

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-210877

(P2016-210877A)

(43) 公開日 平成28年12月15日(2016.12.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 91/00 (2006.01)	CO8L 91/00	2D051
CO8L 53/02 (2006.01)	CO8L 53/02	4J002
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00	4J026
CO8F 297/04 (2006.01)	CO8F 297/04	
EO1C 7/30 (2006.01)	EO1C 7/30	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-94895 (P2015-94895)
 (22) 出願日 平成27年5月7日 (2015.5.7)

(71) 出願人 000000033
 旭化成株式会社
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
 (72) 発明者 荒木 祥文
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成ケミカルズ株式会社内
 Fターム(参考) 2D051 AG11 EA06 EB06
 4J002 AE051 AE052 AF022 BA012 BB073
 BB123 BK002 BP013 CC032 CC122
 CE002 FD010 FD090 FD140 FD160
 FD170 FD200 FD320 FD342 GL00
 4J026 HA06 HA32 HA39 HB06 HB15
 HB32 HB39 HB45 HC06 HC15
 HC32 HC39 HC45 HC47 HC49
 HE02 HE03

(54) 【発明の名称】 カラー舗装用組成物、及びカラー舗装用混合物、並びにこれらの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】透明性と耐候性が高いカラー舗装用組成物、及びカラー舗装用混合物、並びにこれらの製造方法の提供。

【解決手段】(A)粘着付与樹脂20～70質量%と、(B)オイル20～70質量%と、(C)ブロック共重合体2～15質量%とを含有する、カラー舗装用組成物であって、上記ブロック共重合体(C)は、少なくとも、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とを含有し、上記ブロック共重合体(C)中に含まれる上記ビニル芳香族単量体単位の含有量が33～60質量%であり、上記ブロック共重合体(C)の動的粘弾性測定による損失正接(tan δ)のピーク温度が-50℃以上-5℃である、カラー舗装用組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(A) 粘着付与樹脂 20 ~ 70 質量%と、
(B) オイル 20 ~ 70 質量%と、
(C) ブロック共重合体 2 ~ 15 質量%と
を含有する、カラー舗装用組成物であって、
前記ブロック共重合体 (C) は、少なくとも、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とを含有し、
前記ブロック共重合体 (C) 中に含まれる前記ビニル芳香族単量体単位の含有量が 33 ~ 60 質量%であり、
前記ブロック共重合体 (C) の動的粘弾性測定による損失正接 (tan δ) のピーク温度が -50 以上 -5 以下である、カラー舗装用組成物。

10

【請求項 2】

前記ブロック共重合体 (C) 中の前記共役ジエン単量体単位中の二重結合の水素添加率が 95 mol% 以下である、請求項 1 に記載のカラー舗装用組成物。

【請求項 3】

前記ブロック共重合体 (C) 中の前記共役ジエン単量体単位中の二重結合の水素添加率が 10 mol% ~ 90 mol% である、請求項 2 に記載のカラー舗装用組成物。

【請求項 4】

前記ブロック共重合体 (C) の動的粘弾性測定による -50 以上 -5 以下の範囲の損失正接 (tan δ) のピーク高さが 0.7 以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のカラー舗装用組成物。

20

【請求項 5】

前記ブロック共重合体 (C) が、少なくとも、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック (a) と、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とを主体とする共重合体ブロック (b) とを含有する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のカラー舗装用組成物。

【請求項 6】

前記ブロック共重合体 (C) が、水酸基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シラノール基、及びアルコキシシラン基からなる群から選択される少なくとも一つの官能基を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のカラー舗装用組成物。

30

【請求項 7】

少なくとも、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のカラー舗装用組成物と、骨材とを含有する、カラー舗装用混合物。

【請求項 8】

(A) 粘着付与樹脂 20 ~ 70 質量%と、
(B) オイル 20 ~ 70 質量%と、
(C) ブロック共重合体 2 ~ 15 質量%と
を混合することを含む、カラー舗装用組成物の製造方法であって、
前記ブロック共重合体 (C) は、少なくとも、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とを含有し、
前記ブロック共重合体 (C) 中に含まれる前記ビニル芳香族単量体単位の含有量が 33 ~ 60 質量%であり、
前記ブロック共重合体 (C) の動的粘弾性測定による損失正接 (tan δ) のピーク温度が -50 以上 -5 以下である、カラー舗装用組成物の製造方法。

40

【請求項 9】

少なくとも、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のカラー舗装用組成物と、骨材とを混合することを含む、カラー舗装用混合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、カラー舗装用組成物、及びカラー舗装用混合物、並びにこれらの製造方法に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

一般的な道路の舗装は黒色が多いが、注意喚起や美化等のために、カラー舗装が採用される場合がある。カラー舗装の例として、交通渋滞時のバスの運行を円滑にするために設けられる、バス専用レーンが挙げられる。バス専用レーンは、文字による表示だけでは、一般車両の侵入を抑制し難いことがあるため、レーン全体をカラー化する手法がしばしば採られている。また、歩道、自転車専用道、公園、広場なども、美観を向上させる目的でカラー舗装されることがある。

10

これらのカラー舗装に用いられるカラー舗装用組成物は、良好な発色性のために、着色剤を除いた状態での透明性が求められ、また、黒色の舗装に比べてUV遮蔽性が低くなる傾向にあるため、より高い耐候性が求められる。これまでに種々のカラー舗装用組成物が提案されている。

例えば、特許文献1の実施例には、粘着付与樹脂と、オイルと、ポリスチレン - b - エチレン - c o - ブチレン - b - スチレン (以下、SEBS) とからなるカラー舗装用組成物が提案されている。

また、特許文献2の実施例には、粘着付与樹脂と、オイルと、ポリスチレン - b - ブタジエン - ポリスチレン (以下、SBS) とからなるカラー舗装用組成物が提案されている。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 3 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 1 - 3 2 9 1 1 7 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 3 - 3 0 1 1 1 1 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 4 】

発明者らの鋭意検討の結果、特許文献1及び2に記載されているようなカラー舗装用組成物では、必ずしも十分な透明性や耐候性が得られないことを見出した。したがって、特許文献1及び2においても未だに満足できる結果が得られておらず、さらなる改良の余地がある。

30

本発明が解決しようとする課題は、従来カラー舗装用組成物よりも、透明性と耐候性が高いカラー舗装用組成物、及びカラー舗装用混合物、並びにこれらの製造方法を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 5 】

本発明者らは、上記課題を解決するため、少なくとも、粘着付与樹脂と、オイルと、特定の分子構造及び特定の物性を有するブロック共重合体とを特定の比率で混合したカラー舗装用組成物を用いることで、透明性及び耐候性に優れたカラー舗装用組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

40

【 0 0 0 6 】

すなわち、本発明は、以下の通りである。

〔 1 〕

(A) 粘着付与樹脂 2 0 ~ 7 0 質 量 % と、

(B) オイル 2 0 ~ 7 0 質 量 % と、

(C) ブロック共重合体 2 ~ 1 5 質 量 % と

を含有する、カラー舗装用組成物であって、

上記ブロック共重合体 (C) は、少なくとも、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量

50

体単位とを含有し、

上記ブロック共重合体 (C) 中に含まれる上記ビニル芳香族単量体単位の含有量が 33 ~ 60 質量%であり、

上記ブロック共重合体 (C) の動的粘弾性測定による損失正接 ($\tan \delta$) のピーク温度が - 50 以上 - 5 以下である、カラー舗装用組成物。

〔 2 〕

上記ブロック共重合体 (C) 中の上記共役ジエン単量体単位中の二重結合の水素添加率が 95 mol % 以下である、項目 1 に記載のカラー舗装用組成物。

〔 3 〕

上記ブロック共重合体 (C) 中の上記共役ジエン単量体単位中の二重結合の水素添加率が 10 mol % ~ 90 mol % である、項目 2 に記載のカラー舗装用組成物。

10

〔 4 〕

上記ブロック共重合体 (C) の動的粘弾性測定による - 50 以上 - 5 以下の範囲の損失正接 ($\tan \delta$) のピーク高さが 0.7 以上である、項目 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のカラー舗装用組成物。

〔 5 〕

上記ブロック共重合体 (C) が、少なくとも、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック (a) と、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とを主体とする共重合体ブロック (b) とを含有する、項目 1 ~ 4 のいずれかに記載のカラー舗装用組成物。

20

〔 6 〕

上記ブロック共重合体 (C) が、水酸基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シラノール基、及びアルコキシシラン基からなる群から選択される少なくとも一つの官能基を有する、項目 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のカラー舗装用組成物。

〔 7 〕

少なくとも、項目 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のカラー舗装用組成物と、骨材とを含有する、カラー舗装用混合物。

〔 8 〕

(A) 粘着付与樹脂 20 ~ 70 質量%と、

(B) オイル 20 ~ 70 質量%と、

(C) ブロック共重合体 2 ~ 15 質量%と

を混合することを含む、カラー舗装用組成物の製造方法であって、

上記ブロック共重合体 (C) は、少なくとも、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とを含有し、

上記ブロック共重合体 (C) 中に含まれる上記ビニル芳香族単量体単位の含有量が 33 ~ 60 質量%であり、

上記ブロック共重合体 (C) の動的粘弾性測定による損失正接 ($\tan \delta$) のピーク温度が - 50 以上 - 5 以下である、カラー舗装用組成物の製造方法。

30

〔 9 〕

少なくとも、項目 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のカラー舗装用組成物と、骨材とを混合することを含む、カラー舗装用混合物の製造方法。

40

【発明の効果】

【 0007 】

本発明のカラー舗装用組成物は、透明性及び耐候性に優れる。

【発明を実施するための形態】

【 0008 】

以下、本発明を実施するための形態 (以下、「本実施形態」という) について、詳細に説明する。本発明は以下の本実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施できる。

【 0009 】

50

《カラー舗装用組成物》

本実施形態のカラー舗装用組成物は、

(A) 粘着付与樹脂 20 ~ 70 質量%と、

(B) オイル 20 ~ 70 質量%と、

(C) ブロック共重合体 2 ~ 15 質量%と

を含有する、カラー舗装用組成物であって、

上記ブロック共重合体 (C) は、少なくとも、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とを含有し、

上記ブロック共重合体 (C) 中に含まれる上記ビニル芳香族単量体単位の含有量が 33 ~ 60 質量%であり、

上記ブロック共重合体 (C) の動的粘弾性測定による損失正接 (tan δ) のピーク温度が -50 以上 -5 以下である。

【0010】

粘着付与樹脂 (A)

本実施形態のカラー舗装用組成物は、粘着付与樹脂を 20 ~ 70 質量%含有する。粘着付与樹脂 (A) の含有量の下限值は、カラー舗装用組成物の相容性や透明性の点で、20 質量%以上であればよく、30 質量%以上であることがより好ましい。また、カラー舗装用組成物に含まれる粘着付与剤 (A) の含有量の上限值は、カラー舗装用組成物の相容性や加工性の点で、70 質量%以下であればよく、60 質量%以下がより好ましい。

【0011】

粘着付与樹脂 (A) としては、特に限定されないが、例えば、ロジン誘導体 (桐油樹脂を含む)、トール油、トール油の誘導体、ロジンエステル樹脂、天然及び合成のテルペン樹脂、炭化水素樹脂、水素化炭化水素樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、環式脂肪族炭化水素樹脂、芳香族炭化水素樹脂、混合脂肪族 - 芳香族炭化水素樹脂、クマリン - インデン樹脂、フェノール樹脂、p - tert - ブチルフェノール - アセチレン樹脂、フェノール - ホルムアルデヒド樹脂、キシレン - ホルムアルデヒド樹脂、モノオレフィンのオリゴマー、ジオレフィンのオリゴマー、水素化桐油樹脂、水素化油樹脂、水素化油樹脂と単官能又は多官能アルコールとのエステル等が挙げられる。これらは、1 種類で用いても良いし、2 種以上を併用しても良い。

【0012】

粘着付与樹脂として、脂肪族系粘着付与樹脂を用いてもよい。本願明細書において、「脂肪族系粘着付与樹脂」とは、カラー舗装用組成物に粘着性を付与することができる脂肪族炭化水素樹脂である。脂肪族炭化水素樹脂は、分子中に環構造を有してもよく、不飽和結合を有してもよく、分岐構造を有してもよい。

【0013】

脂肪族系粘着付与樹脂は、脂肪族基及び重合可能な不飽和基を有するモノマーを使用して、製造することができる。脂肪族系粘着付与樹脂の製造に用いるモノマーとしては、特に限定されないが、例えば、炭素数 4 個 (C4) ~ 炭素数 6 個 (C6) のモノマー、例えば 1, 3 - ブタジエン、シス - 1, 3 - ペンタジエン、トランス - 1, 3 - ペンタジエン、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - メチル - 2 - ブテン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、並びにシクロペンチル又はシクロヘキシル基を含む天然及び合成のテルペンが挙げられる。

【0014】

このような脂肪族系粘着付与樹脂としては、例えば、エスコレッツ 1202、1304、1401 (トーネックス製、商品名)、ウイングタック 95 (グッドイヤー製、商品名)、クイントン A100、B170、M100、R100 (日本ゼオン製、商品名)、ピコタック 95、ピコパール 100 (理化ハーキュレス製、商品名)、ハイレッツ T100X、G100X (三井石油化学製、商品名) 等が挙げられる。

【0015】

粘着付与樹脂として、芳香族系粘着付与樹脂を用いてもよい。本願明細書において、「

10

20

30

40

50

芳香族系粘着付与樹脂」とは、カラー舗装用組成物に粘着性を付与することができる芳香族炭化水素樹脂であって、分子中に1つ以上の芳香環を有する。芳香族系粘着付与樹脂は、芳香環以外に環構造を有してもよく、不飽和結合を有してもよく、分岐構造を有してもよい。

【0016】

芳香族系粘着付与樹脂は、芳香族基及び重合可能な不飽和基を有するモノマーを使用して、製造することができる。芳香族系粘着付与樹脂の製造に用いるモノマーとしては、特に限定されないが、例えば、スチレン、*n*-メチルスチレン、ビニルトルエン、メトキシスチレン、*tert*-ブチルスチレン、クロロスチレン、インデンモノマー（メチルインデンを含む）が挙げられる。

10

【0017】

その他、芳香族系粘着付与樹脂の製造では、特に限定されないが、例えば、1,3-ブタジエン、シス-1,3-ペンタジエン、トランス-1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-2-ブテン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、及びテルペン等のモノマーを、上記の芳香族基及び重合可能な不飽和基を有するモノマーと共重合させてもよい。このような芳香族系粘着付与樹脂としては、テルペン-フェノール樹脂、ビニルトルエン、スチレン、*n*-メチルスチレン、クマロン又はインデンを含有するホモポリマー又はコポリマー等の主として芳香族基を有する樹脂、*n*-メチルスチレンを有するKristalexやPlastolyn（イーストマンケミカル社製、商品名）等などが挙げられる。

20

【0018】

粘着付与剤（A）は、高い耐候性の点で、水添した粘着付与樹脂が好ましい。本願において「水添した粘着付与樹脂」とは、不飽和結合を含む脂肪族系粘着付与樹脂又は不飽和結合を含む芳香族系粘着付与樹脂を、任意の水素添加率となるよう水素添加した粘着付与樹脂をいう。

【0019】

水添した粘着付与樹脂としては、アルコンMやアスコンP（荒川化学工業株式会社製、商品名）、クリアロンP（ヤスハラケミカル株式会社製、商品名）、アイマープP（出光興産株式会社製、商品名）等が挙げられる。

【0020】

高い機械物性を有するカラー舗装用組成物を得る点で、粘着付与剤（A）の軟化点が、90以上であることが好ましい。粘着付与剤（A）の軟化点の下限値は、100以上であることがより好ましく、110以上がさらに好ましく、120以上が最も好ましい。また、カラー舗装用組成物の加工容易性の点で、粘着付与剤（A）の軟化点の上限値は、150以下であることが好ましく、140以下であることがより好ましい。

30

【0021】

オイル（B）

本実施形態のカラー舗装用組成物は、オイルを20～70質量%含有する。オイル（B）の含有量の下限値は、カラー舗装用組成物の相容性や透明性の点で、20質量%以上であればよく、30質量%以上がより好ましい。オイル（B）の含有量の上限値は、カラー舗装用組成物の相容性や高い機械強度の点で、70質量%以下であればよく、60質量%以下がより好ましい。

40

オイル（B）としては、特に限定されないが、例えば、パラフィン系炭化水素を主成分としたパラフィン系オイル、ナフテン系炭化水素を主成分としたナフテン系オイル、芳香族系炭化水素を主成分とした芳香族系オイル等が挙げられる。

オイルが多環芳香族炭化水素を含有する場合、人体に及ぼす影響を低減する点で、多環芳香族炭化水素の含有量は、3質量%未満であることが好ましい。オイルは、非芳香族系を主成分とすることがより好ましい。

【0022】

ブロック共重合体（C）

50

本実施形態のカラー舗装用組成物は、ブロック共重合体(C)を2~15質量%含有する。ブロック共重合体(C)の含有量の下限值は、カラー舗装用組成物の高い軟化点、透明性、及び耐候性、並びにカラー舗装用混合物の高い機械物性の点で、2質量%以上であればよく、3質量%以上が好ましく、4質量%以上が更に好ましい。ブロック共重合体(C)の含有量の上限值は、カラー舗装用組成物の加工性の点で、15質量%以下であればよく、10質量%以下がより好ましく、7質量%以下がさらに好ましく、6質量%以下が最も好ましい。

【0023】

本実施形態のブロック共重合体(C)は、少なくともビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とを含有し、上記ブロック共重合体(C)中に含まれるビニル芳香族単量体単位の含有量が33~60質量%であり、上記ブロック共重合体(C)の動的粘弾性測定による損失正接(tan δ)のピーク温度が-50以上-5以下である。

10

【0024】

本願明細書において、ブロック共重合体を構成する構成単位のことを「~単量体単位」といい、重合体の材料として記載する場合は「単位」を省略し、単に「~単量体」と記載する。また、本願明細書において、「主体とする」とは、ブロック中、所定の単量体単位の含有率が70質量%以上であることをいう。ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックは、所定の単量体単位の含有率が70質量%以上であればよく、好ましくは80質量%、更に好ましくは90質量%以上である。また、本願明細書において、「共役ジエン単量体」は、水素添加された共役ジエン単量体も包含する。

20

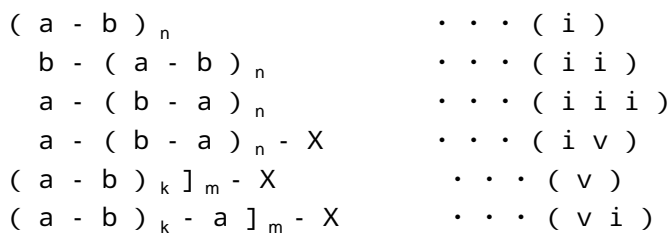
【0025】

本実施形態において、ブロック共重合体(C)は、少なくとも、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とを含有する。カラー舗装用組成物の高い機械強度の点で、ブロック共重合体(C)は、少なくとも、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック(a)と、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とを主体とする共重合体ブロック(b)とを含有することが好ましい。

【0026】

ブロック共重合体(C)は、下記の式(i)~(vi)からなる群より選ばれる少なくとも一つのブロック共重合体を含有することが好ましい。

【0027】



30

上記式(i)~(vi)中、(a)は、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックを表し、(b)は、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とを主体とする共重合体ブロックを表し、Xは、カップリング剤の残基、又は多官能有機リチウム等の重合開始剤の残基を表し、m、n及びkは、1以上の整数を表し、好ましくは1~5の整数を表す。ブロック共重合体中に重合体ブロックa及びbが複数存在している場合には、各々の分子量や組成等の構造は同一であってもよいし、異なってもよい。ブロック共重合体は、Xがカップリング剤の残基であるカップリング体と、Xを有しない又はXが重合開始剤の残基である非カップリング体との混合物であってもよい。各ブロックの境界や最端部は必ずしも明瞭に区別される必要はない。

40

【0028】

共役ジエン単量体単位の二重結合は、水素添加されていても、されていなくても良い。ブロック共重合体(C)は、カラー舗装用組成物の高い相容性や透明性の点で、共役ジエン単量体単位中の二重結合の水素添加率の上限值が95mol%以下であることが好ましく、例えば89mol%以下、80mol%以下、70mol%以下とすることができる

50

。また、カラー舗装用組成物の製造時のポリマーの熱劣化抑制の点で、共役ジエン単量体単位中の二重結合の水素添加率の下限値は、0 mol % 超であることが好ましく、例えば 1 mol % 以上、10 mol % 以上、30 mol % 以上、又は 45 mol % 以上とすることができる。共役ジエン単量体単位中の二重結合の水素添加率の範囲は、例えば 0 mol % 超 ~ 95 mol %、1 mol % ~ 90 mol %、10 mol % ~ 90 mol %、30 mol % ~ 80 mol %、30 mol % ~ 70 mol %、45 mol % ~ 80 mol %、又は 45 mol % ~ 70 mol % とすることができる。

【0029】

ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック (a) 中や、ビニル芳香族単量体単と共役ジエン単量体単位とを主体とする共重合体ブロック (b) 中のビニル芳香族単量体単位の分布は、特に限定されず、均一に分布していても、テーパー状、階段状、凸状、あるいは凹状に分布していてもよい。また、重合体ブロック中に、結晶部が存在していてもよい。

10

【0030】

本実施形態において、ブロック共重合体 (C) 中に含まれるビニル芳香族単量体単位の含有量は、33 ~ 60 質量 % である。カラー舗装用組成物の耐候性の点で、ブロック共重合体 (C) 中のビニル芳香族単量体単位の含有量の下限値は、33 質量 % 以上であればよく、35 質量 % 以上が好ましく、40 質量 % 以上がより好ましく、42 質量 % 以上がさらに好ましい。また、ブロック共重合体 (C) 中のビニル芳香族単量体単位の含有量の上限値は、カラー舗装用組成物の高い相容性や透明性や柔軟性の点で、60 質量 % 以下であればよく、50 質量 % 以下が好ましく、45 質量 % 以下がより好ましく、44 質量 % 以下がさらに好ましい。

20

【0031】

ブロック共重合体 (C) 中のビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック (a) の含有量の下限値は、カラー舗装用組成物の高い軟化点の点で、10 質量 % 以上が好ましく、15 質量 % 以上がより好ましく、17 質量 % 以上がさらに好ましい。また、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック (a) の含有量の上限値は、カラー舗装用組成物の高い相容性や透明性の点で、40 質量 % 以下が好ましく、35 質量 % 以下がより好ましく、28 質量 % 以下がさらに好ましく、25 質量 % 以下が最も好ましい。

【0032】

本実施形態において、ブロック共重合体 (C) の動的粘弾性測定による損失正接 ($\tan \delta$) のピーク温度下限値は、カラー舗装用組成物の高い相容性や透明性の点で、- 50 以上であればよく、- 40 以上が好ましく、- 35 以上がさらに好ましい。また、カラー舗装用組成物の柔軟性の点で、損失正接 ($\tan \delta$) のピーク温度上限値は、- 5 以下であればよく、- 10 以下がより好ましく、- 15 以下がさらに好ましく、- 25 以下が最も好ましい。

30

【0033】

ブロック共重合体 (C) の動的粘弾性測定による - 50 以上 - 5 以下の範囲における損失正接 ($\tan \delta$) のピーク高さは、カラー舗装用組成物の短い製造時間、カラー舗装用組成物の貯蔵時の耐分離安定性の点で、0.7 以上が好ましく、0.8 以上 1.8 以下がより好ましく、0.9 以上 1.7 以下がさらに好ましく、1.0 以上 1.5 以下の範囲が最も好ましい。

40

【0034】

ブロック共重合体 (C) は、カラー舗装用組成物の高い相容性やカラー舗装用混合物の機械物性の点で、ブロック共重合体が、水酸基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シラノール基、及びアルコキシシラン基からなる群から選択される少なくとも一つの官能基を有することが好ましい。この中でも、ブロック共重合体が、アミノ基、及びアミド基からなる群から選択される少なくとも一つの官能基を有することがより好ましく、アミノ基を有することがさらに好ましい。ブロック共重合体は、その分子 1 mol に対して、アミノ基、及びアミド基からなる群から選択される少なくとも一つの官能基を 2 m

50

0.1以上含有することがより好ましい。

【0035】

ブロック共重合体(C)のメルトフローレート(MFR、200、5kgf)の下限値は、カラー舗装用組成物の短い製造時間の点で、0.1g/10分以上が好ましく、1g/10分以上がより好ましく、2g/10分以上がさらに好ましい。また、ブロック共重合体(C)のメルトフローレート(MFR、200、5kgf)の上限値は、カラー舗装用組成物の高い相容性やカラー舗装用混合物の機械物性の点で、50g/10分以下が好ましく、10g/10分以下がさらに好ましい。

【0036】

その他の成分

本実施形態のカラー舗装用組成物は、(A)、(B)及び(C)以外に、必要に応じて任意の他の成分を含有してもよい。但し、カラー舗装用組成物の透明性や耐候性の点で、カラー舗装用組成物中の(A)、(B)及び(C)の総量は、70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましい。

他の成分としては、例えば、ポリマー(重合体)、架橋剤、発泡剤、アスファルト、顔料、剥離防止剤、添加剤、及び骨材等が挙げられる。

【0037】

耐油性、柔軟性、耐候性ならびに軟化点等の改良する場合には、カラー舗装用組成物に、ブロック共重合体(C)以外のその他のポリマーを添加してもよい。その他のポリマーとしては、特に限定されないが、例えば、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、エチレンプロピレン共重合体等のオレフィン系エラストマー、クロロブレンゴム、アクリルゴム、エチレン/酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン/エチルアクリレート共重合体(EEA)、ポリプロピレン、低分子ポリプロピレン等が挙げられる。これらのポリマーは官能基を有していても良い。

【0038】

カラー舗装用組成物におけるその他のポリマーの含有量としては、特に限定されず、高い耐油性、柔軟性、耐候性ならびに軟化点の点から、カラー舗装用組成物中に、0.5質量%以上15質量%以下であることが好ましく、3質量%以上8質量%以下であることが更に好ましい。

カラー舗装用組成物の高い軟化点や耐油性を改良する場合には、カラー舗装用組成物に、架橋剤を添加してもよい。

【0039】

架橋剤としては、硫黄、硫黄化合物、硫黄以外の無機加硫剤、オキシム類、ニトロソ化合物、ポリアミン、有機過酸化物、樹脂架橋剤、イソシアネート化合物、ポリリン酸、及び架橋助剤等が挙げられる。

カラー舗装用組成物の高い軟化点、経済性の点で、架橋剤としては、硫黄、硫黄化合物、ポリリン酸が好ましい。

【0040】

カラー舗装用組成物中の架橋剤の含有量は、カラー舗装用混合物の油付着時の高い耐質量損失や高い耐強度低下の点で、カラー舗装用組成物中に、0.02質量%以上が好ましく、0.04質量%以上がより好ましく、0.06質量%以上がさらに好ましい。また、カラー舗装用組成物中の架橋剤の添加量は、高い針入度のカラー舗装用組成物を得る点や経済性の点で、カラー舗装用組成物中に、1.0質量%以下が好ましく、0.4質量%以下がより好ましく、0.2質量%以下がさらに好ましい。

【0041】

架橋剤を十分に反応させる観点から、カラー舗装用組成物に架橋剤を添加した後の混合時間を20分以上にすることが好ましく、40分以上がより好ましく、60分以上がさらに好ましい。また、ポリマーの熱劣化抑制の点で、カラー舗装用組成物に架橋剤を添加した後の混合時間は、5時間以下が好ましく、3時間以内がより好ましい。

10

20

30

40

50

【0042】

カラー舗装用組成物の粘度を低下させる場合や、カラー舗装用組成物の製造時間をより短縮する場合には、カラー舗装用組成物製造時に発泡剤を添加しても良い。

【0043】

発泡剤としては、炭酸水素ナトリウム、炭酸アンモニウム、ジアゾアミノベンゼン、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)等が挙げられる。カラー舗装用組成物との相容性の点で、ジアゾアミノベンゼン、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)が好ましい。

【0044】

カラー舗装用組成物中の発泡剤の含有量は、カラー舗装用組成物の低い粘度や短い製造時間の点で、0.1質量%以上が好ましく、0.3質量%以上がより好ましい。また、カラー舗装用組成物中の発泡剤の添加量は、経済性の点で、3質量%以下が好ましく、2質量%以下がより好ましく、1質量%以下がさらに好ましい。

得られるカラー舗装の色に影響のない範囲で、カラー舗装用組成物にアスファルトを添加しても良い。

【0045】

アスファルトとしては、特に限定されないが、例えば、石油精製の際の副産物(石油アスファルト)、又は天然の産出物(天然アスファルト)として得られるもの、もしくはこれらと石油類を混合したもの等が挙げられる。アスファルトの主成分は瀝青(ピチューメン)と呼ばれるものが一般的である。

アスファルトとしては、特に限定されないが、例えば、ストレートアスファルト、セミブローンアスファルト、ブローンアスファルト、溶剤脱瀝アスファルト、タール、ピッチ、オイルを添加したカットバックアスファルト、アスファルト乳剤等が挙げられる。入手性の観点から、アスファルトは、ストレートアスファルトであることが好ましい。これらは単独で使用しても、混合して使用してもよい。

【0046】

アスファルトは、針入度(JIS-K2207によって測定)が30以上300以下であることが好ましく、より好ましくは50以上250以下、さらに好ましくは60以上200以下である。

【0047】

本実施形態のカラー舗装用組成物は透明性に優れるので、黒色のアスファルトを含有する舗装用組成物と対比すると、有色骨材や着色剤を配合せずとも、有色材料の自然の着色による有色の発現が顕著である。このため、本実施形態のカラー舗装用組成物は、有色骨材や着色剤を配合しなくとも、自然の材料の有色が発現するような舗装も包含する。発色性の観点から、本実施形態のカラー舗装用組成物に、顔料等の着色剤や、有色骨材等を配合して、積極的に色彩を施すことが好ましい。

【0048】

顔料としては、通常は無機顔料、例えば酸化鉄、酸化クロム、水酸化鉄、酸化チタンなどの顔料などが使用できる。

カラー舗装用組成物中の顔料の含有量は、発色性の点で、0.05質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましい。また、組成物への相容性や経済性の点で、3質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましい。

本実施形態のカラー舗装用組成物は、骨材との接着性改良のために剥離防止剤を使用することが好ましい。

【0049】

剥離防止剤としては、消石灰などの無機系化合物、酸性有機リン化合物、無水マレイン酸、マレイン化有機化合物などに代表される、高級脂肪酸または高級脂肪酸の金属塩などのアニオン系化合物；アミン系有機化合物などに代表される、カチオン系化合物；脂肪族アミンの脂肪酸塩などに代表される、一分子中にカチオンとアニオンの両方を有する両極

10

20

30

40

50

性型高分子化合物などが挙げられる。これらの中で、剥離防止剤としては、より高い接着性の点で、両極性型高分子化合物が好ましい。市販品としては、ネオガードS-100（東邦化学製、商品名）等が挙げられる。

【0050】

カラー舗装用組成物中の剥離防止剤の含有量は、耐剥離性の点で、0.1質量%以上が好ましく、0.3質量%以上がより好ましい。また、組成物の相容性や経済性の点で、3質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましい。

【0051】

添加剤としては、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はなく、例えば、無機充填剤、染料、滑剤、離型剤、可塑剤、酸化防止剤、安定剤、難燃剤、帯電防止剤、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤、粘度調整剤、及び顔料分散剤等が挙げられる。添加剤の量に関しては特に制限はなく、適宜選択することができるが、カラー舗装用混合物100質量部に対して、通常、50質量部以下である。

10

【0052】

無機充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、シリカ、クレー、タルク、マイカ、ウォラストナイト、モンモリロナイト、ゼオライト、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、スラグウール、及びガラス繊維等が挙げられる。

20

【0053】

滑剤・離型剤としては、例えば、カーボンブラック、酸化鉄等の顔料、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、及びエチレンビスステアロアミド等が挙げられる。

【0054】

酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、及びリン系熱安定剤等が挙げられる。

【0055】

安定剤としては、例えば、ヒンダードアミン系光安定剤、及びベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤等が挙げられる。

30

【0056】

《カラー舗装用組成物の製造方法》

ブロック共重合体(C)の製造方法

ブロック共重合体(C)は、例えば、炭化水素溶媒中、リチウム化合物を重合開始剤として、少なくとも共役ジエン単量体とビニル芳香族単量体とを重合させてブロック共重合体を得る重合工程を行い、得られたブロック共重合体を含む溶液の溶媒を脱溶剤する脱溶剤工程を行うことにより、製造することができる。ブロック共重合体を水素添加する場合、重合工程の後、得られたブロック共重合体の共役ジエン単量体単位中の二重結合の一部に水素を添加する水素添加工程を行い、得られた部分水添ブロック共重合体を含む溶液の溶媒を脱溶剤する脱溶剤工程を行うことにより、部分水添ブロック共重合体を製造することができる。

40

【0057】

重合工程では、炭化水素溶媒中、リチウム化合物を重合開始剤として、少なくとも共役ジエン単量体とビニル芳香族単量体とを含む単量体を重合させて、重合体を得る。

【0058】

重合工程において用いる炭化水素溶媒としては、特に限定されないが、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらは1種のみを単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

50

【0059】

重合工程において重合開始剤として用いるリチウム化合物としては、特に限定されないが、例えば、有機モノリチウム化合物、有機ジリチウム化合物、有機ポリリチウム化合物等の分子中に一個以上のリチウム原子を結合した化合物が挙げられる。このような有機リチウム化合物としては、特に限定されないが、例えば、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウム等が挙げられる。これらは1種のみを単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0060】

共役ジエン単量体としては、特に限定されないが、例えば、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等の1対の共役二重結合を有するジオレフィンが挙げられる。このなかでも、好ましくは、1,3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。また、機械強度の観点から、1,3-ブタジエンがより好ましい。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0061】

ビニル芳香族単量体としては、特に限定されないが、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルエチレン、*N,N*-ジメチル-*p*-アミノエチルスチレン、*N,N*-ジエチル-*p*-アミノエチルスチレン等のビニル芳香族化合物が挙げられる。このなかでも経済性の観点から、スチレンが好ましい。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

上記共役ジエン単量体及びビニル芳香族単量体の他、共役ジエン単量体及びビニル芳香族単量体と共重合可能な他の単量体を用いることもできる。

【0062】

重合工程においては、重合速度の調整、重合した共役ジエン単量体単位のミクロ構造(シス、トランス、及びビニルの比率)の調整、共役ジエン単量体とビニル芳香族単量体との反応比率の調整等を目的として、所定の極性化合物やランダム化剤を使用することができる。

【0063】

極性化合物やランダム化剤としては、特に限定されないが、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル類；トリエチルアミン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチルエチレンジアミン(以下、「*TMEDA*」ともいう)等のアミン類；チオエーテル類、ホスフィン類、ホスホルアミド類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウムやナトリウムのアルコキシド等が挙げられる。

【0064】

ブロック共重合体の重合工程で実施する重合方法としては、特に限定されず、公知の方法を適用できる。公知の方法としては、例えば、特公昭36-19286号公報、特公昭43-17979号公報、特公昭46-32415号公報、特公昭49-36957号公報、特公昭48-2423号公報、特公昭48-4106号公報、特公昭56-28925号公報、特開昭59-166518号公報、特開昭60-186577号公報等に記載された方法が挙げられる。

【0065】

ブロック共重合体は、カップリング剤を用いてカップリングしてもよい。カップリング剤としては、特に限定されないが、2官能以上の任意のカップリング剤を用いることができる。2官能のカップリング剤としては、特に限定されないが、例えば、ジクロロシラン、モノメチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシランなどの2官能性ハロゲン化シラン；ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラ

10

20

30

40

50

ン、ジメチルジエトキシシランなどの2官能性アルコキシシラン；ジクロロエタン、ジブ
 ロモエタン、メチレンクロライド、ジブロモメタンなどの2官能性ハロゲン化アルカン；
 ジクロロスズ、モノメチルジクロロスズ、ジメチルジクロロスズ、モノエチルジクロロス
 ズ、ジエチルジクロロスズ、モノブチルジクロロスズ、ジブチルジクロロスズなどの2官
 能性ハロゲン化スズ；ジブロモベンゼン、安息香酸、 CO_2 、2-クロロプロペンなどが
 挙げられる。

【0066】

3官能のカップリング剤としては、特に限定されないが、例えば、トリクロロエタン、
 トリクロロプロパンなどの3官能性ハロゲン化アルカン；メチルトリクロロシラン、エチ
 ルトリクロロシランなどの3官能性ハロゲン化シラン；メチルトリメトキシシラン、フェ
 ニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどの3官能性アルコキシシラン
 ；などが挙げられる。

10

【0067】

4官能のカップリング剤としては、特に限定されないが、例えば、四塩化炭素、四臭化
 炭素、テトラクロロエタンなどの4官能性ハロゲン化アルカン；テトラクロロシラン、テ
 トラブロモシランなどの4官能性ハロゲン化シラン；テトラメトキシシラン、テトラエト
 キシシランなどの4官能性アルコキシシラン；テトラクロロスズ、テトラブロモスズなど
 の4官能性ハロゲン化スズ；などが挙げられる。

【0068】

5官能以上のカップリング剤としては、特に限定されないが、例えば、1, 1, 1, 2
 , 2-ペンタクロロエタン, パークロロエタン、ペンタクロロベンゼン、パークロロベン
 ゼン、オクタブロモジフェニルエーテル、デカブロモジフェニルエーテルなどのポリハロ
 ゲン化炭化水素化合物が挙げられる。その他、エポキシ化大豆油、2~6官能のエポキシ
 基含有化合物、カルボン酸エステル、ジビニルベンゼンなどのポリビニル化合物を用いる
 こともできる。カップリング剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ
 て用いることもできる。

20

【0069】

重合工程の後に、ブロック共重合体の活性末端を失活する失活工程を行うことが好まし
 い。活性水素を有する化合物と活性末端とを反応させることで、重合体の活性末端を失活
 することができる。活性水素を有する化合物としては、特に限定されないが、経済性の点
 で、アルコール、及び水等を挙げることができる。

30

【0070】

水素添加工程を行う場合、重合工程で得られたブロック共重合体の共役ジエン単量体単
 位中の二重結合の一部に水素を添加する。水素添加反応に使用される触媒としては、特に
 限定されないが、例えば、Ni、Pt、Pd、Ru等の金属を、カーボン、シリカ、アル
 ミナ、ケイソウ土等の担体に担持させた、担持型不均一系触媒；Ni、Co、Fe、Cr
 等の有機塩又はアセチルアセトン塩と有機Al等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラ
 ー型触媒；Ru、Rh等の有機金属化合物等のいわゆる有機錯触媒；及びチタノセン化合
 物に還元剤として有機Li、有機Al、有機Mg等を用いる均一触媒等が挙げられる。こ
 のなかでも、経済性、重合体の着色性あるいは接着力の観点から、チタノセン化合物に還
 元剤として有機Li、有機Al、有機Mg等を用いる均一触媒系が好ましい。

40

【0071】

水素添加反応の方法としては、特に限定されないが、例えば、特公昭42-8704号
 公報、特公昭43-6636号公報に記載された方法や、好ましくは特公昭63-484
 1号公報及び特公昭63-5401号公報に記載された方法が挙げられる。具体的には、
 不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加反応を行い、部分水添ブロック共重合体
 溶液を得ることができる。水素添加反応は、高い水添活性の観点から、失活工程の後に
 行うことが好ましい。

【0072】

水素添加工程において、ビニル芳香族単量体単位の共役結合が水素添加されてもよい。

50

全ビニル芳香族単量体単位中の共役結合の水素添加率の上限値は、芳香族中の不飽和基全量を基準として、例えば30mol%以下、10mol%以下、又は3mol%以下とすることができ、下限値は、例えば0.1mol%以上とすることができ、又は0mol%であってもよい。

重合開始剤、単量体、カップリング剤、又は停止剤として、官能基を有する化合物を用いて、得られるブロック共重合体に官能基を付加することが好ましい。

【0073】

官能基を含む重合開始剤としては、窒素含有基を含有する重合開始剤が好ましく、ジオクチルアミノリチウム、ジ-2-エチルヘキシルアミノリチウム、エチルベンジルアミノリチウム、(3-(ジブチルアミノ)-プロピル)リチウム、ペリジノリチウム等が挙げられる。

10

【0074】

官能基を含む単量体としては、前述の重合に用いる単量体に、水酸基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シラノール基、及びアルコキシシラン基からなる群から選択される少なくとも一つの官能基を有する単量体が挙げられる。この中でも窒素含有基を含有する単量体が好ましく、例えばN,N-ジメチルビニルベンジルアミン、N,N-ジエチルビニルベンジルアミン、N,N-ジプロピルビニルベンジルアミン、N,N-ジブチルビニルベンジルアミン、N,N-ジフェニルビニルベンジルアミン、2-ジメチルアミノエチルスチレン、2-ジエチルアミノエチルスチレン、2-ビス(トリメチルシリル)アミノエチルスチレン、1-(4-N,N-ジメチルアミノフェニル)-1-フェニルエチレン、N,N-ジメチル-2-(4-ビニルベンジロキシ)エチルアミン、4-(2-ピロリジノエチル)スチレン、4-(2-ペリジノエチル)スチレン、4-(2-ヘキサメチレンイミノエチル)スチレン、4-(2-モルホリノエチル)スチレン、4-(2-チアジノエチル)スチレン、4-(2-N-メチルピペラジノエチル)スチレン、1-(4-ビニルフェノキシ)メチル)ピロリジン、及び1-(4-ビニルベンジロキシメチル)ピロリジン等が挙げられる。

20

【0075】

官能基を含むカップリング剤及び停止剤としては、前述のカップリング剤及び停止剤の内、水酸基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シラノール基、及びアルコキシシラン基からなる群から選択される少なくとも一つの官能基を有するカップリング剤及び停止剤が挙げられる。

30

【0076】

この中でも窒素含有基又は酸素含有基を含有するカップリング剤及び停止剤が好ましく、例えばテトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジル-p-フェニレンジアミン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、ジグリシジルアニリン、-カプロラクトン、-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、-グリシドキシプロピルジエチルエトキシシラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、N,N'-ジメチルプロピレンウレア、及びN-メチルピロリドン等が挙げられる。

40

【0077】

脱溶剤工程では、ブロック共重合体を含む溶液の溶媒を脱溶剤する。脱溶剤の方法としては、特に限定されないが、スチームストリッピング法、及び直接脱溶媒法が挙げられる。

脱溶剤工程により得られるブロック共重合体中の残存溶媒量は、少なければ少ないほど好ましく、例えば2質量%以下、0.5質量%以下、0.2質量%以下、0.05質量%以下、又は0.01質量%以下とすることができ、より好ましくは0質量%である。経済性の観点から、通常、ブロック共重合体中の残存溶媒量は、0.01質量%~0.1質量%の範囲である。

50

【0078】

ブロック共重合体の耐熱老化性やゲル化抑制の観点から、ブロック共重合体に酸化防止剤を添加することが好ましい。酸化防止剤としては、例えばラジカル補捉剤等のフェノール系酸化防止剤、過酸化分解剤等のリン系酸化防止剤、及びイオウ系酸化防止剤等が挙げられる。また、両性能を併せ持つ酸化防止剤を使用してもよい。これらは単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。このなかでも、ブロック共重合体の耐熱老化性やゲル化抑制の観点から、フェノール系酸化防止剤が好ましい。

【0079】

ブロック共重合体の着色防止や機械強度向上の観点から、脱溶剤工程の前に、ブロック共重合体を含む溶液中の金属を除去する脱灰工程、ブロック共重合体を含む溶液のpHを調整する中和工程を行ってもよく、例えば、酸の添加、及び/又は炭酸ガスの添加を行ってもよい。

10

【0080】

カラー舗装用組成物の製造方法

本実施形態のカラー舗装用組成物は、少なくとも、(A)粘着付与樹脂20～70質量%と、(B)オイル20～70質量%と、及び(C)ブロック共重合体2～15質量%とを混合することにより製造することができる。

混合方法は特に限定されず、例えば、攪拌タンク(攪拌方法は、垂直インペラ、サイドアーム型インペラ等の攪拌機、乳化機を含めたホモジナイザー、あるいはポンプによる攪拌が挙げられる)、押出機、ニーダー、パンベリーミキサーなどの溶融混練機等で混合することができる。混合温度は、140 から220 の範囲が一般的である。

20

【0081】

《カラー舗装用混合物》

本実施形態のカラー舗装用混合物は、本実施形態のカラー舗装用組成物と骨材とを含む。

骨材としては限定されず、例えば、社団法人日本道路協会発行の「アスファルト舗装要綱」に記載されている舗装用の骨材であればどのようなものでも使用できる。具体的には、骨材としては、碎石、玉石、砂利、鉄鋼スラグ等である。また、これらの骨材にアスファルトを被覆したアスファルト被覆骨材、および再生骨材なども使用できる。その他、これに類似する粒状材料、人工焼成骨材、焼成発泡骨材、人工軽量骨材、陶磁器粒、ルクソ

30

パイト、アルミニウム粒、プラスチック粒、セラミックス、エメリー、建設廃材、又は繊維等も使用することができる。

骨材は、一般に、粗骨材、細骨材、及びフィラーに大別される。

【0082】

粗骨材とは、2.36mmふるいに留まる骨材であって、一般には粒径範囲2.5～5mmの7号碎石、粒径範囲5～13mmの6号碎石、粒径範囲13～20mmの5号碎石、更には、粒径範囲20～30mmの4号碎石などの種類がある。本実施形態のカラー舗装用混合物においては、これら種々の粒径範囲の粗骨材の1種または2種以上を混合した粗骨材、或いは、合成された粗骨材などを使用することができる。これらの粗骨材には、粗骨材に対して0.3～1重量%程度のストレートアスファルトを被覆しておいても良い

40

【0083】

細骨材とは、2.36mmふるいを通し、かつ、0.075mmふるいに止まる骨材をいい、例えば、川砂、丘砂、山砂、海砂、スクリーニングス、碎石ダスト、シリカサンド、人工砂、ガラスカレット、鋳物砂、及び再生骨材破砕砂などが挙げられる。

【0084】

フィラーとは、0.075mmふるいを通すものであって、例えば、スクリーニングスのフィラー分、石粉、消石灰、セメント、焼却炉灰、クレー、タルク、フライアッシュ、カーボンブラックなどが挙げられる。このほか、フィラーとしては、ゴム粉粒、コルク粉粒、木質粉粒、樹脂粉粒、繊維粉粒、パルプ、人工骨材等であっても、0.075m

50

mふるいを通過するものであれば使用することができる。

粗骨材、細骨材、及びフィラーは、単独で用いても良く、一般的には、2種以上を混合して用いられる。

【0085】

本実施形態のカラー舗装用混合物は、少なくとも、本実施形態のカラー舗装用組成物と骨材とを混合することにより製造することができる。混合方法は特に限定されない。カラー舗装用組成物と骨材との混合温度は、通常、120以上、200以下の範囲とすることができる。

カラー舗装用混合物中の骨材の含有量は、特に限定されないが、油付着時の高い耐質量損失や、高い耐強度低下を有するアスファルト組成物を得るという観点からは、85質量%以上98質量%以下の範囲が好ましく、97質量%以上90質量%以下であることがより好ましい。

【0086】

《カラー舗装の形態》

本実施形態のカラー舗装用組成物およびカラー舗装用混合物を用いたカラー舗装の形態としては、以下に限定されないが、密粒度舗装、排水性舗装、透水性舗装、密粒度ギャップアスファルト舗装、砕石マスチックアスファルト舗装、半たわみ性舗装、保水性舗装、薄層舗装が挙げられる。

【0087】

また、各舗装形態を得る為の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、熱工法、中温化工法、常温工法などが挙げられる。

耐流動、滑り抵抗性の改善の観点から、密粒度舗装に使用されるカラー舗装用混合物は、骨材の合計量を100質量%として、粗骨材40～55質量%、細骨材40～55質量%、フィラー3～10質量%を含有することが好ましい。密粒度舗装に使用されるカラー舗装用混合物は、骨材の合計量100質量部に対して、本実施形態のカラー舗装用組成物が5～7質量部であることが好ましい。

【0088】

排水性、視認性、騒音性の改善の観点から、排水性舗装に使用されるカラー舗装用混合物は、骨材の合計量を100質量%として、粗骨材60～85質量%、細骨材5～20質量%、フィラー3～20質量%を含有することが好ましい。排水性舗装に使用されるカラー舗装用混合物は、骨材の合計量100質量部に対して、本実施形態のカラー舗装用組成物が4～6質量部であることが好ましい。

【0089】

透水性の改善の観点から、透水性舗装に使用されるカラー舗装用混合物は、骨材の合計量を100質量%として、粗骨材60～85質量%、細骨材5～20質量%、フィラー3～20質量%を含有することが好ましい。透水性舗装に使用されるカラー舗装用混合物は、骨材の合計量100質量部に対して、本実施形態のカラー舗装用組成物が4～6質量部であることが好ましい。

【0090】

摩耗性、耐流動、耐久性、滑り抵抗性の改善の観点から、密粒度ギャップ舗装に使用されるカラー舗装用混合物は、骨材の合計量を100質量%として粗骨材50～60質量%、細骨材30～40質量%、フィラー3～10質量%を含有することが好ましい。密粒度ギャップ舗装に使用されるカラー舗装用混合物は、骨材の合計量100質量部に対して、本実施形態のカラー舗装用組成物が4.5～6質量部であることが好ましい。

【0091】

摩耗性、不透水性、応力緩和性、耐流動、騒音性の改善の観点から、砕石マスチックアスファルト舗装に使用されるカラー舗装用混合物は、骨材の合計量を100質量%として粗骨材55～70質量%、細骨材15～30質量%、フィラー5～15質量%を含有することが好ましい。砕石マスチックアスファルト舗装に使用されるカラー舗装用混合物は、骨材の合計量100質量部に対して、本実施形態のカラー舗装用組成物が5.5～8質量

10

20

30

40

50

部であることが好ましい。

【0092】

視認性、耐油性、耐流動の改善の観点から、半たわみ性舗装に用いられるカラー舗装用混合物は、骨材の合計量を100質量%として、粗骨材60～85質量%、細骨材5～20質量%、フィラー3～5質量%を含有することが好ましい。半たわみ性舗装が好ましいカラー舗装用混合物は、骨材の合計量100質量部に対して、本実施形態のカラー舗装用組成物が4～6質量部であることが好ましい。半たわみ性舗装に用いられるカラー舗装用混合物は、空隙率15～20%程度で、空隙にセメント系モルタルを充填するのが好ましい。

【0093】

舗装温度上昇の抑制、保水性の改善の観点から、保水性舗装に使用されるカラー舗装用混合物は、骨材の合計量を100質量%として、粗骨材60～85質量%、細骨材5～20質量%、フィラー3～20質量%を含有することが好ましい。骨材の合計量100質量部に対して、本実施形態のカラー舗装用組成物4～6質量部であることが好ましい。保水性舗装に使用されるカラー舗装用混合物は、空隙率15～20%程度で、空隙にセメント系や石膏系などの保水材を充填するのが好ましい。

【0094】

経済性、工期短縮、施工性の改善の観点から、薄層舗装に使用されるカラー舗装用混合物は、骨材の合計量を100質量%として、粗骨材60～85質量%、細骨材5～20質量%、フィラー3～20質量%を含有することが好ましい。骨材の合計量100質量部に対して、本実施形態のカラー舗装用組成物が4～6.5質量部であることが好ましい。薄層舗装に用いられるカラー舗装用混合物において、骨材は粒径範囲2.5～5mmの7号碎石であることが好ましい。

【実施例】

【0095】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。実施例及び比較例におけるブロック共重合体に関する測定方法は、以下のとおりである。

《測定方法》

ビニル芳香族単量体を主体とする重合体ブロック含有量

水添前のブロック共重合体を使用し、I. M. Koithoff, et al., J. Polym. Sci., 1, p. 429 (1946)に記載の四酸化オスミウム酸法でビニル芳香族単量体ブロック含有量を測定した。ブロック共重合体の分解にはオスミウム酸0.1g/125mL第3級ブタノール溶液を用いた。

【0096】

ブロック共重合体のビニル含有量、共役ジエン中の不飽和基の水素添加率、ビニル芳香族単量体単位の含有量

ブロック共重合体中のビニル含有量、共役ジエン中の不飽和基の水素添加率、及びビニル芳香族単量体単位の含有量を、核磁気共鳴スペクトル解析(NMR)により、下記の条件で測定した。測定にあたり、水添反応後のブロック共重合体を含む反応液を、大量のメタノール中に投入することで、ブロック共重合体を沈殿させて回収した。次いで、ブロック共重合体をアセトンで抽出し、抽出液を真空乾燥し、¹H-NMR測定のサンプルとして用いた。¹H-NMR測定の条件を以下に記す。

(測定条件)

測定機器 : JNM-LA400 (JEOL製)
 溶媒 : 重水素化クロロホルム
 測定サンプル : ポリマーを水素添加する前後の抜き取り品
 サンプル濃度 : 50mg/mL
 観測周波数 : 400MHz
 化学シフト基準 : TMS (テトラメチルシラン)

10

20

30

40

50

パルスディレイ : 2.904 秒
 スキャン回数 : 64 回
 パルス幅 : 45 °
 測定温度 : 26

【0097】

数平均分子量

数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（以下、「GPC」ともいう。装置は、ウォーターズ社製）で測定した。該GPC測定において、溶媒にはテトラヒドロフランを用い、温度を35とした。クロマトグラムピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求めた。当該分子量を数平均分子量（ポリスチレン換算分子量）とした。

10

【0098】

損失正接 (tan δ) のピーク温度とピーク高さ

動的粘弾性スペクトルを下記の方法により測定し、損失正接 (tan δ) のピーク温度とピーク高さを求めた。装置ARES（ティーエインストルメント株式会社製、商品名）のトーションタイプのジオメトリーで、サンプル厚み2mm、幅10mm、長さ20mmで、ひずみ（初期歪み）0.5%、周波数1Hz、測定範囲-100から100まで、昇温速度3 / 分の条件により測定した。

【0099】

《ブロック共重合体の製造例》

水添触媒の調整例

窒素置換した反応容器に、乾燥及び精製したシクロヘキサン1Lを入れ、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド100mmolを添加し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム200mmolを含むn-ヘキサン溶液を添加して、室温にて約3日間反応させ、水添触媒を得た。

20

【0100】

ブロック共重合体C-1

内容積10Lの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を用いて、重合を以下の方法で行った。シクロヘキサン20質量部を反応器に入れ、温度を70に調整した後、n-ブチルリチウムを全モノマー（反応器に投入したブタジエンモノマー及びスチレンモノマーの総量）の100質量部に対して0.070質量部と、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン（以下、「TMEDA」と称する）をn-ブチルリチウム1モルに対して0.35モルとを添加した。

30

【0101】

第1ステップとして、モノマーとしてスチレン8質量部を含有するシクロヘキサン溶液（スチレンモノマー濃度20質量%）を約5分間かけて添加し、反応器内温を約70に調整しながら30分間反応させた。

【0102】

第2ステップとして、ブタジエン48質量部を含有するシクロヘキサン溶液（ブタジエンモノマー濃度20質量%）と、スチレン36質量部を含有するシクロヘキサン溶液（スチレンモノマー濃度22質量%）とを、それぞれ20分間及び10分間かけて一定速度で連続的に反応器に供給し、その後、30分間反応させた。この間、反応器内温は約70になるように調整した。

40

【0103】

第3ステップとして、モノマーとしてスチレン8質量部を含有するシクロヘキサン溶液（スチレンモノマー濃度20質量%）を約3分間かけて添加し、反応器内温を約70、反応器内圧を0.30MPaに調整しながら30分間反応させ、ブロック共重合体を得た。

【0104】

第3ステップで得られたブロック共重合体にメタノールを添加し重合活性端を失活させ

50

た後、上記水添触媒を用いて水添反応を行い、ブロック共重合体 C - 1 を得た。次に安定剤としてオクタデシル - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネートを、ブロック共重合体 C - 1 の質量に対して 0 . 3 質量 % 添加した。

【 0 1 0 5 】

ブロック共重合体 C - 1 のスチレン含有量は 5 2 質量 % 、スチレンブロック含有量は 1 6 質量 % 、共役ジエン単量体単位中の二重結合の水素添加率は 9 9 m o l % 、数平均分子量は 1 3 . 8 万、t a n ピーク温度は - 1 4 、その t a n ピーク高さは 1 . 7 、メルトフローレート (M F R 、 2 0 0 、 5 k g f) は 4 . 0 g / 1 0 分であった。

【 0 1 0 6 】

ブロック共重合体 C - 2

内容積 1 0 L の攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を用いて、重合を以下の方法で行った。シクロヘキサン 2 0 質量部を反応器に入れ、温度を 7 0 に調整した後、n - ブチルリチウムを全モノマー (反応器に投入したブタジエンモノマー及びスチレンモノマーの総量) の 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 5 3 質量部と、T M E D A を n - ブチルリチウム 1 モルに対して 0 . 3 5 モルとを添加した。

10

【 0 1 0 7 】

第 1 ステップとして、モノマーとしてスチレン 1 0 質量部を含有するシクロヘキサン溶液 (スチレンモノマー濃度 2 0 質量 %) を約 3 分間かけて添加し、反応器内温を約 7 0 に調整しながら 3 0 分間反応させた。

【 0 1 0 8 】

第 2 ステップとして、ブタジエン 5 9 質量部を含有するシクロヘキサン溶液 (ブタジエンモノマー濃度 2 0 質量 %) と、スチレン 2 1 質量部を含有するシクロヘキサン溶液 (スチレンモノマー濃度 2 2 質量 %) とを、それぞれ 2 0 分間及び 1 0 分間かけて一定速度で連続的に反応器に供給し、その後、3 0 分間反応させた。この間、反応器内温は約 7 0 になるように調整した。

20

【 0 1 0 9 】

第 3 ステップとして、モノマーとしてスチレン 1 0 質量部を含有するシクロヘキサン溶液 (スチレンモノマー濃度 2 0 質量 %) を約 3 分間かけて添加し、反応器内温を約 7 0 、反応器内圧を 0 . 3 0 M P a に調整しながら 3 0 分間反応させ、ブロック共重合体を得た。

30

【 0 1 1 0 】

第 3 ステップで得られたブロック共重合体にメタノールを添加し重合活性端を失活させた後、上記水添触媒を用いて水添反応を行い、ブロック共重合体 C - 2 を得た。次に安定剤としてオクタデシル - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネートを、ブロック共重合体 C - 2 の質量に対して 0 . 3 質量 % 添加した。

【 0 1 1 1 】

ブロック共重合体 C - 2 のスチレン含有量は 4 1 質量 % 、スチレンブロック含有量は 2 0 質量 % 、共役ジエン単量体単位中の二重結合の水素添加率は 9 2 m o l % 、数平均分子量は 2 0 万、t a n ピーク温度は - 3 1 、その t a n ピーク高さは 1 . 1 、メルトフローレート (M F R 、 2 0 0 、 5 k g f) は 0 . 1 g / 1 0 分であった。

40

【 0 1 1 2 】

ブロック共重合体 C - 3

ブロック共重合体 C - 2 の水素添加率を変えた以外はブロック共重合体 C - 2 と同様の方法で、ブロック共重合体 C - 3 を製造した。

ブロック共重合体 C - 3 のスチレン含有量は 4 1 質量 % 、スチレンブロック含有量は 2 0 質量 % 、共役ジエン単量体単位中の二重結合の水素添加率は 8 4 m o l % 、数平均分子量は 2 0 万、t a n ピーク温度は - 3 1 、その t a n ピーク高さは 1 . 1 、メルトフローレート (M F R 、 2 0 0 、 5 k g f) は 0 . 2 g / 1 0 分であった。

【 0 1 1 3 】

ブロック共重合体 C - 4

50

ブロック共重合体 C - 2 の水素添加率を変えた以外はブロック共重合体 C - 2 と同様の方法で、ブロック共重合体 C - 4 を製造した。

ブロック共重合体 C - 4 のスチレン含有量は 41 質量%、スチレンブロック含有量は 20 質量%、共役ジエン単量体単位中の二重結合の水素添加率は 50 mol%、数平均分子量は 20 万、tan δ ピーク温度は -32、その tan δ ピーク高さは 1.2、メルトフローレート (MFR、200、5 kgf) は 0.3 g / 10 分であった。

【0114】

ブロック共重合体 C - 5

ブロック共重合体 C - 2 の水素添加率を変えた以外はブロック共重合体 C - 2 と同様の方法で、ブロック共重合体 C - 5 を製造した。

ブロック共重合体 C - 5 のスチレン含有量は 41 質量%、スチレンブロック含有量は 20 質量%、共役ジエン単量体単位中の二重結合の水素添加率は 20 mol%、数平均分子量は 20 万、tan δ ピーク温度は -34、その tan δ ピーク高さは 1.3、メルトフローレート (MFR、200、5 kgf) は 0.4 g / 10 分であった。

【0115】

ブロック共重合体 C - 6

内容積 10 L の攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を用いて、重合を以下の方法で行った。シクロヘキサン 20 質量部を反応器に入れ、温度を 70 に調整した後、n - ブチルリチウムを全モノマー (反応器に投入したブタジエンモノマー及びスチレンモノマーの総量) の 100 質量部に対して 0.053 質量部と、TMEDA を n - ブチルリチウム 1 モルに対して 0.35 モルとを添加した。

【0116】

第 1 ステップとして、モノマーとしてスチレン 10 質量部を含有するシクロヘキサン溶液 (スチレンモノマー濃度 20 質量%) を約 3 分間かけて添加し、反応器内温を約 70 に調整しながら 30 分間反応させた。

【0117】

第 2 ステップとして、ブタジエン 22 質量部を含有するシクロヘキサン溶液 (ブタジエンモノマー濃度 20 質量%) と、スチレン 5 質量部を含有するシクロヘキサン溶液 (スチレンモノマー濃度 22 質量%) とを、15 分間かけて一定速度で連続的に反応器に供給した。この間、反応器内温は約 70 になるように調整した。

【0118】

第 3 ステップとして、ブタジエン 22 質量部を含有するシクロヘキサン溶液 (ブタジエンモノマー濃度 20 質量%) と、スチレン 11 質量部を含有するシクロヘキサン溶液 (スチレンモノマー濃度 22 質量%) とを、15 分間かけて一定速度で連続的に反応器に供給した。この間、反応器内温は約 70 になるように調整した。

【0119】

第 4 ステップとして、ブタジエン 15 質量部を含有するシクロヘキサン溶液 (ブタジエンモノマー濃度 20 質量%) と、スチレン 5 質量部を含有するシクロヘキサン溶液 (スチレンモノマー濃度 22 質量%) とを、15 分間かけて一定速度で連続的に反応器に供給し、その後、10 分間反応させた。この間、反応器内温は約 70 になるように調整した。

【0120】

第 5 ステップとして、モノマーとしてスチレン 10 質量部を含有するシクロヘキサン溶液 (スチレンモノマー濃度 20 質量%) を約 3 分間かけて添加し、反応器内温を約 70、反応器内圧を 0.30 MPa に調整しながら 30 分間反応させ、ブロック共重合体を得た。

【0121】

第 5 ステップで得られたブロック共重合体にメタノールを添加し重合活性端を失活させた後、上記水添触媒を用いて水添反応を行い、ブロック共重合体 C - 6 を得た。次に安定剤としてオクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネートを、ブロック共重合体 C - 6 の質量に対して 0.3 質量% 添加した。

10

20

30

40

50

【0122】

ブロック共重合体 C - 6 のスチレン含有量は 41 質量%、スチレンブロック含有量は 20 質量%、共役ジエン単量体単位中の二重結合の水素添加率は 99 mol%、数平均分子量は 20 万、tan δ ピーク温度は -30、その tan δ ピーク高さは 0.7、メルトフローレート (MFR、200、5 kgf) は 0.1 g / 10 分であった。

【0123】

ブロック共重合体 C - 7

内容積 10 L の攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を用いて、重合を以下の方法で行った。シクロヘキサン 20 質量部を反応器に入れ、温度を 70 に調整した後、n-ブチルリチウムを全モノマー (反応器に投入したブタジエンモノマー及びスチレンモノマーの総量) の 100 質量部に対して 0.053 質量部と、TMEDA を n-ブチルリチウム 1 モルに対して 0.35 モルとを添加した。

10

【0124】

第 1 ステップとして、モノマーとしてスチレン 10 質量部を含有するシクロヘキサン溶液 (スチレンモノマー濃度 20 質量%) を約 3 分間かけて添加し、反応器内温を約 70 に調整しながら 30 分間反応させた。

【0125】

第 2 ステップとして、ブタジエン 59 質量部を含有するシクロヘキサン溶液 (ブタジエンモノマー濃度 20 質量%) と、スチレン 21 質量部を含有するシクロヘキサン溶液 (スチレンモノマー濃度 22 質量%) とを、それぞれ 20 分間及び 10 分間かけて一定速度で連続的に反応器に供給し、その後、30 分間反応させた。この間、反応器内温は約 70 になるように調整した。

20

【0126】

第 3 ステップとして、モノマーとしてスチレン 10 質量部を含有するシクロヘキサン溶液 (スチレンモノマー濃度 20 質量%) を約 3 分間かけて添加し、反応器内温を約 70、反応器内圧を 0.30 MPa に調整しながら 10 分間反応させ、その後、第 1 ステップの前に添加した n-ブチルリチウム 1 mol に対して、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン 0.9 mol を添加した。

【0127】

第 3 ステップで得られたブロック共重合体にメタノールを添加し重合活性端を失活させた後、上記水添触媒を用いて水添反応を行い、ブロック共重合体 C - 7 を得た。次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、ブロック共重合体 C - 7 の質量に対して 0.3 質量% 添加した。

30

【0128】

ブロック共重合体 C - 7 のスチレン含有量は 41 質量%、スチレンブロック含有量は 20 質量%、共役ジエン単量体単位中の二重結合の水素添加率は 50 mol%、数平均分子量は 20 万、tan δ ピーク温度は -30、その tan δ ピーク高さは 1.2、メルトフローレート (MFR、200、5 kgf) は 0.3 g / 10 分であった。

【0129】

ブロック共重合体 I

内容積 10 L の攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を用いて、重合を以下の方法で行った。シクロヘキサン 20 質量部を反応器に入れ、温度を 70 に調整した後、n-ブチルリチウムを全モノマー (反応器に投入したブタジエンモノマー及びスチレンモノマーの総量) の 100 質量部に対して 0.11 質量部と、TMEDA を n-ブチルリチウム 1 モルに対して 0.05 モルとを添加した。

40

【0130】

第 1 ステップとして、モノマーとしてスチレン 15 質量部を含有するシクロヘキサン溶液 (スチレンモノマー濃度 20 質量%) を約 5 分間かけて添加し、反応器内温を約 70 に調整しながら 30 分間反応させた。

【0131】

50

第2ステップとして、ブタジエン70質量部を含有するシクロヘキサン溶液（ブタジエンモノマー濃度20質量%）を30分間かけて一定速度で連続的に反応器に供給し、その後、20分間反応させた。この間、反応器内温は約70℃になるように調整した。

【0132】

第3ステップとして、カップリング剤として、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのエピクロロヒドリンによるジグリシジルエーテル化変性物と、フェノール・ホルムアルデヒド重縮合物のエピクロロヒドリンによるジグリシジルエーテル化変性物とを重量比1/1で含む混合物を添加し、カップリングさせることにより、ブロック共重合体Iを得た。

【0133】

反応終了後にメタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、ブロック共重合体Iの質量に対して0.3質量%添加した。

【0134】

ブロック共重合体Iのスチレン含有量は30質量%、スチレンブロック含有量は29質量%、共役ジエン単量体単位中の二重結合の水素添加率は0mol%、カップリング前のジブロックとカップリング後のトリブロックとの質量比率70/30質量%、数平均分子量比率8.5万/17万、tan δ ピーク温度は-75℃、そのtan δ ピーク高さは1.0、メルトフローレート(MFR、200℃、5kgf)は0.1g/10分であった。

ブロック共重合体C-1~C-7、及びブロック共重合体Iの分析結果を下表1にまとめる。

【0135】

10

20

【表 1】

	スチレン含有量 (質量%)	スチレンブロック 含有量 (質量%)	tanδ ピーク温度 (°C)	tanδ ピーク高さ	水添率 (mol%)	数平均分子量	MFR (g/10分)
(C)ブロック共重合体	C-1	52	16	-14	1.7	138,000	4.0
	C-2	41	20	-31	1.1	200,000	0.1
	C-3	41	20	-31	1.1	200,000	0.2
	C-4	41	20	-32	1.2	200,000	0.3
	C-5	41	20	-34	1.3	200,000	0.4
	C-6	41	20	-30	0.7	200,000	0.1
	C-7	41	20	-30	1.2	200,000	0.3
ブロック共重合体	30	29	-75	1.0	0	85,000 / 170,000	0.1

10

20

30

40

【0136】

《カラー舗装用組成物の製造例》

カラー舗装用組成物の製造に使用した材料は以下のとおりである。

粘着付与樹脂 (A)

2種の粘着付与樹脂 A-1、及び A-2 を用いた。

A-1 : アイマープ P-125 (出光興産株式会社製、商品名、軟化点 125、DCPD / 芳香族共重合系の水添石油樹脂)

A-2 : アルコン M-100 (荒川化学工業株式会社製、商品名、軟化点 100、水添 C9 系樹脂)

【0137】

オイル (B)

50

オイルには、多環芳香族炭化水素の含有量が 1.9 質量%、芳香族分が 9%、40 での動粘度が 480 mm²/s、引火点 310 の鉱油系重質油を用いた。

【0138】

その他のポリマー

ブロック共重合体 I：上記の製造例で作成したブロック共重合体 I

EEA（エチレン/エチルアクリレート共重合体）：ジェイレックス EEA（日本ポリオレフィン株式会社、商品名、コポリマー含有量 20%、MFR（190、21.2N）5g/10分、軟化点 53）

PP（低分子ポリプロピレン）：ビスコール 660-P（三洋化成工業株式会社製、商品名、軟化点 145、平均分子量 3,000）

10

【0139】

〔実施例 1～10、並びに比較例 1 及び 2〕

《カラー舗装用組成物の製造例》

表 2 に示す所定量の各材料を、ホモジナイザー（LART（SILVERSON 社製、商品名））を 1 機用いて、170 で、1000 rpm で 90 分攪拌しながら、混合して、実施例 1～10、並びに比較例 1 及び 2 のカラー舗装用組成物を作製した。

【0140】

《評価方法》

実施例及び比較例のカラー舗装用組成物に関する評価方法は以下のとおりである。

組成物の透明性

20

上記の混合後のカラー舗装用組成物を用いて 2 mm 厚のシートを作製し、その透明性を、可視光ヘーズメーター（日本電色工業製、NDH-1001DP）の濁度で評価した。濁度が低いほど透明性が高く、発色性が良いことを示す。良い順から、
、
、
×とした。

〔評価基準〕

濁度 15% :
15% < 濁度 25% :
25% < 濁度 : x

【0141】

組成物の耐候性

上記の混合後のカラー舗装用組成物を用いて 2 mm 厚のシートを作製した。シートを、スガ試験機株式会社製サンシャインウエザーメーターを使用して、霧囲気温度 43、50% RH、ブラックパネル温度 63、降雨 12 分/1 時間の条件で、100 時間処理した。処理後のシート表面のクラック発生状況を目視で評価した。クラックが発生しなければ耐候性に優れることを示す。評価は、良い順から、
、
×とした。

30

〔評価基準〕

クラック発生無し：
クラック発生有り： x

実施例及び比較例、並びにその評価結果を下表 2 にまとめる。

【0142】

【表 2】

組成 (質量%)	実施例							比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2
(A)粘着付与樹脂	A-1	25	25	25	25	25	25	25	25	40	25	25
	A-2	15	15	15	15	15	15	12	12		15	15
(B)オイル	B-1	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
	C-1	5										
(C)ブロック共重合体	C-2		5									
	C-3			5								
	C-4				5				5	5		
	C-5					5						
	C-6						5					
	C-7							5	5			
	I											5
ブロック共重合体												5
EEA								3				
PP									3			
透明性	△	△	○	○	○	△	○	○	○	○	×	×
耐候性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○

10

20

30

【産業上の利用可能性】

【0143】

本発明のカラー舗装用組成物はカラー舗装に好適に利用できる。

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

C 0 8 L 45/00 (2006.01)
C 0 8 L 47/00 (2006.01)

F I

C 0 8 L 45/00
C 0 8 L 47/00

テーマコード(参考)