



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I876218 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：111140454

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 10 月 25 日

(51)Int. Cl. : C08F297/04 (2006.01)

C08L95/00 (2006.01)

C08L53/02 (2006.01)

C08F8/04 (2006.01)

E01C7/18 (2006.01)

(30)優先權：2021/10/25 日本

2021-173982

(71)申請人：日商旭化成股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (JP)
日本(72)發明人：城本隆行 SHIROMOTO, TAKAYUKI (JP)；龜田一平 KAMEDA, IPPEI (JP)；近藤
知宏 KONDO, TOMOHIRO (JP)；荒木祥文 ARAKI, YOSHIFUMI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201936646A

CN 105899562A

審查人員：楊謹瑋

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 129 頁

(54)名稱

嵌段共聚物、瀝青組合物、及改質瀝青混合物

(57)摘要

本發明之嵌段共聚物(P)係含有以乙烯基芳香族單體單元為主體之聚合物嵌段(A)、及以共軛二烯單體單元為主體之聚合物嵌段(B)之嵌段共聚物之氫化物，且滿足下述條件(1)~(2)。

(1)25°C 下之 5 質量%甲苯溶液黏度為 5 mPa·s 以上且 45 mPa·s 以下

(2)嵌段共聚物(P)具有官能基。



I876218

【發明摘要】

【中文發明名稱】

嵌段共聚物、瀝青組合物、及改質瀝青混合物

【中文】

本發明之嵌段共聚物(P)係含有以乙烯基芳香族單體單元為主體之聚合物嵌段(A)、及以共軛二烯單體單元為主體之聚合物嵌段(B)之嵌段共聚物之氫化物，且滿足下述條件(1)~(2)。

(1)25℃下之 5 質量%甲苯溶液黏度為 5 mPa · s 以上且 45 mPa · s 以下

(2)嵌段共聚物(P)具有官能基。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

嵌段共聚物、瀝青組合物、及改質瀝青混合物

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種嵌段共聚物、瀝青組合物、及改質瀝青混合物。

【先前技術】

【0002】

嵌段共聚物被廣泛地用作瀝青組合物之改質劑。

瀝青組合物之技術領域中，為了增加與道路鋪裝、隔音片材、瀝青屋頂等各種用途相應之性能，業界廣泛地利用添加有各種嵌段共聚物作為改質劑之瀝青組合物。

作為此種改質劑之嵌段共聚物例如已知有含有共軛二烯單體單元與乙烯基芳香族單體單元者。

具體而言，揭示有於瀝青中添加具有特定結構之嵌段共聚物，而改良瀝青之各特性的技術(例如參照專利文獻 1～2)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻 1]日本專利特開平 9-12898 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2004-59781 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0004】

然而，專利文獻 1、2 中所揭示之瀝青組合物具有如下問題：高軟化點性、低熔融黏度性、及耐熱穩定性之特性平衡於實用上尚不充分，且於上述瀝青組合物中混合有骨材之瀝青混合物之特性於實用上亦不充分。

【0005】

因此，本發明之目的在於提供一種嵌段共聚物，其於添加至瀝青中之情形時，可獲得高軟化點性、低熔融黏度性、耐熱穩定性優異之瀝青組合物；又，提供一種瀝青組合物，其係含有上述嵌段共聚物與瀝青者，且高軟化點性、低熔融黏度性、耐熱穩定性優異；進而提供一種改質瀝青混合物，其係使用瀝青組合物者，且動態穩定性、耐水性優異。

[解決問題之技術手段]

【0006】

本發明人等為了解決上述課題而進行努力研究，結果發現藉由使用具有特定分子結構之嵌段共聚物，可獲得高軟化點性、低熔融黏度性、耐熱穩定性優異之瀝青組合物，又，發現藉由使用上述瀝青組合物，可獲得動態穩定性、耐水性優異之改質瀝青混合物，從而完成本發明。

即，本發明如下所述。

【0007】

[1]

一種嵌段共聚物(P)，其係含有以乙烯基芳香族單體單元為主體之聚合物嵌段(A)、及以共軛二烯單體單元為主體之聚合物嵌段(B)之嵌段共聚物之氫化物，且滿足下述條件(1)~(2)。

(1)25℃ 下之 5 質量%甲苯溶液黏度為 5 mPa · s 以上且 45 mPa · s 以

下

(2)嵌段共聚物(P)具有官能基。

[2]

如上述[1]中所記載之嵌段共聚物(P)，其氮含量為 20 ppm 以上且 1000 ppm 以下。

[3]

如上述[1]或[2]中所記載之嵌段共聚物(P)，其矽含量為 50 ppm 以上且 300 ppm 以下。

[4]

如上述[1]至[3]中任一項所記載之嵌段共聚物(P)，其中乙烯基芳香族單體單元之質量比率(TS)為 20 質量%以上且 60 質量%以下。

[5]

如上述[1]至[4]中任一項所記載之嵌段共聚物(P)，其中源自共軛二烯單體之乙烯基鍵結量為 9 質量%以上且 50 質量%以下。

[6]

如上述[1]至[5]中任一項所記載之嵌段共聚物(P)，其中藉由下述式(I)算出之上述聚合物嵌段(A)之質量比率(BS)為 10 質量%以上且 40 質量%以下。

$$BS = (\text{聚合物嵌段(A)之質量} / \text{嵌段共聚物(P)之質量}) \times 100 \quad (\text{I})$$

[7]

如上述[1]至[6]中任一項所記載之嵌段共聚物(P)，其中上述聚合物嵌段(B)係包含乙烯基芳香族單體單元與共軛二烯單體單元之聚合物嵌段(C)，

藉由下述式(II)算出之聚合物嵌段(C)中之乙烯基芳香族單體單元之質量比率(RS)為 3 質量%以上且未達 50 質量%。

$$RS = (TS - BS) / (100 - BS) \times 100 \quad (II)$$

(式(II)中，TS 為嵌段共聚物(P)中之乙烯基芳香族單體單元之質量比率，BS 表示嵌段共聚物(P)中之聚合物嵌段(A)之質量比率)

[8]

如上述[1]至[7]中任一項所記載之嵌段共聚物(P)，其重量平均分子量為 5 萬以上且 50 萬以下。

[9]

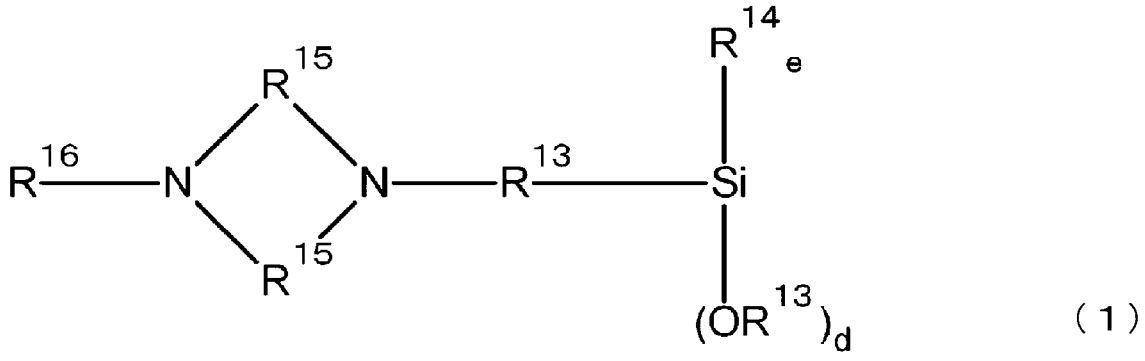
如上述[1]至[8]中任一項所記載之嵌段共聚物(P)，其具有胺基及/或烷氧基矽烷基作為上述官能基。

[10]

如上述[9]中所記載之嵌段共聚物(P)，其具有於下述通式(1)或(2)所表示之結構中之任一者上鍵結有聚合物鏈之結構。

【0008】

[化 1]



【0009】

通式(1)中，R¹³ 為碳數 1~12 之烴基，亦可存在不飽和鍵。複數個 R¹³ 分別可不同亦可相同。R¹⁴ 係可經包含 Si、O、或 N，且不具有活性氫

之有機基取代之碳數 1~20 之烴基，亦可存在不飽和鍵。

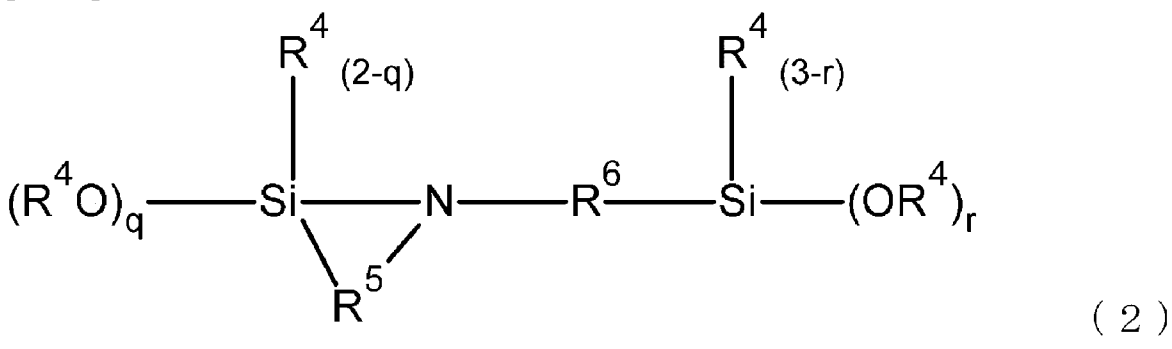
d 為 2~3 之整數，e 為 0~1 之整數。d + e = 3。

R¹⁵ 為碳數 1~6 之脂肪族烴基，亦可存在不飽和鍵。複數個 R¹⁵ 分別可不同亦可相同。

R¹⁶ 係可經包含 Si、O 或 N，且不具有活性氫之有機基取代之碳數 1~20 之烴基，亦可存在不飽和鍵。

【0010】

[化 2]



【0011】

通式(2)中，R⁴ 為碳數 1~20 之烷基、或碳數 6~20 之芳基。複數個 R⁴ 分別可不同亦可相同。R⁵ 表示碳數 1~10 之伸烷基，R⁶ 表示碳數 1~20 之伸烷基。q 表示 1 或 2 之整數，r 表示 2 或 3 之整數，q 及 r 之和為 4 以上之整數。

【0012】

[11]

如上述[1]至[10]中任一項所記載之嵌段共聚物(P)，其中於將上述嵌段共聚物(P)4 質量份、及

瀝青 96 質量份混合時，依據 ASTM(American Society for Testing Materials，美國材料試驗協會) D5976 之分離性為 5℃ 以下，上述瀝青於

藉由 TLC-FID(Thin Layer Chromatography-Flame Ionization Detector，薄層層析-火焰游離偵測器) JPI(Japan Petroleum Institute，日本石油協會)法(JPI-5S-70)進行之瀝青之組成分析中，相對於飽和成分、芳香族成分、樹脂成分、及瀝青質成分之合計 100 質量%，樹脂成分與瀝青質成分之合計量為 30 質量%以上。

[12]

如上述[1]至[11]中任一項所記載之嵌段共聚物(P)，其中上述共軛二烯單體單元中之雙鍵之氫化率為 95 mol%以下。

[13]

如上述[1]至[12]中任一項所記載之嵌段共聚物(P)，其中上述共軛二烯單體單元中之雙鍵之氫化率為 10 mol%以上。

[14]

如上述[1]至[13]中任一項所記載之嵌段共聚物(P)，其氮含量為 20 ppm 以上且 1000 ppm 以下，

矽含量為 50 ppm 以上且 300 ppm 以下，

乙烯基芳香族單體單元之質量比率(TS)為 30 質量%以上且 60 質量%以下，

上述共軛二烯單體單元中之雙鍵之氫化率為 10 mol%以上且 80 mol%以下，

上述聚合物嵌段(B)係包含乙烯基芳香族單體單元與共軛二烯單體單元之聚合物嵌段(C)，

藉由下述式(II)

$$RS = (TS - BS) / (100 - BS) \times 100 \quad (II)$$

算出之聚合物嵌段(C)中之乙烯基芳香族單體單元之質量比率(RS)為 15 質量%以上且 45 質量%以下。

[15]

如上述[1]至[14]中任一項所記載之嵌段共聚物(P)，其氮含量為 20 ppm 以上且 1000 ppm 以下，

乙烯基芳香族單體單元之質量比率(TS)為 30 質量%以上且 60 質量%以下，

上述共軛二烯單體單元中之雙鍵之氫化率為 10 mol%以上且 40 mol%以下，

上述聚合物嵌段(B)係包含乙烯基芳香族單體單元與共軛二烯單體單元之聚合物嵌段(C)，

藉由下述式(II)

$$RS = (TS - BS) / (100 - BS) \times 100 \quad (II)$$

算出之聚合物嵌段(C)中之乙烯基芳香族單體單元之質量比率(RS)為 15 質量%以上且 45 質量%以下。

[16]

一種瀝青組合物，其含有：瀝青 100 質量份、及

如上述[1]至[15]中任一項所記載之嵌段共聚物(P)0.5 質量份以上且 30 質量份以下。

[17]

一種瀝青組合物，其含有：瀝青 100 質量份、及

如上述[1]至[15]中任一項所記載之嵌段共聚物(P)0.5 質量份以上且 30 質量份以下，且

上述瀝青於藉由 TLC-FID JPI 法(JPI-5S-70)進行之瀝青之組成分析中，相對於飽和成分、芳香族成分、樹脂成分、及瀝青質成分之合計 100 質量%，樹脂成分與瀝青質成分之合計量為 30 質量%以上。

[18]

如上述[16]或[17]中所記載之瀝青組合物，其相對於瀝青 100 質量份，

含有交聯劑 0.01～10 質量份。

[19]

如上述[16]至[18]中任一項所記載之瀝青組合物，其相對於瀝青 100 質量份，含有包含硫與矽之添加劑 0.05～10 質量份。

[20]

一種改質瀝青混合物，其含有：如上述[16]至[19]中任一項所記載之瀝青組合物 3 質量份以上且 15 質量份以下、及骨材 100 質量份。

[發明之效果]

【0013】

根據本發明，可提供一種嵌段共聚物，其於添加至瀝青中之情形時，可獲得高軟化點性、低熔融黏度性、耐熱穩定性優異之瀝青組合物；又，可提供一種高軟化點性、低熔融黏度性、耐熱穩定性優異之瀝青組合物；進而可提供一種使用上述瀝青組合物之動態穩定性、耐水性優異之改質瀝青混合物。

【實施方式】

【0014】

以下，對用以實施本發明之方式(以下，稱為「本實施方式」)詳細地進行說明。

本發明並不限定於以下之本實施方式，可於其主旨之範圍內進行各種變化而實施。

【0015】

於本說明書中，「單體單元」係指構成嵌段共聚物之結構單元，「單體」係指構成嵌段共聚物之材料。

又，於本說明書中，「作為主體」係指於聚合物嵌段(A)或者聚合物嵌段(B)中，特定單體單元之含量為 50 質量%以上。

以乙烯基芳香族單體單元為主體之聚合物嵌段(A)中，只要乙烯基芳香族單體單元之含量為 50 質量%以上即可，較佳為 70 質量%以上，更佳為 90 質量%以上，進而較佳為 100 質量%。

以共軛二烯單體單元為主體之聚合物嵌段(B)中，只要共軛二烯單體單元之含量為 50 質量%以上即可，較佳為 70 質量%以上，更佳為 90 質量%以上，進而較佳為 100 質量%。

【0016】

於本說明書中，「高軟化點性」係指瀝青組合物之軟化點較高之性質。

「耐熱穩定性」例如係指於高溫條件下(例如 160~180℃)下長時間(例如 1 週左右)儲存瀝青組合物時之特性較高之性質。

「伸長回復性」係指於使瀝青組合物伸長後，欲使其恢復至伸長前之形狀之性質。

「低熔融黏度性」係指瀝青組合物之熔融黏度較低之性質。

「低溫伸長率性」係指瀝青組合物於低溫(例如 $0\sim 15^{\circ}\text{C}$)下之伸長率較高之性質。認為，藉由具有於低溫下容易伸長之性能，於利用瀝青混合物鋪裝道路之情形時，對裂縫抑制較有效。

「動態穩定性」係指對將瀝青組合物與骨材混合而獲得之改質瀝青混合物施加應力時不易產生變形之性質。

「耐水性」係指於水中對將瀝青組合物與骨材混合而獲得之改質瀝青混合物施加應力時不易產生剝離之性質。

「相容性」係指瀝青與本實施方式之嵌段共聚物(P)之相容性。

【0017】

[嵌段共聚物(P)]

本實施方式之嵌段共聚物(P)係含有以乙烯基芳香族單體單元為主體之聚合物嵌段(A)、及以共軛二烯單體單元為主體之聚合物嵌段(B)之嵌段共聚物之氫化物，且滿足下述條件(1)～(2)。

條件(1)： 25°C 下之 5 質量%甲苯溶液黏度為 $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $45\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下。

條件(2)：嵌段共聚物(P)具有官能基。

藉由使用上述構成之嵌段共聚物(P)，可獲得高軟化點性、低熔融黏度性、耐熱穩定性、及相容性優異之瀝青組合物。

本實施方式之嵌段共聚物較佳為用於瀝青改質。

【0018】

(聚合物嵌段(A))

本實施方式之嵌段共聚物(P)中所含之聚合物嵌段(A)係以乙烯基芳香族單體單元為主體之聚合物嵌段。

作為用以形成乙烯基芳香族單體單元之乙烯基芳香族單體，例如可例舉：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、二乙烯苯、1,1-二苯基乙烯、N,N-二甲基對胺基乙基苯乙烯、N,N-二乙基對胺基乙基苯乙烯等乙烯基芳香族單體，但不並限定於此。其等之中，從容易製造之觀點出發，較佳為苯乙烯。乙烯基芳香族單體可單獨使用一種，或者組合兩種以上使用。

【0019】

本實施方式之嵌段共聚物(P)中之聚合物嵌段(A)之質量比率(BS)相對於全部嵌段共聚物(P)較佳為 10 質量%以上且 40 質量%以下。

從瀝青組合物之伸長回復性、相容性更進一步優異之觀點出發，聚合物嵌段(A)之質量比率(BS)較佳為 10 質量%以上，更佳為 13 質量%以上，進而較佳為 15 質量%以上，進而更佳為 18 質量%以上。另一方面，從瀝青組合物之低溫伸長率性優異之觀點出發，較佳為 40 質量%以下，更佳為 35 質量%以下，進而較佳為 30 質量%以下，進而更佳為 25 質量%以下。

又，若以玻璃轉移點較高之乙烯基芳香族單體單元為主體之聚合物嵌段(A)之質量比率(BS)較高，則有嵌段共聚物(P)於高溫下之變形減小，瀝青組合物之軟化點提高之傾向。另一方面，認為由於聚合物嵌段(A)之質量比率較高之嵌段共聚物(P)之玻璃轉移點較高，低溫下之柔軟性較小，故有瀝青組合物之低溫伸長率性較差之傾向。因此，從特性平衡之觀點出發，上述質量比率(BS)相對於全部嵌段共聚物(P)較佳為 10 質量%以上且 40 質量%以下。

本實施方式之嵌段共聚物(P)中之聚合物嵌段(A)之質量比率(BS)例

如可使用藉由將四氧化鐵作為觸媒，利用第三丁基過氧化氫將聚合物氧化分解之方法(I. M. KOLTHOFF, et. al, J. Polym. Sci. 1, p. 429 (1946)中所記載之方法)求出之乙烯基芳香族聚合物嵌段成分之質量(但平均聚合度為約 30 以下之乙烯基芳香族聚合物嵌段成分除外)，藉由下述式(I)求出。

聚合物嵌段(A)之質量比率(BS)(質量%)=(聚合物嵌段(A)成分之質量/嵌段共聚物(P)之質量)×100 (I)

關於聚合物嵌段(A)之質量比率(BS)，可藉由在嵌段共聚物(P)之聚合步驟中，調整乙烯基芳香族單體之添加量、添加時點、及聚合時間而控制在上述數值範圍內。

【0020】

(聚合物嵌段(B))

本實施方式之嵌段共聚物(P)包含以共軛二烯單體單元為主體之聚合物嵌段(B)。

作為用以形成共軛二烯單體單元之共軛二烯單體，例如可例舉：1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(異戊二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、1,3-環己二烯等共軛二烯單體，但並不限定於此。其等之中，從可獲得機械強度優異之嵌段共聚物、低成本之觀點出發，較佳為 1,3-丁二烯及異戊二烯，更佳為 1,3-丁二烯。

共軛二烯單體可單獨使用一種，或者組合兩種以上使用。

【0021】

本實施方式之嵌段共聚物(P)中之共軛二烯單體單元例如包含源自 1,2-鍵及/或 3,4-鍵之共軛二烯單體單元、及源自 1,4-鍵之共軛二烯單體單元。

本說明書中所述之「源自 1,2-鍵及/或 3,4-鍵之共軛二烯單體單元」係共軛二烯單體利用 1,2-鍵及/或 3,4-鍵進行聚合，結果產生之每 1 個共軛二烯單體之單元。又，「源自 1,4-鍵之共軛二烯單體單元」係共軛二烯單體利用 1,4-鍵進行聚合，結果產生之每 1 個共軛二烯單體之單元。

【0022】

相對於本實施方式之嵌段共聚物(P)中之共軛二烯單體單元之總含量，源自 1,2-鍵及/或 3,4-鍵之共軛二烯單體單元之含量、即源自共軛二烯單體之乙烯基鍵結量(以下，亦稱為「乙烯基鍵結量」)較佳為 9 質量%以上且 50 質量%以下。

於本實施方式之嵌段共聚物(P)中，從瀝青組合物之伸長回復性變得更進一步優異之觀點出發，乙烯基鍵結量較佳為 50 質量%以下，更佳為 45 質量%以下，進而較佳為 40 質量%以下，進而更佳為 35 質量%以下。

另一方面，於本實施方式之嵌段共聚物(P)中，從可藉由通常之聚合方法容易地製造之觀點、瀝青組合物之低溫伸長率性更優異之觀點出發，乙烯基鍵結量較佳為 9 質量%以上，更佳為 10 質量%以上，進而較佳為 11 質量%以上，進而更佳為 12 質量%以上。再者，嵌段共聚物(P)之乙烯基鍵結量可藉由 NMR(Nuclear Magnetic Resonance，核磁共振)而進行測定，具體而言，可藉由下述實施例中所記載之方法進行測定。

源自 1,2-鍵及/或 3,4-鍵之共軛二烯單體單元與乙烯基芳香族單體單元、源自 1,4-鍵之共軛二烯單體單元相比，有藉由熱容易進行交聯或分解之傾向。因此，藉由適當地設定乙烯基鍵結量之上限，有可獲得耐熱穩定性良好之嵌段共聚物(P)之傾向。

即，從嵌段共聚物(P)之耐熱穩定性之觀點出發，較佳為將氫化率設

定得高於乙烯基鍵結量。乙烯基鍵與源自 1,4-鍵之乙烯基鍵相比，容易產生氫化反應，故於氫化反應時，乙烯基鍵部優先成為單鍵。因此，若超過乙烯基鍵結量而設定氫化率，則有以雙鍵之形式殘留者之乙烯基鍵部分較多，乙烯基鍵之殘留減少，嵌段共聚物(P)之熱穩定性增高之傾向。

乙烯基鍵結量可藉由調整嵌段共聚物(P)之聚合時之溫度、極性添加劑之添加量而控制在上述數值範圍內。具體而言，若聚合時之溫度較高，則有乙烯基鍵結量降低之傾向，若聚合時之溫度較低，則有乙烯基鍵結量增高之傾向，若極性添加劑之添加量較多，則有乙烯基鍵結量增高之傾向，若極性添加劑之添加量較少或者不添加，則有乙烯基鍵結量降低之傾向。

又，於乙烯基鍵結量高於氫化率之情形時，其差較佳為 10 mol%以下。

【0023】

於本實施方式之嵌段共聚物(P)中，於聚合物嵌段(B)係包含乙烯基芳香族單體單元與共軛二烯單體單元之聚合物嵌段(C)之情形時，藉由下述式(II)算出之聚合物嵌段(C)中之乙烯基芳香族單體單元之質量比率(RS)較佳為 3 質量%以上且未達 50 質量%。

再者，下述式(II)中，TS 為嵌段共聚物(P)中之乙烯基芳香族單體單元之質量比率，BS 為嵌段共聚物(P)中之聚合物嵌段(A)之質量比率。

$$RS = (TS - BS) / (100 - BS) \times 100 \quad (II)$$

從與瀝青之優異之相容性之觀點出發，乙烯基芳香族單體單元之質量比率(RS)較佳為 3 質量%以上，更佳為 6 質量%以上，進而較佳為 10 質量%以上，進而更佳為 15 質量%以上。

又，從瀝青組合物之低溫伸長率性更進一步優異之觀點出發，上述乙烯基芳香族單體單元之質量比率(RS)係未達 50 質量%者，較佳為未達 45 質量%，更佳為未達 40 質量%，進而較佳為未達 35 質量%。

若聚合物嵌段(C)中之乙烯基芳香族單體單元之質量比率(RS)較高，則由於嵌段共聚物(P)中，玻璃轉移點較高之乙烯基芳香族單體單元之含量增加，故有高溫下之變形較小，軟化點提高之傾向。又，有與瀝青之芳香族成分及極性成分之相互作用增加，與瀝青之相容性提高之傾向。

即，若上述(RS)較高，則與瀝青之相容性提高，但有低溫柔軟性惡化之傾向。另一方面，有玻璃轉移點增高之傾向，故藉由適當設定上述質量比率(RS)之上限，本實施方式之瀝青組合物能夠以於低溫下顯示出某程度之柔軟性，顯示出所需之低溫伸長率性之方式設計。

聚合物嵌段(C)中之乙烯基芳香族單體單元之質量比率(RS)可如上述式(II)所示，自嵌段共聚物(P)中之乙烯基芳香族單體單元之質量比率(TS)減去聚合物嵌段(A)之質量比率(BS)，將該值(TS－BS)除以聚合物嵌段(C)相對於嵌段共聚物(P)之質量比率(100－BS)而求出。

上述聚合物嵌段(C)中之乙烯基芳香族單體單元之質量比率(RS)可藉由在嵌段共聚物(P)之聚合步驟中，調整乙烯基芳香族單體之添加量、添加時點、聚合時間而控制在上述數值範圍內。

【0024】

聚合物嵌段(B)較佳為無規嵌段。此處，「無規」係指聚合物嵌段(B)中之乙烯基芳香族單體單元之連續數為 10 個以下之狀態。

本實施方式之嵌段共聚物(P)中之聚合物嵌段(B)中的短鏈乙烯基芳香族單體聚合部分之含量之下限值並無特別限定，相對於聚合物嵌段(B)中

之乙烯基芳香族單體單元總含量 100 質量%，較佳為 50 質量%以上，更佳為 60 質量%以上，進而較佳為 70 質量%以上，進而更佳為 80 質量%以上。又，聚合物嵌段(B)中之短鏈乙烯基芳香族單體聚合部分之含量之上限值並無特別限定，相對於聚合物嵌段(B)中之乙烯基芳香族單體單元總含量 100 質量%，較佳為 100 質量%以下，更佳為 99 質量%以下。藉由聚合物嵌段(B)中之短鏈乙烯基芳香族單體聚合部分之含量在上述範圍內，有本實施方式之瀝青組合物之低溫伸長率性更進一步提高之傾向。

【0025】

此處，「短鏈乙烯基芳香族單體聚合部分」係聚合物嵌段(B)中之包含 1~6 個乙烯基芳香族單體單元之成分。並且，短鏈乙烯基芳香族單體聚合部分之含量係以將聚合物嵌段(B)中之乙烯基芳香族單體單元總含量設為 100 質量%時之其中 1~6 個連接而成的乙烯基芳香族單體單元之含量之形式求出。

【0026】

又，相對於聚合物嵌段(B)中之乙烯基芳香族單體單元總含量 100 質量%，包含 2 個連接而成之乙烯基芳香族單體單元之成分之含量較佳為 10 質量%以上且 45 質量%以下，更佳為 13 質量%以上且 42 質量%以下，進而較佳為 19 質量%以上且 36 質量%以下。藉由包含 2 個連接而成之乙烯基芳香族單體單元之成分之含量在上述範圍內，有本實施方式之瀝青組合物之低溫伸長率性更進一步提高之傾向。

【0027】

進而，相對於聚合物嵌段(B)中之乙烯基芳香族單體單元總含量 100 質量%，包含 3 個連接而成之乙烯基芳香族單體單元之成分之含量較佳為

45 質量%以上且 80 質量%以下，更佳為 45 質量%以上且 75 質量%以下，進而較佳為 45 質量%以上且 65 質量%以下。藉由包含 3 個連接而成之乙烯基芳香族單體單元之成分之含量在上述範圍內，有本實施方式之瀝青組合物之低溫伸長率性更進一步提高之傾向。

【0028】

於以共軛二烯單體單元為主體之聚合物嵌段(B)、及包含作為其一形態之共軛二烯單體單元及乙烯基芳香族單體單元之聚合物嵌段(C)中，以自聚合開始末端側起依序成為等質量之方式設為第 1 區域～第 6 區域，將第 1 區域～第 6 區域之氫化前之乙烯基含量(乙烯基鍵結量)分別設為 V1～V6 時，乙烯基含量(乙烯基鍵結量)之分佈並無特別限定，可為一定，亦可分佈為錐形、凸狀、或凹狀。

再者，藉由在聚合中途添加極性化合物，或者控制聚合溫度，可將乙烯基分佈控制為錐形、凸狀、凹狀。

【0029】

錐形分佈係指滿足 $V6 > V5 > V4 > V3 > V2 > V1$ 、或者 $V6 < V5 < V4 < V3 < V2 < V1$ 之分佈。凸狀分佈係指 V6 及 V1 小於 V5 及 V2、且 V5 及 V2 小於 V4 及 V3 之分佈。凹狀分佈係指 V6 及 V1 大於 V5 及 V2、且 V5 及 V2 大於 V4 及 V3 之分佈。

【0030】

(嵌段共聚物(P)中之乙烯基芳香族單體單元之含量)

於本實施方式之嵌段共聚物(P)中，乙烯基芳香族單體單元之質量比率(TS)相對於全部嵌段共聚物(P)較佳為 20 質量%以上且 60 質量%以下。

於本實施方式之嵌段共聚物(P)中，從與瀝青之相容性更進一步優異

之觀點出發，乙烯基芳香族單體單元之質量比率(TS)較佳為 20 質量%以上，更佳為 24 質量%以上，進而較佳為 26 質量%以上，進而更佳為 28 質量%以上。另一方面，於本實施方式之嵌段共聚物(P)中，從使用本實施方式之嵌段共聚物(P)之瀝青組合物具有優異之低熔融黏度性、低溫伸長率性、及伸長回復性之觀點出發，乙烯基芳香族單體單元之質量比率(TS)較佳為 60 質量%以下，更佳為 56 質量%以下，進而較佳為 52 質量%以下，進而更佳為 48 質量%以下。

再者，乙烯基芳香族單體單元之質量比率(TS)可藉由下述實施例中所記載之方法進行測定。

嵌段共聚物(P)中之乙烯基芳香族單體單元之質量比率(TS)可藉由在嵌段共聚物(P)之聚合步驟中，調整乙烯基芳香族單體之添加量、聚合時間而控制在上述數值範圍內。

【0031】

以乙烯基芳香族單體單元為主體之聚合物嵌段(A)中、或以共軛二烯單體單元為主體之聚合物嵌段(B)、包含乙烯基芳香族單體單元與共軛二烯單體單元之聚合物嵌段(C)中之乙烯基芳香族單體單元之分佈並無特別限定，可均勻地分佈，亦可分佈為錐形、階梯狀、凸狀、或凹狀。

於聚合物嵌段(A)、(B)、(C)中可存在結晶部。以乙烯基芳香族單體單元為主體之聚合物嵌段(A)中，乙烯基芳香族單體單元之含量不同之鏈段可共存複數個。

【0032】

(嵌段共聚物(P)之結構)

本實施方式之嵌段共聚物(P)較佳為含有選自由下述式(i)~(xiv)所組

成之群中之至少一種嵌段共聚物。

【0033】

$A-B$	$\bullet \bullet \bullet$ (i)
$(A-B)_{n+1}$	$\bullet \bullet \bullet$ (ii)
$B-(A-B)_{n+1}$	$\bullet \bullet \bullet$ (iii)
$A-(B-A)_n$	$\bullet \bullet \bullet$ (iv)
$A-(B-A)_n-X$	$\bullet \bullet \bullet$ (v)
$[(A-B)_k]_m-X$	$\bullet \bullet \bullet$ (vi)
$[(A-B)_k-A]_m-X$	$\bullet \bullet \bullet$ (vii)
$A-C$	$\bullet \bullet \bullet$ (viii)
$(A-C)_{n+1}$	$\bullet \bullet \bullet$ (ix)
$C-(A-C)_{n+1}$	$\bullet \bullet \bullet$ (x)
$A-(C-A)_n$	$\bullet \bullet \bullet$ (xi)
$A-(C-A)_n-X$	$\bullet \bullet \bullet$ (xii)
$[(A-C)_k]_m-X$	$\bullet \bullet \bullet$ (xiii)
$[(A-C)_k-A]_m-X$	$\bullet \bullet \bullet$ (xiv)

【0034】

上述式(i)~(xiv)中，A 表示上述聚合物嵌段(A)，B 表示上述聚合物嵌段(B)，C 表示上述聚合物嵌段(C)。X 表示偶合劑之殘基或多官能有機鋰等聚合起始劑之殘基。m 為 2~6 之整數，n 及 k 分別獨立地為 1~4 之整數。

式(i)~(xiv)中之 m 、 n 及 k 之值可相同亦可不同。

【0035】

當於嵌段共聚物中 A、B 及 C 存在複數個之情形時，各自之分子量或組成等結構可相同亦可不同。

【0036】

上述式(v)~(vii)、及(xii)~(xiv)中，X 表示偶合劑之殘基或多官能有機鋰等聚合起始劑之殘基。從控制聚合物嵌段之分子量之觀點出發，X 較佳為偶合劑之殘基。

【0037】

本實施方式之嵌段共聚物(P)較佳為以質量比率計含有 50 質量%以上且 100 質量%以下之含有 2 個以上聚合物嵌段(A)之結構的嵌段共聚物(D)。

從本實施方式之瀝青組合物之低溫伸長率性優異，改質瀝青混合物之動態穩定性更進一步優異之觀點出發，本實施方式之嵌段共聚物(P)中之嵌段共聚物(D)之質量比率較佳為 50 質量%以上，更佳為 55 質量%以上，進而較佳為 60 質量%以上，進而更佳為 65 質量%以上，進而更佳為 70 質量%以上。藉由聚合物嵌段(A)存在 2 個，有嵌段共聚物(D)整體之交聯點增加，包含該嵌段共聚物(D)之嵌段共聚物(P)整體顯示出橡膠彈性之傾向。其結果為，認為與伸縮相關之低溫伸長率性、與輪胎之重複變形回復相關之動態穩定性變良好。

含有 2 個以上聚合物嵌段(A)之結構之嵌段共聚物(D)的質量比率可藉由下述實施例中所記載之方法求出。

含有 2 個以上聚合物嵌段(A)之結構之嵌段共聚物(D)之含量可藉由如下方法而控制在上述數值範圍內，即，根據嵌段共聚物之結構，具體而言，如上述(i)~(xiv)所表示之結構，調整本實施方式之嵌段共聚物(P)之

聚合步驟中之單體之添加方法；或者除此以外，調整偶合劑之添加量；及適當選擇性地使用多官能有機鋰等聚合起始劑，或者調整該等之添加量。

【0038】

作為偶合劑，可例舉下述嵌段共聚物之製造方法之項中所例示之偶合劑。

再者，各聚合物嵌段(A)、(B)、(C)之邊界或最端部未必需要明確地區分。

作為聚合起始劑及終止劑，可例舉下述嵌段共聚物之製造方法之項中所例示之聚合起始劑及終止劑。

【0039】

(氫化率)

於本實施方式之嵌段共聚物(P)中，從瀝青組合物之高軟化點性、耐熱穩定性、相容性之觀點出發，共軛二烯單體中所含之雙鍵之氫化率較佳為 10 mol%以上，更佳為 20 mol%以上，進而較佳為 30 mol%以上。

又，於本實施方式之嵌段共聚物(P)中，從瀝青組合物之低溫伸長率性、低熔融黏度性、經濟性之觀點出發，共軛二烯單體中所含之雙鍵之氫化率較佳為 95 mol%以下，更佳為 90 mol%以下，進而較佳為 85 mol%以下，進而更佳為 80 mol%以下。

關於氫化方法，可例舉下述方法。

嵌段共聚物(P)之共軛二烯單體中所含之雙鍵的氫化率可藉由調整氫化步驟中之氫供給量、或溫度、壓力等條件而控制在上述數值範圍內。

【0040】

再者，氫化後，以未氫化之 1,2-鍵、氫化後之 1,2-鍵、未氫化之 3,4-

鍵及氫化後之 3,4-鍵導入之共軛二烯單體單元之總質量相對於以未氫化之 1,2-鍵、氫化後之 1,2-鍵、未氫化之 3,4-鍵、氫化後之 3,4-鍵、未氫化之 1,4-鍵及氫化後之 1,4-鍵之鍵結方式導入之共軛二烯單體單元之總質量的比率與氫化前之共軛二烯單體單元之乙烯基鍵結量相等。因此，氫化前之共軛二烯單體單元之乙烯基鍵結量可使用氫化後之嵌段共聚物，藉由核磁共振光譜分析(NMR)進行測定，具體而言，可藉由下述實施例中所記載之方法進行測定。

【0041】

(嵌段共聚物(P)之構成)

從改質瀝青混合物中之嵌段共聚物之動態穩定性、改質瀝青混合物之耐水性之觀點出發，本實施方式之嵌段共聚物(P)較佳為包含以下之嵌段共聚物(a)(成分(a))、及嵌段共聚物(b)(成分(b))。

嵌段共聚物(a)：包含上述聚合物嵌段(A)、聚合物嵌段(B)(聚合物嵌段(C)之結構除外)、及聚合物嵌段(C)，峰值分子量為 5 萬以上且未達 16 萬之嵌段共聚物。

嵌段共聚物(b)：作為如下成分之嵌段共聚物，其包含上述聚合物嵌段(A)、聚合物嵌段(B)(聚合物嵌段(C)之結構除外)、及聚合物嵌段(C)，且於該成分之峰值分子量相對於上述成分(a)之峰值分子量之比為 1.5 以上且未達 4.3 之範圍內具有至少 1 個以上之峰值。

上述嵌段共聚物(a)為低分子量成分，上述嵌段共聚物(b)為高分子量成分。

又，於本實施方式之嵌段共聚物(P)中，成分(a)及(b)之質量比率((a)/(b))較佳為 10/90～50/50，更佳為 10/90～40/60，進而較佳為 15/85

~40/60。

因作為低分子量成分之嵌段共聚物(a)之質量比率增加，而有瀝青組合物之低熔融黏度性提高，但高軟化點性、動態穩定性降低之傾向。另一方面，因作為高分子量成分之嵌段共聚物(b)之比率增加，而有瀝青組合物之低熔融黏度性降低，但高軟化點性、動態穩定性提高之傾向。

【0042】

上述成分(a)之嵌段共聚物之峰值分子量為 5 萬以上且未達 16 萬，從瀝青組合物之低溫伸長率性、改質瀝青混合物之動態穩定性之觀點出發，為 5 萬以上，較佳為 6 萬以上，更佳為 8 萬以上，進而較佳為 9 萬以上。從製造嵌段共聚物時之加工性、或製造改質瀝青混合物時之加工性之觀點出發，上述成分(a)之嵌段共聚物之峰值分子量未達 16 萬，較佳為 15 萬以下，更佳為 14 萬以下，進而較佳為 13 萬以下。

【0043】

嵌段共聚物(b)(成分(b))較佳為含有以下之成分(b-1)及/或成分(b-2)。

成分(b-1)：作為如下成分之嵌段共聚物，該成分於其峰值分子量相對於上述成分(a)之峰值分子量之比為 1.5 以上且未達 2.5 之範圍內具有至少 1 個以上之峰值。

成分(b-2)：作為如下成分之嵌段共聚物，該成分於其峰值分子量相對於上述成分(a)之峰值分子量之比為 2.5 以上且未達 4.3 之範圍內具有至少 1 個以上之峰值。

【0044】

上述嵌段共聚物(b)較佳為包含上述嵌段共聚物(b-1)。上述嵌段共聚

物(b-1)之峰值分子量相對於上述嵌段共聚物(a)之峰值分子量之比為 1.5 以上且未達 2.5，較佳為 1.6 以上且未達 2.4，更佳為 1.7 以上且未達 2.3，進而較佳為 1.8 以上且未達 2.2。

【0045】

上述成分(b-1)相對於上述成分(a)及成分(b)之合計量之比率較佳為 0%以上且 40%以下。關於成分(b-1)之比率之下限，從改質瀝青混合物之動態穩定性之觀點出發，較佳為 0%以上，更佳為 2%以上，進而較佳為 4%以上，進而更佳為 6%以上。關於成分(b-1)之比率之上限，從瀝青組合物之低熔融黏度性之觀點出發，較佳為 40%以下，更佳為 35%以下，進而較佳為 30%以下，進而更佳為 25%以下。

上述成分(b-1)之比率可於嵌段共聚物之凝膠滲透層析法(以下亦記載為「GPC」)之溶出曲線中，以成分(b-1)相對於包含嵌段共聚物(a)及嵌段共聚物(b)之聚合物組合物之總面積之面積比的形式算出。

【0046】

上述嵌段共聚物(b)較佳為包含上述嵌段共聚物(b-2)。上述嵌段共聚物(b-2)之峰值分子量相對於上述嵌段共聚物(a)之峰值分子量之比為 2.5 以上且未達 4.3，較佳為 2.5 以上且未達 4.1，更佳為 2.6 以上且未達 3.9，進而較佳為 2.6 以上且未達 3.6。

【0047】

上述成分(b-2)相對於上述成分(a)及(b)之合計量之比率較佳為 20%以上且 90%以下。關於成分(b-2)之比率之下限，從改質瀝青混合物之動態穩定性之觀點出發，較佳為 20%以上，更佳為 25%以上，進而較佳為 30%以上，進而更佳為 35%以上。關於成分(b-2)之比率之上限，從瀝青組合

物之加工性之觀點出發，較佳為 90%以下，更佳為 85%以下，進而較佳為 80%以下，進而更佳為 75%以下。

上述成分(b-2)之比率可於嵌段共聚物之 GPC 之溶出曲線中，以成分(b-2)之面積相對於包含嵌段共聚物(a)及嵌段共聚物(b)之聚合物組合物之總面積之比的形式算出。

【0048】

成分(b-1)、成分(b-2)相對於成分(a)之峰值分子量比、以及成分(b-1)、成分(b-2)於 GPC 溶出曲線中之面積比可藉由調整下述偶合反應之條件，具體而言，偶合劑之種類、其添加量、溫度、及時間，而控制在上述範圍內。

再者，本實施方式之嵌段共聚物(P)中所含之成分(a)、成分(b-1)、及成分(b-2)之比率、以及峰值分子量可藉由下述實施例中所記載之方法進行測定。

【0049】

本實施方式之嵌段共聚物(P)從與瀝青之相容性、改質瀝青混合物之動態穩定性、耐水性優異之觀點出發，如上述條件(2)所示，設為具有官能基者，較佳為具有含有氮原子之官能基(以下，有時記載為含氮基)。

作為上述含氮基，例如可例舉選自由胺基、醯胺基、亞胺基、醯亞胺基、脲基、胺基甲酸酯基、異氰酸基、脛基、胍基、碳二醯亞胺基所組成之群中之至少 1 種官能基，但並不限定於此。

較佳為於本實施方式之嵌段共聚物(P)上加成有該等官能基，作為加成方法，例如可例舉：構成嵌段共聚物(P)之單體使用具有該等官能基之單體之方法；使構成嵌段共聚物之單體單元、與具有該等官能基之聚合起

始劑、偶合劑、或終止劑之殘基鍵結之方法等，但並不限定於此。

【0050】

本實施方式之嵌段共聚物(P)之氮含量較佳為 20 ppm 以上且 1000 ppm 以下。於本實施方式之改質瀝青混合物中，從動態穩定性、耐水性更優異之觀點出發，較佳為 20 ppm 以上，更佳為 40 ppm 以上，進而較佳為 60 ppm 以上，進而更佳為 80 ppm 以上，更進而較佳為 100 ppm 以上。另一方面，從經濟性之觀點出發，較佳為 1000 ppm 以下，更佳為 800 ppm 以下，進而較佳為 700 ppm 以下，進而更佳為 600 ppm 以下。

本實施方式之嵌段共聚物(P)中之氮含量可藉由下述實施例中所記載之方法求出。

本實施方式之嵌段共聚物(P)中之氮含量可藉由在聚合步驟中，調整具有含氮基之聚合起始劑、單體、偶合劑、聚合終止劑之添加量而控制在上述數值範圍內。作為具有含氮基之聚合起始劑、單體、偶合劑、聚合終止劑，並無特別限定，可例舉下述聚合起始劑、單體、偶合劑、聚合終止劑。

【0051】

藉由本實施方式之嵌段共聚物(P)具有含氮基，有與瀝青之相容性提高，又，改質瀝青混合物之動態穩定性、耐水性提高之傾向。

認為，本實施方式之嵌段共聚物(P)中所含之含氮基、與瀝青中所含之成分中之極性基之氫鍵等之相互作用有助於相容性提高。又，認為，藉由嵌段共聚物(P)中所含之含氮基、與改質瀝青混合物中所含之骨材表面之矽烷醇基之氫鍵等的相互作用，改質瀝青混合物之動態穩定性、耐水性提高。

【0052】

從與瀝青之相容性、改質瀝青混合物之動態穩定性、耐水性優異之觀點出發，本實施方式之嵌段共聚物(P)較佳為具有含有矽原子之官能基。作為上述含有矽原子之官能基，例如可例舉選自由矽烷醇基、烷氧基矽烷基、二價碳基矽烷基、矽氧烷基所組成之群中之至少一種官能基，但並不限定於此。

較佳為於本實施方式之嵌段共聚物(P)上加成有該等官能基，作為加成方法，例如可例舉：使用具有該等官能基之單體作為構成嵌段共聚物之單體之方法；使構成嵌段共聚物之單體單元、與具有該等官能基之聚合起始劑、偶合劑、或終止劑之殘基鍵結之方法等，但並不限定於此。

【0053】

本實施方式之嵌段共聚物(P)之矽含量較佳為 50 ppm 以上且 300 ppm 以下。從與瀝青之相容性、改質瀝青混合物之動態穩定性、耐水性更優異之觀點出發，較佳為 50 ppm 以上，更佳為 60 ppm 以上，進而較佳為 80 ppm 以上，進而更佳為 100 ppm 以上。另一方面，從經濟性之觀點出發，較佳為 300 ppm 以下，更佳為 270 ppm 以下，進而較佳為 240 ppm 以下，進而更佳為 200 ppm 以下。

嵌段共聚物(P)中之矽含量可藉由下述實施例中所記載之方法求出。

本實施方式之嵌段共聚物(P)中之矽含量可藉由在聚合步驟中，調整具有含矽基之偶合劑之添加量而控制在上述數值範圍內。作為具有含矽基之偶合劑，並無特別限定，可例舉下述偶合劑。

【0054】

本實施方式之嵌段共聚物(P)更佳為具有含有矽原子之官能基(以下，

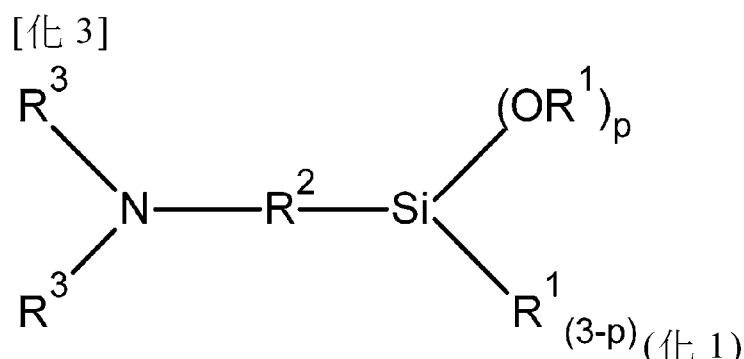
有時記載為含矽基)。本實施方式之嵌段共聚物(P)藉由具有上述含氮基與含矽基，有改質瀝青混合物之動態穩定性、耐水性進而提高之傾向。認為，藉由改質瀝青混合物中所含之骨材表面之矽烷醇基與上述嵌段共聚物(P)之含矽基形成共價鍵，動態穩定性、耐水性提高。

作為含矽基於矽上僅附著有碳者、及於矽上僅附著有氮者無法於矽之部分與骨材表面之矽烷醇基反應。從該觀點出發，較佳為於和骨材表面之矽烷醇基之反應中作為脫離基而發揮功能之取代基鍵結於矽，作為較佳之取代基，例如可例舉：鹵基、烷氧基、芳基、羥基。

【0055】

作為含有矽原子之官能基，例如可例舉具有以下之(化 1)～(化 12)所表示之結構者，但並不限定於此。

【0056】

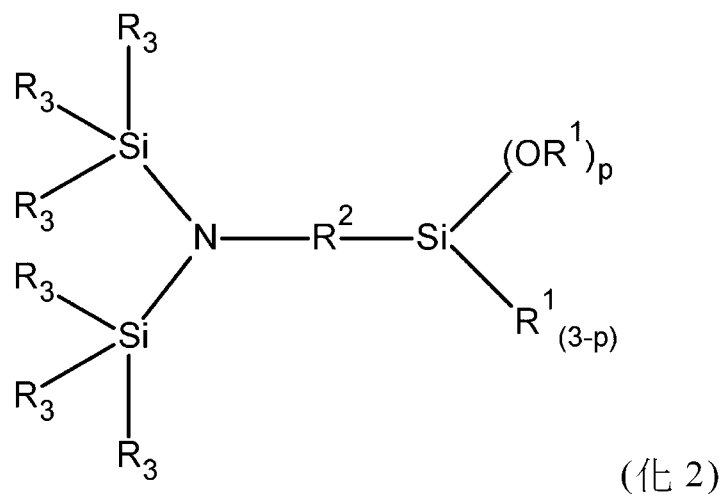


【0057】

上述(化 1)中， R^1 為碳數 1～10 之烷基。 R^1 存在複數個，但分別可相同亦可不同。 R^2 為碳數 3～5 之伸烷基， R^3 為碳數 1～4 之烷基。 R^3 存在複數個，但分別可相同亦可不同。 p 表示 1～3 之整數。

【0058】

[化 4]

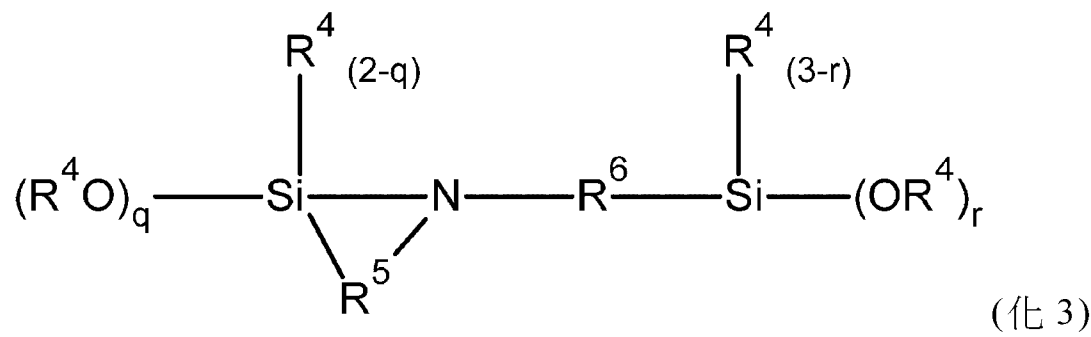


【0059】

上述(化 2)中， R^1 為碳數 1~3 之烷基。 R^1 存在複數個，但分別可相同亦可不同。 R^2 為碳數 3~5 之烷基， R^3 為碳數 1~4 之烷基。 R^3 存在複數個，但分別可相同亦可不同。 p 表示 1~3 之整數。

【0060】

[化 5]

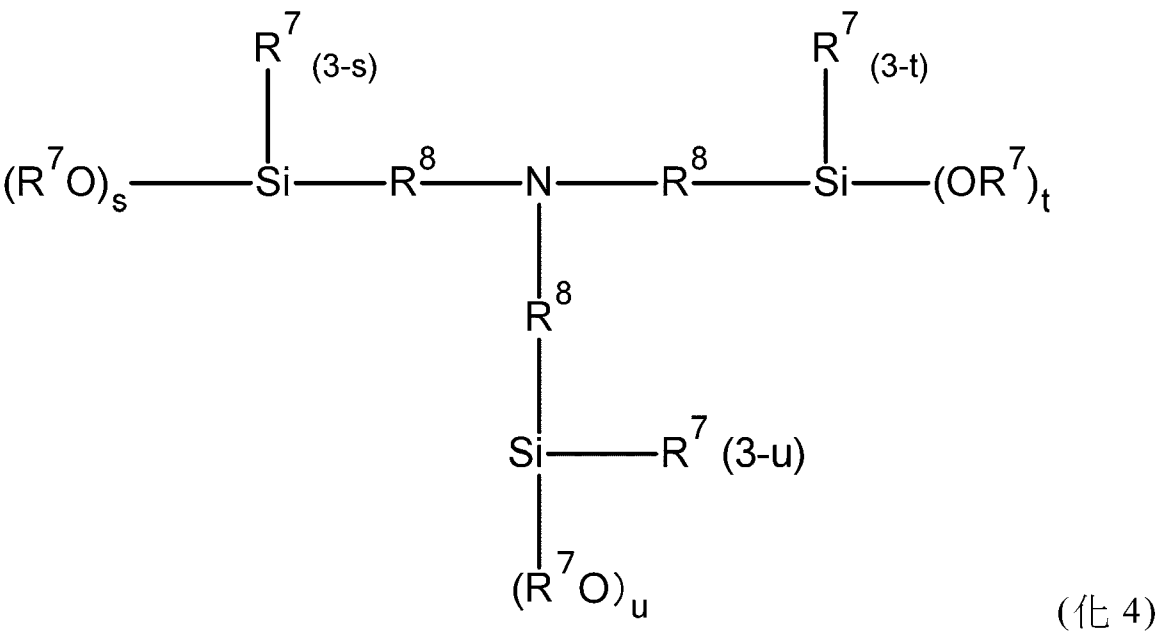


【0061】

上述(化 3)中， R^4 為碳數 1~20 之烷基、或碳數 6~20 之芳基。 R^4 存在複數個，但分別可相同亦可不同。 R^5 表示碳數 1~10 之伸烷基， R^6 表示碳數 1~20 之伸烷基， q 表示 1 或 2 之整數， r 表示 2 或 3 之整數， q 及 r 之和為 4 以上之整數。

【0062】

[化 6]

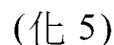


【0063】

上述(化 4)中，R⁷為碳數 1～20 之烷基、或碳數 6～20 之芳基。R⁷ 存在複數個，但分別可相同亦可不同。R⁸ 為碳數 1～20 之伸烷基。R⁸ 存在複數個，但分別可相同亦可不同。s、t、及 u 分別獨立地表示 1～3 之整數，s、t、及 u 之和為 4 以上之整數。

【0064】

[化 7]

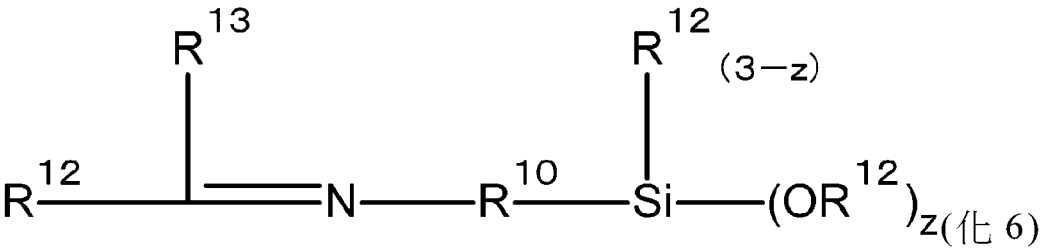


【0065】

上述(化 5)中，A 表示具有選自由碳數 1~20 之烴基、或氧原子、氮原子、矽原子、硫原子、及磷原子所組成之群中之至少一種原子，且不具有活性氫之有機基。 R^8 表示單鍵或碳數 1~20 之伸烷基。 R^8 存在複數個，但分別可相同亦可不同。 R^9 表示碳數 1~20 之烷基。 R^9 存在複數個，但分別可相同亦可不同。 R^{10} 表示碳數 1~20 之伸烷基。 R^{10} 存在複數個，但分別可相同亦可不同。 R^{11} 分別獨立地表示碳數 1~20 之烷基、或三烷基矽烷基。 w 分別獨立地表示 1~3 之整數， x 分別獨立地表示 1 或 2， i 表示 0~6 之整數， j 表示 0~6 之整數， k 表示 0~6 之整數， i 、 j 、及 k 之和為 4~10 之整數。

【0066】

[化 8]

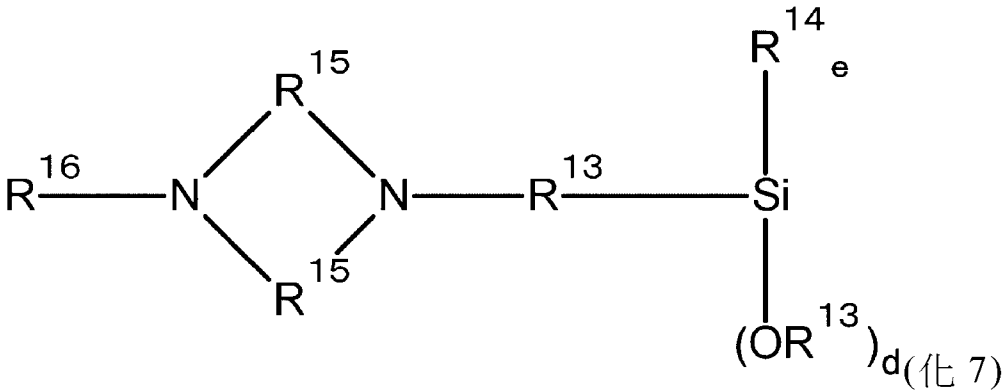


【0067】

上述(化 6)中， R^{10} 表示碳數 1~20 之伸烷基。 R^{12} 表示碳數 1~20 之烷基、或碳數 6~20 之芳基。 R^{12} 存在複數個，但分別可相同亦可不同。 R^{13} 表示氫原子或碳數 1~20 之烴基。 z 表示 1~3 之整數。

【0068】

[化 9]



【0069】

上述(化 7)中， R^{13} 為碳數 1~12 之烴基，亦可存在不飽和鍵， R^{13} 存在複數個，但分別可相同亦可不同。 R^{14} 係可經包含 Si、O 或 N，且不具有活性氫之有機基取代之碳數 1~20 之烴基，亦可存在不飽和鍵。

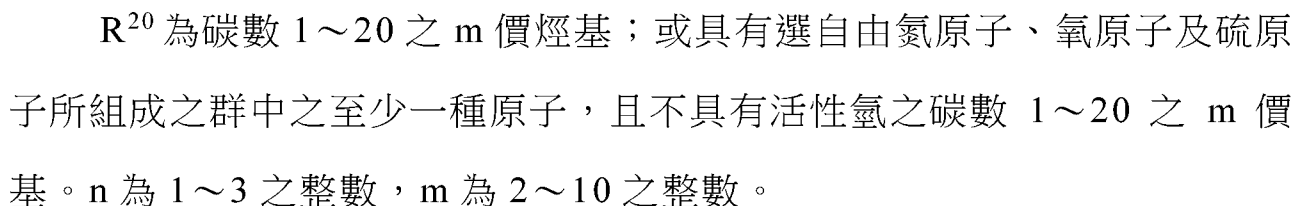
d 為 2~3 之整數， e 為 0~1 之整數。 $d+e=3$ 。

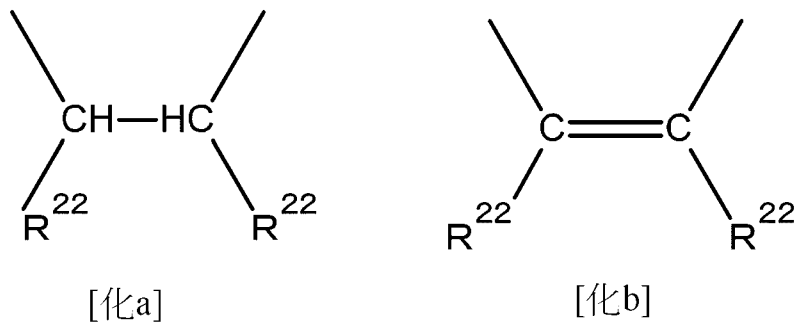
R^{15} 為碳數 1~6 之脂肪族烴基，亦可存在不飽和鍵， R^{15} 存在複數個，但分別可相同亦可不同。 R^{16} 係可經具有烴基，包含 Si、O 或 N，不具有活性氫之有機基取代之碳數 1~20 之烴基，亦可存在不飽和鍵。

【0070】

$$\text{R}^{20} - \left(\text{Z} - \text{R}^{19} - \text{Si} \begin{array}{l} \text{(R}^{17}\text{)}_{3-n} \\ | \\ \text{(R}^{18}\text{)}_n \end{array} \right)_m \quad (18)$$

上述(化 8)中， R^{17} 為碳數 1~20 之烴基。 R^{18} 為碳數 1~20 之烴氧基、或改性或未改性之分支共軛二烯系聚合物。 R^{19} 為碳數 1~20 之烷二基。 Z 為下述式(C)或式(D)所表示之基。


$$\begin{array}{c}
 \text{R}^{21} \\
 | \\
 \text{N} \quad \text{B} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{N} \text{---} \text{R}^5 \text{---} \text{N} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{R}^5 \text{---} \text{Si} \quad \text{R}^5 \text{---} \text{Si} \\
 \begin{array}{l}
 \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\
 (\text{OR}^1)_a \quad (\text{Q})_b \quad (\text{R}^1)_{3-a-b} \\
 (\text{OR}^1)_c \quad (\text{Q})_b \quad (\text{R}^1)_{3-c-d}
 \end{array}
 \end{array}
 \quad (化9)$$

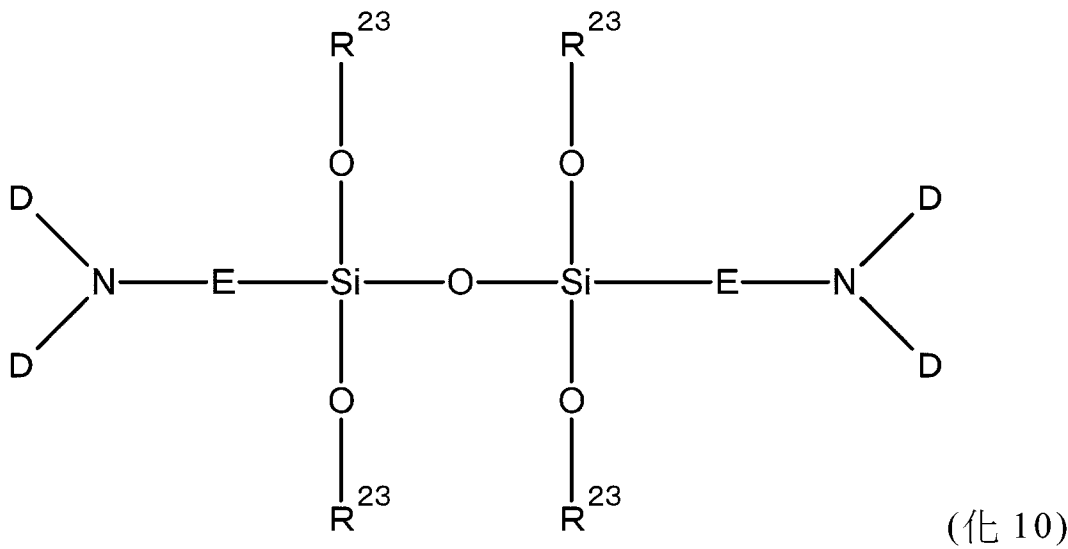


【0073】

上述(化 9)中，R⁵ 分別獨立地為碳數 1～10 之伸烷基。R¹ 為碳數 1～10 之烷基。R¹ 存在複數個，但分別可相同亦可不同。R²¹ 為氫或分別獨立地為碳數 1～10 之烷基。Q 為共軛二烯系聚合物鏈，a 及 c 分別獨立地為 0、1 或 2。b 及 d 分別獨立地為 1、2 或 3，a+b 及 c+d 分別獨立地為 1、2 或 3。B 為[化 a]、或[化 b]。R²² 分別獨立地為氫、或碳數 1～10 之烷基。R²² 存在複數個，但分別可相同亦可不同。

【0074】

[化 12]



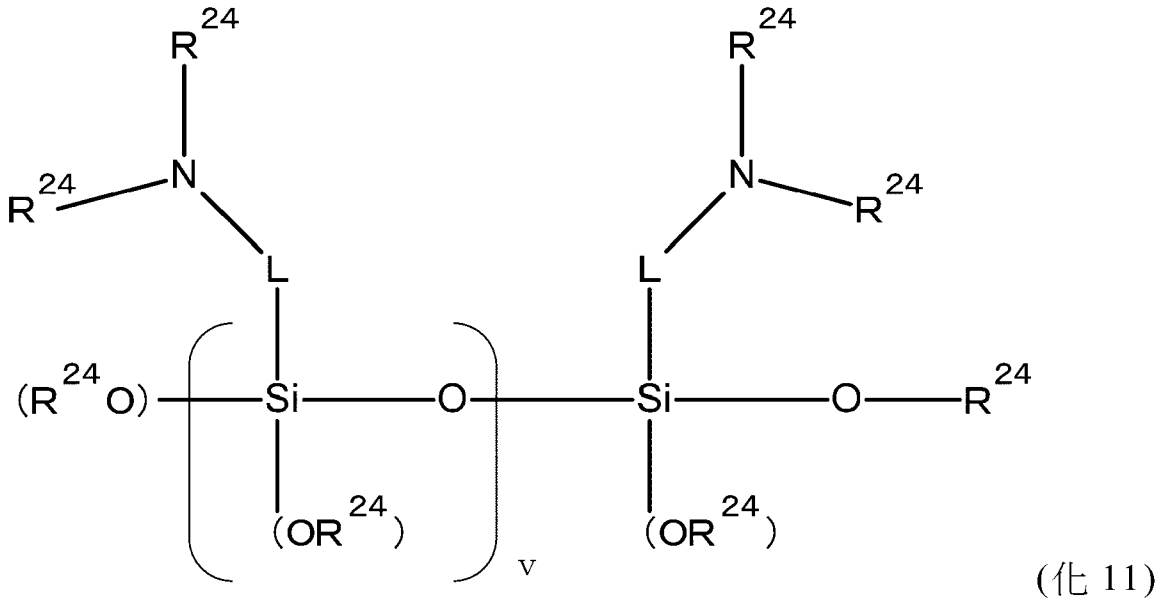
【0075】

上述(化 10)中，E 係包含或不含氧原子之碳數 1～20 之二價烴基。E 存在複數個，但分別可相同亦可不同。D 分別獨立地為碳數 1～20 之一價

烴基。D 存在複數個，但分別可相同亦可不同。R²³ 為經碳數 1~10 之烷基取代之二價、三價、或四價烷基矽烷基、或碳數 1~20 之一價烴基。R²³ 彼此可相互連結而形成碳數 1~5 之環，於連結而形成環之情形時，所形成之環可包含 1 個~3 個選自由 N、O、及 S 所組成之群中之一種以上之雜原子。R²³ 存在複數個，但分別可相同亦可不同。

【0076】

[化 13]

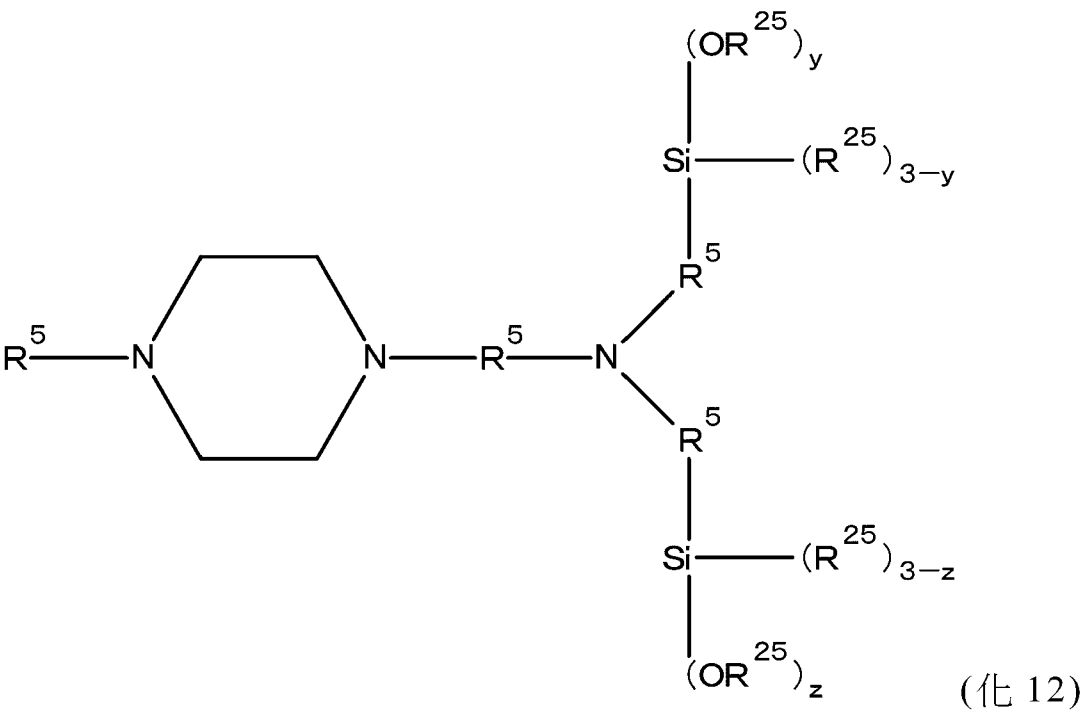


【0077】

上述(化 11)中，R²⁴ 分別獨立地為碳數 1~20 之烷基。R²⁴ 存在複數個，但分別可相同亦可不同。L 為碳數 1~20 之伸烷基。v 為 2~4 之整數。L 存在複數個，但分別可相同亦可不同。

【0078】

[化 14]



【0079】

上述(化 12)中， R^5 表示碳數 1~20 之伸烷基。 R^5 存在複數個，但分別可相同亦可不同。

R^{25} 表示碳數 1~20 之烷基或碳數 6~20 之芳基。 y 及 z 分別獨立地為 1~3 之整數。 R^{25} 存在複數個，但分別可相同亦可不同。

【0080】

從與瀝青之相容性、改質瀝青混合物之動態穩定性、耐水性之觀點出發，本實施方式之嵌段共聚物(P)之官能基中之氮原子數較佳為 1 個以上，更佳為 2 個以上，進而較佳為 3 個以上。

本實施方式之嵌段共聚物(P)之官能基中之烷氧基矽烷基的種類並無特別限定，從與嵌段共聚物之反應性之觀點出發，較佳為甲氧基、及乙氧基。

【0081】

(嵌段共聚物之物性)

＜損耗正切峰頂、峰值溫度＞

本實施方式之嵌段共聚物(P)於動態黏彈性之光譜中，於-90℃以上且-20℃以下之範圍內具有損耗正切($\tan\delta$)之峰頂(峰值高度)，上述峰頂(峰值高度)之值較佳為 0.6 以上且 2.0 以下。若上述峰頂(峰值高度)處於上述範圍內，則有與瀝青之相容性優異，且瀝青組合物之低溫伸長率性優異之傾向。

本實施方式之嵌段共聚物(P)從與瀝青之相容性優異，瀝青組合物之高軟化點性及低溫伸長率性更進而平衡性良好地提高之觀點出發，上述峰頂(峰值高度)之值更佳為 0.65 以上且 1.6 以下，進而較佳為 0.7 以上且 1.5 以下，進而更佳為 0.75 以上且 1.4 以下。

上述峰頂(峰值高度)之值可藉由調整本實施方式之嵌段共聚物(P)中的聚合物嵌段(B)(聚合物嵌段(C)之形態除外。以下同樣)及聚合物嵌段(C)中之乙烯基鍵結量之分佈、及聚合物嵌段(B)及(C)中之短鏈乙烯基芳香族單體聚合部分之含量而控制在上述範圍內。

例如，若聚合物嵌段(B)及(C)中之乙烯基鍵結量之分佈為一定，則有上述峰頂(峰值高度)增高之傾向，若聚合物嵌段(B)及(C)中之乙烯基鍵結量之分佈為錐形、凸狀、或凹狀，則有上述峰頂(峰值高度)降低之傾向，若短鏈乙烯基芳香族單體聚合部分之含量較多，則有上述峰頂(峰值高度)增高之傾向，若短鏈乙烯基芳香族單體聚合部分之含量較少，則有上述峰頂(峰值高度)降低之傾向。

【0082】

又，從瀝青組合物之低溫伸長率性優異之觀點出發，本實施方式之嵌段共聚物(P)之損耗正切($\tan\delta$)之峰值溫度的範圍較佳為-90℃以上且-5℃以

下，更佳為-87℃以上且-8℃以下，進而較佳為-85℃以上且-12℃以下，進而更佳為-83℃以上且-15℃以下。

上述損耗正切($\tan\delta$)之峰值高度及峰值溫度可藉由下述實施例中所記載之方法求出。

【0083】

損耗正切($\tan\delta$)之峰值溫度例如可藉由控制聚合物嵌段(B)及聚合物嵌段(C)中之乙烯基芳香族單體單元與共軛二烯單體單元之含量的比率、共軛二烯單體單元之微結構等，以於-90℃以上且-5℃以下之範圍內具有損耗正切($\tan\delta$)之峰頂(峰值高度)之方式加以調整。

例如，若提高聚合物嵌段(B)及聚合物嵌段(C)中之乙烯基芳香族單體單元之比率，則有於高溫側具有損耗正切($\tan\delta$)之峰頂之傾向，若降低乙烯基芳香族單體單元之比率，則有於低溫側具有損耗正切($\tan\delta$)之峰頂之傾向，若提高聚合物嵌段(B)及(C)中之乙烯基鍵結量，則有於高溫側具有損耗正切($\tan\delta$)之峰頂之傾向，若降低乙烯基鍵結量，則有於低溫側具有損耗正切($\tan\delta$)之峰頂之傾向。

【0084】

<5 質量%甲苯溶液黏度>

本實施方式之嵌段共聚物(P)於 25℃ 下之 5 質量%甲苯溶液黏度為 5 mPa · s 以上且 45 mPa · s 以下(上述條件(1))。

從瀝青組合物之高軟化點性、低溫伸長率性更進一步優異之觀點出發，本實施方式之嵌段共聚物(P)於 25℃ 下之 5 質量%甲苯溶液黏度為 5 mPa · s 以上，較佳為 6 mPa · s 以上，更佳為 7 mPa · s 以上，進而較佳為 8 mPa · s 以上。另一方面，從瀝青組合物之低熔融黏度性優異之觀點

出發，本實施方式之嵌段共聚物(P)於 25℃ 下之 5 質量%甲苯溶液黏度為 45 mPa · s 以下，較佳為 40 mPa · s 以下，更佳為 35 mPa · s 以下，進而較佳為 30 mPa · s 以下，進而更佳為 25 mPa · s 以下。

再者，於本實施方式中，5 質量%甲苯溶液黏度可藉由下述實施例中所記載之方法求出。

本實施方式之嵌段共聚物(P)於 25℃ 下之 5 質量%甲苯溶液黏度可藉由調整嵌段共聚物(P)之分子量、分子量分佈而控制在上述數值範圍內。例如，於將嵌段共聚物(P)之重量平均分子量設為 20 萬，將乙烯基芳香族單體單元之質量比率(TS)設為 30 質量%，將聚合物嵌段(A)之質量比率(BS)設為 30 質量%，將氫化率設為 20%之情形時，於 25℃ 下之 5 質量%之甲苯溶液黏度成為 10~20 mPa · s 左右。藉由以相同之結構將重量平均分子量設為 25 萬，以於 25℃ 下之 5 質量%之甲苯溶液黏度計成為 18~28 mPa · s 左右。又，上述甲苯溶液黏度亦可藉由調整嵌段共聚物(P)之氫化率而加以控制。例如，藉由提高嵌段共聚物(P)之氫化率，有 5 質量%之甲苯溶液黏度增加之傾向。再者，嵌段共聚物(P)之重量平均分子量可藉由調整聚合步驟中之單體與聚合起始劑之添加量而加以控制，嵌段共聚物(P)之分子量分佈可藉由適當選擇性地使用偶合劑、或多官能有機鋰等聚合起始劑，或者調整該等之添加量而加以控制，氫化率可藉由調整氫化觸媒量、或氫供給量而加以控制。

【0085】

<重量平均分子量>

本實施方式之嵌段共聚物(P)之重量平均分子量較佳為 5 萬以上且 50 萬以下。

從瀝青組合物之高軟化點性、改質瀝青混合物之動態穩定性之觀點出發，重量平均分子量較佳為 5 萬以上，更佳為 8 萬以上，進而較佳為 10 萬以上，進而更佳為 12 萬以上。又，從瀝青組合物之低熔融黏度性之觀點出發，較佳為 50 萬以下，更佳為 46 萬以下，進而較佳為 42 萬以下，進而更佳為 38 萬以下。

嵌段共聚物(P)之重量平均分子量可藉由調整聚合條件而控制在上述數值範圍內。

【0086】

<分子量分佈>

從減少添加至瀝青中之嵌段共聚物(P)之添加量，並且瀝青組合物之加工性更進一步優異之觀點出發，本實施方式之嵌段共聚物(P)之分子量分佈(M_w/M_n)(重量平均分子量(M_w)相對於數量平均分子量(M_n)之比)之下限值較佳為 1.03 以上，更佳為 1.05 以上，進而較佳為 1.11 以上，進而更佳為 1.20 以上。

又，從瀝青組合物之製造性優異，減少添加至瀝青中之嵌段共聚物(P)之添加量之觀點出發，嵌段共聚物(P)之分子量分佈(M_w/M_n)之上限值較佳為 2.0 以下，更佳為 1.7 以下，進而較佳為 1.5 以下，進而更佳為 1.4 以下。

再者，本實施方式之嵌段共聚物(P)之重量平均分子量(M_w)、數量平均分子量(M_n)、及分子量分佈(M_w/M_n)可藉由下述實施例中所記載之方法求出。

【0087】

<依據 ASTM D5976 之分離性>

關於本實施方式之嵌段共聚物(P)，於將該嵌段共聚物(P)4 質量份、及瀝青 96 質量份混合時，依據 ASTM D5976 之分離性較佳為 5℃ 以下，上述瀝青於藉由 TLC-FID JPI 法(JPI-5S-70)進行之瀝青之組成分析中，相對於飽和成分、芳香族成分、樹脂成分、及瀝青質成分之合計 100 質量%，樹脂成分與瀝青質成分之合計量為 30 質量%以上。

藉由具有上述特性，可獲得瀝青組合物之高溫儲存之穩定性、伸長回復性之提高效果。

依據 ASTM D5976 之分離性更佳為 4℃ 以下，進而較佳為 3℃ 以下。

依據 ASTM D5976 之分離性可藉由控制嵌段共聚物(P)之氫化率、TS、BS、RS、分子量而控制在 5℃ 以下。

【0088】

[瀝青組合物]

本實施方式之瀝青組合物之第一態樣包含上述本實施方式之嵌段共聚物(P)、及瀝青。

從高軟化點性、優異之動態穩定性、高伸長回復性、低熔融黏度性、相容性之觀點出發，相對於瀝青 100 質量份，本實施方式之瀝青組合物較佳為含有嵌段共聚物(P)0.5 質量份以上且 30 質量份以下。更佳為 1 質量份以上且 20 質量份以下，進而較佳為 1.5 質量份以上且 16 質量份以下，進而更佳為 2 質量份以上且 12 質量份以下。

【0089】

本實施方式之瀝青組合物之第二態樣包含上述本實施方式之嵌段共聚物(P)、及瀝青，進而，上述瀝青於藉由 TLC-FID JPI 法(JPI-5S-70)進行之瀝青之組成分析中，相對於飽和成分、芳香族成分、樹脂成分、及瀝

青質成分之合計 100 質量%，樹脂成分與瀝青質成分之合計量為 30 質量% 以上。

從高軟化點性、優異之動態穩定性、高伸長回復性、低熔融黏度性、相容性之觀點出發，相對於瀝青 100 質量份，本實施方式之瀝青組合物較佳為含有嵌段共聚物(P)0.5 質量份以上且 30 質量份以下。更佳為 1 質量份以上且 24 質量份以下，進而較佳為 1.5 質量份以上且 20 質量份以下，進而更佳為 2 質量份以上且 16 質量份以下。

【0090】

(瀝青)

本實施方式之瀝青組合物含有瀝青。

作為瀝青，例如可例舉：作為石油精製時之副產物(石油瀝青)、或天然產出物(天然瀝青)而獲得之瀝青、或將該等瀝青與石油類混合而成之混合物等，但並不限定於此。

瀝青通常包含瀝青(bitumen)為主成分。

【0091】

作為瀝青，例如可例舉：直餾瀝青、半吹製瀝青、吹製瀝青、溶劑脫瀝青後之瀝青、焦油、瀝青(pitch)、添加有油之摻合瀝青(cutback asphalt)、瀝青乳劑等，但並不限定於此。

其等之中，從獲取性之觀點出發，瀝青較佳為直餾瀝青。

該等可單獨使用一種，亦可混合兩種以上使用。

又，亦可於各種瀝青中添加石油系溶劑萃取油、芳香系烴系加工處理油或萃取物等芳香族系重質礦物油等。

【0092】

瀝青之針入度(藉由 JIS-K2207 測定)較佳為 30 以上且 300 以下，更佳為 50 以上且 250 以下，進而較佳為 60 以上且 200 以下。

藉由瀝青之針入度在上述範圍內，本實施方式之瀝青組合物有高軟化點性、低熔融黏度性、低溫伸長率性、動態穩定性、相容性、耐熱穩定性之平衡性優異之傾向。

【0093】

又，作為瀝青，較佳為使用如下者，即，於將藉由依據石油學會之石油類試驗關係標準之 TLC-FID JPI 法(JPI-5S-70)之測定法進行分析時的飽和成分、芳香族成分、樹脂成分、瀝青質成分之合計量設為 100 質量%時，樹脂成分與瀝青之合計量為 30 質量%以上。上述範圍之瀝青被認為藉由先前公知之瀝青改質劑即苯乙烯系彈性體不易相容，且藉由使用本實施方式之嵌段共聚物(P)可使其相容，可發揮出優異之瀝青之改質效果。

【0094】

此處，上述飽和成分係分子量為 300~2000 之烷烴、環烷烴之油分，芳香族成分係分子量為 500~2000 之芳香族之油分，樹脂成分係分子量為 500~50000 之含有雜原子之縮合多環芳香族之樹脂，瀝青質成分係分子量為 1000~100000 之含有雜原子之層狀結構之縮合多環芳香族。

【0095】

認為，隨著瀝青之樹脂成分、瀝青質成分之含量增加，藉由先前公知之瀝青改質劑即苯乙烯系彈性體，溶解度參數背離，故與瀝青之相容性變得較差。另一方面，認為藉由向苯乙烯系彈性體中導入官能基，發揮與樹脂成分、瀝青質成分之雜原子之相互作用，與瀝青之相容性提高。

其中，考慮到作為樹脂、瀝青質成分中所含之雜原子之氮或氧較

多，認為較佳為向苯乙烯系彈性體中導入含有氮、及或矽之官能基作為官能基。

先前，利用膠體指數(Colloidal Index)作為表示瀝青之組成之指標。膠體指數係將瀝青質成分與飽和成分之和除以芳香族成分與樹脂成分之和所得之值，但本發明人認為，於著眼於本實施方式之嵌段共聚物(P)之改質瀝青混合物之作為相容化劑之功能的觀點中，較佳為不著眼於膠體指數所表示之瀝青質成分與飽和成分之比率，而著眼於瀝青質成分與樹脂成分之比率進行設計。即，以於 25℃ 下之 5 質量%甲苯溶液黏度成為 5 mPa · s 以上且 45 mPa · s 以下之方式對嵌段共聚物(P)進行設定，擔保加工時之混合容易性，然後以滿足氮濃度 20 ppm 以上且 1000 ppm 以下及/或矽濃度 50 ppm 以上且 300 ppm 以下之方式設為具有官能基之結構，藉此即便於瀝青中之樹脂成分、瀝青質成分之含量較高之情形時，亦可獲得改質瀝青混合物中之雜原子或骨材與嵌段共聚物(P)之親和性提高，容易發揮相容化作用之效果。

嵌段共聚物(P)之甲苯溶液黏度反映嵌段共聚物(P)之結構，有嵌段共聚物(P)之分子量、氫化率、及芳香族乙烯基單體單元量越高，且乙烯基鍵結量越低，則甲苯溶液黏度越增高之傾向。除了以 5 質量%甲苯溶液黏度成為 5 mPa · s 以上且 45 mPa · s 以下之範圍之方式，調整嵌段共聚物(P)之結構以外，還將氮及/或矽之濃度設定為較佳之範圍，藉此有容易成為如下嵌段共聚物(P)之傾向，該嵌段共聚物(P)對樹脂成分及/或瀝青質成分之含量相對較高之瀝青相容性亦較高。

【0096】

嵌段共聚物(P)藉由控制與瀝青之飽和成分、芳香族成分之相互作用

用，可期待獲得更優異之相容性。具體而言，可例舉如下情況：於瀝青之飽和成分較高之情形時，於本實施方式之嵌段共聚物(P)中提高共軛二烯之氫化率，或與瀝青之芳香族成分之比率相對應而調整乙烯基芳香族單體單元量。認為尤其重要的是將聚合物嵌段(C)中之乙烯基芳香族單體單元之質量比率(RS)設為最佳之範圍。於瀝青中之芳香族成分、樹脂成分、瀝青質成分較多之情形時，較佳為使 RS 較多。藉此，可提高嵌段共聚物(P)與瀝青之相容性。

【0097】

作為與樹脂成分、瀝青質成分之含量較多之瀝青之相容性較高之嵌段共聚物(P)的第一態樣，可例舉以下構成。

即，可例舉如下嵌段共聚物(P)：氮含量為 20 ppm 以上且 1000 ppm 以下，矽含量為 50 ppm 以上且 300 ppm 以下，乙烯基芳香族單體單元之質量比率(TS)為 30 質量%以上且 60 質量%以下，上述共軛二烯單體單元中之雙鍵之氫化率為 10 mol%以上且 80 mol%以下，上述聚合物嵌段(B)係包含乙烯基芳香族單體單元與共軛二烯單體單元之聚合物嵌段(C)，藉由下述式(II)：

$$RS = (TS - BS) / (100 - BS) \times 100 \quad (II)$$

算出之聚合物嵌段(C)中之乙烯基芳香族單體單元之質量比率(RS)為 15 質量%以上且 45 質量%以下。

藉由以導入至嵌段共聚物(P)中之官能基滿足嵌段共聚物(P)中之氮濃度 20 ppm 以上且 1000 ppm 以下及/或矽濃度 50 ppm 以上且 300 ppm 以下之方式控制結構，可獲得與具有雜原子之瀝青之樹脂成分或瀝青質成分之相互作用增加，相容性優化之效果。進而，為了與飽和成分相互作用，

有效的是嵌段共聚物(P)進行氫化，藉由氫化率為 80 mol%以下，嵌段共聚物(P)中之源自共軛二烯之雙鍵存在一定程度，產生由瀝青中所含之硫所引起之瀝青成分與嵌段共聚物(P)中之共軛二烯部分的硫化，故有可確保良好之相容性之傾向。

又，藉由聚合物嵌段(C)中之乙烯基芳香族單體單元之質量比率(RS)為 15 質量%以上且 45 質量%以下，有自極性較低之飽和成分至極性較高之樹脂成分或瀝青質成分廣泛地相互作用之傾向。

【0098】

上述第一態樣之嵌段共聚物(P)與樹脂成分、瀝青質成分之含量之合計為 30 質量%以上之瀝青之相容性尤其優異，於依據 ASTM-D5976，測定瀝青組合物之相容性(分離性)(將填充至管體中之試樣靜置於 163℃ 之烘箱中 48 小時後，於冷凍庫中靜置一晚，測定自管體抽出並進行三等分後之上部與下部之試樣之軟化點差)之情形時，有上部與下部之軟化點之測定值的差成為 3℃ 以下之傾向。進而，於將包含本實施方式之嵌段共聚物(P)之瀝青組合物與骨材混合而成之改質瀝青混合物中，有耐車轍性或耐水性優異之傾向。

藉由骨材表面之矽烷醇基與導入至嵌段共聚物(P)中之官能基相互作用，有具有牢固之接著力，且表現出改質瀝青混合物之較高之物性之傾向。

【0099】

作為與樹脂成分、瀝青質成分之含量較多之瀝青之相容性較高之嵌段共聚物(P)的第二態樣，可例舉以下構成。

即，可例舉如下嵌段共聚物(P)：氮含量為 20 ppm 以上且 1000 ppm

以下，乙烯基芳香族單體單元之質量比率(TS)為 30 質量%以上且 60 質量%以下，上述共軛二烯單體單元中之雙鍵之氫化率為 10 mol%以上且 40 mol%以下，上述聚合物嵌段(B)係包含乙烯基芳香族單體單元與共軛二烯單體單元之聚合物嵌段(C)，藉由下述式(II)：

$$RS = (TS - BS) / (100 - BS) \times 100 \quad (II)$$

算出之聚合物嵌段(C)中之乙烯基芳香族單體單元之質量比率(RS)為 15 質量%以上且 45 質量%以下。

於不將矽含量作為要件方面，第二態樣之嵌段共聚物(P)與第一態樣相比，由官能基所帶來之與樹脂成分或瀝青質成分之相容性提高效果較低。因此，將氫化率設定在進一步提高與瀝青成分之相互作用之範圍。

若嵌段共聚物(P)之氫化率較高，則共軛二烯部之雙鍵之多數轉變為單鍵，故極性降低，與樹脂成分或瀝青質成分之相互作用減弱。因此，將氫化率設定為低於上述第一態樣之 40 mol%以下。

第二態樣之嵌段共聚物(P)與樹脂成分、瀝青質成分之含量之合計為 30 質量%以上之瀝青的相容性亦尤其優異，於依據 ASTM-D5976，測定瀝青組合物之相容性(分離性)之情形時，有上部與下部之軟化點之測定值的差成為 3℃ 以下之傾向。

【0100】

如上所述，從高軟化點性、優異之動態穩定性、高伸長回復性、低熔融黏度性、相容性之觀點出發，相對於瀝青 100 質量份，本實施方式之瀝青組合物較佳為含有嵌段共聚物(P)0.5 質量份以上且 30 質量份以下，從瀝青組合物具有進而更高之軟化點性之觀點出發，更佳為 2 質量份以上，進而較佳為 3 質量份以上，進而更佳為 3.5 質量份以上。另一方面，

於本實施方式之瀝青組合物中，從瀝青組合物具有進而更低之熔融黏度性之觀點出發，相對於瀝青 100 質量份，嵌段共聚物(P)之含量更佳為 20 質量份以下，進而較佳為 16 質量份以下，進而更佳為 14 質量份以下。

【0101】

(黏著賦予樹脂)

關於本實施方式之瀝青組合物，從縮短上述瀝青組合物之製造時間，瀝青組合物之相容性及耐骨材剝離性能更進一步優異之觀點出發，瀝青組合物較佳為包含黏著賦予樹脂。

【0102】

作為黏著賦予樹脂，例如可例舉：松脂系樹脂、氫化松脂系樹脂、萜烯系樹脂、苯并呋喃系樹脂、酚系樹脂、萜烯-酚系樹脂、芳香族烴樹脂、及脂肪族烴樹脂等，但並不限定於此。

該等黏著賦予樹脂可僅單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

作為更具體之黏著賦予樹脂，可使用「橡膠、塑膠調配藥品」(Rubber Digest 公司編)中所記載之黏著賦予樹脂。從瀝青組合物之相容性及耐骨材剝離性能更進一步優異之觀點出發，作為黏著賦予樹脂，較佳為芳香族烴樹脂。

相對於上述嵌段共聚物(P)100 質量份，本實施方式之瀝青組合物中之黏著賦予樹脂之含量較佳為超過 0 質量份且 200 質量份以下，更佳為 3 質量份以上且 100 質量份以下。藉由設為上述範圍之含量，有瀝青組合物之相容性及耐骨材剝離性能更進一步優異之傾向。

【0103】

(油)

從低熔融黏度性更進一步優異之觀點出發，本實施方式之瀝青組合物較佳為包含油。

作為油，例如可例舉：礦物油系軟化劑、合成樹脂系軟化劑等，但並不限定於此。

作為礦物油系軟化劑，例如可例舉：石蠟系油、環烷烴系油、芳香族系油等，但並不限定於此。再者，通常，石蠟系烴之碳原子數占油中所含之全部碳原子中之 50%以上者被稱為「石蠟系油」，環烷烴系烴之碳原子數占油中所含之全部碳原子中之 30%以上且 45%以下者被稱為「環烷烴系油」，又，芳香族系烴之碳原子數占油中所含之全部碳原子中之 35%以上者被稱為「芳香族系油」。

若本實施方式之瀝青組合物含有礦物油系軟化劑，則有瀝青組合物之施工性更進一步提高之傾向。作為礦物油系軟化劑，從瀝青組合物之低熔融黏度性及低溫性能更進一步優異之觀點出發，較佳為石蠟系油，從瀝青組合物之低熔融黏度性及相容性更進一步優異之觀點出發，較佳為環烷烴系油。

又，作為合成樹脂系軟化劑，例如可例舉：聚丁烯、低分子量聚丁二烯等，但並不限定於此，較佳為聚丁烯、低分子量聚丁二烯。

從抑制油之滲出、瀝青組合物可確保實用上充分之機械強度之觀點出發，相對於上述嵌段共聚物(P)100 質量份，本實施方式之瀝青組合物中之油之含量較佳為 10 質量份以上且 50 質量份以下，更佳為 15 質量份以上且 40 質量份以下，進而較佳為 20 質量份以上且 30 質量份以下。

【0104】

(發泡劑)

從低熔融黏度性更進一步優異，可進一步縮短瀝青組合物之製造時間之觀點出發，本實施方式之瀝青組合物亦可包含發泡劑。

作為發泡劑，例如可例舉：碳酸氫鈉、碳酸銨、重氮胺基苯、N,N'-二亞硝基五亞甲基四胺、2,2'-偶氮雙(異丁腈)等，但並不限定於此。

該等發泡劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

上述發泡劑之中，從相容性更優異之觀點出發，較佳為重氮胺基苯、N,N'-二亞硝基五亞甲基四胺、2,2'-偶氮雙(異丁腈)。

從瀝青組合物之低熔融黏度性更進一步優異，可進一步縮短瀝青組合物之製造時間之觀點出發，本實施方式之瀝青組合物中之發泡劑之含量較佳為 0.1 質量%以上，更佳為 0.3 質量%以上。又，從經濟性優異之觀點出發，發泡劑相對於本實施方式之瀝青組合物整體之比率較佳為 3 質量%以下，更佳為 2 質量%以下，進而較佳為 1 質量%以下。

【0105】

(添加劑)

本實施方式之瀝青組合物亦可包含通常用作針對熱塑性樹脂或橡膠狀聚合物之調配材料之其他添加劑。

作為其他添加劑，例如可例舉：無機填充劑、潤滑劑、脫模劑、塑化劑、抗氧化劑等穩定劑、阻燃劑、防靜電劑、有機纖維、玻璃纖維、碳纖維、金屬晶鬚等補強劑、著色劑、顏料、黏度調整劑、防剝離劑、及顏料分散劑等。

其他添加劑之含量並無特別限定，可根據上述添加劑之種類加以選擇，相對於瀝青 100 質量份，通常為 50 質量份以下。

【0106】

作為無機填充劑，例如可例舉：碳酸鈣、碳酸鎂、氫氧化鎂、硫酸鈣、硫酸鋇、二氧化矽、黏土、滑石、雲母、矽灰石、蒙脫石、沸石、氧化鋁、氧化鈦、氧化鎂、氧化鋅、礦渣絨、及玻璃纖維等，但並不限定於此。

作為潤滑劑及脫模劑，例如可例舉：碳黑、氧化鐵等顏料、硬脂酸、山萆酸、硬脂酸鋅、硬脂酸鈣、硬脂酸鎂、及伸乙基雙硬脂醯胺等，但並不限定於此。

作為穩定劑，可例舉抗氧化劑、及光穩定劑等各種穩定劑，但並不限定於此。

【0107】

作為抗氧化劑，例如可例舉自由基捕捉劑等酚系抗氧化劑、過氧化物分解劑等磷系抗氧化劑、及硫系抗氧化劑等。又，亦可使用兼具作為上述自由基捕捉劑及過氧化物分解劑之功能之抗氧化劑，但並不限定於此。

該等抗氧化劑可僅單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

該等抗氧化劑之中，從瀝青組合物之耐熱穩定性(耐熱老化性)更進一步優異，進而可抑制凝膠化之觀點出發，較佳為酚系抗氧化劑。

作為抗氧化劑，例如可例舉：2,6-二第三丁基-4-甲基苯酚、3-(4'-羥基-3',5'-二第三丁基苯基)丙酸正十八烷基酯、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-乙基-6-第三丁基苯酚)、2,4-雙[(辛硫基)甲基]-鄰甲酚、丙烯酸 2-第三丁基-6-(3-第三丁基-2-羥基-5-甲基苯基)-4-甲基苯酯、丙烯酸 2,4-二第三戊基-6-[1-(3,5-二第三戊基-2-羥基苯基)乙基]苯酯、丙烯酸 2-[1-(2-羥基-3,5-二第三戊基苯基)]酯等受阻酚系抗氧化劑；硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸月桂基硬脂酯、季戊四醇-四(β -月

桂基硫代丙酸酯)等硫系抗氧化劑；亞磷酸三(壬基苯基)酯、亞磷酸三(2,4-二第三丁基苯基)酯等磷系抗氧化劑等，但並不限定於此。

【0108】

作為光穩定劑，例如可例舉：2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-3',5'-第三丁基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-3',5'-二第三丁基苯基)-5-氯苯并三唑等苯并三唑系紫外線吸收劑；2-羥基-4-甲氧基二苯甲酮等二苯甲酮系紫外線吸收劑；受阻胺系光穩定劑等，但並不限定於此。

【0109】

本實施方式之瀝青組合物藉由包含防剝離劑，而有於製造將瀝青組合物與骨材混合而成之改質瀝青混合物時，可更進一步防止瀝青組合物與骨材之剝離之傾向。

作為防剝離劑，例如可例舉樹脂酸，具體而言，適宜者可例舉如下松脂，其係具有羧基之碳數 20 之多環式二萜，且含有選自由松香酸、去氫松香酸、新松香酸、海松酸、異海松酸、及長葉松酸所組成之群中之至少一種。又，脂肪酸或脂肪醯胺係作為防剝離劑及潤滑劑發揮功能，故可應用脂肪酸或脂肪醯胺作為防剝離劑。

進而，作為防剝離劑，可例舉：聚醯胺樹脂、聚酯樹脂；胺化合物，例如牛油烷基丙二胺或牛油烷基丙三胺等；四級銨鹽，例如氯化單烷基銨、氯化二烷基銨或環氧乙烷加成型氯化銨等；妥爾油脂肪酸、磷酸硬脂酯；通用之矽烷偶合劑，例如乙烯基三氯矽烷、乙烯基三矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、 γ -(甲基丙烯醯氧基丙基)三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷等；咪唑啉化合物等。

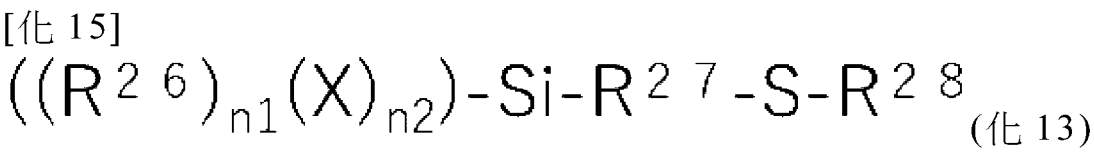
【0110】

(矽烷偶合劑)

本實施方式之瀝青組合物藉由包含矽烷偶合劑，而有於將瀝青組合物與骨材混合時，可更進一步防止瀝青組合物與骨材之剝離之傾向。

作為矽烷偶合劑，例如可例舉下述所示者，但並不限定於下述所示者。

【0111】



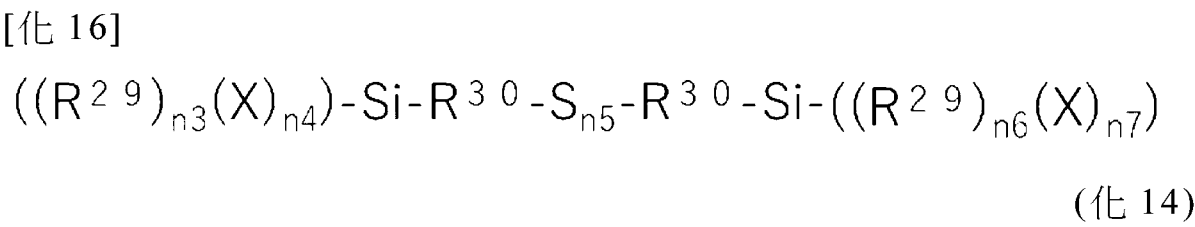
【0112】

上述(化 13)中， R^{26} 為烴基，亦可含有雜原子。 X 表示 $-OR_2$ (R_2 為烴)或鹵素原子。 R^{27} 為烴基。 S 表示硫。 R^{28} 表示氫、烴基、或 $Si-(R_5)(R_6)(R_7)$ ($R_5 \sim R_7$ 為烴基)。 $n1$ 為 0~2 之整數， $n2$ 為 1~3 之整數，且 $n1 + n2 = 3$ 。

從瀝青組合物之高軟化點性或經濟性之觀點出發， R^{27} 較佳為 $-(CH_2)_3-$ ， R^{28} 較佳為 $(Me)_3$ ， $((R^{26})_{n1}(X)_{n2})$ 較佳為 $((MeO)_3)$ 或 $((EtO)_3)$ 。

再者， Me 表示甲基， Et 表示乙基。

【0113】



【0114】

上述(化 14)中， R^{29} 為烴基，亦可含有雜原子。 R^{29} 存在複數個，但

分別可相同亦可不同。 X 為 $-OR_2$ (R_2 為烴基)或鹵素原子。 R^{30} 為烴基。 R^{30} 存在複數個，但分別可相同亦可不同。 S 為硫。 n_3 及 n_4 獨立地為 $0\sim 3$ 之整數，且 $n_3 + n_4 = 3$ 。 n_5 為 1 以上之整數， n_6 及 n_7 獨立地為 $0\sim 3$ 之整數，且 $n_6 + n_7 = 3$ 。 $n_4 + n_7$ 為 1 以上之整數。

從瀝青組合物之高軟化點性或經濟性之觀點出發， R^{30} 較佳為 $-(CH_2)_3-$ ， R^{29} 較佳為 $(Me)_3$ ， $((R^{29})_{n_3}(X)_{n_4})$ 較佳為 $((MeO)_3)$ 或 $((EtO)_3)$ ， n_5 較佳為 $2\sim 4$ 。

再者， Me 表示甲基， Et 表示乙基。

【0115】

(交聯劑)

本實施方式之瀝青組合物可含有交聯劑。

作為交聯劑，例如可例舉：硫、硫化合物、硫以外之無機硫化劑、肪類、亞硝基化合物、聚胺、有機過氧化物、樹脂交聯劑、異氰酸酯化合物、多磷酸、及交聯助劑，但並不限定於此。

從瀝青組合物之高軟化點性、相容性、及耐熱穩定性更進一步優異之觀點出發，作為交聯劑，較佳為硫、硫化合物、多磷酸。

從高軟化點性、優異之相容性之觀點出發，相對於瀝青 100 質量份，本實施方式之瀝青組合物較佳為含有交聯劑 $0.01\sim 10$ 質量份。更佳為 $0.05\sim 8$ 質量份，進而較佳為 $0.1\sim 6$ 質量份。

【0116】

(包含硫與矽之添加劑)

從高軟化點性、相容性之觀點出發，於上述添加劑中，尤其是相對於瀝青 100 質量份，本實施方式之瀝青組合物較佳為含有包含硫與矽之添

加劑 0.05～10 質量份。作為包含硫與矽之添加劑，例如可例舉：

雙(三乙氧基矽烷丙基)四硫化物(TESPT)、

雙(三乙氧基矽烷丙基)二硫化物(TESPD)、

3-硫氰基丙基三乙氧基矽烷、

3-巰基丙基二(十三烷-1-氧基-13-五(環氧乙烷))乙氧基矽烷、

硫代辛酸 3-三乙氧基矽烷基-1-丙酯等。

相對於瀝青 100 質量份，該等添加劑之含量更佳為 0.1～9 質量份，進而較佳為 0.2～8 質量份。

【0117】

(橡膠成分)

本實施方式之瀝青組合物亦可含有上述本實施方式之嵌段共聚物(P)以外之橡膠成分(以下，亦簡稱為「橡膠成分」)。

作為上述嵌段共聚物(P)以外之橡膠成分，例如可例舉：天然橡膠、及合成橡膠，但並不限定於此。

作為合成橡膠，並無特別限定，例如可例舉：聚異戊二烯橡膠、聚丁二烯橡膠(BR)、苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、改性苯乙烯丁二烯橡膠(改性 SBR)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-丁烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBBS)、乙烯烯丙烯共聚物(EPDM)等烯烴系彈性體；氯丁二烯橡膠、丙烯酸系橡膠、乙烯乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EAA)、丁腈橡膠(NBR)等。

【0118】

作為嵌段共聚物(P)以外之橡膠成分，從瀝青組合物之相容性及耐骨

材剝離性能更進一步優異之觀點出發，較佳為聚異戊二烯橡膠、聚丁二烯橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙炔-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、乙炔乙酸乙炔酯共聚物，更佳為聚丁二烯橡膠、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物。

【0119】

嵌段共聚物(P)以外之橡膠成分可具有官能基。作為嵌段共聚物(P)以外之橡膠成分，從本實施方式之瀝青組合物之耐流動性變得更進一步優異之觀點出發，較佳為烯烴系彈性體、具有官能基之烯烴系彈性體。

於嵌段共聚物(P)以外之橡膠成分具有官能基之情形時，作為官能基，例如較佳為具有選自由羥基、酸酐基、環氧基、胺基、醯胺基、亞胺基、醯亞胺基、脲基、胺基甲酸酯基、異氰酸基、脒基、胍基、碳二醯亞胺基、羧基、羰基、矽烷醇基、及烷氧基矽烷基所組成之群中之至少一種官能基。嵌段共聚物(P)以外之橡膠成分可僅單獨使用一種，或者可組合兩種以上使用。

【0120】

相對於嵌段共聚物(P)100 質量份，本實施方式之瀝青組合物中之嵌段共聚物(P)以外之橡膠成分的含量較佳為 0.5 質量份以上且 400 質量份以下，更佳為 0.5 質量份以上且 300 質量份以下，進而較佳為 1 質量份以上且 200 質量份以下，進而更佳為 5 質量份以上且 150 質量份以下。若嵌段共聚物(P)以外之橡膠成分之含量在上述範圍，則有瀝青組合物之相容性及耐骨材剝離性能更進一步優異之傾向。

【0121】

(嵌段共聚物(P)以外之樹脂成分)

本實施方式之瀝青組合物亦可含有本實施方式之嵌段共聚物(P)以外之樹脂成分。

作為本實施方式之嵌段共聚物(P)以外之樹脂成分，例如可例舉：聚乙烯(PE)、低密度聚乙烯(低密度 PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚醯胺(PA)、聚苯乙烯(PS)、丙烯酸系樹脂、聚碳酸酯(PC)、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、鐵氟龍(註冊商標)(PTFE)、聚醚醚酮(PEEK)、聚苯醚(PPE)、聚苯硫醚(PPS)、聚醯亞胺(PI)、聚醯胺醯亞胺(PAI)等熱塑性樹脂，但並不限定於此。

【0122】

作為本實施方式之嵌段共聚物(P)以外之樹脂成分，從瀝青組合物之相容性及耐骨材剝離性能更進一步優異之觀點出發，更佳為聚乙烯(PE)、低密度聚乙烯(低密度 PE)、聚氯乙烯(PVC)、聚醯胺(PA)、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)。

【0123】

本實施方式之嵌段共聚物(P)以外之樹脂成分可具有官能基。

於本實施方式之嵌段共聚物以外之樹脂成分具有官能基之情形時，作為官能基，可例舉選自由羥基、酸酐基、環氧基、胺基、醯胺基、亞胺基、醯亞胺基、脲基、胺基甲酸酯基、異氰酸基、脞基、胍基、碳二醯亞胺基、羧基、羰基、矽烷醇基、及烷氧基矽烷基所組成之群中之至少一種官能基。

嵌段共聚物(P)以外之樹脂成分可僅單獨使用一種，亦可組合兩種以

上使用。

【0124】

相對於嵌段共聚物(P)100 質量份，本實施方式之瀝青組合物中之嵌段共聚物(P)以外之樹脂成分的含量較佳為 0.5 質量份以上且 400 質量份以下，更佳為 0.5 質量份以上且 300 質量份以下，進而較佳為 1 質量份以上且 200 質量份以下，進而更佳為 5 質量份以上且 150 質量份以下。

若嵌段共聚物(P)以外之樹脂成分之含量在上述範圍，則有本實施方式之瀝青組合物之相容性及耐骨材剝離性能更進一步提高之傾向。

【0125】

本實施方式之瀝青組合物可包含如下聚合物(以下，亦稱為「低分子量乙烯基芳香族聚合物」)作為嵌段共聚物(P)以外之樹脂成分，該聚合物係以重量平均分子量(Mw)為 5,000 以上且 30,000 以下之乙烯基芳香族單體單元為主體。

作為低分子量乙烯基芳香族聚合物，較佳為以構成嵌段共聚物(P)之聚合物嵌段(A)中所含之乙烯基芳香族單體單元為主體，更佳為以源自聚苯乙烯之單體單元為主體。

【0126】

從瀝青組合物之低熔融黏度性變得更進一步優異之觀點出發，相對於嵌段共聚物(P)100 質量份，低分子量乙烯基芳香族聚合物之含量之下限值較佳為 0.5 質量份以上，更佳為 1.0 質量份以上，進而較佳為 2.0 質量份以上，進而更佳為 3.0 質量份以上。又，從瀝青組合物之高軟化點性變得更進一步優異之觀點出發，相對於嵌段共聚物(P)100 質量份，低分子量乙烯基芳香族聚合物之含量之上限值較佳為 5.0 質量份以下，更佳為 4.0

質量份以下，進而較佳為 3.0 質量份以下，進而更佳為 2.0 質量份以下。

【0127】

亦可將市售之低分子量乙烯基芳香族聚合物與本實施方式之嵌段共聚物(P)混合。

【0128】

(中溫劑)

為了於低於通常之溫度下進行下述改質瀝青混合物之混合、鋪設及壓實，本實施方式之瀝青組合物亦可含有中溫劑。

作為中溫劑，例如可例舉：蜜蠟、木蠟、地蠟、石蠟、微晶蠟、巴西棕櫚蠟、蜂蠟、源自煤之 Montan(註冊商標)蠟、源自煤、石油或者煤氣之 Fischer Tropsch Wax、B2Last(註冊商標)、Sasobit(註冊商標)、Sanwax(註冊商標)、EPOLENE(註冊商標)、Allied Wax(註冊商標)、醯胺蠟、聚乙烯蠟、脂肪酸、脂肪醯胺、肥皂、脂肪族醇、氫化脂肪、脂肪族酯、及該等之混合物等，但並不限定於此。

【0129】

[嵌段共聚物之製造方法]

作為本實施方式之嵌段共聚物(P)之製造方法，例如可例舉但不限定於以下製造方法：進行於烴溶劑中，將鋰化合物作為聚合起始劑，至少使共軛二烯單體與乙烯基芳香族單體聚合，獲得含有以乙烯基芳香族單體單元為主體之聚合物嵌段(A)、及以共軛二烯單體單元為主體之聚合物嵌段(B)之嵌段共聚物之聚合步驟，其後，進行氫化之步驟，並進行將包含所獲得之嵌段共聚物(P)之溶液脫溶劑之脫溶劑步驟。

再者，聚合物嵌段(B)較佳為包含乙烯基芳香族單體單元與共軛二烯

單體單元之聚合物嵌段(C)。

【0130】

於聚合步驟中，例如，於烴溶劑中，將鋰化合物作為聚合起始劑，至少使包含共軛二烯單體與乙烯基芳香族單體之單體聚合，藉此可獲得嵌段共聚物。

【0131】

作為聚合步驟中使用之烴溶劑，例如可例舉：丁烷、戊烷、己烷、異戊烷、庚烷、辛烷等脂肪族烴；環戊烷、甲基環戊烷、環己烷、甲基環己烷、乙基環己烷等脂環式烴；苯、甲苯、乙基苯、二甲苯等芳香族烴等，但並不限定於此。

該等烴溶劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

【0132】

作為於聚合步驟中用作聚合起始劑之鋰化合物，例如可例舉：有機單鋰化合物、有機二鋰化合物、有機聚鋰化合物等於分子中鍵結有一個以上之鋰原子之化合物，但並不限定於此。作為此種有機鋰化合物，例如可例舉：乙基鋰、正丙基鋰、異丙基鋰、正丁基鋰、第二丁基鋰、第三丁基鋰、六亞甲基二鋰、丁二烯基二鋰、異戊烯基二鋰等，但並不限定於此。

該等鋰化合物可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

【0133】

作為共軛二烯單體，例如可例舉：1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(異戊二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯等具有一對共軛雙鍵之二烯烴，但並不限定於此。

其等之中，較佳為 1,3-丁二烯、異戊二烯。又，從進一步提高瀝青

組合物之機械強度之觀點出發，更佳為 1,3-丁二烯。該等共軛二烯單體可單獨使用一種，或者組合兩種以上使用。

【0134】

作為乙烯基芳香族單體，例如可例舉：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、二乙烯苯、1,1-二苯基乙烯、N,N-二甲基對胺基乙基苯乙烯、N,N-二乙基對胺基乙基苯乙烯等乙烯基芳香族化合物，但並不限定於此。其等之中，從經濟性優異之觀點出發，較佳為苯乙烯。該等乙烯基芳香族單體可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

【0135】

於聚合步驟中，亦可同時使用共軛二烯單體及乙烯基芳香族單體以外之其他單體。作為此種其他單體，可使用能夠與共軛二烯單體及/或乙烯基芳香族單體共聚之單體，且能夠以特定之添加量使用。

【0136】

於聚合步驟中，例如，為了調整聚合速度，或者調整聚合後之共軛二烯單體單元之微結構(順式、反式、及乙烯基鍵結量之比率)，或者調整共軛二烯單體與乙烯基芳香族單體之反應比率，亦可使用極性化合物及/或無規化劑。

【0137】

作為極性化合物或無規化劑，例如可例舉：四氫呋喃、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二丁醚等醚類；三乙基胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺(以下，亦稱為「TMEDA」)等胺類；硫醚類、膦類、磷醯胺類、烷基苯磺酸鹽、鉀或鈉之烷氧化物等，但並不限定於此。

【0138】

作為於嵌段共聚物之聚合步驟中實施之聚合方法，並無特別限定，可應用公知之方法，例如可例舉：日本專利特公昭 36-19286 號公報、日本專利特公昭 43-17979 號公報、日本專利特公昭 46-32415 號公報、日本專利特公昭 49-36957 號公報、日本專利特公昭 48-2423 號公報、日本專利特公昭 48-4106 號公報、日本專利特公昭 56-28925 號公報、日本專利特開昭 59-166518 號公報、日本專利特開昭 60-186577 號公報等中所記載之方法。

【0139】

本實施方式之嵌段共聚物(P)之製造方法例如亦可具有如下步驟：聚合步驟，其於惰性烴溶劑中，將有機鋰化合物作為聚合起始劑，使苯乙烯等乙烯基芳香族碳化水化合物及丁二烯等共軛二烯化合物共聚，獲得嵌段共聚物；及改性步驟(偶合步驟)，其使所獲得之嵌段共聚物及改性劑(該化合物於 1 個以上之聚合物鍵結之情形時，作為統稱而稱呼為改性劑，於 2 個以上之聚合物與改性劑鍵結之情形時，亦稱呼為偶合劑)反應。

【0140】

作為偶合劑，並無特別限定，可使用二官能以上之任意偶合劑。

作為二官能之偶合劑，例如可例舉：二氯矽烷、單甲基二氯矽烷、二甲基二氯矽烷等二官能性鹵化矽烷；二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷等二官能性烷氧基矽烷；二氯乙烷、二溴乙烷、二氯甲烷、二溴甲烷等二官能性鹵化烷烴；二氯化錫、單甲基二氯化錫、二甲基二氯化錫、單乙基二氯化錫、二乙基二氯化錫、單丁基二氯化錫、二丁基二氯化錫等二官能性鹵化錫；二溴苯、苯甲酸、CO、2-氯丙烯等，但並不限定於此。

【0141】

作為三官能之偶合劑，例如可例舉：三氯乙烷、三氯丙烷等三官能性鹵化烷烴；甲基三氯矽烷、乙基三氯矽烷等三官能性鹵化矽烷；甲基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷等三官能性烷氧基矽烷等，但並不限定於此。

【0142】

作為四官能之偶合劑，例如可例舉：四氯化碳、四溴化碳、四氯乙烷等四官能性鹵化烷烴；四氯矽烷、四溴矽烷等四官能性鹵化矽烷；四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷等四官能性烷氧基矽烷；四氯化錫、四溴化錫等四官能性鹵化錫等，但並不限定於此。

【0143】

作為 5 官能以上之偶合劑，例如可例舉：1,1,1,2,2-五氯乙烷、全氯乙烷、五氯苯、全氯苯、八溴二苯醚、十溴二苯醚等聚鹵代烴化合物，但並不限定於此。除此以外，亦可使用環氧化大豆油、2~6 官能之含環氧基之化合物、羧酸酯、二乙烯苯等聚乙烯系化合物。

該等偶合劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

【0144】

於本實施方式之嵌段共聚物(P)之製造步驟中，較佳為於聚合步驟後，進行使嵌段共聚物(P)之活性末端失活之失活步驟。

藉由具有活性氫之化合物與嵌段共聚物(P)之活性末端反應，可使嵌段共聚物(P)之活性末端失活。作為具有活性氫之化合物，並無特別限定，從經濟性優異之觀點出發，較佳為醇及水。

【0145】

藉由使用具有選自由羥基、酸酐基、環氧基、胺基、醯胺基、亞胺基、醯亞胺基、脲基、胺基甲酸酯基、異氰酸基、脛基、胍基、碳二醯亞胺基、矽烷醇基、及烷氧基矽烷基所組成之群中之至少一種官能基之化合物作為聚合起始劑、單體、偶合劑或聚合終止劑，可使所獲得之嵌段共聚物(包含部分氫化嵌段共聚物)加成選自由羥基、酸酐基、環氧基、胺基、醯胺基、亞胺基、醯亞胺基、脲基、胺基甲酸酯基、異氰酸基、脛基、胍基、碳二醯亞胺基、矽烷醇基、及烷氧基矽烷基所組成之群中之至少一種官能基。

【0146】

作為具有官能基之聚合起始劑，較佳為含有含氮基之聚合起始劑。

作為含有含氮基之聚合起始劑，例如可例舉：二辛基胺基鋰、二-2-乙基己基胺基鋰、乙基苳基胺基鋰、(3-(二丁基胺基)-丙基)鋰、哌啶基鋰等，但並不限定於此。

【0147】

作為具有官能基之單體，更佳為具有含氮基之單體。

作為具有含氮基之單體，例如可例舉：N,N-二甲基乙烯基苳基胺、N,N-二乙基乙烯基苳基胺、N,N-二丙基乙烯基苳基胺、N,N-二丁基乙烯基苳基胺、N,N-二苯基乙烯基苳基胺、2-二甲基胺基乙基苯乙烯、2-二乙基胺基乙基苯乙烯、2-雙(三甲基矽烷基)胺基乙基苯乙烯、1-(4-N,N-二甲基胺基苯基)-1-苯基乙烯、N,N-二甲基-2-(4-乙烯基苳氧基)乙基胺、4-(2-吡咯烷基乙基)苯乙烯、4-(2-哌啶基乙基)苯乙烯、4-(2-六亞甲基亞胺基乙基)苯乙烯、4-(2-嗎啉基乙基)苯乙烯、4-(2-噻吡基乙基)苯乙烯、4-(2-N-甲基哌吡基乙基)苯乙烯、1-((4-乙烯基苳氧基)甲基)吡咯啉、及 1-(4-乙

烯基苄氧基甲基)吡咯啉等，但並不限定於此。

【0148】

作為具有官能基之偶合劑及聚合終止劑，可例舉上述偶合劑及聚合終止劑之中，具有選自由羥基、酸酐基、環氧基、胺基、醯胺基、亞胺基、醯亞胺基、脲基、胺基甲酸酯基、異氰酸基、脛基、胍基、碳二醯亞胺基、矽烷醇基、及烷氧基矽烷基所組成之群中之至少一種官能基之偶合劑及終止劑。

【0149】

具有該等官能基之偶合劑及聚合終止劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

其等之中，從下述改質瀝青混合物之良好之動態穩定性、耐水性之觀點出發，較佳為具有含氮基或含氧基之偶合劑及聚合終止劑。

作為具有含氮基或含氧基之偶合劑及聚合終止劑，例如可例舉：
N,N,N',N'-四縮水甘油基間苯二甲胺、四縮水甘油基-1,3-二胺基甲基環己烷、四縮水甘油基對苯二胺、四縮水甘油基二胺基二苯甲烷、二縮水甘油基苯胺、 γ -己內酯、 γ -縮水甘油氧基乙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三苯氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基二乙基乙氧基矽烷、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,3-二乙基-2-咪唑啉酮、N,N'-二甲基伸丙基脲、N-甲基吡咯啉酮、2,2-二甲氧基-1-(3-三甲氧基矽烷基丙基)-1-氮雜-2-矽雜環戊烷及 3-(4-甲基哌啶-1-基)丙基三乙氧基矽烷等，但並不限定於此。

【0150】

又，本實施方式之嵌段共聚物(P)亦可具有主鏈分支結構。主鏈分支

結構係指如下結構：高分子鏈於源自包含烷氧基矽烷基或鹵矽烷基之乙烯基系單體之部分形成分支點，且高分子鏈進而自該分支點伸長。

【0151】

從瀝青組合物之高軟化點性與低熔融黏度性之觀點出發，嵌段共聚物(P)之主鏈分支結構於源自包含烷氧基矽烷基或鹵矽烷基之乙烯基系單體之部分中的分支點為 2 個分支以上，較佳為 3 個分支以上，更佳為 4 個分支以上。

【0152】

上述主鏈分支結構可藉由在聚合步驟後使分支劑反應而形成。

作為形成主鏈分支結構之分支劑，例如可例舉：三甲氧基(4-乙烯基苯基)矽烷、三乙氧基(4-乙烯基苯基)矽烷、三丙氧基(4-乙烯基苯基)矽烷、三丁氧基(4-乙烯基苯基)矽烷、三異丙氧基(4-乙烯基苯基)矽烷、三甲氧基(3-乙烯基苯基)矽烷、三乙氧基(3-乙烯基苯基)矽烷、三丙氧基(3-乙烯基苯基)矽烷、三丁氧基(3-乙烯基苯基)矽烷、三異丙氧基(3-乙烯基苯基)矽烷、三甲氧基(2-乙烯基苯基)矽烷、三乙氧基(2-乙烯基苯基)矽烷、三丙氧基(2-乙烯基苯基)矽烷、三丁氧基(2-乙烯基苯基)矽烷、三異丙氧基(2-乙烯基苯基)矽烷，但並不限定於此。

【0153】

又，可例舉：二甲氧基甲基(4-乙烯基苯基)矽烷、二乙氧基甲基(4-乙烯基苯基)矽烷、二丙氧基甲基(4-乙烯基苯基)矽烷、二丁氧基甲基(4-乙烯基苯基)矽烷、二異丙氧基甲基(4-乙烯基苯基)矽烷、二甲氧基甲基(3-乙烯基苯基)矽烷、二乙氧基甲基(3-乙烯基苯基)矽烷、二丙氧基甲基(3-乙烯基苯基)矽烷、二丁氧基甲基(3-乙烯基苯基)矽烷、二異丙氧基甲

基(3-乙烯基苯基)矽烷、二甲氧基甲基(2-乙烯基苯基)矽烷、二乙氧基甲基(2-乙烯基苯基)矽烷、二丙氧基甲基(2-乙烯基苯基)矽烷、二丁氧基甲基(2-乙烯基苯基)矽烷、二異丙氧基甲基(2-乙烯基苯基)矽烷。

【0154】

又，可例舉：二甲基甲氧基(4-乙烯基苯基)矽烷、二甲基乙氧基(4-乙烯基苯基)矽烷、二甲基丙氧基(4-乙烯基苯基)矽烷、二甲基丁氧基(4-乙烯基苯基)矽烷、二甲基異丙氧基(4-乙烯基苯基)矽烷、二甲基甲氧基(3-乙烯基苯基)矽烷、二甲基乙氧基(3-乙烯基苯基)矽烷、二甲基丙氧基(3-乙烯基苯基)矽烷、二甲基丁氧基(3-乙烯基苯基)矽烷、二甲基異丙氧基(3-乙烯基苯基)矽烷、二甲基甲氧基(2-乙烯基苯基)矽烷、二甲基乙氧基(2-乙烯基苯基)矽烷、二甲基丙氧基(2-乙烯基苯基)矽烷、二甲基丁氧基(2-乙烯基苯基)矽烷、二甲基異丙氧基(2-乙烯基苯基)矽烷。

【0155】

又，可例舉：三甲氧基(4-異丙烯基苯基)矽烷、三乙氧基(4-異丙烯基苯基)矽烷、三丙氧基(4-異丙烯基苯基)矽烷、三丁氧基(4-異丙烯基苯基)矽烷、三異丙氧基(4-異丙烯基苯基)矽烷、三甲氧基(3-異丙烯基苯基)矽烷、三乙氧基(3-異丙烯基苯基)矽烷、三丙氧基(3-異丙烯基苯基)矽烷、三丁氧基(3-異丙烯基苯基)矽烷、三異丙氧基(3-異丙烯基苯基)矽烷、三甲氧基(2-異丙烯基苯基)矽烷、三乙氧基(2-異丙烯基苯基)矽烷、三丙氧基(2-異丙烯基苯基)矽烷、三丁氧基(2-異丙烯基苯基)矽烷、三異丙氧基(2-異丙烯基苯基)矽烷。

【0156】

又，可例舉：二甲氧基甲基(4-異丙烯基苯基)矽烷、二乙氧基甲基

(4-異丙烯基苯基)矽烷、二丙氧基甲基(4-異丙烯基苯基)矽烷、二丁氧基甲基(4-異丙烯基苯基)矽烷、二異丙氧基甲基(4-異丙烯基苯基)矽烷、二甲氧基甲基(3-異丙烯基苯基)矽烷、二乙氧基甲基(3-異丙烯基苯基)矽烷、二丙氧基甲基(3-異丙烯基苯基)矽烷、二丁氧基甲基(3-異丙烯基苯基)矽烷、二異丙氧基甲基(3-異丙烯基苯基)矽烷、二甲氧基甲基(2-異丙烯基苯基)矽烷、二乙氧基甲基(2-異丙烯基苯基)矽烷、二丙氧基甲基(2-異丙烯基苯基)矽烷、二丁氧基甲基(2-異丙烯基苯基)矽烷、二異丙氧基甲基(2-異丙烯基苯基)矽烷。

【0157】

又，可例舉：二甲基甲氧基(4-異丙烯基苯基)矽烷、二甲基乙氧基(4-異丙烯基苯基)矽烷、二甲基丙氧基(4-異丙烯基苯基)矽烷、二甲基丁氧基(4-異丙烯基苯基)矽烷、二甲基異丙氧基(4-異丙烯基苯基)矽烷、二甲基甲氧基(3-異丙烯基苯基)矽烷、二甲基乙氧基(3-異丙烯基苯基)矽烷、二甲基丙氧基(3-異丙烯基苯基)矽烷、二甲基丁氧基(3-異丙烯基苯基)矽烷、二甲基異丙氧基(3-異丙烯基苯基)矽烷、二甲基甲氧基(2-異丙烯基苯基)矽烷、二甲基乙氧基(2-異丙烯基苯基)矽烷、二甲基丙氧基(2-異丙烯基苯基)矽烷、二甲基丁氧基(2-異丙烯基苯基)矽烷、二甲基異丙氧基(2-異丙烯基苯基)矽烷。

【0158】

又，可例舉：三氯(4-乙烯基苯基)矽烷、三氯(3-乙烯基苯基)矽烷、三氯(2-乙烯基苯基)矽烷、三溴(4-乙烯基苯基)矽烷、三溴(3-乙烯基苯基)矽烷、三溴(2-乙烯基苯基)矽烷、二氯甲基(4-乙烯基苯基)矽烷、二氯甲基(3-乙烯基苯基)矽烷、二氯甲基(2-乙烯基苯基)矽烷、二溴甲基(4-乙烯

基苯基)矽烷、二溴甲基(3-乙烯基苯基)矽烷、二溴甲基(2-乙烯基苯基)矽烷、二甲基氯(4-乙烯基苯基)矽烷、二甲基氯(3-乙烯基苯基)矽烷、二甲基氯(2-乙烯基苯基)矽烷、二甲基溴(4-乙烯基苯基)矽烷、二甲基溴(3-乙烯基苯基)矽烷、二甲基溴(2-乙烯基苯基)矽烷。

【0159】

本實施方式之嵌段共聚物(P)為聚合物嵌段(A)與聚合物嵌段(B)之嵌段共聚物之氫化物。其氫化方法並無特別限定，可使用利用氫化觸媒之公知之技術進行。

【0160】

作為氫化觸媒，並無特別限定，可使用公知之觸媒，例如可例舉：使 Ni、Pt、Pd、Ru 等金屬擔載於碳、二氧化矽、氧化鋁、矽藻土等之擔載型非均相氫化觸媒；使用 Ni、Co、Fe、Cr 等有機酸鹽或乙醯丙酮鹽等過渡金屬鹽與有機鋁等還原劑之所謂齊格勒型氫化觸媒；Ti、Ru、Rh、Zr 等有機金屬化合物等所謂有機金屬錯合物等均相氫化觸媒。

【0161】

作為上述氫化觸媒，例如可例舉：日本專利特公昭 42-8704 號公報、日本專利特公昭 43-6636 號公報、日本專利特公昭 63-4841 號公報、日本專利特公平 1-37970 號公報、日本專利特公平 1-53851 號公報、日本專利特公平 2-9041 號公報中所記載之氫化觸媒。

【0162】

其中，作為適宜之氫化觸媒，可例舉：二茂鈦化合物、還原性有機金屬化合物、及該等之混合物。

【0163】

作為二茂鈦化合物，並無特別限定，例如可例舉日本專利特開平 8-109219 號公報中所記載之化合物。具體而言，可例舉：二氯化雙環戊二烯基鈦、三氯化單五甲基環戊二烯基鈦等具有至少 1 個以上具有(取代)環戊二烯基骨架、茚基骨架、或茚基骨架之配位基之化合物。

【0164】

作為還原性有機金屬化合物，並無特別限定，例如可例舉：有機鋰等有機鹼金屬化合物、有機鎂化合物、有機鋁化合物、有機硼化合物、或有機鋅化合物等。

【0165】

氫化反應溫度較佳為 0~200℃，更佳為 30~150℃。又，氫化反應中所使用之氫之壓力較佳為 0.1~15 MPa，更佳為 0.2~10 MPa，進而較佳為 0.3~5 MPa。進而，氫化反應時間較佳為 3 分鐘~10 小時，更佳為 10 分鐘~5 小時。

【0166】

氫化反應可為分批製程、連續製程、或該等之組合中之任一種。

【0167】

藉由實施脫溶劑步驟，可獲得嵌段共聚物(P)，該脫溶劑步驟係自經過氫化反應所獲得之嵌段共聚物(P)之溶液中，視需要去除觸媒殘渣，並將溶液分離。作為溶液之分離方法，並無特別限定，例如可例舉如下方法等：於氫化後之反應液中添加丙酮或醇等成為對於嵌段共聚物(P)之不良溶劑之極性溶劑，使嵌段共聚物(P)沈澱並回收之方法；將氫化後之反應液於攪拌下投入至熱水中，藉由蒸汽汽提將溶劑去除並回收嵌段共聚物(P)之方法(蒸汽汽提法)；對氫化後之反應液進行加熱，將溶劑蒸餾去除並

回收嵌段共聚物(P)之方法(直接脫溶劑法)。

【0168】

如上所述，於脫溶劑步驟中，對包含嵌段共聚物(P)之聚合物溶液進行脫溶劑。作為脫溶劑之方法，可例舉蒸汽汽提法及直接脫溶劑法作為較佳之方法。

【0169】

藉由脫溶劑步驟所獲得之嵌段共聚物(P)中之殘留溶劑量只要較少即可，較佳為 2 質量%以下，更佳為 0.5 質量%以下，進而較佳為 0.2 質量%以下，進而更佳為 0.05 質量%以下，更佳為 0.01 質量%以下，尤佳為 0 質量%。通常，從經濟性優異之觀點出發，嵌段共聚物(P)中之殘留溶劑量較佳為 0.01 質量%以上且 0.1 質量%以下。

【0170】

從嵌段共聚物(P)之耐熱穩定性更進一步優異，抑制凝膠化之觀點出發，較佳為於嵌段共聚物(P)中添加瀝青組合物之項中所例示之抗氧化劑。

再者，本實施方式之嵌段共聚物(P)亦包含於不阻礙本發明效果之範圍內添加抗氧化劑等其他添加劑而製成組合物之情形。

【0171】

從防止嵌段共聚物(P)之著色，提高嵌段共聚物之機械強度之觀點出發，可於脫溶劑步驟之前，進行去除包含嵌段共聚物(P)之溶液中之金屬之脫灰步驟、調整包含嵌段共聚物(P)之溶液之 pH 值之中和步驟，例如可進行酸之添加及/或二氧化碳之添加。

【0172】

[瀝青組合物之製造方法]

本實施方式之瀝青組合物可藉由將瀝青、及相對於瀝青 100 質量份為 0.5 質量份以上且 30 質量份以下之嵌段共聚物(P)混合而製造。

【0173】

於本實施方式之瀝青組合物之製造方法中，較佳為添加交聯劑。

從使嵌段共聚物(P)與交聯劑充分反應之觀點出發，於瀝青組合物中添加交聯劑後之混合時間較佳為 20 分鐘以上，更佳為 40 分鐘以上，進而較佳為 60 分鐘以上，進而更佳為 90 分鐘以上。又，從抑制嵌段共聚物(P)之熱劣化之觀點出發，於瀝青組合物中添加交聯劑後之混合時間較佳為 5 小時以下，更佳為 3 小時以下。

【0174】

製造瀝青組合物時之混合方法並無特別限定，可使用任意混合機進行。

作為混合機，並無特別限定，例如可例舉：擠出機、捏合機、班布里混合機等熔融混練機、垂直葉輪、側臂型葉輪等攪拌機、包括乳化機之均質機、及泵。

於本實施方式之瀝青組合物之製造方法中，較佳為於 140℃～220℃之範圍內，使用攪拌槽等將瀝青、嵌段共聚物(P)、視需要之交聯劑、及任意添加劑等混合。

【0175】

[改質瀝青混合物]

本實施方式之改質瀝青混合物包含上述瀝青組合物 3 質量份以上且 15 質量份以下、及骨材 100 質量份。

【0176】

作為骨材，並無特別限定，例如只要為社團法人日本道路協會發行之「瀝青鋪裝綱要」中所記載之鋪裝材用之骨材，則任意者均可使用。

作為骨材，並無特別限定，例如可例舉：碎石、卵石、砂礫、鋼鐵渣等。

又，亦可使用於該等骨材上被覆瀝青而成之瀝青被覆骨材及再生骨材等。

除此以外，作為骨材，亦可使用與上述各種骨材類似之粒狀材料、人工焙燒骨材、焙燒發泡骨材、人工輕量骨材、陶磁器粒、五硫銅礦(roxbyte)、鋁粒、塑膠粒、陶瓷、金剛砂、建設廢料、纖維等。

【0177】

再者，骨材通常大致分為粗骨材、細骨材、及填料，作為本實施方式之改質瀝青混合物中所使用之骨材，可為粗骨材、細骨材、及填料中之任一種。

【0178】

粗骨材係指留於 2.36 mm 篩網之骨材，粗骨劑之種類通常可例舉：粒徑範圍 2.5 mm 以上且 5 mm 以下之 7 號碎石、粒徑範圍 5 mm 以上且 13 mm 以下之 6 號碎石、粒徑範圍 13 mm 以上且 20 mm 以下之 5 號碎石、進而粒徑範圍 20 mm 以上且 30 mm 以下之 4 號碎石等。

於本實施方式之改質瀝青混合物中，可使用將該等各種粒徑範圍之粗骨材之一種或兩種以上混合而成之骨材、或經合成所得之骨材等。

於該等粗骨材上可預先被覆相對於該粗骨材為 0.3 質量%以上且 1 質量%以下左右之直餚瀝青。

【0179】

細骨材係指通過(pass)2.36 mm 篩網且留於(on)0.075 mm 篩網之骨材。作為細骨材，並無特別限定，例如可例舉：河砂、丘砂、山砂、海砂、篩渣(screenings)、碎石灰塵、矽砂、人工砂、玻璃屑、鑄件砂、再生骨材、粉碎砂等。

【0180】

作為填料，較佳為通過 0.075 mm 篩網之骨材。作為此種填料，並無特別限定，例如可例舉：篩渣之填料成分、石粉、熟石灰、水泥、焚燒爐灰、黏土、滑石、飛灰、碳黑等。除了該等以外，作為填料，亦可使用通過 0.075 mm 篩網之橡膠粉粒、軟木粉粒、木質粉粒、樹脂粉粒、纖維粉粒、紙漿、人工骨材等。

【0181】

該等骨材可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

【0182】

本實施方式之改質瀝青混合物可藉由將上述瀝青組合物與骨材混合而製造，混合方法並無特別限定。

上述瀝青組合物與骨材混合時之溫度通常可設為 120℃ 以上且 200℃ 以下之範圍。

【0183】

從油附著時之優異之耐質量損耗性及優異之耐強度降低性之觀點出發，相對於骨材 100 質量份，瀝青組合物相對於全部本實施方式之改質瀝青混合物之含量為 3 質量份以上且 15 質量份以下，較佳為 4 質量份以上且 12 質量份以下，更佳為 4 質量份以上且 9 質量份以下。

【0184】

作為本實施方式之改質瀝青混合物之製造方法，例如可使用所謂廠拌(plant mix)方式，即，將瀝青組合物與骨材混合時，直接混合本實施方式之嵌段共聚物(P)而對瀝青進行改質。

【0185】

[瀝青組合物及改質瀝青混合物之用途]

本實施方式之瀝青組合物及改質瀝青混合物可用於由 D. Whiteoak 編輯，且由 Shell Bitumen U. K.於 1990 年於英國發行之 The Shell Bitumen Handbook 中所記載之各種用途。

又，作為其他用途，可例舉：防水片材用之材料、屋頂之塗佈用之材料、防水片材用之底塗接著劑、鋪裝用密封黏合劑、再利用瀝青鋪裝中之接著劑、低溫製備瀝青混凝土(cold prepared asphaltic concrete)用之黏合劑、纖維玻璃氈黏合劑、混凝土用之滑動塗層(slip coat)用之材料、混凝土之保護塗層用之材料、管線及鐵製零件之裂痕之密封材等。

【0186】

作為使用本實施方式之改質瀝青混合物之鋪裝形態，例如可例舉：密粒度鋪裝形態、排水性鋪裝形態、透水性鋪裝形態、密粒度間隙瀝青鋪裝形態、碎石砂膠瀝青鋪裝形態、彩色鋪裝形態、半柔性鋪裝形態、保水性鋪裝形態、及薄層鋪裝形態等，但並不限定於此。

【0187】

又，作為用於獲得各鋪裝形態之方法，並無特別限定，例如可例舉：熱法、中溫法、常溫法等。

【0188】

從更進一步提高耐流動性及抗滑性之觀點出發，密粒度鋪裝形態中所使用之改質瀝青混合物較佳為於將骨材之總量設為 100 質量%時，含有粗骨材 40 質量%以上且 55 質量%以下、細骨材 40 質量%以上且 55 質量%以下、及填料 3 質量%以上且 10 質量%以下。

密粒度鋪裝形態中所使用之改質瀝青混合物中，相對於骨材之總量 100 質量份，瀝青組合物較佳為 5 質量份以上且 7 質量份以下，又，該改質瀝青混合物中，相對於瀝青 100 質量份，本實施方式之嵌段共聚物(P)較佳為 3 質量份以上且 5.5 質量份以下。

【0189】

排水性鋪裝形態中所使用之改質瀝青混合物中，從更進一步提高排水性、視認性、及噪音性之觀點出發，較佳為於將骨材之總量設為 100 質量%時，含有粗骨材 60 質量%以上且 85 質量%以下、細骨材 5 質量%以上且 20 質量%以下、及填料 3 質量%以上且 20 質量%以下。

排水性鋪裝形態中所使用之改質瀝青混合物中，相對於骨材之總量 100 質量份，瀝青組合物較佳為 4 質量份以上且 6 質量份以下，又，該改質瀝青混合物中，相對於瀝青 100 質量份，本實施方式之嵌段共聚物(P)較佳為 5 質量份以上且 10 質量份以下。

【0190】

透水性鋪裝形態中所使用之改質瀝青混合物中，從更進一步提高透水性之觀點出發，較佳為於將骨材之總量設為 100 質量%時，含有粗骨材 60 質量%以上且 85 質量%以下、細骨材 5 質量%以上且 20 質量%以下、及填料 3 質量%以上且 20 質量%以下。

透水性鋪裝形態中所使用之改質瀝青混合物中，相對於骨材之總量

100 質量份，上述瀝青組合物較佳為 4 質量份以上且 6 質量份以下，又，該改質瀝青混合物中，相對於瀝青 100 質量份，本實施方式之嵌段共聚物(P)較佳為超過 0 質量份過且 6 質量份以下。

【0191】

密粒度間隙鋪裝形態中所使用之改質瀝青混合物中，從更進一步提高耐磨耗性、耐流動性、耐久性、及抗滑性之觀點出發，較佳為於將骨材之總量設為 100 質量%時，含有粗骨材 50 質量%以上且 60 質量%以下、細骨材 30 質量%以上且 40 質量%以下、及填料 3 質量%以上且 10 質量%以下。

密粒度間隙鋪裝形態中所使用之改質瀝青混合物中，相對於骨材之總量 100 質量份，瀝青組合物較佳為 4.5 質量份以上且 6 質量份以下，又，該改質瀝青混合物中，相對於瀝青 100 質量份，本實施方式之嵌段共聚物(P)較佳為 5 質量份以上且 12 質量份以下。

【0192】

碎石砂膠瀝青鋪裝形態中所使用之改質瀝青混合物中，從更進一步提高耐磨性、不透水性、應力緩和性、耐流動性、及噪音性之觀點出發，較佳為於將骨材之總量設為 100 質量%時，含有粗骨材 55 質量%以上且 70 質量%以下、細骨材 15 質量%以上且 30 質量%以下、及填料 5 質量%以上且 15 質量%以下。

碎石砂膠瀝青鋪裝形態中所使用之改質瀝青混合物中，相對於骨材之總量 100 質量份，瀝青組合物較佳為 5.5 質量份以上且 8 質量份以下，又，該改質瀝青混合物中，相對於瀝青 100 質量份，本實施方式之嵌段共聚物(P)較佳為 4 質量份以上且 10 質量份以下。

【0193】

從更進一步抑制鋪裝溫度上升，更進一步提高保水性之觀點出發，保水性鋪裝形態中所使用之改質瀝青混合物較佳為於將骨材之總量設為 100 質量%時，含有粗骨材 60 質量%以上且 85 質量%以下、細骨材 5 質量%以上且 20 質量%以下、及填料 3 質量%以上且 20 質量%以下。

保水性鋪裝形態中所使用之改質瀝青混合物中，相對於骨材之總量 100 質量份，瀝青組合物較佳為 4 質量份以上且 6 質量份以下，又，該改質瀝青混合物中，相對於瀝青 100 質量份，本實施方式之嵌段共聚物(P)較佳為 4 質量份以上且 10 質量份以下。保水性鋪裝形態中所使用之改質瀝青混合物較佳為以空隙率 15%以上且 20%以下左右於空隙中填充有水泥系或石膏系等保水材。

【0194】

從更進一步提高經濟性、工期縮短性、及施工性之觀點出發，薄層鋪裝形態中所使用之改質瀝青混合物較佳為於將骨材之總量設為 100 質量%時，含有粗骨材 60 質量%以上且 85 質量%以下、細骨材 5 質量%以上且 20 質量%以下、及填料 3 質量%以上且 20 質量%以下。

薄層鋪裝形態中所使用之改質瀝青混合物中，相對於骨材之總量 100 質量份，瀝青組合物較佳為 4 質量份以上且 6.5 質量份以下，又，該改質瀝青混合物中，相對於瀝青 100 質量份，本實施方式之嵌段共聚物(P)較佳為 4 質量份以上且 8 質量份以下。

薄層鋪裝形態中所使用之改質瀝青混合物中，粗骨材較佳為粒徑範圍 2.5 mm 以上且 5 mm 以下之 7 號碎石。

【0195】

本實施方式之瀝青組合物及改質瀝青混合物亦可適宜地用作瀝青防水片材用之材料。若使用本實施方式之瀝青組合物及改質瀝青混合物，則可提高瀝青防水片材之軟化點，且可改善低溫彎曲特性。

【0196】

又，作為用於獲得各鋪裝形態之製造方法，並無特別限定，例如可例舉：熱法、中溫法、常溫法等。

[實施例]

【0197】

以下，例舉具體之實施例、參考例與比較例對本發明詳細地進行說明，但本發明並不受以下實施例、參考例及比較例之任何限定。

【0198】

[嵌段共聚物之物性之測定方法]

將嵌段共聚物之物性之測定方法示於以下。

【0199】

(嵌段共聚物中之源自共軛二烯單體之乙烯基鍵結量之測定)

嵌段共聚物中之源自共軛二烯單體之乙烯基鍵結量係藉由核磁共振光譜分析(NMR)，於下述條件下進行測定。

【0200】

藉由向包含嵌段共聚物之反應液中添加大量甲醇，使嵌段共聚物沈澱並回收。繼而，利用丙酮萃取該嵌段共聚物，並對嵌段共聚物進行真空乾燥。使用該嵌段共聚物作為 $^1\text{H-NMR}$ 測定之樣品，測定嵌段共聚物中之源自共軛二烯單體之乙烯基鍵結量。

將 $^1\text{H-NMR}$ 測定之條件記載於以下。

<測定條件>

測定設備：JNM-LA400(JEOL 製造)

溶劑：氘代氯仿

測定樣品：上述所記載之乾燥後之嵌段共聚物

樣品濃度：50 mg/mL

觀測頻率：400 MHz

化學位移基準：TMS(四甲基矽烷)

脈衝延遲：2.904 秒

掃描次數：64 次

脈衝寬度：45°

測定溫度：26℃

【0201】

(嵌段共聚物中之共軛二烯單體單元之雙鍵之氫化率的測定)

嵌段共聚物中之共軛二烯單體單元之雙鍵之氫化率係使用核磁共振裝置(NMR)，於下述條件下測定。

【0202】

首先，藉由向氫化反應後之反應液中添加大量甲醇，使嵌段共聚物沈澱並回收。繼而，利用丙酮萃取嵌段共聚物，對萃取液進行真空乾燥，獲得嵌段共聚物。使用所獲得之嵌段共聚物作為 $^1\text{H-NMR}$ 測定之樣品。

將 $^1\text{H-NMR}$ 測定之條件記載於以下。

<測定條件>

測定設備：JNM-LA400(JEOL 製造)

溶劑：氘代氯仿

測定樣品：使聚合物氫化前後之萃取物

樣品濃度：50 mg/mL

觀測頻率：400 MHz

化學位移基準：TMS(四甲基矽烷)

脈衝延遲：2.904 秒

掃描次數：64 次

脈衝寬度：45°

測定溫度：26°C

【0203】

(嵌段共聚物中之乙烯基芳香族單體單元(苯乙烯)之質量比率(以下亦記載為「TS」)之測定)

使一定量之嵌段共聚物溶解於氯仿中，使用紫外分光光度計(島津製作所製造，UV-2450)，測定由溶解液中之乙烯基芳香族化合物成分(苯乙烯)引起之吸收波長(262 nm)之峰值強度。

根據所獲得之峰值強度，使用校準曲線，算出嵌段共聚物中之乙烯基芳香族單體單元(苯乙烯)之質量比率(TS)。

【0204】

(嵌段共聚物中之以乙烯基芳香族單體單元為主體之聚合物嵌段(A)之質量比率(以下亦記載為「BS」)的測定)

向包含嵌段共聚物之反應液中添加大量甲醇，使未分解成分沈澱，其後使用玻璃過濾器過濾並進行乾燥。使用該嵌段共聚物作為測定樣品。

藉由 I. M. Kolthoff, et al., J. Polym. Sci., 1946, Vol. 1, p. 429 中所記載之四氧化鐵酸分解法，使用下述聚合物分解用溶液，測定嵌段共聚物中

之以乙烯基芳香族單體單元為主體之聚合物嵌段(A)之質量比率(BS)。

測定樣品：上述所記載之乾燥後之嵌段共聚物

聚合物分解用溶液：使四氧化鐵 0.1 g 溶解於三級丁醇 125 mL 中而成之溶液

【0205】

(聚合物嵌段(B)及(C)中之乙烯基芳香族單體單元之質量比率(以下亦記載為「RS」))

於嵌段共聚物中，聚合物嵌段(B)及(C)中之乙烯基芳香族單體單元之質量比率(RS)係藉由下述式(II)算出。

$$RS = (TS - BS) / (100 - BS) \times 100 \quad (II)$$

【0206】

(聚合物嵌段(A)之峰值分子量(BSPMw)之測定方法)

藉由 GPC 對上述聚合物嵌段(A)之質量比率(BS)測定用樣品進行分析。

將分析條件設為與下述(嵌段共聚物之重量平均分子量(Mw)及分子量分佈(Mw/Mn)之測定)同樣而進行測定。

根據所獲得之分子量分佈求出聚合物嵌段(A)之峰值分子量(BSPMw)。再者，於分子量分佈為多峰形之情形時，代替峰值分子量，將數量平均分子量設為 BSPMw。

【0207】

(嵌段共聚物之數量平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)、聚苯乙烯換算峰值分子量(PMwA)、及分子量分佈(Mw/Mn)之測定)

嵌段共聚物之數量平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)、聚苯乙

烯換算峰值分子量(PM_{wA})係使用根據市售之標準聚苯乙烯之 GPC 測定求出之校準曲線(使用標準聚苯乙烯之峰值分子量製作)，並基於層析圖之峰值分子量求出。再者，聚苯乙烯換算峰值分子量(PM_{wA})為峰頂之分子量之值。

測定軟體使用 HLC-8320EcoSEC 收集，分析軟體使用 HLC-8320 分析。又，根據聚苯乙烯換算重量平均分子量(M_w)與數量平均分子量(M_n)之比求出嵌段共聚物之分子量分佈(M_w/M_n)。將測定條件示於以下。

<測定條件>

GPC；HLC-8320 GPC(東曹股份有限公司製造)

檢測器；RI(示差折射率)檢測器

檢測感度；3 mV/min

取樣間距；600 msec

管柱；TSKgel superH₂M-N(6 mm I.D×15 cm)4 根(東曹股份有限公司製造)

溶劑；THF(四氫呋喃)

流量；0.6 mm/min

濃度；0.5 mg/mL

管柱溫度；40℃

注入量；20 μL

【0208】

(嵌段共聚物中所含之(a)、(b-1)及(b-2)成分之比率、及峰值分子量之測定)

如下所述藉由 GPC 對嵌段共聚物進行分析，藉此求出下述成分(a)、

(b-1)及(b-2)之比率(%)及峰值分子量。

嵌段共聚物(a)：包含上述聚合物嵌段(A)、聚合物嵌段(B)(聚合物嵌段(C)之結構除外)、及聚合物嵌段(C)，峰值分子量為 5 萬以上且未達 16 萬之嵌段共聚物。

成分(b-1)：作為如下成分之嵌段共聚物，該成分於其峰值分子量相對於上述成分(a)之峰值分子量之比為 1.5 以上且未達 2.5 之範圍內，具有至少 1 個以上之峰值。

成分(b-2)：作為如下成分之嵌段共聚物，該成分於其峰值分子量相對於上述成分(a)之峰值分子量之比為 2.5 以上且未達 4.3 之範圍內，具有至少 1 個以上之峰值。

分析條件係與上述(嵌段共聚物之重量平均分子量(Mw)及分子量分佈(Mw/Mn)之測定)同樣地進行測定。

對根據上述 GPC 所獲得之各峰值間曲線之反曲點進行垂直分割，將各分割面積相對於總面積之比設為各嵌段共聚物成分(a)、(b-1)及(b-2)之面積比，求出各嵌段共聚物成分(a)、(b-1)及(b-2)之比率(%)。又，求出各嵌段共聚物成分(a)、(b-1)及(b-2)之峰值分子量((a)、(b-1)、(b-2)之(PMwA))。

關於各峰值間反曲點，使用 HLC-8320 波形分離軟體，藉由基於高斯近似之擬合處理進行峰值分割，將各峰值之交叉點設為反曲點。

【0209】

(微觀換算峰值分子量(PMwB)之計算)

藉由上述方法測定之 GPC 之層析圖之嵌段共聚物的峰值分子量(PMwA)為聚苯乙烯換算。使用共軛二烯單體單元之分子量修正值

(DMw)，藉由下述式求出嵌段共聚物之微觀換算峰值分子量(PMwB)。於共軛二烯單體單元為丁二烯之情形時，計算為 $DMw = 0.6$ 。於 GPC 之層析圖具有複數個峰值之情形時，對各峰值計算微觀換算峰值分子量(PMwB)。

微觀換算分子量峰值分子量(PMwB) = $PMwA \times ((TS/100) + (1 - (TS/100)) \times DMw)$

又，求出上述各嵌段共聚物成分(a)、(b-1)及(b-2)之微觀峰值分子量((a)、(b-1)、(b-2)之(PMwB))。

【0210】

(含有 2 個以上聚合物嵌段(A)之結構之嵌段共聚物(D)之質量比率之計算)

嵌段共聚物所含之以乙烯基芳香族單體單元為主體之聚合物嵌段(A)之數 N 係針對上述(嵌段共聚物中所含之(a)、(b-1)及(b-2)成分之比率、及峰值分子量之測定)中所記載之 GPC 之層析圖之經峰分割之各波峰，基於下述式計算。

嵌段共聚物所含之聚合物嵌段(A)之數 $N = PMwB \times (BS/100) \div BSPMw$

將該數 N 之值為 1.6 以上之波峰設為含有 2 個以上聚合物嵌段(A)者，將該數 N 之值為 1.6 以上之峰面積之比率之和設為含有 2 個以上聚合物嵌段(A)之結構之嵌段共聚物(D)的質量比率。

【0211】

(5 質量%甲苯溶液黏度之測定)

使用坎農-芬斯克(Cannon-Fenske)黏度管，於管理為 25℃ 之溫度之恆溫槽中測定嵌段共聚物之 5 質量%甲苯溶液黏度。

【0212】

(氮含量之測定)

氮含量為氮原子之質量相對於嵌段共聚物之質量之比率。

氮含量係使用 Mitsubishi Chemical Analytech 公司製造之 TN-2100H，依據 JIS K 2609：1998、原油及石油製品氮成分試驗方法之 4.化學發光法中所記載之方法而算出。

【0213】

(矽含量之測定)

矽含量為矽原子之質量相對於嵌段共聚物之質量之比率。

矽含量係根據使用 Rigaku 公司製造之 Supermini200 進行測定所獲得之峰值強度，使用校準曲線而算出。

【0214】

(嵌段共聚物之損耗正切($\tan\delta$)之峰值溫度與峰值高度)

藉由下述方法測定嵌段共聚物之動態黏彈性光譜，求出損耗正切($\tan\delta$)之峰值溫度與峰值高度。

將以成形為厚度 2 mm 之嵌段共聚物之片材之縱側為 MD(Machine Direction，縱向)方向而沖裁為長度 20 mm、寬度 10 mm 者作為樣品，利用裝置 ARES(TA Instrument 股份有限公司製造，商品名)之扭轉型幾何形狀，藉由應變(初始應變)0.5%、頻率 1 Hz、測定範圍-100℃至 100℃、升溫速度 3℃/min 之條件進行測定。

【0215】

[嵌段共聚物之製備]

<氫化觸媒之製備>

於下述實施例、參考例及比較例中，藉由下述方法製備製作嵌段共聚物時所使用之氫化觸媒。

預先對具備攪拌裝置之反應容器進行氮氣置換，向其中添加乾燥及精製後之環己烷 1 L。

其次，添加雙(η 5-環戊二烯基)二氯化鈦 100 mmol。

一面將其充分地攪拌，一面添加包含三甲基鋁 200 mmol 之正己烷溶液，於室溫下反應約 3 天，獲得氫化觸媒。

【0216】

<(比較例 1)嵌段共聚物 1>

使用內容積為 100 L 之附有攪拌裝置及夾套之槽型反應器，藉由以下方法進行聚合。

(第 1 階段)

對反應器進行洗淨、乾燥、氮氣置換後，於反應器中添加環己烷 45 kg，調整為溫度 50℃ 後，歷時 3 分鐘添加作為單體之苯乙烯 1200 g，其後添加以純成分計 4.0 g 之正丁基鋰(以下及表中，記載為 nBL)環己烷溶液，而開始反應。

(第 2 階段)

其次，於反應器內之溫度顯示最高值後 5 分鐘後，歷時 20 分鐘以一定速度將 1,3-丁二烯(表中，記載為丁二烯)5600 g 連續地供於反應器，使其反應。

(第 3 階段)

其次，於反應器內之溫度顯示最高值後 5 分鐘後，歷時 3 分鐘以一定速度將苯乙烯 1200 g 連續地供於反應器，使其反應。

(停止反應)

其後，於反應器內之溫度顯示最高值後 5 分鐘後，添加作為終止劑之 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(表中，記載為改性劑 A)，使其反應 20 分鐘。添加量係以相對於 nBL 以 mol 比(mol/Li)計成為 1.0 之方式一次添加。進而，於反應結束後，以相對於 nBL 以 mol 比(mol/Li)計成為 1.0 之方式一次添加甲醇。

(脫溶劑步驟)

聚合步驟結束後，相對於所獲得之嵌段共聚物 100 質量份，添加穩定劑(3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸十八烷基酯)0.25 質量份，獲得聚合物溶液。

自所獲得之聚合物溶液中將溶劑加熱去除，獲得嵌段共聚物 1(以下亦記載為「聚合物 1」)。

嵌段共聚物 1 之物性、結構及組成如表 7 所示。

【0217】

<(參考例 1、2)嵌段共聚物 2、3>

自(第 1 階段)至(停止反應)，藉由與嵌段共聚物 1 相同之方法製造，獲得聚合物溶液。

其後，於所獲得之嵌段共聚物溶液中，添加以上述方法製備之氫化觸媒，一面保持 95℃ 一面連續地供給氫 120 分鐘，進行氫化反應。所添加之氫化觸媒量係以相對於嵌段共聚物之 Ti 質量比成為 100 ppm 之方式添加，進行氫化反應之聚合器內之氫壓設為 0.95 MPa。又，將氫總供給量分別設為 62 g、124 g 而進行氫化反應，由分別所獲得之嵌段共聚物溶液，經過與比較例 1 同樣之(脫溶劑步驟)，獲得嵌段共聚物 2、3。

嵌段共聚物 2、3 之物性、結構及組成如表 7 所示。

【0218】

<(參考例 3)嵌段共聚物 4>

除了調整為(第 1 階段)之溫度 50℃ 後，相對於 nBL 1 莫耳添加 TMEDA(四甲基乙二胺)0.55 莫耳，將氫化反應時之氫供給量變更為 176 g 以外，以與參考例 1、2 同樣之方式獲得嵌段共聚物 4。

嵌段共聚物 4 之物性、結構及組成如表 7 所示。

【0219】

<(比較例 2)嵌段共聚物 5>

使用內容積為 100 L 之附有攪拌裝置及夾套之槽型反應器，藉由以下方法進行聚合。

(第 1 階段)

對反應器進行洗淨、乾燥、氮氣置換後，於反應器中添加環己烷 45 kg，調整為溫度 50℃ 後，歷時 3 分鐘添加作為單體之苯乙烯 2400 g，其後添加以純成分計 8.0 g 之正丁基鋰(表中，記載為 nBL)環己烷溶液，而開始反應。

(第 2 階段)

其次，於反應器內之溫度顯示最高值後 5 分鐘後，歷時 20 分鐘以一定速度將 1,3-丁二烯(表中，記載為丁二烯)5600 g 連續地供於反應器，使其反應。

(停止反應)

其後，於反應器內之溫度顯示最高值後 5 分鐘後，添加作為終止劑之 ZX-1059(日鐵化學&材料公司製造，表中記載為改性劑 B)，使其反應 20

分鐘。添加量係以相對於 nBL 以 mol 比(mol/Li)計成為 0.35 之方式一次添加。進而，於反應結束後，以相對於 nBL 以 mol 比(mol/Li)計成為 0.3 之方式一次添加甲醇。

(脫溶劑步驟)

聚合步驟結束後，相對於所獲得之嵌段共聚物 100 質量份，添加穩定劑(3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸十八烷基酯)0.25 質量份，獲得聚合物溶液。

自所獲得之聚合物溶液中將溶劑加熱去除，獲得嵌段共聚物 5。

嵌段共聚物 5 之物性、結構及組成如表 7 所示。

【0220】

<(比較例 3)嵌段共聚物 6>

除了將終止劑之種類自 ZX-1059(日鐵化學&材料公司製造)變更為 3-(4-甲基哌啶-1-基)丙基三乙氧基矽烷(表中，記載為改性劑 C)以外，以與比較例 2 同樣之方式獲得嵌段共聚物 6。

嵌段共聚物 6 之物性、結構及組成如表 7 所示。

【0221】

<(參考例 4、5)嵌段共聚物 7、8>

自(第 1 階段)至(停止反應)，藉由與比較例 3 相同之方法製造，而獲得聚合物溶液。其後，於所獲得之聚合物溶液中添加以上述方法製備之氫化觸媒，一面保持 95℃ 一面連續地供給氫 120 分鐘，進行氫化反應。所添加之氫化觸媒量係以相對於嵌段共聚物之 Ti 質量比成為 100 ppm 之方式添加，進行氫化反應之聚合器內之氫壓設為 0.95 MPa。又，將氫總供給量分別設為 62 g、124 g 而進行氫化反應，由分別所獲得之嵌段共聚物

溶液，經過與比較例 1 同樣之(脫溶劑步驟)，獲得嵌段共聚物 7、8。

嵌段共聚物 7、8 之物性、結構及組成如表 7 所示。

【0222】

<(參考例 6、7)嵌段共聚物 9、10>

除了調整為(第 1 階段)之溫度 50℃ 後，相對於 nBL 1 莫耳添加 0.55 莫耳 TMEDA，將氫化反應時之氫供給量分別變更為 176 g、203 g 以外，以與參考例 4、5 同樣之方式獲得嵌段共聚物 9、10。

嵌段共聚物 9、10 之物性、結構及組成如表 7 所示。

【0223】

<(比較例 4)嵌段共聚物 11>

除了將終止劑之種類自 ZX-1059(日鐵化學&材料公司製造)變更為四縮水甘油基-1,3-二胺基甲基環己烷(表中，記載為改性劑 D)，將添加量以相對於 nBL 以 mol 比(mol/Li)計成為 0.175 之方式一次添加以外，以與比較例 2 同樣之方式獲得嵌段共聚物 11。

嵌段共聚物 11 之物性、結構及組成如表 8 所示。

【0224】

<(參考例 8)嵌段共聚物 12>

自(第 1 階段)至(停止反應)，藉由與比較例 4 相同之方法製造，而獲得聚合物溶液。其後，於所獲得之聚合物溶液中添加以上述方法製備之氫化觸媒，一面保持 95℃ 一面連續地供給氫 120 分鐘，進行氫化反應。所添加之氫化觸媒量係以相對於嵌段共聚物之 Ti 質量比成為 100 ppm 之方式添加，進行氫化反應之聚合器內之氫壓設為 0.95 MPa。又，將氫總供給量設為 62 g 而進行氫化反應，由所獲得之嵌段共聚物溶液，經過與比較

例 1 同樣之(脫溶劑步驟)，獲得嵌段共聚物 12。

嵌段共聚物 12 之物性、結構及組成如表 8 所示。

【0225】

<(參考例 9)嵌段共聚物 13>

使用內容積為 100 L 之附有攪拌裝置及夾套之槽型反應器，藉由以下方法進行聚合。

(第 1 階段)

對反應器進行洗淨、乾燥、氮氣置換後，於反應器中添加環己烷 45 kg，調整為溫度 50℃ 後，相對於 nBL 1 莫耳添加 TMEDA 0.55 莫耳。於其中歷時 3 分鐘添加作為單體之苯乙烯 1600 g，其後添加以純成分計 8.0 g 之 nBL 環己烷溶液，而開始反應。

(第 2 階段)

其次，於反應器內之溫度顯示最高值後 5 分鐘後，歷時 20 分鐘以一定速度同時將 1,3-丁二烯(表中，記載為丁二烯)4800 g 與苯乙烯 1600 g 連續地供於反應器，使其反應。

(停止反應)

其後，於反應器內之溫度顯示最高值後 5 分鐘後，添加作為終止劑之四縮水甘油基-1,3-二胺基甲基環己烷(表中，記載為改性劑 D)，使其反應 20 分鐘。添加量係以相對於 nBL 以 mol 比(mol/Li)計成為 0.175 之方式一次添加。進而，於反應結束後，以相對於 nBL 以 mol 比(mol/Li)計成為 0.3 之方式一次添加甲醇。

(氫化反應步驟)

於所獲得之聚合物溶液中，添加以上述方法製備之氫化觸媒，一面

保持 95℃ 一面連續地供給氫 120 分鐘，進行氫化反應。所添加之氫化觸媒量係以相對於嵌段共聚物之 Ti 質量比成為 100 ppm 之方式添加，進行氫化反應之聚合器內之氫壓設為 0.95 MPa。又，氫總供給量設為 62 g。

(脫溶劑步驟)

氫化步驟結束後，相對於所獲得之嵌段共聚物 100 質量份，添加穩定劑(3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸十八烷基酯)0.25 質量份，而獲得嵌段共聚物溶液。

自所獲得之嵌段共聚物溶液中將溶劑加熱去除，獲得嵌段共聚物 13。

嵌段共聚物 13 之物性、結構及組成如表 8 所示。

【0226】

<(比較例 5、參考例 10、實施例 11)嵌段共聚物 14~16>

除了將終止劑之種類自四縮水甘油基-1,3-二胺基甲基環己烷變更為 2,2-二甲氧基-1-(3-三甲氧基矽烷基丙基)-1-氮雜-2-矽雜環戊烷(表中，記載為改性劑 E)以外，分別以與比較例 4、參考例 8、參考例 9 同樣之方式獲得嵌段共聚物 14~16。

嵌段共聚物 14~16 之物性、結構及組成如表 8 所示。

【0227】

<(比較例 6、7)嵌段共聚物 17、18>

使用內容積為 100 L 之附有攪拌裝置及夾套之槽型反應器，藉由以下方法進行聚合。

(第 1 階段)

對反應器進行洗淨、乾燥、氮氣置換後，於反應器中添加環己烷 45

kg，調整為溫度 50℃ 後，歷時 3 分鐘添加作為單體之苯乙烯 1200 g，其後添加以純成分計 4.0 g 之 nBL 環己烷溶液，而開始反應。

(第 2 階段)

其次，於反應器內之溫度顯示最高值後 5 分鐘後，歷時 20 分鐘以一定速度將 1,3-丁二烯(表中，記載為丁二烯)5600 g 連續地供於反應器，使其反應。

(第 3 階段)

其次，於反應器內之溫度顯示最高值後 5 分鐘後，歷時 3 分鐘以一定速度將苯乙烯 1200 g 連續地供於反應器，使其反應。

(停止反應)

其後，於反應器內之溫度顯示最高值後 5 分鐘後，以相對於 nBL 以 mol 比(mol/Li)計成為 0.2 之方式一次添加作為終止劑之甲醇。

(氫化反應步驟)

於所獲得之嵌段共聚物溶液中，添加以上述方法製備之氫化觸媒，一面保持 95℃ 一面連續地供給氫 120 分鐘，進行氫化反應。所添加之氫化觸媒量係以相對於嵌段共聚物之 Ti 質量比成為 100 ppm 之方式添加，進行氫化反應之聚合器內之氫壓設為 0.95 MPa。又，氫總供給量分別設為 62 g、124 g。

(脫溶劑步驟)

氫化步驟結束後，相對於所獲得之嵌段共聚物 100 質量份，添加穩定劑(3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸十八烷基酯)0.25 質量份，而獲得嵌段共聚物溶液。

自所獲得之嵌段共聚物溶液中將溶劑加熱去除，獲得嵌段共聚物

17、18。

嵌段共聚物 17、18 之物性、結構及組成如表 8 所示。

【0228】

<(比較例 8、9)嵌段共聚物 19、20>

除了將(第 1 階段)之溫度調整為 50℃ 後，相對於 nBL 1 莫耳添加 TMEDA 0.55 莫耳，將氫化反應時之氫供給量分別變更為 176 g、203 g 以外，分別以與比較例 6、7 同樣之方式獲得嵌段共聚物 19、20。

嵌段共聚物 19、20 之物性、結構及組成如表 8 所示。

【0229】

<(實施例 12~20、參考例 21)嵌段共聚物 21~30>

依據表 3 所示之配方，變更添加劑之種類、及添加量，而獲得嵌段共聚物 21~30。

嵌段共聚物 21~30 之物性、結構及組成如表 9 所示。

【0230】

<(實施例 22)嵌段共聚物 31>

除了使用預先將 nBL 環己烷溶液與哌啶混合(50℃×60 分鐘，哌啶之添加量相對於 nBL 以莫耳比計為 1.0)而成者代替作為聚合起始劑之 nBL 環己烷溶液以外，以與實施例 13 同樣之方式獲得嵌段共聚物 31。

嵌段共聚物 31 之物性、結構及組成如表 10 所示。

【0231】

<(實施例 23)嵌段共聚物 32>

使用內容積為 100 L 之附有攪拌裝置及夾套之槽型反應器，藉由以下方法進行聚合。

(第 1 階段)

對反應器進行洗淨、乾燥、氮氣置換後，於反應器中添加環己烷 45 kg，調整為溫度 50℃ 後，相對於 nBL 1 莫耳添加 TMEDA 0.55 莫耳。歷時 3 分鐘於其中添加作為單體之苯乙烯 1600 g，其後添加以純成分計 8.0 g 之 nBL 環己烷溶液，而開始反應。

(第 2 階段)

其次，於反應器內之溫度顯示最高值後 5 分鐘後，歷時 20 分鐘以一定速度同時將 1,3-丁二烯(表中，記載為丁二烯)4800 g 與苯乙烯 1600 g 連續地供於反應器，使其反應。

(停止反應)

其後，於反應器內之溫度顯示最高值後 5 分鐘後，添加三甲氧基(4-乙基苯基)矽烷(表中，記載為分支劑 H)作為分支劑，使其反應 20 分鐘。添加量係以相對於 nBL 以 mol 比(mol/Li)計成為 0.33 之方式一次添加。

其後，添加 3-(4-甲基哌啶-1-基)丙基三乙氧基矽烷(表中，記載為改性劑 C)作為終止劑，使其反應 20 分鐘。添加量係以相對於 nBL 以 mol 比(mol/Li)計成為 0.12 之方式一次添加。進而，於反應結束後，以相對於 nBL 以 mol 比計成為 0.1 之方式一次添加甲醇。

(氫化反應步驟)

於所獲得之嵌段共聚物溶液中，添加以上述方法製備之氫化觸媒，一面保持 95℃ 一面連續地供給氫 120 分鐘，進行氫化反應。所添加之氫化觸媒量係以相對於嵌段共聚物之 Ti 質量比成為 100 ppm 之方式添加，進行氫化反應之聚合器內之氫壓設為 0.95 MPa。又，氫總供給量設為 107

g。

(脫溶劑步驟)

氫化步驟結束後，相對於所獲得之嵌段共聚物 100 質量份，添加穩定劑(3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸十八烷基酯)0.25 質量份，而獲得嵌段共聚物溶液。

自所獲得之嵌段共聚物溶液中將溶劑加熱去除，獲得嵌段共聚物 32。

嵌段共聚物 32 之物性、結構及組成如表 10 所示。

【0232】

<(實施例 24～30、參考例 31、實施例 32)嵌段共聚物 33～41>

依據表 4 所示之配方，變更添加劑之種類、及添加量，而獲得嵌段共聚物 33～41。

嵌段共聚物 33～41 之物性、結構及組成如表 10 所示。

【0233】

<(參考例 74、實施例 75～80、參考例 81～83、實施例 84～88)嵌段共聚物 42～49、52～58、(比較例 21～22)嵌段共聚物 50～51>

依據表 5、表 6 所示之配方，變更添加劑之種類、及添加量，而獲得嵌段共聚物 42～58。

嵌段共聚物 42～58 之物性、結構及組成如表 11、表 12 所示。

【0234】

表 1～6 中所記載之第 2 階段、第 3 階段之苯乙烯添加量為 0 意指分別於第 2 階段、第 3 階段中未添加苯乙烯。

再者，表 1～6 中所記載之改性劑 A、B、C、D、E、F、G 分別表示

下述化合物。

- A：1,3-二甲基-2-咪唑啉酮
- B：ZX-1059
- C：3-(4-甲基哌啶-1-基)丙基三乙氧基矽烷
- D：四縮水甘油基-1,3-二胺基甲基環己烷
- E：2,2-二甲氧基-1-(3-三甲氧基矽烷基丙基)-1-氮雜-2-矽雜環戊烷
- F：N,N-雙(三乙氧基矽烷基丙基)胺基丙基-1-咪唑
- G：N,N-雙(三甲基矽烷基)胺基丙基甲基二甲氧基矽烷

再者，表中，「-」意指未添加。

又，表 4 中所記載之分支劑 H 意指三甲氧基(4-乙烯基苯基)矽烷，「-」意指未添加。

【0235】

[表 1]

		比較 例 1	參考 例 1	參考 例 2	參考 例 3	比較 例 2	比較 例 3	參考 例 4	參考 例 5	參考 例 6	參考例 7
嵌段共聚物		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
第 1 階段	苯乙烯(g)	1200	1200	1200	1200	2400	2400	2400	2400	2400	2400
	TMEDA(mol/Li)	0	0	0	0.55	0	0	0	0	0.55	0.55
	nBL(g)	4.0	4.0	4.0	4.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
第 2 階段	丁二烯(g)	5600	5600	5600	5600	5600	5600	5600	5600	5600	5600
	苯乙烯(g)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
第 3 階段	苯乙烯(g)	1200	1200	1200	1200	0	0	0	0	0	0
停止 反應	改性劑	A	A	A	A	B	C	C	C	C	C
	添加量(mol/Li)	1.0	1.0	1.0	1.0	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	甲醇(mol/Li)	1.0	1.0	1.0	1.0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
氫化 反應	氫化量(g)	0	62	124	176	0	0	62	124	176	203

【0236】

[表 2]

		比較 例 4	參考 例 8	參考 例 9	比較 例 5	參考 例 10	實施 例 11	比較 例 6	比較 例 7	比較 例 8	比較 例 9
嵌段共聚物		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
第 1 階段	苯乙烯(g)	2400	2400	1600	2400	2400	1600	1200	1200	1200	1200
	TMEDA(mol/Li)	0	0	0.55	0	0	0.55	0	0	0.55	0.55
	nBL(g)	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	4.0	4.0	4.0	4.0
第 2 階段	丁二烯(g)	5600	5600	4800	5600	5600	4800	5600	5600	5600	5600
	苯乙烯(g)	0	0	1600	0	0	1600	0	0	0	0
第 3 階段	苯乙烯(g)	0	0	0	0	0	0	1200	1200	1200	1200
停止 反應	改性劑	D	D	D	E	E	E	-	-	-	-
	添加量(mol/Li)	0.175	0.175	0.175	0.175	0.175	0.175	0	0	0	0
	甲醇(mol/Li)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	1.0	1.0	1.0	1.0
氫化 反應	氫化量(g)	0	62	107	0	62	107	62	124	176	203

【0237】

[表 3]

		實施 例 12	實施 例 13	實施 例 14	實施 例 15	實施 例 16	實施 例 17	實施 例 18	實施 例 19	實施 例 20	參考例 21
嵌段共聚物		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
第 1 階段	苯乙烯(g)	1600	1600	1600	1600	1600	1200	1600	1440	1600	800
	TMEDA(mol/Li)	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
	nBL(g)	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	7.0	7.0	7.0	4.0
第 2 階段	丁二烯(g)	4800	4800	4800	4800	4800	5600	4800	5200	4800	4800
	苯乙烯(g)	1600	1600	1600	1600	1600	1200	1600	1360	1600	1600
第 3 階段	苯乙烯(g)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	800
停止 反應	改性劑	C	C	C	C	C	C	C	C	E	A
	添加量(mol/Li)	0.35	0.35	0.35	0.25	0.25	0.35	0.35	0.35	0.175	1.0
	甲醇(mol/Li)	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	1.0
氫化 反應	氫化量(g)	53	107	151	107	53	62	107	58	53	107

【0238】

[表 4]

		實施 例 22	實施 例 23	實施 例 24	實施 例 25	實施 例 26	實施 例 27	實施 例 28	實施 例 29	實施 例 30	參考 例 31	實施 例 32
嵌段共聚物		31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
第 1 階段	苯乙烯(g)	1600	1600	1600	1600	2000	1120	640	3360	1200	2400	2000
	TMEDA(mol/Li)	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
	nBL(g)	-	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	5.5
	胺基鋰(g)	8.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
第 2 階段	丁二烯(g)	4800	4800	4800	4800	3040	6560	4800	3840	4400	5600	5200
	苯乙烯(g)	1600	1600	1600	1600	2960	320	2560	800	2400	0	800
第 3 階段	苯乙烯(g)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
停止 反應	分支劑	-	H	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	添加量(mol/Li)	-	0.33	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	改性劑	C	C	F	G	C	C	C	C	C	C	C
	添加量(mol/Li)	0.35	0.12	0.175	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.30
	甲醇(mol/Li)	0.3	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.34	0.4	0.4	0.4	0.4
氫化 反應	氫化量(g)	107	107	107	107	68	146	107	85	98	124	116

【0239】

[表 5]

		參考 例 74	實施 例 75	實施 例 76	實施 例 77	實施 例 78	實施 例 79	實施 例 80	參考 例 81	比較 例 21	比較 例 22	參考 例 82
嵌段共聚物		42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
第 1 階段	苯乙烯(g)	800	1600	2000	1120	2800	1600	1600	760	1200	760	760
	TMEDA(mol/Li)	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0	0	0.55
	nBL(g)	4.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	4.0	4.0	4.0	4.0
第 2 階段	丁二烯(g)	4720	4800	5200	5760	3040	4800	4800	4800	4080	4560	4480
	苯乙烯(g)	1680	1600	800	1120	2160	1600	1600	1680	1520	1920	2000
第 3 階段	苯乙烯(g)	800	0	0	0	0	0	0	760	1200	760	760
停止 反應	改性劑	A	C	C	C	C	C	C	A	-	-	A
	添加量(mol/Li)	1.00	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	1.00	0	0	1.00
	甲醇(mol/Li)	1.0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	1.0	1.0	1.0	1.0
氫化 反應	氫化量(g)	17	142	116	73	37	20	9	144	53	62	58

【0240】

[表 6]

		參考例 83	實施例 84	實施例 85	實施例 86	實施例 87	實施例 88
	嵌段共聚物	53	54	55	56	57	58
第 1 階段	苯乙烯(g)	1360	2000	2000	2240	1680	1520
	TMEDA(mol/Li)	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
	nBL(g)	4.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
第 2 階段	丁二烯(g)	4800	3600	5200	3040	3920	4000
	苯乙烯(g)	480	2400	800	2720	2400	2480
第 3 階段	苯乙烯(g)	1360	0	0	0	0	0
停止反應	改性劑	A	C	C	C	C	C
	添加量(mol/Li)	1.00	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	甲醇(mol/Li)	1.0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
氫化反應	氫化量(g)	59	87	60	36	7	129

【0241】

[表 7]

	比較 例 1	參考 例 1	參考 例 2	參考 例 3	比較 例 2	比較 例 3	參考 例 4	參考 例 5	參考 例 6	參考 例 7
嵌段共聚物	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
TS(質量%)	30	30	30	30	31	31	31	31	31	31
BS(質量%)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
5 質量%甲苯溶液黏度 (mPa•s)	12	13	16	20	9	9	14	17	21	25
氮含量(ppm)	203	205	210	200	-	150	148	144	152	155
RS(質量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
乙烯基鍵結量(質量%)	10	10	10	32	11	12	12	12	31	32
氫化率(mol%)	0	31	60	85	0	0	29	59	86	98
矽含量(ppm)	-	-	-	-	-	148	144	150	155	143
tanδ 峰值溫度(℃)	-85.0	-68.0	-55.0	-45.0	-86.0	-86.0	-66.0	-54.0	-46.0	-38.0
tanδ 峰值高度	1.0	0.9	0.9	1.0	1.2	0.9	1.1	0.8	0.9	0.9
Mw(萬)	19.4	19.5	19.8	19.6	16.4	16.4	16.8	16.2	16.3	16.9
Mn(萬)	16.7	16.8	16.8	17.0	13.3	13.6	13.8	13.8	13.3	13.3
Mw/Mn	1.16	1.16	1.18	1.15	1.23	1.21	1.22	1.17	1.23	1.27
PMwA(萬)	20.0	20.0	20.0	20.0	-	-	-	-	-	-
(a)成分之 PMwA(萬)	-	-	-	-	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
(b-1)成分之 PMwA(萬)	-	-	-	-	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
(b-2)成分之 PMwA(萬)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BSPMw(萬)	2.2	2.2	2.2	2.2	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
(a)成分之比率(%)	0.0	0.0	0.0	0.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
(b-1)成分之比率(%)	0.0	0.0	0.0	0.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
(b-2)成分之比率(%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PMwB(萬)	14.4	14.4	14.4	14.4	-	-	-	-	-	-
(a)成分之 PMwB(萬)	-	-	-	-	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
(b-1)成分之 PMwB(萬)	-	-	-	-	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
(b-2)成分之 PMwB(萬)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
嵌段共聚物(D)(質量%)	100.0	100.0	100.0	100.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
含有胺基	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○
含有烷氧基矽烷基	×	×	×	×	×	○	○	○	○	○

【0242】

[表 8]

	比較 例 4	參考 例 8	參考 例 9	比較 例 5	參考 例 10	實施 例 11	比較 例 6	比較 例 7	比較 例 8	比較 例 9
嵌段共聚物	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
TS(質量%)	29	29	40	31	31	40	30	30	30	30
BS(質量%)	29	29	20	30	30	20	29	29	29	29
5 質量%甲苯溶液黏度 (mPa•s)	12	15	14	11	15	13	14	17	21	25
氮含量(ppm)	74	75	76	35	39	33	-	-	-	-
RS(質量%)	0.0	0.0	25.0	1.4	1.4	25.0	1.4	1.4	1.4	1.4
乙烯基鍵結量(質量%)	11	11	30	11	12	30	12	12	32	33
氫化率(mol%)	0	28	60	0	32	58	29	58	83	97
矽含量(ppm)	-	-	-	142	142	153	-	-	-	-
tanδ 峰值溫度(℃)	-86.0	-66.0	-29	-86.0	-67.0	-30	-69.0	-55.0	-46.0	-37.0
tanδ 峰值高度	0.9	1.1	0.8	0.9	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9
Mw(萬)	28.2	28.8	28.5	28.1	28.3	28.4	19.6	19.6	19.5	19.5
Mn(萬)	19.1	18.8	19.3	19.3	19.4	19.2	16.6	16.8	16.2	16.3
Mw/Mn	1.48	1.53	1.48	1.46	1.46	1.48	1.18	1.17	1.20	1.20
PMwA(萬)					-	-	20.0	20.0	20.0	20.0
(a)成分之 PMwA(萬)	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0				
(b-1)成分之 PMwA(萬)	-	-								
(b-2)成分之 PMwA(萬)	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	-	-	-	-
BSPMw(萬)	1.9	1.9	1.3	1.9	1.9	1.3	2.1	2.1	2.1	2.1
(a)成分之比率(%)	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	-	-	-	-
(b-1)成分之比率(%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(b-2)成分之比率(%)	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	-	-	-	-
PMwB(萬)	-	-	-	-	-	-	14.4	14.4	14.4	14.4
(a)成分之 PMwB(萬)	6.4	6.4	6.8	6.5	6.5	6.8	-	-	-	-
(b-1)成分之 PMwB(萬)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(b-2)成分之 PMwB(萬)	25.8	25.8	27.4	26.1	26.1	27.4	-	-	-	-
嵌段共聚物(D)(質量%)	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	100.0	100.0	100.0	100.0
含有胺基	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
含有烷氧基矽烷基	×	×	×	○	○	○	×	×	×	×

【0243】

[表 9]

	實施 例 12	實施 例 13	實施 例 14	實施 例 15	實施 例 16	實施 例 17	實施 例 18	實施 例 19	實施 例 20	參考 例 21
嵌段共聚物	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
TS(質量%)	40	39	41	40	40	30	40	35	40	40
BS(質量%)	20	21	20	19	20	15	20	18	21	21
5 質量%甲苯溶液黏度 (mPa•s)	10	13	17	11	8	11	17	13	11	14
氮含量(ppm)	153	147	144	98	102	149	133	135	28	204
RS(質量%)	25.0	22.8	26.3	25.9	25.0	17.6	25.0	20.7	24.1	24.1
乙烯基鍵結量(質量%)	30	30	31	30	30	29	30	31	29	31
氫化率(mol%)	30	62	84	61	31	31	61	29	32	62
矽含量(ppm)	144	146	152	100	99	150	128	122	132	-
tanδ 峰值溫度(℃)	-46	-32	-24	-28	-44	-51	-29	-47	-45	-30
tanδ 峰值高度	1.1	0.9	0.9	1.0	0.9	0.9	1.0	0.8	0.9	1.0
Mw(萬)	16.2	16.3	16.4	14.4	14.7	16.4	20.3	19.9	28.2	19.4
Mn(75)	13.7	13.9	13.8	12.0	12.0	13.8	16.8	16.5	19.0	16.8
Mw/Mn	1.18	1.17	1.19	1.20	1.23	1.19	1.21	1.21	1.49	1.15
PMwA(萬)										20.0
(a)成分之 PMwA(萬)	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	11.0	11.0	9.0	-
(b-1)成分之 PMwA(萬)	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	22.0	22.0	-	-
(b-2)成分之 PMwA(萬)	-	-	-	-	-	-	-	-	36.0	-
BSPMw(萬)	1.3	1.4	1.3	1.2	1.3	1.0	1.6	1.4	1.4	1.5
(a)成分之比率(%)	30.0	30.0	30.0	50.0	50.0	30.0	30.0	30.0	30.0	-
(b-1)成分之比率(%)	70.0	70.0	70.0	50.0	50.0	70.0	70.0	70.0	-	-
(b-2)成分之比率(%)	-	-	-	-	-	-	-	-	70.0	-
PMwB(萬)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15.2
(a)成分之 PMwB(萬)	6.8	6.8	6.9	6.8	6.8	6.5	8.4	8.1	6.8	-
(b-1)成分之 PMwB(萬)	13.7	13.6	13.8	13.7	13.7	13.0	16.7	16.3	-	-
(b-2)成分之 PMwB(萬)	-	-	-	-	-	-	-	-	27.4	-
嵌段共聚物(D)(質量%)	70.0	70.0	70.0	50.0	50.0	70.0	70.0	70.0	70.0	100.0
含有胺基	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
含有烷氧基矽烷基	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

【0244】

[表 10]

	實施 例 22	實施 例 23	實施 例 24	實施 例 25	實施 例 26	實施 例 27	實施 例 28	實施 例 29	實施 例 30	參考 例 31	實施 例 32
嵌段共聚物	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
TS(質量%)	41	41	40	40	62	18	40	52	45	30	35
BS(質量%)	20	20	21	20	25	14	8	42	15	30	25
5 質量%甲苯溶液黏度 (mPa•s)	12	22	14	13	16	14	10	18	11	17	43
氮含量(ppm)	230	51	115	77	145	147	147	149	148	150	85
RS(質量%)	26.3	26.3	24.1	25.0	49.3	4.7	34.8	17.2	35.3	0.0	13.3
乙烯基鍵結量(質量%)	28	29	31	30	28	30	30	30	51	9	28
氫化率(mol%)	59	60	60	61	62	57	60	59	60	58	89
矽含量(ppm)	154	103	145	139	150	147	149	144	146	144	88
tanδ 峰值溫度(℃)	-28	-29	-30	-27	-5	-50	-15	-30	-18	-54	-34
tanδ 峰值高度	0.8	0.8	0.9	1.0	0.8	0.8	0.9	0.9	1.0	0.9	0.8
Mw(萬)	16.3	42.7	28.2	16.2	16.4	16.4	16.2	16.7	16.6	16.4	27.3
Mn(萬)	13.5	17.6	19.0	13.8	13.5	13.3	14.0	13.8	13.8	13.2	23.0
Mw/Mn	1.21	2.43	1.49	1.18	1.21	1.23	1.16	1.21	1.21	1.24	1.19
PMwA(萬)											
(a)成分之 PMwA(萬)	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	15.0
(b-1)成分之 PMwA(萬)	18.0	-	-	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	30.0
(b-2)成分之 PMwA(萬)	-	27.0	36.0	-	-	-	-	-	-	-	-
BSPMw(萬)	1.3			1.3	1.6	0.9	0.5	2.7	1.0	1.9	2.7
(a)成分之比率(%)	30.0	10.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
(b-1)成分之比率(%)	70.0	-		70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
(b-2)成分之比率(%)	-	20.0	70.0	-	-	-	-	-	-	-	-
PMwB(萬)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(a)成分之 PMwB(萬)	6.9	6.9	6.8	6.8	7.6	6.0	6.8	7.3	7.0	6.5	11.1
(b-1)成分之 PMwB(萬)	13.8	-	-	13.7	15.3	12.1	13.7	14.5	14.0	13.0	22.2
(b-2)成分之 PMwB(萬)	-	20.6	27.4	-	-	-	-	-	-	-	-
嵌段共聚物(D)(質量%)	70.0	90.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
含有胺基	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
含有烷氧基矽烷基	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○

【0245】

[表 11]

	參考 例 74	實施 例 75	實施 例 76	實施 例 77	實施 例 78	實施 例 79	實施 例 80	參考 例 81	比較 例 21	比較 例 22	參考例 82
嵌段共聚物	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
TS(質量%)	41	40	35	28	62	40	40	40	49	43	44
BS(質量%)	20	20	25	14	35	20	20	19	30	19	19
5 質量%甲苯溶液黏度 (mPa•s)	12	16	15	13	15	12	12	18	13	13	13
氮含量(ppm)	219	148	149	151	147	151	144	210	-	-	209
RS(質量%)	26.3	25.0	13.3	16.3	41.5	25.0	25.0	25.9	27.1	29.6	30.9
乙烯基鍵結量(質量%)	29	29	29	28	25	28	28	31	32	31	30
氫化率(mol%)	10	80	60	34	33	11	5	81	35	37	35
矽含量(ppm)	-	150	149	145	149	143	152	-	-	-	-
tanδ 峰值溫度(℃)	-55	-25	-40	-47	-39	-48	-53	-29	-40.0	-38	-44
tanδ 峰值高度	1.0	0.9	0.9	1.0	1.0	0.9	1.0	1	0.9	1.0	1.0
Mw(萬)	19.2	16.3	16.2	16.2	16.3	16.3	16.3	19.5	19.8	19.2	19.3
Mn(萬)	16.3	13.8	13.8	13.5	13.7	13.9	14.0	17.4	16.8	17.0	16.6
Mw/Mn	1.18	1.18	1.17	1.20	1.19	1.17	1.16	1.12	1.18	1.13	1.16
PMwA(萬)	20.0	-	-	-	-	-	-	20.0	21.0	20.0	20.0
(a)成分之 PMwA(萬)	-	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	-	-	-	-
(b-1)成分之 PMwA(萬)	-	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	-	-	-	-
(b-2)成分之 PMwA(萬)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BSPMw(萬)	1.4	1.3	1.6	0.9	2.3	1.3	1.3	1.4	2.3	1.4	1.4
(a)成分之比率(%)	-	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	-	-	-	-
(b-1)成分之比率(%)	-	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	-	-	-	-
(b-2)成分之比率(%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PMwB(萬)	15.3	-	-	-	-	-	-	15.2	16.7	15.4	15.5
(a)成分之 PMwB(萬)	-	6.8	6.7	6.4	7.6	6.8	6.8	-	-	-	-
(b-1)成分之 PMwB(萬)	-	13.7	13.3	12.8	15.3	13.7	13.7	-	-	-	-
(b-2)成分之 PMwB(萬)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
嵌段共聚物(D)(質量%)	100.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	100.0	100.0	100.0	100.0
含有胺基	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○
含有烷氧基矽烷基	×	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

【0246】

[表 12]

	參考例 83	實施例 84	實施例 85	實施例 86	實施例 87	實施例 88
嵌段共聚物	53	54	55	56	57	58
TS(質量%)	40	55	35	62	51	50
BS(質量%)	34	25	25	28	21	19
5 質量%甲苯溶液黏度(mPa•s)	14	15	14	16	14	17
氮含量(ppm)	200	150	148	152	145	153
RS(質量%)	9.1	40.0	13.3	47.2	38.0	38.3
乙烯基鍵結量(質量%)	29	30	31	30	27	28
氫化率(mol%)	33	65	31	32	5	87
矽含量(ppm)	-	154	153	148	151	155
tanδ 峰值溫度(℃)	-52	-24	-51	-33	-43	-5
tanδ 峰值高度	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9
Mw(萬)	18.7	16.4	16.4	16.2	16.1	16.3
Mn(萬)	17.1	13.7	13.8	13.8	13.6	13.5
Mw/Mn	1.09	1.20	1.19	1.17	1.18	1.21
PMwA(萬)	19.0	-	-	-	-	-
(a)成分之 PMwA(萬)	-	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
(b-1)成分之 PMwA(萬)	-	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
(b-2)成分之 PMwA(萬)	-	-	-	-	-	-
BSPMw(萬)	2.3	1.6	1.6	1.8	1.4	1.2
(a)成分之比率(%)	-	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
(b-1)成分之比率(%)	-	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
(b-2)成分之比率(%)	-	-	-	-	-	-
PMwB(萬)	14.4	-	-	-	-	-
(a)成分之 PMwB(萬)	-	7.4	6.7	7.6	7.2	7.2
(b-1)成分之 PMwB(萬)	-	14.8	13.3	15.3	14.5	14.4
(b-2)成分之 PMwB(萬)	-	-	-	-	-	-
嵌段共聚物(D)(質量%)	100.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
含有胺基	○	○	○	○	○	○
含有烷氧基矽烷基	×	○	○	○	○	○

【0247】

[參考例 33～42、實施例 43～52、參考例 53、實施例 54～58、參考例 59、實施例 60～62、參考例 63、實施例 64、參考例 89、實施例 90～94、參考例 95～98、實施例 99～103]、[比較例 10～18、23～24]

<瀝青組合物之製備>

於 750 mL 之金屬罐中投入瀝青(中國製直餾瀝青#70(樹脂成分+瀝青質成分=40.9%)]350 g，將金屬罐充分地浸漬於 180℃ 之油浴中。

其次，於熔融狀態之瀝青中，一面攪拌一面以表 14～表 19 所示之比率(質量份)少量逐步投入各嵌段共聚物(表中，表示為「聚合物」)。

將各材料完全投入後，以 3500 rpm 之旋轉速度攪拌 120 分鐘，製備瀝青組合物。

將該等各成分組成、及藉由下述測定方法測定之各瀝青組合物之評價結果示於表 14～表 19。

【0248】

[實施例 71～72、參考例 73]、[比較例 19～20]

除了所使用之瀝青使用 JX 公司製造之直餾瀝青 60-80(樹脂成分+瀝青質成分=28.0%)以外，藉由與上述相同之方法製備瀝青組合物。

【0249】

[實施例 65、參考例 66、67、實施例 68～70]

上述瀝青與嵌段共聚物之混合結束後，一面攪拌一面少量逐步投入硫、多磷酸、矽烷偶合劑 Si75(Evonik Degussa 公司製造)、Fischer Tropsch Wax(商標名：Sasobit，熔融點為 112℃)。將各材料完全投入後，以 3500 rpm 之旋轉速度攪拌 30 分鐘，製備瀝青組合物。

【0250】

將該等各成分組成、及藉由下述測定方法測定之各瀝青組合物之評價結果示於表 14～表 19。

【0251】

<改質瀝青混合物之製備>

於具備加熱裝置之容量 27 升之混合機中，投入表 13 所示之粒度之碎石砂膠瀝青型骨材 94.3 質量份，進行 25 秒鐘乾攪拌。

繼而，將藉由上述方法製造之各實施例、參考例及比較例之瀝青組合物 5.7 質量份投入至上述混合機中，進行 50 秒鐘正式攪拌，獲得改質瀝青混合物。

所獲得之改質瀝青混合物為碎石砂膠瀝青型瀝青混合物。

再者，使改質瀝青混合物之總量成為 10 kg，乾攪拌、正式攪拌之混合溫度均調整為 177℃。

所使用之骨材為產自東京都八王子市美山町之 6 號及 7 號碎石、產自神奈川縣模原市綠區小倉之碎砂、產自千葉縣成田市大榮町之細砂、以及產自埼玉縣飯能市大字上名栗之石粉之混合物。

將改質瀝青混合物中所使用之骨材之粒度分佈示於表 13。

藉由下述測定方法對所獲得之改質瀝青混合物進行評價。

將評價結果示於表 14～表 19。

【0252】

[表 13]

篩網(mm)	通過重量百分率(%)
19.0	100
13.2	97.7
4.75	46.6
2.36	34.0
0.3	18.7
0.075	9.5

【0253】

[評價方法]

瀝青組合物之物性(表中，表示為 As 物性)之評價係以如下方式進行。

再者，表中，將瀝青表示為「As」，將嵌段共聚物表示為「聚合物 (polymer)」及「聚合物」，將改質瀝青混合物之物性表示為「混合物性」。

【0254】

(瀝青組合物之相容性(分離性))

依據 ASTM-D5976，測定瀝青組合物之相容性(分離性)。

使用實施例、參考例及比較例中獲得之瀝青組合物作為試樣。

將試樣填充至直徑 2 cm×長度 15 cm 之鐵氟龍(註冊商標)製管體中，以鋁箔蓋住後，於 163℃ 之烘箱下靜置 48 小時。其後，於冷凍庫中靜置一晚，將試樣自鐵氟龍(註冊商標)製管體中抽出並進行三等分，對上部與下部之軟化點進行測定。

上部與下部之軟化點之測定值之差越小，相容性越佳，藉由以下之基準並根據良好之順序評價為◎、○、△、×。△以上為足以實用之性能。

關於軟化點之測定方法，於下文中加以說明。

瀝青組合物中之嵌段共聚物之含量為 4 質量%時之評價基準如下所述。

◎：上部與下部之軟化點之測定值之差為 1℃ 以下

○：上部與下部之軟化點之測定值之差超過 1℃ 且為 3℃ 以下

△：上部與下部之軟化點之測定值之差超過 3℃ 且為 5℃ 以下

×：上部與下部之軟化點之測定值之差超過 5℃

【0255】

可知藉由對於嵌段共聚物，降低分子量，將 TS 設為 20～60 質量%，

將 RS 設為 3~50 質量%，進行氫化，而有相容性提高之傾向。可知若偏離上述範圍，則有相容性惡化之傾向。

【0256】

(瀝青組合物之熔融黏度)

利用布氏型黏度計，測定 160℃ 之瀝青組合物之熔融黏度。使用實施例、參考例及比較例中獲得之瀝青組合物作為試樣。熔融黏度較低者之製造性較佳，藉由以下之基準並根據良好之順序評價為◎、○、△、×。△以上為足以實用之性能。

瀝青組合物中之嵌段共聚物之含量為 4 質量%時之評價基準如下所述。

◎：熔融黏度為 300 mPa · s 以下

○：熔融黏度超過 300 mPa · s 且為 350 mPa · s 以下

△：熔融黏度超過 350 mPa · s 且為 400 mPa · s 以下

×：熔融黏度超過 400 mPa · s

【0257】

可知藉由對於嵌段共聚物，降低分子量，減少乙烯基芳香族單體之含量，而有瀝青組合物之熔融黏度降低之傾向。然而，可知若如此，則反之有瀝青組合物之軟化點、或改質瀝青混合物之動態穩定度(DS)降低之傾向。

【0258】

(瀝青組合物之軟化點(環球法))

依據 JIS-K2207，測定瀝青組合物之軟化點。

使用實施例、參考例及比較例中獲得之瀝青組合物作為試樣。將試

樣填充至規定之環中，於甘油液中保持水平，將 3.5 g 之球放置於試樣之中央，以 5°C/min 之速度使液溫上升時，測定試樣因球之重量而與環台之底板接觸時之溫度(軟化點)。

軟化點較高者較佳，藉由以下之基準並根據良好之順序評價為◎、○、△、×。△以上為足以實用之性能。

瀝青組合物中之嵌段共聚物之含量為 4 質量%時之評價基準如下所述。

◎：溫度(軟化點)為 63°C 以上

○：溫度(軟化點)為 60°C 以上且未達 63°C

△：溫度(軟化點)為 56°C 以上且未達 60°C

×：溫度(軟化點)未達 56°C

【0259】

可知藉由對於嵌段共聚物，增加分子量，增加乙烯基芳香族單體單元之含量，提高氫化率，而有瀝青組合物之軟化點提高之傾向。然而，可知若如此，則反之與瀝青之相容性降低，或瀝青組合物之熔融黏度上升。

【0260】

(瀝青組合物之伸長回復性(彈性回復))

依據英國標準(British Standards)、BS EN 13398: 2010/BS 2000-516: 2010 中所記載之方法進行測定。

使藉由上述方法製作之改質瀝青組合物流入夾具中，製作於兩端具有固持部之啞鈴狀試件。除兩端之固持部以外之試件之尺寸為厚度 1 cm、寬度 1 cm、長度 3 cm。

將試件之固持部設置於拉伸試驗機之夾頭，於 25°C 之水槽中，自夾

頭間距離 3 cm 之狀態以 5 cm/min 之速度拉伸，於自初始長度拉長 20 cm 之時刻停止。於將試件夾持於夾頭之狀態下，於 25℃ 之水槽中靜置 10 秒鐘，其後將試件於中央切斷。其後，放置於 25℃ 之水槽中 30 分鐘，測定除兩者之試件之固持部以外之部分之長度的和 $\alpha(\text{cm})$ ，將藉由下述式(VI)計算之比率設為伸長回復性(%)。

伸長回復性(%)

$$= \{(3(\text{cm}) + 20(\text{cm}) - \alpha(\text{cm})) / 20(\text{cm})\} \times 100 \quad (\text{VI})$$

顯示伸長回復性較高者之耐裂縫性優異。

瀝青組合物中之嵌段共聚物之含量為 4 質量%時之評價基準如下所述。

◎：伸長回復性為 80%以上

○：伸長回復性為 70%以上且未達 80%

△：伸長回復性為 60%以上且未達 70%

×：伸長回復性未達 60%

【0261】

可知藉由對於嵌段共聚物，提高分子量，增加乙烯基芳香族單體單元之含量，而有瀝青組合物之伸長回復性提高之傾向。然而，可知若如此，則反之有黏度增高，加工性降低之傾向。

【0262】

(瀝青組合物之耐熱穩定性(彈性回復維持率))

依據 EN12607-1，實施 RTFOT(旋轉薄膜加熱試驗)。

進行加熱時間 240 分鐘，測定加熱前後之彈性回復，求出維持率。

維持率 = (加熱後之彈性回復 / 加熱前之彈性回復)

從維持率較高者之耐熱性良好，瀝青組合物之長期保存性、使用混合物之道路施工之長壽命化良好方面考慮，藉由以下之基準並根據良好之順序評價為◎、○、△、×。

△以上為足以實用之性能。

瀝青組合物中之嵌段共聚物之含量為 4 質量%時之評價基準如下所述。

◎：維持率為 90%以上

○：維持率為 85%以上且未達 90%

△：伸長回復性為 80%以上且未達 85%

×：伸長回復性未達 80%

【0263】

可知藉由對於嵌段共聚物，提高氫化率，而有彈性回復維持率提高之傾向。然而，可知若如此，則反之有瀝青組合物之黏度增高，加工性降低之傾向。

【0264】

(瀝青組合物之低溫伸長率)

依據 JIS-K2207，測定瀝青組合物之低溫伸長率。

使用實施例、參考例及比較例中獲得之瀝青組合物作為試樣。使試樣流入模框中，製成規定形狀後，於恆溫水浴內保持為 5℃，其次以 5 cm/min 之速度拉伸試樣，此時測定至試樣斷裂為止所伸長之距離(伸長率)。瀝青組合物之伸長率較高者之耐低溫裂縫性良好，藉由以下之基準並根據良好之順序評價為◎、○、△、×。△以上為足以實用之性能。

瀝青組合物中之嵌段共聚物之含量為 4 質量%時之評價基準如下所

述。

◎：伸長率為 45 cm 以上

○：伸長率為 40 cm 以上且未達 45 cm

△：伸長率為 35 cm 以上且未達 40 cm

×：伸長率未達 35 cm

【0265】

可知藉由對於嵌段共聚物，減少乙烯基芳香族單體單元之含量，而有瀝青組合物之低溫伸長率提高之傾向。然而，可知若如此，則反之有瀝青組合物之軟化點、或改質瀝青混合物之動態穩定度降低之傾向。

【0266】

(改質瀝青混合物之動態穩定度(DS))

改質瀝青混合物之動態穩定度(DS)係藉由車轍試驗(Wheel Tracking Test)測定。使用上述所製備之改質瀝青混合物作為試樣。

車轍試驗係依據試驗法手冊 B003 實施。

於特定尺寸之試樣上，使載荷之小型橡膠車輪以規定溫度、規定時間、及規定速度反覆往返行駛，根據每單位時間之變形量求出動態穩定度(DS)(次/mm)。

動態穩定度越高，表示越可賦予優異之耐車轍性。藉由以下之基準並根據良好之順序評價為◎、○、△、×。△以上為足以實用之性能。

瀝青組合物中之嵌段共聚物之含量為 4 質量%時之評價基準如下所述。

◎：動態穩定度(DS)為 2000 次/mm 以上

○：動態穩定度(DS)為 1500 次/mm 以上且未達 2000 次/mm

△：動態穩定度(DS)為 1000 次/mm 以上且未達 1500 次/mm

×：動態穩定度(DS)未達 1000 次/mm

【0267】

可知藉由對於嵌段共聚物，提高分子量，提高氫化率，增加乙烯基芳香族單體之含量，而有改質瀝青混合物之動態穩定度提高之傾向。然而，可知若如此，則反之有與瀝青之相容性降低、或瀝青組合物之熔融黏度增加之傾向。

【0268】

(改質瀝青混合物之耐水性)

改質瀝青混合物之耐水性係藉由水浸車轍試驗測定。使用上述所製備之改質瀝青混合物作為試樣。

水浸車轍試驗係依據試驗法手冊 B004 實施。

於特定尺寸之試樣上，使載荷之小型橡膠車輪以規定溫度、規定時間、及規定速度反覆往返行駛，試驗後分割瀝青混合物試件，藉由目視確認截面之瀝青剝離之狀況，求出剝離面積率。

剝離面積率越低，表示越可賦予優異之耐水性。藉由以下之基準並根據良好之順序評價為◎、○、△、×。△以上為足以實用之性能。

瀝青組合物中之嵌段共聚物之含量為 4 質量%時之評價基準如下所述。

◎：剝離面積率為 2%以下

○：剝離面積率超過 2%且為 3%以下

△：剝離面積率超過 3%且為 5%以下

×：剝離面積率超過 5%

【0269】 [表 14]

		參考 例 33	參考 例 34	參考 例 35	參考 例 36	參考 例 37	參考 例 38	參考 例 39	參考 例 40	參考 例 41	參考 例 42
As (質量份)	中國製瀝青#70 (瀝青＋樹脂＝40.9)	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96
	JX 公司製瀝青 60-80 (瀝青＋樹脂＝28.0)										
聚合物 (質量份)	聚合物 2	4									
	聚合物 3		4								
	聚合物 4			4							
	聚合物 5										
	聚合物 6										
	聚合物 7				4						
	聚合物 8					4					
	聚合物 9						4				
	聚合物 10							4			
	聚合物 11										
	聚合物 12								4		
	聚合物 13									4	
	聚合物 14										
	聚合物 15										4
添加劑 (質量份)	硫										
	多磷酸										
	矽烷偶合劑										
	蠟										
As 物性	相容性	◎	△	△	○	△	△	△	○	△	○
	熔融黏度	○	○	△	○	○	△	△	○	△	○
	軟化點	△	○	○	△	○	○	○	○	◎	○
	伸長回復性	△	○	○	△	○	○	○	○	◎	○
	耐熱穩定性(彈性回復維持率)	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	○
	低溫伸長率	◎	○	○	◎	○	○	△	○	△	○
混合物性	DS	△	△	○	○	○	◎	○	△	△	○
	耐水性	△	△	○	○	○	◎	○	△	△	○

【0270】

[表 15]

		實施 例 43	實施 例 44	實施 例 45	實施 例 46	實施 例 47	實施 例 48	實施 例 49	實施 例 50	實施 例 51	實施 例 52
As (質量份)	中國製瀝青#70 (瀝青＋樹脂＝40.9)	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96
	JX 公司製瀝青 60-80 (瀝青＋樹脂＝28.0)										
聚合物 (質量份)	聚合物 16	4									
	聚合物 17										
	聚合物 18										
	聚合物 19										
	聚合物 20										
	聚合物 21		4								
	聚合物 22			4							
	聚合物 23				4						
	聚合物 24					4					
	聚合物 25						4				
	聚合物 26							4			
	聚合物 27								4		
	聚合物 28									4	
	聚合物 29										4
添加劑 (質量份)	硫										
	多磷酸										
	矽烷偶合劑										
	蠟										
As 物性	相容性	○	◎	○	△	○	◎	◎	○	◎	◎
	熔融黏度	△	○	○	△	○	○	○	△	○	○
	軟化點	◎	△	○	○	○	△	△	◎	○	○
	伸長回復性	◎	△	○	○	○	△	△	◎	○	○
	耐熱穩定性(彈性回復維持率)	◎	○	◎	◎	◎	○	○	◎	○	○
	低溫伸長率	△	○	△	△	△	○	○	△	○	○
混合物性	DS	○	○	○	◎	○	○	○	○	○	○
	耐水性	○	○	○	◎	○	○	○	○	○	○

【0271】

[表 16]

		參考 例	實施 例	實施 例	實施 例	實施 例	實施 例	參考 例	實施 例	實施 例	實施 例
		53	54	55	56	57	58	59	60	61	62
As (質量份)	中國製瀝青#70 (瀝青＋樹脂＝40.9)	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96
	JX 公司製瀝青 60-80 (瀝青＋樹脂＝28.0)										
聚合物 (質量份)	聚合物 30	4									
	聚合物 31		4								
	聚合物 32			4							
	聚合物 33				4						
	聚合物 34					4					
	聚合物 35						4				
	聚合物 36							4			
	聚合物 37								4		
	聚合物 38									4	
	聚合物 39										4
添加劑 (質量份)	硫										
	多磷酸										
	矽烷偶合劑										
	蠟										
As 物性	相容性	△	○	△	○	○	×	×	×	△	○
	熔融黏度	○	△	△	△	○	○	○	○	△	○
	軟化點	○	○	◎	○	○	○	○	△	○	△
	伸長回復性	○	○	◎	○	○	×	○	×	○	×
	耐熱穩定性(彈性回復維持率)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	低溫伸長率	○	△	△	△	△	×	○	○	×	○
混合物性	DS	△	○	○	○	△	○	△	△	○	△
	耐水性	△	○	○	○	△	○	△	△	○	△

【0272】

[表 17]

		參考 例	實施 例	實施 例	參考 例	參考 例	實施 例	參考 例	實施 例	實施 例	實施 例	參考 例
		63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73
As (質量份)	中國製瀝青#70 (瀝青＋樹脂＝40.9)	96	96	96	96	96	96	96	96			
	JX 公司製瀝青 60-80 (瀝青＋樹脂＝28.0)									96	96	96
聚合物 (質量份)	聚合物 22			4			4		4	4		
	聚合物 26										4	
	聚合物 30				4	4		4				4
	聚合物 40	4										
	聚合物 41		4									
添如劑 (質量份)	硫					0.05						
	多磷酸			0.10	0.50							
	矽烷偶合劑						0.4	0.4				
	蠟								1.5			
As 物性	相容性	△	×	◎	○	○	◎	○	△	◎	◎	○
	熔融黏度	△	×	△	△	△	△	△	◎	○	○	○
	軟化點	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△	○
	伸長回復性	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	△	○
	耐熱穩定性(彈性回復維持率)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
	低溫伸長率	×	○	△	×	△	△	△	△	△	○	○
混合物性	DS	○	◎	○	△	△	○	△	○	○	○	△
	耐水性	○	◎	○	△	△	◎	○	○	○	○	△

【0273】

[表 18]

		比較 例	比較 例	比較 例	比較 例	比較 例	比較 例	比較 例	比較 例	比較 例	比較 例	比較 例	比較 例	比較 例
		10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	23	24
As (質量 份)	中國製瀝青#70 (瀝青＋樹脂＝40.9)	96	96	96	96	96	96	96	96	96			96	96
	JX 公司製瀝青 60-80 (瀝青＋樹脂＝28.0)										96	96		
聚合物 (質量 份)	聚合物 1	4												
	聚合物 5		4								4			
	聚合物 6			4								4		
	聚合物 11				4									
	聚合物 14					4								
	聚合物 17						4							
	聚合物 18							4						
	聚合物 19								4					
	聚合物 20									4				
	聚合物 50												4	
	聚合物 51													4
添加劑 (質量 份)	硫													
	多磷酸													
	矽烷偶合劑													
	蠟													
As 物 性	相容性	×	×	×	×	×	○	△	×	×	△	△	△	△
	熔融黏度	◎	◎	◎	○	○	○	○	△	△	◎	◎	○	○
	軟化點	△	△	△	○	○	△	○	○	○	△	△	△	△
	伸長回復性	△	△	△	○	○	△	○	○	○	△	△	△	△
	耐熱穩定性(彈性回復維持率)	×	×	×	×	×	○	◎	◎	◎	×	×	○	○
	低溫伸長率	◎	◎	◎	○	○	○	○	△	△	◎	◎	○	◎
混合物 性	DS	×	×	△	×	△	×	×	△	△	×	△	×	×
	耐水性	×	×	△	×	△	×	×	△	△	×	△	×	×

【0274】

[表 19]

		參考 例	實 施 例	實 施 例	實 施 例	實 施 例	實 施 例	參 考 例	參 考 例	參 考 例	參 考 例	實 施 例	實 施 例	實 施 例	實 施 例	實 施 例
		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
As (質 量 份)	中國製瀝青#70 (瀝青+樹脂=40.9)	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96
	JX 公司製瀝青 60-80 (瀝青+樹脂=28.0)															
聚合物 (質 量 份)	聚合物 42	4														
	聚合物 43		4													
	聚合物 44			4												
	聚合物 45				4											
	聚合物 46					4										
	聚合物 47						4									
	聚合物 48							4								
	聚合物 49								4							
	聚合物 52									4						
	聚合物 53										4					
	聚合物 54											4				
	聚合物 55												4			
	聚合物 56													4		
	聚合物 57														4	
	聚合物 58															4
As 物性	相容性	○	○	△	△	○	○	△	△	○	△	○	△	△	△	△
	熔融黏度	◎	△	○	○	△	◎	◎	△	○	○	○	○	△	◎	△
	軟化點	△	○	○	○	○	△	△	○	△	△	○	△	○	△	○
	伸長回復性	△	○	○	○	△	△	△	○	△	△	△	△	△	△	○
	耐熱穩定性(彈性回復 維持率)	△	◎	◎	△	△	△	×	◎	○	○	◎	○	△	×	◎
	低溫伸長率	◎	△	△	○	△	◎	◎	△	◎	◎	△	○	△	◎	△
混合物 性	DS	△	◎	○	△	○	△	△	○	△	△	○	○	○	△	◎
	耐水性	△	◎	○	△	○	△	△	○	△	△	○	○	○	△	◎

【0275】

本申請案係基於 2021 年 10 月 25 日向日本專利廳提出申請之日本專利申請(日本專利特願 2021-173982)者，其內容以參照之形式併入至本文中。

[產業上之可利用性]

【0276】

本發明之嵌段共聚物作為瀝青組合物用之改質劑，於道路鋪裝、防水片材、屋頂等用途中存在產業上之可利用性，尤其可適宜地用於道路鋪裝用之領域中。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】

一種嵌段共聚物(P)，其係含有以乙烯基芳香族單體單元為主體之聚合物嵌段(A)、及以共軛二烯單體單元為主體之聚合物嵌段(B)之嵌段共聚物之氫化物，且滿足下述條件(1)~(2)，

(1)25℃下之 5 質量%甲苯溶液黏度為 5 mPa·s 以上且 45 mPa·s 以下

(2)嵌段共聚物(P)具有官能基；

上述嵌段共聚物(P)之氮含量為 20 ppm 以上且 1000 ppm 以下，

上述嵌段共聚物(P)之矽含量為 50 ppm 以上且 300 ppm 以下，

上述聚合物嵌段(B)係包含乙烯基芳香族單體單元與共軛二烯單體單元之聚合物嵌段(C)，

藉由下述式(II)算出之聚合物嵌段(C)中之乙烯基芳香族單體單元之質量比率(RS)為 3 質量%以上且未達 50 質量%，

$$RS = (TS - BS) / (100 - BS) \times 100 \quad (II)$$

(式(II)中，TS 為嵌段共聚物(P)中之乙烯基芳香族單體單元之質量比率，BS 係藉由下述式(I)算出之嵌段共聚物(P)中之聚合物嵌段(A)之質量比率，

$$BS = (\text{聚合物嵌段(A)之質量} / \text{嵌段共聚物(P)之質量}) \times 100 \quad (I)。$$

【請求項 2】

如請求項 1 之嵌段共聚物(P)，其中乙烯基芳香族單體單元之質量比率(TS)為 20 質量%以上且 60 質量%以下。

【請求項 3】

如請求項 1 之嵌段共聚物(P)，其中源自共軛二烯單體之乙烯基鍵結量為 9 質量%以上且 50 質量%以下。

【請求項 4】

如請求項 1 之嵌段共聚物(P)，其中藉由上述式(I)算出之上述聚合物嵌段(A)之質量比率(BS)為 10 質量%以上且 40 質量%以下。

【請求項 5】

如請求項 1 之嵌段共聚物(P)，其重量平均分子量為 5 萬以上且 50 萬以下。

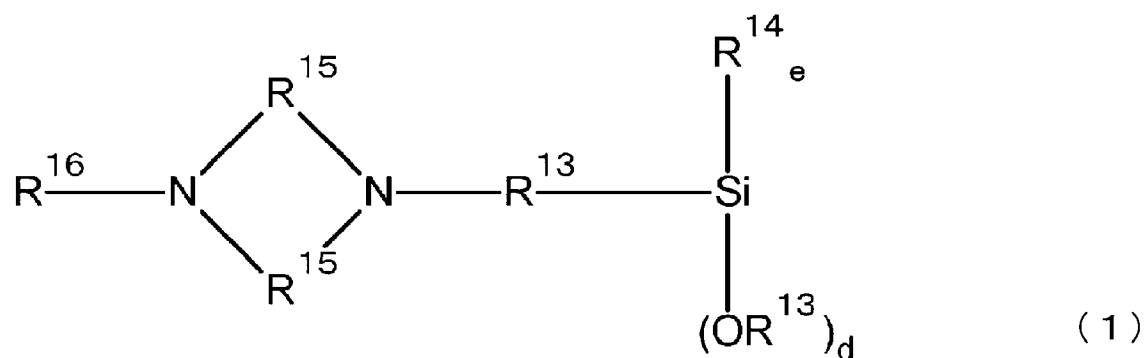
【請求項 6】

如請求項 1 之嵌段共聚物(P)，其具有胺基及/或烷氧基矽烷基作為上述官能基。

【請求項 7】

如請求項 6 之嵌段共聚物(P)，其具有於下述通式(1)或(2)所表示之結構中之任一者上鍵結有聚合物鏈之結構，

[化 1]



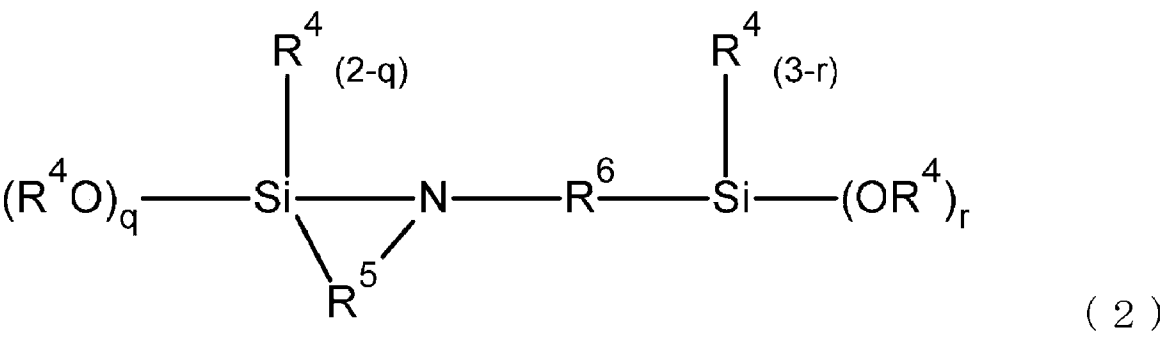
(通式(1)中， R^{13} 為碳數 1~12 之烴基，亦可存在不飽和鍵；複數個 R^{13} 分別可不同亦可相同； R^{14} 係可經包含 Si、O、或 N，且不具有活性氫之有機基取代之碳數 1~20 之烴基，亦可存在不飽和鍵；

d 為 2~3 之整數， e 為 0~1 之整數； $d+e=3$ ；

R¹⁵ 為碳數 1~6 之脂肪族烴基，亦可存在不飽和鍵；複數個 R¹⁵ 分別可不同亦可相同；

R¹⁶ 係可經包含 Si、O 或 N，且不具有活性氫之有機基取代之碳數 1~20 之烴基，亦可存在不飽和鍵)

[化 2]



(通式(2)中，R⁴ 為碳數 1~20 之烷基、或碳數 6~20 之芳基；複數個 R⁴ 分別可不同亦可相同；R⁵ 表示碳數 1~10 之伸烷基，R⁶ 表示碳數 1~20 之伸烷基；q 表示 1 或 2 之整數，r 表示 2 或 3 之整數，q 及 r 之和為 4 以上之整數)。

【請求項 8】

如請求項 1 之嵌段共聚物(P)，其中於將上述嵌段共聚物(P)4 質量份、及

瀝青 96 質量份混合時，依據 ASTM D5976 之分離性為 5℃ 以下，上述瀝青於藉由 TLC-FID JPI 法(JPI-5S-70)進行之瀝青之組成分析中，相對於飽和成分、芳香族成分、樹脂成分、及瀝青質成分之合計 100 質量%，樹脂成分與瀝青質成分之合計量為 30 質量%以上。

【請求項 9】

如請求項 1 之嵌段共聚物(P)，其中上述共軛二烯單體單元中之雙鍵之氫化率為 95 mol%以下。

【請求項 10】

如請求項 1 之嵌段共聚物(P)，其中上述共軛二烯單體單元中之雙鍵之氫化率為 10 mol%以上。

【請求項 11】

如請求項 1 之嵌段共聚物(P)，其氮含量為 20 ppm 以上且 1000 ppm 以下，

矽含量為 50 ppm 以上且 300 ppm 以下，

乙烯基芳香族單體單元之質量比率(TS)為 30 質量%以上且 60 質量%以下，

上述共軛二烯單體單元中之雙鍵之氫化率為 10 mol%以上且 80 mol%以下，

上述聚合物嵌段(B)係包含乙烯基芳香族單體單元與共軛二烯單體單元之聚合物嵌段(C)，

藉由上述式(II)算出之聚合物嵌段(C)中之乙烯基芳香族單體單元之質量比率(RS)為 15 質量%以上且 45 質量%以下。

【請求項 12】

如請求項 1 之嵌段共聚物(P)，其氮含量為 20 ppm 以上且 1000 ppm 以下，

乙烯基芳香族單體單元之質量比率(TS)為 30 質量%以上且 60 質量%以下，

上述共軛二烯單體單元中之雙鍵之氫化率為 10 mol%以上且 40 mol%以下，

上述聚合物嵌段(B)係包含乙烯基芳香族單體單元與共軛二烯單體單

元之聚合物嵌段(C)，

藉由上述式(II)算出之聚合物嵌段(C)中之乙烯基芳香族單體單元之質量比率(RS)為 15 質量%以上且 45 質量%以下。

【請求項 13】

一種瀝青組合物，其含有：瀝青 100 質量份、及

如請求項 1 至 12 中任一項之嵌段共聚物(P)0.5 質量份以上且 30 質量份以下。

【請求項 14】

一種瀝青組合物，其含有：瀝青 100 質量份、及

如請求項 1 至 12 中任一項之嵌段共聚物(P)0.5 質量份以上且 30 質量份以下，且

上述瀝青於藉由 TLC-FID JPI 法(JPI-5S-70)進行之瀝青之組成分析中，相對於飽和成分、芳香族成分、樹脂成分、及瀝青質成分之合計 100 質量%，樹脂成分與瀝青質成分之合計量為 30 質量%以上。

【請求項 15】

如請求項 13 之瀝青組合物，其相對於瀝青 100 質量份，含有交聯劑 0.01~10 質量份。

【請求項 16】

如請求項 13 之瀝青組合物，其相對於瀝青 100 質量份，含有包含硫與矽之添加劑 0.05~10 質量份。

【請求項 17】

一種改質瀝青混合物，其含有：如請求項 13 之瀝青組合物 3 質量份以上且 15 質量份以下、及
骨材 100 質量份。