

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成17年10月13日(2005.10.13)

【公開番号】特開2004-59781(P2004-59781A)

【公開日】平成16年2月26日(2004.2.26)

【年通号数】公開・登録公報2004-008

【出願番号】特願2002-221332(P2002-221332)

【国際特許分類第7版】

C 0 8 F 297/04

C 0 8 F 8/42

C 0 8 L 53/02

C 0 8 L 95/00

【F I】

C 0 8 F 297/04

C 0 8 F 8/42

C 0 8 L 53/02

C 0 8 L 95/00

【手続補正書】

【提出日】平成17年6月8日(2005.6.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

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

【請求項2】

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

【請求項3】

上記ブロック共重合体末端に上記アミノ基を有することを特徴とする請求項1又は2に記載のブロック共重合体。

【請求項4】

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

【請求項5】

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

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

(b) 芳香族ビニル化合物と共にジエン化合物を、有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合し、得られたブロック共重合体の活性点に、下記一般式(1)及び/又は下

記一般式(2)で表される化合物を反応させて得られるブロック共重合体。



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



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

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

#### 【請求項6】

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

#### 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

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

#### 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0003】

#### 【発明が解決しようとする課題】

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

#### 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

すなわち、本発明は、下記のブロック共重合体とそれを用いたアスファルト組成物を提

供するものである。

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

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

[3] 上記ブロック共重合体末端に上記アミノ基を有することを特徴とする上記[1]又は[2]に記載のブロック共重合体。

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

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

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

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



[上記一般式(1)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~10のオルガノシロキシ基である。また、Yは水素原子、炭素数3~18のトリアルキルシリル基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~10のオルガノシロキシ基である。]



[上記一般式(2)中、R<sup>3</sup>は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~10のオルガノシロキシ基であり、R<sup>3</sup>が複数ある場合は、各R<sup>3</sup>は同じ基でも異なる基でもよい。R<sup>4</sup>は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基であり、R<sup>4</sup>が複数ある場合は、各R<sup>4</sup>は同じ基でも異なる基でもよい。XはN原子を含む極性基を有する置換基であり、Xが複数ある場合は、各Xは同じ基でも異なる基でもよく、また、各Xは独立の置換基でも環状構造を形成してもよい。mは1、2又は3であり、nは1、2又は3の整数を示す。mとnの和は1~4である。]

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

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

#### 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

本発明のブロック共重合体中のアミノ基の含有量は、通常、0.5~300mmol/kg・共重合体、好ましくは、1~100mmol/kg・共重合体、さらに好ましくは、3~50mmol/kg・共重合体である。アミノ基の含有量が300mmol/kg・共重合体を超えるとブロック共重合体をアスファルトに添加する場合、溶解時間が長く

なる恐れがあり、また、添加したアスファルト組成物の粘度が高くなる恐れがある。なお、アミノ基の位置は特に限定ではなく、重合体末端に存在してもよく、側鎖に存在してもよいが、重合体末端に存在するのが好ましい。アミノ基が重合体末端に存在するプロック共重合体は、上記(a)または(b)により製造され、アスファルトに添加した場合、アスファルト組成物のテナシティと貯蔵安定性が一層改良される。また、アミノ基は第1級アミノ基及びノ又は第2級アミノ基が好ましいが、アミノ基を3個以上導入する場合は、第3級アミノ基も好ましい。

#### 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0024】

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

#### 【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0030】

本発明のプロック共重合体は、芳香族ビニル化合物の重合単位を主体とする重合体プロックを少なくとも二つと、共役ジエン化合物の重合単位を主体とする重合体プロックを少なくとも一つを有するプロック共重合体で、そのポリマー構造は、 $(A - B)_{n+1}$ 、 $A(B - A)_n$ 、 $B(A - B)_{n+1}$ (Aは芳香族ビニル化合物の重合単位を主体とする重合体プロックであり、Bは共役ジエン化合物の重合単位を主体とする重合体プロックである。AプロックとBプロックの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。又、nは1以上の整数である。)で配列される線状プロック共重合体、或いは $[(B - A)_n]_{m+1}X$ 、 $[(A - B)_n]_{m+1}X$ 、 $[(B - A)_nB]_{m+1}X$ 、 $[(A - B)_nA]_{m+1}X$ (A、Bは前記と同じであり、Xはカップリング剤の残基を示す。m及びnは1以上の整数である。)で配列されるプロック共重合体である。なお、ここで「主体」とは、大略80重量%以上を意味する。

#### 【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0038】

##### 2. アスファルト組成物

アスファルトは、ストレートアスファルト、カットバックアスファルト、ブローンアスファルト、天然アスファルト、タールピッチ、石油ピッチ等の瀝青物が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて使用される。

アスファルト改質材として使用する場合、本発明のプロック共重合体と、アスファルトの混合割合(プロック共重合体/アスファルト)は、重量比で、2 / 98 ~ 15 / 85、好ましくは3 / 97 ~ 13 / 87である。

この際、本発明のプロック共重合体は、通常、140~190に溶融された攪拌下の

アスファルトに、本発明のブロック共重合体を投入し混合することにより製造される。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

ブロック共重合体の特性

(1) ビニル結合(1,2結合及び3,4結合)含量

赤外吸収スペクトル法(モレロ法)によって求めた。

(2) 結合スチレン含量

赤外吸収スペクトル法により、検量線を作成し求めた。

(3) 重量平均分子量(Mw)

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

(4) アミノ基含量(mmol/kg・共重合体)

Analy. Chem. 564頁(1952)記載のアミン滴定法による定量により求めた。即ち、水添変性重合体を精製後、有機溶剤に溶解し、指示薬としてメチルバイオレットを用い、溶液の色が紫から水色に変化するまで HClO<sub>4</sub> / CH<sub>3</sub>COOH を滴定することにより求めた。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0043】

実施例1

窒素置換された内容積10リットルの反応容器に、シクロヘキサン5000g、スチレン150g、テトラヒドロフラン2.5g、及びn-ブチルリチウム0.9gを加え、重合開始温度50にて1段目重合し、反応完結後1,3-ブタジエン690gを添加して断熱にて2段目重合した。30分後、スチレン150gを添加し3段目重合し、反応完結後、1,3-ブタジエン10gを添加してさらに4段目重合を行った。その後、この系内にN,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン3.93gを加え、30分反応させた。反応後、反応液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによってブロック共重合体(A-1)を得た。得られたブロック共重合体(A-1)の重量平均分子量は約12万、アミノ基含量は8mmol/kg・共重合体、スチレン含量30重量%であった。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0045】

実施例4

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

、ブロック共重合体（A-4）を得た。得られたブロック共重合体（A-4）の重量平均分子量は約10万、アミノ基含量は9.5mmol/kg・共重合体、スチレン含量20重量%であった。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】

実施例5

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

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

実施例6

重合開始剤にn-BuLiを用いて、重合開始剤の量、単量体種類、単量体量、重合温度、重合時間等を変化させて、実施例1と同様にしてブロック共重合した。そして、該共重合体の活性点にp-[2-[N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ]エチル]スチレン7.4gを加え、30分反応させた。反応後、反応溶液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、次いで、反応溶液を水中に搅拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、ブロック共重合体（A-6）を得た。得られたブロック共重合体（A-6）の重量平均分子量は約12万、アミノ基含量は4.5mmol/kg・共重合体、スチレン含量25重量%であった。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0048】

実施例7

重合開始剤にn-BuLiを用いて、重合開始剤の量、単量体種類、単量体量、重合温度、重合時間等を変化させて、実施例1と同様にしてブロック共重合した。次いで、該重合体の活性点にN-ベンジリデンエチルアミン1.56gを加え、30分反応させた。反応後、反応溶液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、次いで、反応溶液を水中に搅拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、ブロック共重合体（A-7）を得た。得られたブロック共重合体（A-7）の重量平均分子量は約13万、アミノ基含量は7mmol/kg・共重合体、スチレン含量25重量%であった。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 4 9 】

アスファルト組成物の特性

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

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

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

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