共重合した。そして、該共重合体の活性点にP-{2-[N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ]エチル}スチレン7.4gを加え、30分反応させた。反応後、反応溶液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、次いで、反応溶液を水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、ブロック共重合体(A-6)を得た。得られたブロック共重合体(A-6)の重量平均分子量は約12万、アミノ基含量は45mmol/kg・重合体、スチレン含量25重量%であった。 40

【0048】

実施例7

重合開始剤にn-BuLiを用いて、重合開始剤の量、単量体種類、単量体量、重合温度、重合時間等を変化させて、実施例1と同様にしてブロック共重合した。次いで、該重合体の活性点にN-ベンジリデンエチルアミン1.56gを加え、30分反応させた。反応後、反応溶液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、次いで、反応溶液を水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、ブロック共重合体(A-7)を得た 50

。得られたブロック共重合体（A - 7）の重量平均分子量は約 13 万、アミノ基含量は 7 mmol / kg・重合体、スチレン含量 25 重量%であった。

【0049】

アスファルト組成物の特性

1 溶解時間：アスファルト組成物の調製の際、混合中に内容物を少量採取し、ポリエチレンテレフタレート（テترون（登録商標））シート上に塗布して観察し、ブロック共重合体の固形粒が認められなくなるまでの時間とした。

2 タフネス、テナシティ：「舗装試験法便覧」（昭和 63 年 11 月、社団法人日本道路協会刊行）に準じて測定した。具体的には、規定の大きさの金属半球面を下にしてアスファルト組成物中に埋め、これを規定の温度と速度で引き抜くとき半球に掛かる荷重と変位を記録する。荷重は初め高い山形に現れ、次いでアスファルト組成物が伸ばされるに従い急速に減ずる。このような荷重－変位曲線の山形部分の面積をタフネス、山裾部分の面積をテナシティとして表し、いずれも数値が大きいほど良い。

3 針入度、伸度、軟化点：JIS K 2207 に準拠して測定した。具体的には、針入度はアスファルトの硬さの尺度で、規定の針が試料中に垂直に進入した長さの 0.1 mm を 1 として表し、道路舗装用改質アスファルトの場合、概ね 40 % 以上がよいとされている。伸度はアスファルトの弾性の尺度で、規定の形状にした試料の両端を引っ張ったとき、試料が切れるまでの距離で表し、道路舗装用改質アスファルトの場合、概ね 50 以上がよいとされている。軟化点はアスファルトの軟化する温度で、道路舗装用改質アスファルトの場合、概ね 70 以上がよいとされている。

4 高温での貯蔵安定性：アルミニウム製の容器に、調製したアスファルト組成物を流し込み、オープン中で 180、2 週間、窒素雰囲気下静置後のサンプルを、GPC により、貯蔵前後のアスファルト組成物中のブロック共重合体の重量平均分子量を測定し、貯蔵後のアスファルト組成物中のブロック共重合体の重量平均分子量 / 貯蔵前のアスファルト組成物中のブロック共重合体の重量平均分子量の比により、分子量保持率を算出した。数値が大きいほど貯蔵安定性がよい。

【0050】

アスファルト組成物の調製

針入度 = 70 のストレートアスファルト〔共同石油社製、60 / 80〕を 570 g と、実施例 1 ~ 7 で得た各ブロック共重合体 30 g とを、180 で加熱しながら攪拌機〔特殊機化工業社製、TK ホモミキサー、10,000 rpm〕で混合し、アスファルト組成物を調製した。上記記載の方法により各アスファルト特性の評価を行った。結果を表 1 に示す。尚、表 1 に記載する重合体の構造 S は「スチレン重合体ブロック」、B は「ブタジエン重合体ブロック」を示す。

【0051】

比較例

N, N - ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルトリエトキシシランを使用しない以外は実施例 1 と同様にして重合して得た未変性のブロック共重合体（R - 1）、及びエポキシ変性スチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重合体（ダイセル化学工業社製：MFR（190、2.16 kg）が 4、エポキシ当量 1900、スチレン含量 40 重量%、商品名「エポブレンド A 1005」）（R - 2）の各々について、上記と同様にして混合し、アスファルト組成物を調製した。上記記載の方法により各アスファルト特性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0052】

【表 1】

	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	比較例1	比較例2
ブロック共重合体の特性	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	R-1	R-2
重合体の構造	S-B-S	S-B-S	S-B-S	S-B-S	S-B-S	S-B-S	S-B-S	S-B-S	S-B-S
変性化合物	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	-	エポキシ
アミノ基含量 (mmol/1000g)	8	8.3	8	9.5	8.3	45	7	-	不明
ブタジエンの含量 (%)	70	70	70	80	75	75	75	70	不明
ビニル結合含量 (%)	25	25	25	20	35	25	25	25	不明
スチレン含量 (%)	30	30	30	20	25	25	25	30	40
スチレンブロック(S)のMw(万)	1.9	1.9	1.9	1.5	2.4	1.9	2.1	1.9	不明
ブロック共重合体のMw(万)	12	12	12	10	12	12	13	12	不明
アスファルト組成物の特性									
ブロック共重合体の添加量(重量%)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
溶解時間(分)	15	16	18	13	15	14	16	20	35
タフネス(N・m)	31	32	29	28	31	30	29	10	11
テナシティ(N・m)	26	25	23	20	23	19	23	8	8
伸度(15°C, cm)	110	120	100	105	110	115	110	71	80
針入度(1/10mm)	41	40	42	41	40	41	40	41	42
軟化点(°C)	82	80	78	82	82	82	80	68	60
貯蔵安定性(%)	83	82	80	75	81	73	77	45	65

(a) : N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン
 (b) : N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン
 (c) : N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン
 (d) : 3-リチオ-1-N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロパン
 (e) : 2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-(3-リチオプロピル)-1-アザ-2, 5-ジシラシクロペンタン
 (f) : P-[2-[N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノ]エチル]スチレン
 (g) : N-ベンジリデンエチルアミン

【0053】

表1より、本発明のブロック共重合体は、溶解時間が短く、伸度、タフネス、テナシティ、軟化点、貯蔵安定性に優れることが分かる。これに対し、未変性のブロック共重合体を用いた比較例1では、溶解時間が長く、伸度、タフネス、テナシティ、軟化点、貯蔵安定

性に劣ることが分かる。また、エポキシ変性ブロック共重合体を用いた比較例 2 でも、溶解時間が長く、伸度、タフネス、テナシティ、軟化点、貯蔵安定性に劣ることが分かる。

【 0 0 5 4 】

【発明の効果】

本発明のブロック共重合体は、アスファルト改質剤として、アスファルトに対し溶解性に優れ、また、本発明のブロック共重合体を使用したアスファルト組成物は、高温での貯蔵安定性に優れ、特に改質アスファルト中のポリマー保持性が良好である。さらに、このアスファルト組成物の物性の低下がなく、物性（タフネス、テナシティ、伸度、軟化点）と溶解性のバランスが良好である。したがって、本発明のアスファルト組成物は、例えば、防水シート用、止水材用、サイレンサーシート用、鋼管コーティング用、道路舗装用など、種々の用途に用いることができる。また、本発明のブロック共重合体は、粘接着剤用途などにも好適に用いることができる。