(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3939781号
(P3939781)
(45)発行日　平成19年7月4日(2007.7.4)　(24)登録日　平成19年4月6日(2007.4.6)

(51)Int.Cl.		F I
C08F 297/04	(2006.01)	C08F 297/04
C08L 95/00	(2006.01)	C08L 95/00
C08L 53/02	(2006.01)	C08L 53/02

請求項の数 4　(全 20 頁)

(21)出願番号　特願平8-143413
(22)出願日　平成8年5月15日(1996.5.15)
(65)公開番号　特開平9-302234
(43)公開日　平成9年11月25日(1997.11.25)
審査請求日　平成15年4月24日(2003.4.24)

(73)特許権者　000228109
日本エラストマー株式会社
東京都千代田区有楽町１丁目１番２号
(74)代理人　100096828
弁理士　渡辺　敬介
(72)発明者　谷口　恭一
大分県大分市大字中ノ洲２番地　日本エラストマー株式会社内
(72)発明者　戸田　圭一
大分県大分市大字中ノ洲２番地　日本エラストマー株式会社内

審査官　橋本　栄和

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アスファルト改質用ブロック共重合体及びアスファルト組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

モノビニル芳香族化合物からなる重合体ブロックＡと、モノビニル芳香族化合物と共役ジエン系化合物からなるランダム共重合体ブロックＢとからなるブロック共重合体において、

（ａ）全結合モノビニル芳香族化合物含量が２０重量％～４５重量％であり、

（ｂ）重合体ブロックＡ含有量が１０重量％～３５重量％であり、

（ｃ）一般式（$A_1-B-A_2)_mX$（Ｘはハロゲン化スズの残基、ｍはＸの価数に応じた２～４の整数）で表され、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、ＧＰＣと略す）で測定した標準ポリスチレン換算分子量５，０００～３０，０００の範囲に重合体ブロックA_1のメインピーク（以下ピークと略す）を有し、１０，０００以下の範囲に重合体ブロックA_2のピークを有し、また重合体ブロックA_1及びA_2のピークの分子量（以下ピーク分子量と略す）がA_1のピーク分子量＞A_2のピーク分子量であり、

または、一般式（$A_1-B)_mX$（Ｘはハロゲン化スズの残基、ｍはＸの価数に応じた２～４の整数）で表され、ＧＰＣで測定した標準ポリスチレン換算分子量５，０００～３０，０００の範囲に重合体ブロックA_1のピークを有し、

（ｄ）ＧＰＣで測定した標準ポリスチレン換算分子量１００，０００ないし８００，０００の範囲にピークを有し、

（ｅ）ランダム共重合体ブロックＢ中のモノビニル芳香族化合物含量が１１～３１重量％であり、

（ｆ）ランダム共重合体ブロックＢ中のモノビニル芳香族化合物連鎖分布において、モノビニル芳香族化合物が１個の単連鎖（以下S_1と略す）が、ランダム共重合体ブロックＢ中の結合モノビニル芳香族化合物の５０重量％以上で、モノビニル芳香族化合物が８個以上連なった長連鎖（以下S_8～と略す）がランダム共重合体ブロックＢ中の結合モノビニル芳香族化合物の１５重量％以下
であることを特徴とするアスファルト改質用ブロック共重合体。
【請求項２】
ＧＰＣで測定した標準ポリスチレン換算分子量５００～１０，０００の範囲に重合体ブロックA_2のピークを有することを特徴とする請求項１に記載のアスファルト改質用ブロック共重合体。
【請求項３】
ジエン部分のビニル結合量が１４～５０重量％であり、該ブロック共重合体中の錫化合物によるカップリングがアスファルトとの加熱混合時に切断されることを特徴とする請求項１又は２に記載のアスファルト改質用ブロック共重合体。
【請求項４】
請求項１～３のいずれかに記載のブロック共重合体３～２０重量％とアスファルト８０～９７重量％を混合してな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、特定の構造を有する、取り扱い性に優れたブロック共重合体を改質材とする、感温特性、特に低温での伸度とタフネス、テナシティー、針入度、軟化点等の物性バランスを改良し、更に加工性にも優れた新規なアスファルト組成物を提供する。
【０００２】
【従来の技術】
従来アスファルト組成物は、道路舗装、防水シート、遮音シート、ルーフィング等の用途に広く使用されている。その際、アスファルトに種々のポリマーを添加して、その性質を改良しようとする試みが多くなされている。
【０００３】
その様なポリマーとして、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、ゴムラテックス、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなるブロック共重合体等が使用されている。
【０００４】
しかしながら、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をアスファルトに添加したアスファルト組成物は低温特性に劣り、冬場のひび割れ等が発生して好ましくない。また、伸度特性も劣り、そのために粘結力（テナシティー）も劣ることから、特に道路舗装の場合には骨材の把握特性に劣る。
【０００５】
また、ゴムラテックスの場合、アスファルトと混合する際の取扱作業性は良好であるものの、ラテックス中の水を蒸発させるために、余分な加熱も必要であるなどの経済的或いはプロセス上の問題がある。
【０００６】
一方、ラテックスゴムの困難性を解決するものとして、アルケニル芳香族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がアスファルト改質材として用いられている。該共重合体をアスファルト改質材として用いる場合には、プロセス上、クラムやペレットといった固体形状での使用が可能であるために、アスファルトとの配合物とする際に、上述したゴムラテックスのような水分蒸発等のプロセスは不要であり、又、加工性の点でも簡便であるという利点がある。
【０００７】
例えば、特公昭４７－１７３１９号公報、特公昭５９－３６９４９号公報などには、ブロ

ック共重合体を改質材として使用しているが、アスファルト配合物の感温特性は改良されているものの、タフネスやテナシティーといった機械強度は不充分であり、特に、低温での伸度改良といった極めて高度な感温特性は達成されていない。

【０００８】

そのために、改質材の配合量を増加することで改質効果を高める方法が一般的にとられるが、配合時間が長くなり、また配合物の溶融粘度も高くなるなどの加工性が損なわれるだけでなく、経済性にも劣るなどの不利益な問題がある。

【０００９】

このような問題に対し、特開平６－１８４２５４号公報では特定の構造を有するブロック共重合体をアスファルト改質材として用いた場合、少ない配合量でアスファルトの低温特性を改良できることが開示されている。しかし、該ブロック共重合体は、ブロッキングを起こしやすいために、アスファルトとの配合の際の作業性に劣っている。

【００１０】

また、特公平３－７２２９号公報では、逐次三型のポリマーをスズ化合物によりカップリングした粘接着剤組成物が開示されており、アスファルト組成物としての応用も明細書中で提案されいるが、アスファルト組成物としての実施例は示されておらず、また、該ポリマーのカップリングがアスファルトとの加熱混合時に切断されることについては何等記載されていない。更に、同公報中では、モノビニル芳香族化合物と共役ジエン系化合物とからなる重合体ブロックのモノビニル芳香族化合物連鎖等の詳細なポリマー構造については示されていない。

【００１１】

このように、耐ブロッキング性に優れ、またそのアスファルト配合物のタフネス、テナシティーなどの高い機械的強度と軟化点、また特に低温でのラテックス並の高い低温伸度が発現する優れた低温特性を有し、優れた加工性を満足させるアスファルト改質材及びそのアスファルト組成物はこれまで見いだされていない。

【００１２】

【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改質材及びアスファルト組成物が有する欠点を克服し、特にアスファルトとの配合する際の取り扱い性にも優れ、高い低温伸度を有し、更に機械的強度などの物性と加工性（アスファルトへの溶解性）に優れたブロック共重合体及び該ブロック共重合体を用いたアスファルト組成物を提供することを目的としてなされたものである。

【００１３】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の好ましい物性を有するアスファルト組成物を開発するために、鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有するモノビニル芳香族化合物と共役ジエン系化合物とのブロック共重合体が、特定された範囲で含有されてなるアスファルト組成物によりその目的が達成されることを見いだし、この知見に基づいて本発明を完成させるに至った。

【００１４】

すなわち、本発明は；

モノビニル芳香族化合物からなる重合体ブロックＡと、モノビニル芳香族化合物と共役ジエン系化合物からなるランダム共重合体ブロックＢとからなるブロック共重合体において、

（ａ）全結合モノビニル芳香族化合物含量が２０重量％～４５重量％であり、

（ｂ）重合体ブロックＡ含有量が１０重量％～３５重量％であり、

（ｃ）一般式（$A_1-B-A_2)_m X$（Ｘはハロゲン化スズの残基、ｍはＸの価数に応じた２～４の整数）で表され、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、ＧＰＣと略す）で測定した標準ポリスチレン換算分子量５，０００～３０，０００の範囲に重合体ブロックA_1のメインピーク（以下ピークと略す）を有し、１０，０００以下の範囲に重合体ブロックA_2のピークを有し、また重合体ブロックA_1及びA_2のピークの分子量（以下

ピーク分子量と略す）がA_1のピーク分子量＞A_2のピーク分子量であり、
または、一般式（$A_1-B)_m X$（Xはハロゲン化スズの残基、mはXの価数に応じた２～４の整数）で表され、ＧＰＣで測定した標準ポリスチレン換算分子量５，０００～３０，０００の範囲に重合体ブロックA_1のピークを有し、
（ｄ）ＧＰＣで測定した標準ポリスチレン換算分子量１００，０００ないし８００，０００の範囲にピークを有し、
（ｅ）ランダム共重合体ブロックＢ中のモノビニル芳香族化合物含量が１１～３１重量％であり、
（ｆ）ランダム共重合体ブロックＢ中のモノビニル芳香族化合物連鎖分布において、モノビニル芳香族化合物が１個の単連鎖（以下S_1と略す）が、ランダム共重合体ブロックＢ中の結合モノビニル芳香族化合物の５０重量％以上で、モノビニル芳香族化合物が８個以上連なった長連鎖（以下S_8～と略す）がランダム共重合体ブロックＢ中の結合モノビニル芳香族化合物の１５重量％以下
であることを特徴とするアスファルト改質用ブロック共重合体
及び
該ブロック共重合体３～２０重量％とアスファルト８０～９７重量％を混合してなるアスファルト組成物
に関するものである。

【００１５】

【発明の実施の形態】

以下本発明を詳細に説明する。

【００１６】

本発明のブロック共重合体は、モノビニル芳香族化合物からなる重合体ブロックＡと、モノビニル芳香族化合物と共役ジエン系化合物からなるランダム共重合体ブロックＢとからなる。

【００１７】

モノビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、ｐ－メチルスチレン、第三級ブチルスチレン、α－メチルスチレン、１，１－ジフェニルエチレン等の単量体が挙げられるが、中でもスチレンが好ましい。これらの単量体は、単独でも２種以上の併用でも良い。

【００１８】

一方、共役ジエン系化合物としては、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、ピペリレン、３－ブチル－１，３－オクタジエン、フェニル－１，３－ブタジエンなどの単量体が挙げられ、中でも１，３－ブタジエン及びイソプレンが好ましい。これらの単量体は、単独でも２種以上の併用でも良い。

【００１９】

本発明のブロック共重合体は、全結合モノビニル芳香族化合物含量が２０重量％～４５重量％である。

【００２０】

２０重量％未満では、該ブロック共重合体はブロッキングし易くなり、また、アスファルト改質材として用いてもタフネス、テナシティー等の機械強度や軟化点、更に、十分な伸度を発現させることが出来ず、また、４５重量％を超えると、低温伸度などの低温可撓性が著しく低下する。

【００２１】

全結合モノビニル芳香族化合物含量は２３～４０重量％が好ましく、２５～３５重量％が更に好ましい。

【００２２】

また、本発明のブロック共重合体中の重合体ブロックＡの含有量は１０～３５重量％であることが必要である。

【００２３】

重合体ブロックＡの含有量が１０重量％未満では、該ブロック共重合体はブロッキングし

易く、また充分な凝集力が得られないために、アスファルト配合物の伸度、軟化点、タフネス・テナシティー等の機械強度に乏しく、一方、３５重量％を超える場合には、伸度が低下し、またアスファルトへの溶解性も劣る。

【００２４】

重合体ブロックＡの含有量は、好ましくは１３～３０重量％、更に好ましくは１５～２５重量％である。

【００２５】

また、該ブロック共重合体は一般式（$A_1-B)_mX$又は（$A_1-B-A_2)_mX$（Ｘはハロゲン化スズの残基、ｍはＸの価数に応じた２～４の整数）の構造を有することが必要である。

【００２６】

該ブロック共重合体における物理的架橋点は、モノビニル芳香族化合物重合体ブロックであるA_1及びA_2によりドメインが形成され、その架橋点の強さ、すなわち凝集力は基本的に分子量で表されるドメインの大きさに左右される。その際、A_1又はA_1及びA_2を好適に調整することにより、該ブロック共重合体をアスファルト改質材として用いた際に、所期の目的である優れた取り扱い性と良好な低温伸度の発現に顕著な効果を及ぼすことを見いだした。

【００２７】

即ち、重合体ブロックA_1及びA_2のＧＰＣにより測定されるピーク分子量（ポリスチレン換算）が、それぞれ５，０００～３０，０００及び１０，０００以下の範囲になくてはならない。また、重合体ブロックA_1及びA_2のピーク分子量がA_1のピーク分子量＞A_2のピーク分子量でなくてはならない。

【００２８】

A_1のピーク分子量が５，０００未満にある場合は、該ブロック共重合体がブロッキングし易く、また、凝集力が不足するためにアスファルト組成物のタフネス・テナシティー等の機械的強度、又軟化点が低くなる。また、３０，０００を越える場合には、アスファルトへの溶解性や、アスファルト物性における、本発明の目的である低温伸度改良効果も発現されにくくなる。

【００２９】

重合体ブロックA_2のピーク分子量が１０，０００を越える場合も同様に低温伸度改良効果も発現されにくくなる。

【００３０】

重合体ブロックA_1のピーク分子量は、５，０００～２５，０００の範囲に有るのが好ましく、５，０００～２０，０００の範囲に有るのがより好ましい。また、重合体ブロックA_2のピーク分子量は、５００～１０，０００の範囲に有るのが好ましく、８，０００以下の範囲に有るのがより好ましく、６，０００以下の範囲に有るのが更に好ましい。

【００３１】

また、重合体ブロックA_1及びA_2のピーク分子量がA_1のピーク分子量≦A_2のピーク分子量である場合は、本発明の目的である優れた耐ブロッキング性に劣るか、又は、低温伸度が発現されなくなる。

【００３２】

特に、カップリング前の該ブロック共重合体がA_1-B-A_2である場合、重合体ブロックＡのピーク分子量の比は、〔ピーク分子量の最小値〕／〔ピーク分子量の最大値〕＝０．１～０．９の範囲が好ましく、０．２～０．７の範囲がより好ましい。

【００３３】

尚、A_1、A_2の区別は、ブロック分解後、それぞれＧＰＣにより分取したブロックの、末端の開始剤残基に由来する部分をＮＭＲにより確認すること等でわかる。

【００３４】

本発明のブロック共重合体は、ＧＰＣにより測定された、標準ポリスチレン換算分子量が１００，０００～８００，０００の範囲にピークを有する事が必要である。

【００３５】
ピーク分子量が１００，０００未満であると、ブロック共重合体がブロッキングし易く取り扱い性に劣り、更にアスファルト組成物の機械的強度や軟化点、伸度の改良が不充分となり、また、８００，０００を超えると、アスファルト組成物の溶融粘度が著しく高くなり、しかも、充分な低温伸度が発現せず、また、溶融するまでの時間が長くなりすぎ加工性を損ねる。
【００３６】
ピーク分子量は、１５０，０００～７００，０００の範囲に有るのが好ましく、２００，０００～６００，０００の範囲にあるのが更に好ましい。
【００３７】
本発明のブロック共重合体は、ランダム共重合体ブロックＢを分子鎖中に有するが、ランダム共重合体ブロックＢ中のモノビニル芳香族化合物含量は１１～３１重量％でなくてはならない。
【００３８】
ランダム共重合体ブロックＢ中のモノビニル芳香族化合物含量が１１重量％より少ない場合でも３１重量％より多い場合でも、低温伸度は低下する。
【００３９】
好ましいランダム共重合体ブロックＢ中のモノビニル芳香族化合物含量は１１～２５重量％、更に好ましくは１１～２０重量％である。
【００４０】
また該ランダム共重合体ブロックＢ中のモノビニル芳香族化合物の連鎖分布は、田中らによって開発された、共役ジエン単位の二重結合を全てオゾン開裂して得られた分解物のＧＰＣによって分析される（高分子学会予稿集第２９巻９号２０５５頁）。
【００４１】
本発明のブロック共重合体は、この方法で分析した結果、ポリスチレン換算の分子量が３，０００以下の範囲における全モノビニル芳香族化合物連鎖に対する、モノビニル芳香族化合物が１個の単連鎖（S_1）の割合が、ランダム共重合体ブロックＢ中の結合モノビニル芳香族化合物の５０重量％以上、モノビニル芳香族化合物が８個以上連なった長連鎖（S_8～）の割合が、ランダム共重合体ブロックＢ中の結合モノビニル芳香族化合物の１５重量％以下である事が必要である。
【００４２】
ランダム共重合体ブロックＢが共役ジエン系化合物のみからなる重合体ブロックである場合、又は、モノビニル芳香族化合物と共役ジエン系化合物とからなる共重合体ブロックであっても、S_1が少なくなったり、S_8～が増大すると、ランダム共重合体ブロックＢのランダム性が低下するため、低温伸度が低下し好ましくない。
【００４３】
好ましいS_1及びS_8～の割合は、それぞれ６０重量％以上及び１０重量％以下で、更に好ましいS_1及びS_8～の割合は、それぞれ７０重量％以上及び７重量％以下である。
【００４４】
また、ランダム共重合体ブロックＢ中のビニル結合含有率は１４～５０重量％である事が好ましい。ビニル結合含有率が５０重量％を超えると、アスファルト配合物の低温特性、貯蔵安定性が劣る傾向にあり、またブロック共重合体の溶融温度が高くなる傾向があり、アスファルトを配合する際の溶解性等、加工性が困難となる傾向がある。また、１４重量％未満の場合は、ランダム共重合体ブロックＢのランダム性が低下し、低温伸度が悪くなる傾向がある。より好ましいビニル結合含有率は、１４～４０重量％である。
【００４５】
本発明のブロック共重合体は、例えば不活性炭化水素溶媒中において、有機リチウム化合物等を重合開始剤として先ずモノビニル芳香族化合物を重合させ、次いで共役ジエン化合物とモノビニル芳香族化合物とを共重合させ、更にモノビニル芳香族化合物を重合させてなるブロック共重合体のリビング末端に特定のカップリング剤を反応させる方法などによ

って製造することができる。

【００４６】

これらの反応における重合温度については特に制限はないが、生産性を考慮して通常２０～１３０℃の範囲で選ばれる。好ましくは重合開始温度が３０～９０℃の範囲であり、かつ最高到達温度が５０～１２０℃の範囲となる場合である。

【００４７】

前記不活性炭化水素溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、ｎ－ヘキサン、ベンゼン、トルエン、オクタンなどやこれらの混合物が使用されるが、これらの中でシクロヘキサンが好ましく、また、該有機リチウム化合物としては、例えば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が挙げられるが、これらの中でｎ－ブチルリチウム及びｓｅｃ－ブチルリチウムが好適である。

【００４８】

本発明のブロック共重合体は、ランダム共重合体ブロックＢを含有しているが、この様なランダム共重合体を得る際、意図的にいわゆるランダム化剤を使用することも可能であり、この様なランダム化剤として、少量のアルカリ金属第三級アルコキシドを不活性炭化水素溶媒中に共存させても良い。

【００４９】

このアルカリ金属第三級アルコキシドとしては、例えばカリウム－ｔｅｒｔ－アミルアルコラート、カリウム－ｔｅｒｔ－ブトキシド、ナトリウム－ｔｅｒｔ－ブトキシド、セシウム－ｔｅｒｔ－ブトキシド、カリウムイソペンチルオキシドなどが挙げられるが、これらの中でカリウム－ｔｅｒｔ－アミルアルコラートが好ましい。

【００５０】

また、共役ジエン重合体のミクロ構造を調整するため、いわゆるビニル化剤を不活性炭化水素溶媒中に添加することもでき、その様な例として、エーテル類や第三アミン類などの極性化合物、例えばエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、α－メトキシテトラヒドロフラン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミンなど、好ましくはテトラヒドロフランやＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミンを所定量共存させることができ、これらのビニル化剤は、ミクロ構造調整用としてだけでなく、ランダム化剤としての効果も持つため、好適に使用される。

【００５１】

また、ランダム共重合体ブロックを得るためには、前記の極性化合物を用いる方法の他、特公平３－４４０８９号公報に記載の方法による共役ジエン系化合物を追加添加することによるランダム化方法等も使用して良い。

【００５２】

本発明に用いられるカップリング剤は、２官能以上のハロゲン化スズ化合物である。ハロゲン化スズ化合物としては、スズハロゲン化合物、有機スズハロゲン化合物等があり、例えば塩化第一錫、塩化第二錫、臭化第一錫、臭化第二錫、フッ化第一錫、フッ化第二錫、メチルトリクロロ錫、ブチルトリクロロ錫、ドデシルトリクロロ錫、ジフェニルジブロモ錫等が挙げられる。

【００５３】

これらの中でも、３官能以上のハロゲン化スズ化合物が好ましく、その中でも塩化第二錫がより好ましい。

【００５４】

ここでいうｍ官能のカップリング剤（ｍは２～４の整数）とは、実質的にｍ個のリビングポリマー末端同志をカップリングさせる化合物を意味する。

【００５５】

これらのカップリング剤は単独で使用しても良いし、２種以上の混合物で使用しても良い。

【００５６】

カップリング反応時間は、０．５分～２時間程度であり、温度は０～１２０℃の範囲で反

応する。
【００５７】
本発明のブロック共重合体はカップリングされていない部分（以下、未カップリング部と略す。）を含んでいてもよい。未カップリング部の割合は、特に限定されないが、７０重量％以下であることが好ましく、より好ましくは５０重量％以下であり、更に好ましくは３０重量％以下である。
【００５８】
未カップリング部の割合が７０重量％より多い場合、該ブロック共重合体はブロッキングし易く、取り扱い性が悪くなる傾向にある。
【００５９】
このようにして得られたブロック共重合体には必要に応じ軟化剤、酸化防止剤、光安定剤、ブロッキング防止剤またその他の添加剤を添加することができる。
【００６０】
該軟化剤としては、例えばナフテン系、パラフィン系、アロマ系のプロセスオイル及びこれらの混合系オイルなどが挙げられるが、これらの中でナフテン系、パラフィン系及びこれらの混合系オイルが好ましい。
【００６１】
該酸化防止剤としては、例えば、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－４－メチルフェノール、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、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，４－ビス〔（オクチルチオ）メチル〕－ｏ－クレゾール、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、２，４－ジ－ｔｅｒｔ－アミル－６－〔１－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－アミル－２－ヒドロキシフェニル）エチル〕フェニルアクリレートなどのヒンダードフェノール系酸化防止剤；　ジラウリルチオプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトール－テトラキス（β－ラウリルチオプロピオネート）などの硫黄系酸化防止剤、；トリス（ノニルフェニル）フォスファイト、トリス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）フォスファイトなどのリン系酸化防止剤などが挙げられる。
【００６２】
また、光安定剤としては、例えば２－（２’－ヒドロキシ－２’－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’－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－３’，５’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－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２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤、或いはヒンダードアミン系光安定剤を挙げることができる。
【００６３】
更に、ブロッキング防止剤としては、例えば高級脂肪酸、高級脂肪酸の金属塩、ワックス類、脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、無機の金属塩類や水酸化物などが挙げられる。
【００６４】
次に、本発明を構成するアスファルト成分は、特に制限されるものでなく慣用されているアスファルト、例えば、ストレートアスファルト、（セミ）ブローンアスファルト、及びこれらの混合物等が挙げられる。好適には、針入度４０～１２０のストレートアスファルト、針入度１０～３０のブローンアスファルト及びこれらの混合物が挙げられる。
【００６５】
本発明におけるアスファルト組成物中のブロック共重合体の組成比は、アスファルトの種類及びその用途によっても異なるが、物性及び加工性、さらには施工性を考慮すると、アスファルト成分８０～９７重量％に対し、３～２０重量％添加される。この配合量が３重量％未満では該アスファルトの改質効果が発現されず、２０重量％を超えて配合してもそれ以上の改質効果は得られないばかりか、アスファルト組成物の溶融粘度が著しく増大し

て、加工性が損なわれるなど、経済的にも性能的にも不利である。
【００６６】
このように調整された本発明に於けるブロック共重合体を含有するアスファルト組成物中で、該ブロック共重合体はアスファルトとの加熱混合時に、錫化合物によりカップリングされた部分が切断されることで、本発明の目的とする良好な低温伸度を発現することができる。このようなカップリングの切断は、アスファルトとの加熱混合時の熱によるものでも、また有機酸を添加することによっても達成される。
【００６７】
加熱混合時の温度としては、アスファルトと該ブロック共重合体が充分混合できる温度であれば良いが、１５０℃から２００℃程度が好ましい。
【００６８】
また、錫化合物によるカップリングの切断において、有機酸を添加するとより速やかに錫化合物によるカップリングが切断されるが、添加する有機酸としては、ステアリン酸、オレイン酸、パルチミン酸等の脂肪族モノカルボン酸類、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸類、安息香酸等の芳香族モノカルボン酸類、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸類、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸、、α－ピマル酸、イソ－α－ピマル酸、デヒドロアビエチン酸、レボピマル酸等樹脂酸類が挙げられる。これらは必要に応じ、単独又は２種類以上の混合物として添加しても良いし、添加しなくても良い。
【００６９】
カップリングの切断される割合は特に限定されないが、アスファルト組成物中で７０％以上のカップリングが切断されている状態がより好ましい。
【００７０】
このようにして調製されたアスファルト組成物には、必要に応じ、従来アスファルト組成物に慣用されている各種添加剤、例えばシリカ、タルク、炭酸カルシウム、鉱物質粉末、ガラス繊維などの充填剤や補強剤、鉱物質の骨材、顔料或いはプロセスオイルなどの軟化剤、アゾジカルボンアミドなどの発泡剤、ポリエチレン、アタクチックポリプロピレン、エチレン－アクリル酸エチル共重合体などのポリオレフィン系又は低分子量のビニル芳香族系熱可塑性樹脂；天然ゴム；ポリイソプレン、ポリブタジエン、スチレン－ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、アクリルゴム、イソプレン－イソブチレンゴム、ポリペンテナマーゴム、及び本発明以外のスチレン－ブタジエン系ブロック共重合体、スチレン－イソプレン系ブロック共重合体などの合成ゴムを添加しても良い。
【００７１】
また道路舗装用として用いられる場合には、通常該アスファルト組成物は、鉱物質の石、砂、スラグなどの骨材と混合して使用される。
【００７２】
本発明のブロック共重合体とアスファルトを混合する方法は特に限定されるものでなく、所望により前記の各種添加剤を、例えばホモミキサー、熱溶融釜、ロール、ニーダー、バンバリーミキサー、押し出し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。
【００７３】
【実施例】
以下、実施例によって本発明を説明するが、これらの実施例は本発明を限定するものでない。また各種測定は下記の方法に従った。
【００７４】
１．ブロック共重合体の物性測定
１）全スチレン（全結合モノビニル芳香族化合物）含量
紫外線分光光度計（日本分光製；Ｖ－５２０）を用いて２６２ｎｍの吸収強度より算出した。
【００７５】

２）ピーク分子量及び組成比
ＧＰＣ〔装置はウォーターズ製で、カラムは、デュポン製のＺＯＲＢＡＸ　ＰＳＭ　１０００－Ｓを２本とＰＳＭ　６０－Ｓの計３本の組み合わせである。溶媒にはテトラヒドロフランを用い、測定条件は、温度３５℃、流速０．７ｍｌ／分、試料濃度０．１重量％、注入量５０μｌである〕のクロマトグラムより、ピーク分子量及び組成比を求めた。
【００７６】
なお、ピーク分子量は、以下の標準ポリスチレン（ウォーターズ製）検量線からの換算値である。
【００７７】
1.75×10^{6}、4.1×10^{5}、1.12×10^{5}、3.5×10^{4}、8.5×10^{3}。
【００７８】
３）ブロックスチレン（重合体ブロックＡ）含量
四酸化オスミウムとｔｅｒｔ－ブチルハイドロパーオキサイドによる酸化分解法〔「ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス」第一巻、第４２９頁（１９４６年）に記載〕に従って求めた。
【００７９】
なお、スチレン重合体ブロックの重量測定は、紫外線分光光度計（日本分光製）を用いて２６２ｎｍの吸収強度より算出した。
【００８０】
４）ブロックスチレン（重合体ブロックＡ）ピーク分子量
上記の３）の方法に従って調製したブロックスチレンは、ＧＰＣ〔装置はウォーターズ製であり、カラムはショウデックス製のＫ－８０１，８０２，８０３の計三本の組み合わせであり、溶媒にはクロロホルムを用い、測定条件は温度３５度、流速１．０ｍｌ／分、試料濃度０．１重量％、注入量５０μｌである〕のクロマトグラフにより、ピーク分子量を求めた。
【００８１】
なお、分子量は以下の標準ポリスチレン（ウォーターズ製）検量線からの換算値である。
【００８２】
３５，０００、８，５００、２，３５０、７８０、６８０、５８０、４７０。
【００８３】
ブロック共重合体のモノビニル芳香族化合物からなる重合体ブロックの個数は、仕込量とコンバージョンから求めることもできるし、共重合体のブタジエン補正した分子量、ブロックスチレン部分の含量及び分子量から求めることが出来る。
【００８４】
また、ランダム共重合体ブロックＢのモノビニル芳香族化合物含有量は、同様に、仕込量とコンバージョンから求めることもできるし、上記１）と３）の方法による分析結果からも求めることができる。
【００８５】
５）ランダム共重合体ブロックＢのスチレン連鎖分布
田中らによって開発された方法で分析した。具体的には、スチレン連鎖分布はブタジエン単位の二重結合を全てオゾン開裂して得られた分解物のＧＰＣによって分析される（高分子学会予稿集第２９巻９号２０５５頁）。
【００８６】
田中らの方法により得られたクロマトグラムの、分子量３，０００以下のクロマトグラムの面積に対する、１個のスチレン単連鎖（S_1）に当たるクロマトグラムの面積の割合からS_1の値を、また、スチレンが８個以上連なったスチレン長連鎖（S_8～）にあたるクロマトグラムの面積の割合からS_8～の値を求めた。
【００８７】
実施例中でブロックスチレン部のクロマトグラムのピークと重なる場合は、第三スチレンの添加前に少量の内容物を抜き出し、これを用いてスチレン連鎖の割合を求めた。

【００８８】
実施例、比較例中でブロックスチレン部のクロマトグラムのピークと重なる場合は、第一スチレン重合終了後と、第三スチレン添加前の内容物を少量抜き出した物のそれぞれのクロマトグラムの比較からスチレン連鎖の割合を求めた。
【００８９】
また、この方法を用いても、ブロックスチレンのピーク分子量を求めることができる。
【００９０】
６）ランダム共重合体ブロックＢ中のビニル結合含有率
赤外線分光光度計（パーキンエルマー製）を用いて測定し、ハンプトン法により求めた。
【００９１】
７）ブロッキング性
直径約４ｍｍ、長さ約５ｍｍのクラム状ブロック共重合体２００ｇを直径１０ｃｍの円筒形の筒に入れ、１００ｇ／m^2の荷重下、５０℃の恒温槽内に２４時間保持し、ブロック共重合体のブロック化現象を調べ、以下の基準で評価した。◎　クラム同志は全く固着してない。
○　クラム同志の固着はあるが、手で触れると簡単に崩れる。
△　クラム同志が固着し、手でほぐすことができない。
×　クラム同志が固着し、シート状になってしまう。
【００９２】
２．アスファルト組成物の物性測定
１）溶融粘度
１８０℃でブルックフィールド型粘度計により測定した。
【００９３】
２）軟化点、伸度
ＪＩＳ－Ｋ２２０７に準拠して測定した。
【００９４】
３）タフネス、テナシティー
舗装工事に関する試験方法（日本道路建設業協会編）に準じて測定した。
【００９５】
４）アスファルト組成物のＧＰＣ測定
カラムをＳＨＯＤＥＸ製ＫＦ－８０５とＫＦ－８０３の２本の組み合わせに、流速を１．０ｍｌ／分に、サンプル濃度を４．０ｍｇ／ｍｌに変更した以外は、上記１．の２）に準じて行った。
【００９６】
ＧＰＣサンプルは、アスファルトとの溶解を始めてからのクロマトグラムに表記した時間に少量サンプルを抜き出して，ＧＰＣのサンプルとした。また、「１５０分」のサンプルは、９０分間の溶解後、更に１８０℃で６０分間静置・加熱したサンプルのＧＰＣクロマトグラムを示す。
【００９７】
（参考例）
参考例では、市販のスチレン－ブタジエン系ラテックス（全スチレン含量２５重量％、ブロックスチレン含量０重量％、ビニル含量１５％、重量平均分子量２８万）の水分を加熱除去した後、得られたポリマー成分９ｇと極東石油（株）製ストレートアスファルト（６０／８０）２９１ｇとを、１８０℃、９０分間溶融混練し、アスファルト混合物を調整した。その特性値を表２に示した。
【００９８】
（実施例１）
ジャケットと撹拌機の付いた１０Ｌのステンレス製反応器を充分窒素置換した後、シクロヘキサン５７２０ｇ，テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）１８ｇ、スチレン（第１スチレンと称する）１７０ｇを仕込み、ジャケットに温水を通水して内容物を６０℃に設定した。

【００９９】
この後ｎ－ブチルリチウムシクロヘキサン溶液（純分で１．６ｇ）を添加し、第１スチレンの重合を開始した。第１スチレンがほぼ完全に重合してから１０分後に１，３－ブタジエン７００ｇとスチレン（第２スチレンと称する）９０ｇとの混合物を添加し、重合を継続した。内容物が完全に重合して最高温度に達した１０分後に、スチレン（第３スチレンと称する）４０ｇを添加し、内容物が完全に重合した５分後にカップリング剤として塩化第二錫をｎ－ブチルリチウムに対して０．８当量添加し、カップリングさせた。
【０１００】
カップリング剤添加より３０分後に、水０．５ｇを加えた。最初の第１スチレンを仕込んだ直後からこの間撹拌機によって系内を連続的に撹拌した。
【０１０１】
この後、ブロック共重合体溶液を抜き出し、老化防止剤（ブロック共重合体１００重量部当たり２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－メチルフェノール０．７ｇ、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト０．８ｇおよびトリス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ホスファイト０．４ｇ／シクロヘキサン溶液）を添加し、得られた該溶液をスチームストリッピングすることにより溶媒を除去し、引き続き、熱ロール（１２０℃）により脱水乾燥して、ブロック共重合体を得た。
【０１０２】
得られたブロック共重合体１５ｇ（３重量％）と参考例で使用したストレートアスファルト（極東ストアス６０／８０）４８５ｇ（９７重量％）を、１８０℃で９０分溶融混練し、アスファルト組成物を調製した。その特性値を表２に示した。
【０１０３】
（実施例２）
ジャケットと撹拌機の付いた１０Ｌのステンレス製反応器を充分窒素置換した後、シクロヘキサン５７２０ｇ，ＴＨＦ２．０ｇ，第１スチレン９０ｇを仕込み、ジャケットに温水を通水して内容物を７０℃に設定した。
【０１０４】
この後ｎ－ブチルリチウムシクロヘキサン溶液（純分で１．０ｇ）を添加し、スチレンの重合を開始した。第１スチレンがほぼ完全に重合してから１０分後に１，３－ブタジエン２５６ｇと第２スチレン２５０ｇとの混合物を添加し、重合を継続させ、２分後に定量ポンプにより４０分間を要して残りの１，３－ブタジエン３４４ｇを連続的に重合系内に供給し、重合を継続させた。これがほぼ完全に重合して最高温度７５℃に達してから５分後に、第３スチレン６０ｇを添加し、内容物がほぼ完全に重合した５分後にカップリング剤をリチウムに対して０．７当量添加し、カップリングさせた。
【０１０５】
カップリング剤添加より３０分後に、水０．５ｇを加えた。第１スチレンを仕込んだ直後より、この間、撹拌機によって系内を連続的に撹拌した。
【０１０６】
この後、実施例１と同様にしてブロック共重合体を得た。得られたブロック共重合体を用い、実施例１と同様にしてアスファルト組成物を調製した。その特性値を表２に示した。
【０１０７】
（実施例３）
ジャケットと撹拌機の付いた１０Ｌのステンレス製反応器を充分窒素置換した後、シクロヘキサン５７２０ｇ、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン（ＴＭＥＤＡ）０．６ｇ、ＴＨＦ１．９ｇ、第１スチレン２００ｇを仕込み、以後は、表１に示す様に、触媒量、第二、第三スチレン量、１，３－ブタジエン量、カップリング剤の種類と添加量を変えた以外は、実施例１と同様にしてブロック共重合体及びアスファルト組成物を得た。その特性値を表２に示した。
【０１０８】
（実施例４）

表１に示す様に、触媒量、第一～三スチレン量、１，３－ブタジエン量、カップリング剤量を変えた以外は、実施例１と同様にしてブロック共重合体及びアスファルト組成物を得た。その特性値を表２に示した。

【０１０９】

また、ブロック共重合体のカップリングがアスファルト組成物中で切断される様子をＧＰＣにより観察した。ＲＩ検知器によるクロマトグラムを図１に示す。尚、図１において実線はアスファルトと混合する前のブロック共重合体のクロマトグラムである。

【０１１０】

（実施例５）

実施例５は、表１に示す様に、第三スチレンの添加のなかったこと、触媒量、スチレン量、１，３－ブタジエン量、カップリング剤の種類と添加量を変えたこと以外は実施例１と同様な操作を行い、ブロック共重合体及びアスファルト組成物を得た。その特性値を表２に示した。

【０１１１】

（実施例６）

実施例６は、表１に示す様に、触媒量、第一～第三スチレンの添加量、１，３－ブタジエン量、カップリング剤量を変えた以外は、実施例１と同様にしてブロック共重合体及びアスファルト組成物を得た。その特性値を表２に示した。

【０１１２】

（実施例７）

実施例７は、表１に示す様に、実施例３と同様の操作を行う際、重合開始前に更にＴＭＥＤＡを１．５ｇ添加させることにより、ブタジエン中のビニル含量を変化させ、触媒量、スチレン量、１，３－ブタジエン量、カップリング剤量を変えた以外は、実施例３と同様にしてブロック共重合体及びアスファルト組成物を得た。その特性値を表２に示した。

【０１１３】

（実施例８）

実施例８は、表１に示す様に、カップリング剤の添加量を変えた以外は、実施例４と同様な操作を行い、ブロック共重合体及びアスファルト組成物を得た。その特性値を表３に示した。

【０１１４】

（比較例１）

表１に示す様に、第一、第三スチレンの添加量を変えた以外は、実施例１と同様にしてブロック共重合体及びアスファルト組成物を得た。その特性値を表３に示した。

【０１１５】

（比較例２）

表１に示す様に、触媒量、第一、第三スチレンの添加量、カップリング剤量を変えた以外は、実施例１と同様にしてブロック共重合体及びアスファルト組成物を得た。その特性値を表３に示した。

【０１１６】

（比較例３，４）

比較例３，４は、表１に示す様に、触媒量、スチレン量、１，３－ブタジエン量、カップリング剤の種類と添加量を変えた以外は、実施例３と同様にして線状ブロック共重合体及びアスファルト組成物を得た。その特性値を表３に示した。

【０１１７】

（比較例５～８、１０）

比較例５～８及び１０は、表１に示す様に、触媒量、スチレン量、１，３－ブタジエン量、カップリング剤量を変えた以外は、実施例１と同様にしてブロック共重合体及びアスファルト組成物を得た。その特性値を表３及び表４に示した。

【０１１８】

（比較例９）

比較例９は、表１に示す様に、触媒量、スチレン量、１，３－ブタジエン量、カップリング剤の種類と量を変えた以外は、実施例１と同様にしてブロック共重合体及びアスファルト組成物を得た。その特性値を表４に示した。

【０１１９】

（比較例１１）

比較例１１は、表１に示す様に、第二スチレンの添加のなかったこと、触媒量、スチレン量、１，３－ブタジエン量、カップリング剤の添加量を変えたこと以外は実施例１と同様な操作を行い、ブロック共重合体及びアスファルト組成物を得た。その特性値を表４に示した。

【０１２０】

（比較例１２）

比較例１２は、表１に示す様に、実施例４と同様な操作を行う際に、初めのテトラヒドロフランの仕込量を１．５ｇに変えた以外は、実施例４と同様な操作を行い、ブロック共重合体及びアスファルト組成物を得た。その特性値を表４に示した。

【０１２１】

（比較例１３）

比較例１３は、表１に示す様に、特公平３－７２２９号公報に基づき、イソプレンを１，３－ブタジエンに変えた以外は同公報実施例９と同様に、以下のようにしてブロック共重合体を得た。

【０１２２】

洗浄、乾燥したジャケットと撹拌機の付いた１０Ｌのステンレス製反応器を充分窒素置換した後、シクロヘキサン５７２０ｇ，テトラヒドロフラン１．３ｇを仕込んだ後、内温を７０℃にした。

【０１２３】

次に、ｎ－ブチルリチウム１．２ｇを含むシクロヘキサン溶液を添加後、第一スチレン１２２ｇを添加し、６０分重合した。次いで１，３－ブタジエン２７４ｇとスチレン９ｇを添加して６０分重合した。次いで１，３－ブタジエン２７４ｇとスチレン９ｇを添加して６０分重合し、更にその後１，３－ブタジエン３０４ｇとスチレン９ｇを添加して６０分重合した（表１には１，３－ブタジエンと共重合させたスチレンの合計量を第二スチレンの欄に、又、この時添加した１，３－ブタジエンの合計量をブタジエンの欄に記載した。）。

【０１２４】

最後に、十分乾燥した四塩化錫を０．６１ｇ、ジクロロプロパン０．５５ｇを含むシクロヘキサン溶液を添加して、２０分間カップリング反応を行った。

【０１２５】

なお、重合中は反応温度を７０℃になるように調節した。最初の第１スチレンを仕込んだ直後から重合終了まで撹拌機によって系内を連続的に撹拌した。

【０１２６】

重合終了後、重合体溶液に２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾールを添加した後、シクロヘキサンを加熱除去しブロック共重合体を得た。得られたブロック共重合体を用いて、実施例１と同様にして、アスファルト組成物を得た。その特性値を表４に示した。尚、本比較例においては、四塩化錫とジクロロプロパンを添加してカップリング反応を行ったが、表４中のピーク分子量は四塩化錫でのカップリングに起因するものを示した。

【０１２７】

【表１】

	触媒量（g）	第一スチレン量（g）	第二スチレン量（g）	ブタジエン量（g）	第三スチレン量（g）	カップリング剤の種類と対触媒当量
実施例1	1．6	170	90	700	40	A，0．8
実施例2	1．0	90	250	600	60	A，0．7
実施例3	1．8	200	80	600	120	B，0．9
実施例4	1．1	100	130	740	30	A，0．8
実施例5	0．7	110	100	790	———	C，0．6
実施例6	1．2	120	100	700	80	A，0．4
実施例7	1．6	170	90	700	40	A，0．8
実施例8	1．1	100	130	740	30	A，0．2
比較例1	1．7	40	90	700	170	A，0．8
比較例2	1．0	105	90	700	105	A，0．8
比較例3	1．1	180	260	500	60	A．0．8
比較例4	1．1	60	50	850	40	A，0．8
比較例5	1．3	300	20	600	80	A，0．7
比較例6	0．9	60	160	760	20	A，0．5
比較例7	0．9	150	130	590	130	A，0．8
比較例8	3．4	150	110	640	100	A，0．9
比較例9	1．0	250	100	580	70	C，0．7
比較例10	2．8	75	100	775	50	A，0．9
比較例11	1．3	250	———	700	50	A，0．8
比較例12	1．1	100	130	740	30	A，0．8
比較例13	1．2	122	27	852	———	A：0．61g D：0．55g

カップリング剤・・・A：$SnCl_4$、B：$MeSnCl_3$、C：Ph_2SnBr_2
D：ジクロロプロパン

【0128】
【表2】

【０１２９】
【表３】

			参考例	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
ブロック共重合体	全スチレン含量(wt%)		２５	３０	４０	４０	２６	２１	３０	３０
	ブロックスチレン（ＢＳ）含量(wt%)		０	２１	１５	３２	１３	１１	２０	２１
	ピーク分子量（×１０^4）		―――	２３	６３	１５	４７	５５	４２	２３
	ＢＳのピーク分子量（×１０^4）	A_1 A_2	―――	０．８ ０．２	１．１ ０．９	０．８ ０．５	１．０ ０．３	２．３	１．０ ０．７	０．８ ０．２
	未カップリング部の割合(wt%)		―――	２０	３０	１０	２０	４０	６０	２０
	ＢＳピーク分子量の（最小値）／（最大値）		―――	０．２５	０．８２	０．６３	０．３	―――	０．７	０．２５
	ランダム共重合体ブロックＢ中のスチレン含量(wt%)		―――	１１	２９	１２	１５	１１	１３	１１
	ランダム共重合体ブロックＢ中のスチレン連鎖（S_1wt%／S_8～wt%）		―――	７５／５	９０／４	６５／９	７４／６	７５／６	７５／５	７６／６
	ビニル含量(wt%)		１５	３２	１５	３２	３２	３１	３２	５５
	ブロッキング性		―――	◎	◎	○	○	◎	○	◎
アスファルト組成物	溶融粘度（１８０℃、ｃｐｓ）		１８５	１３０	１６０	１２４	１４０	１７９	１３７	１３５
	軟化点（℃）		５２	５４	６０	５４	５６	５５	５９	６２
	伸度（ｃｍ）	１５℃	＞１３０	＞１３０	＞１３０	＞１３０	＞１３０	＞１３０	＞１３０	１１５
		７℃	＞１３０	＞１３０	１２５	＞１３０	＞１３０	１２８	＞１３０	７０
	タフネス（ｋｇｆ－ｃｍ）		６９	９６	１６１	１２４	１２０	１０２	１５５	９２
	テナシティー（ｋｇｆ－ｃｍ）		１８	３７	８５	６０	５８	５４	７９	３４

【０１３０】
【表４】

		実施例８	比較例１	比較例２	比較例３	比較例４	比較例５	比較例６	比較例７
ブロック共重合体	全スチレン含量(wt%)	２６	３０	３０	５０	１５	４０	２４	４１
	ブロックスチレン（ＢＳ）含量(wt%)	１３	２１	２１	２４	１０	３８	８	２８
	ピーク分子量（×１０^4）	４７	２３	５１	４６	４５	４３	５３	７８
	ＢＳのピーク分子量（×１０^4） A_1 A_2	１．０ ０．３	０．２ ０．８	１．１ １．１	１．８ ０．６	０．６ ０．４	２．８ ０．７	０．８ ０．３	２．４ ２．１
	未カップリング部の割合(wt%)	８０	２０	２０	２０	２０	３０	５０	２０
	ＢＳピーク分子量の（最小値）／（最大値）	０．３	０．２５	１	０．３３	０．６７	０．２５	０．３８	０．８８
	ランダム共重合体ブロックＢ中のスチレン含量(wt%)	１５	１１	１１	３４	６	３	１７	１８
	ランダム共重合体ブロックＢ中のスチレン連鎖（S_1wt%／S_8～wt%）	７４／５	７４／６	７５／４	６４／８	６３／９	７４／５	７５／５	７４／６
	ビニル含量(wt%)	３３	３２	３３	３３	３２	３２	３３	１５
	ブロッキング性	△	×	◎	◎	△	◎	△	◎
アスファルト組成物	溶融粘度（１８０℃、ｃｐｓ）	１４０	１３３	１４５	１４１	１４０	１４２	１５０	１７８
	軟化点（℃）	５５	５４	６２	５７	５４	６２	５６	７０
	伸度（ｃｍ） １５℃	＞１３０	＞１３０	＞１３０	８１	＞１３０	１１０	＞１３０	７０
	伸度（ｃｍ） ７℃	＞１３０	＞１３０	１５	７	２１	１４	８０	２０
	タフネス（ｋｇｆ－ｃｍ）	１１８	９５	１ｂ０	１５４	１１５	１８０	１１９	１９５
	テナシティー（ｋｇｆ－ｃｍ）	５５	３４	８４	６１	５１	１２２	５５	１３８

		比較例８	比較例９	比較例１０	比較例１１	比較例１２	比較例１３
ブロック共重合体	全スチレン含量(wt%)	３６	４２	２３	３０	２６	１５
	ブロックスチレン（ＢＳ）含量(wt%)	２５	３２	１３	３０	１３	１２
	ピーク分子量（×１０⁴）	８	３２	１３	４０	４７	３２
	ＢＳのピーク分子量（×１０⁴） A_1	０．３	３．６	０．２	２．０	１．０	０．７
	ＢＳのピーク分子量（×１０⁴） A_2	０．２	１．０	０．１	０．４	０．３	
	未カップリング部の割合(wt%)	１０	３０	１０	２０	２０	０
	ＢＳピーク分子量の（最小値）／（最大値）	０．６７	０．２８	０．５	０．２	０．３	――
	ランダム共重合体ブロックＢ中のスチレン含量(wt%)	１５	１５	１１	０	１５	３
	ランダム共重合体ブロックＢ中のスチレン連鎖（S_1wt%／S_8～wt%）	７５／５	７５／６	７５／４	――	４５／３０	６５／１１
	ビニル含量(wt%)	３２	３３	３２	３２	１５	１２
	ブロッキング性	×	◎	×	◎	○	△
アスファルト組成物	溶融粘度（１８０℃、ｃｐｓ）	１１５	１６０	１２９	１４１	１３９	１３８
	軟化点（℃）	４９	６９	４９	６２	５７	５３
	伸度（ｃｍ） １５℃	１０３	１１０	＞１３０	１１５	１００	１０５
	伸度（ｃｍ） ７℃	６１	１８	７０	１４	４５	２５
	タフネス（ｋｇｆ－ｃｍ）	６５	１９０	６５	１３４	１１５	１０３
	テナシティー（ｋｇｆ－ｃｍ）	２３	１１８	１５	６２	５６	５４

【０１３１】

表２～４より、ブロック共重合体が特定の構造を有するとき、取り扱い性に優れ、且つ、低温伸度とその他のアスファルト物性に優れたアスファルト組成物が得られることがわかる。

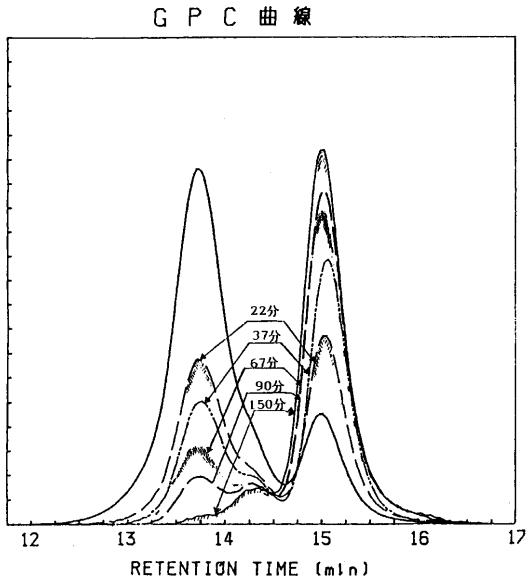
【０１３２】

【発明の効果】

本発明の新規なアスファルト組成物は、特定の構造を有するブロック共重合体とアスファルトからなる。本発明を構成するブロック共重合体は、アスファルトと配合時の取り扱い性に優れ、且つ、該ブロック共重合体を用いたアスファルト組成物は伸度とその他のアスファルト物性（タフネス、テナシティーなどの機械的特性、アスファルトへの溶解性等の加工性等）のバランスに優れた改質アスファルトを与えることができる。

【０１３３】
本発明のアスファルト組成物は、前記のような特性を有しているので、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として用いられ、特に寒冷地向けの道路舗装用に好適である。
【図面の簡単な説明】
【図１】実施例４のブロック共重合体のカップリングがアスファルト組成物中で切断される様子をＧＰＣにより観察したＲＩ検知器によるクロマトグラムである。

【図１】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０８－１００１２６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－３０８０１１（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１８４２５４（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２５４７６８（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２２８２５０（ＪＰ，Ａ）
特公昭４７－０１７３１９（ＪＰ，Ｂ１）
特公昭５９－０３６９４９（ＪＰ，Ｂ１）
特開昭６１－１７１７１４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08F293/00-297/08
C08L 1/00-101/16