

明 細 書

発明の名称：アスファルト組成物用添加剤

技術分野

[0001] 本発明は、アスファルト組成物用添加剤に関する。

背景技術

[0002] アスファルトは、道路等地面の舗装表面に広く用いられている。アスファルト舗装の際の高熱加工時の流動性の保持、粘度の低減等の物性改善を目的として、種々のアスファルト改質剤（改質材）の開発が進められている。例えば、特許文献1には、ビス（3-アミノプロピル）ジスルフィド、ビス（2-アミノエチル）ジスルフィド等の化合物を添加すると、高温下におけるアスファルトの粘度を低下させることができることが記載されている。

[0003] 一方、特許文献2には、リグニンスルホン酸系化合物と芳香族系水溶性化合物との反応物であるリグニン誘導体化合物が、セメント、石膏等に対し高い分散性を示すことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2016/121580号

特許文献2：特許第7154217号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1の改質剤は、熔融したアスファルトまたはアスファルトと骨材との混合物へ攪拌下に添加されるものであり、低温下での相溶性は考慮されていない。また、特許文献2は、分散媒としての水への被分散体の分散性を高めるものであり、アスファルト組成物のような水を実質的に含まない対象における分散性の改善については記載されていない。

[0006] 本発明は、アスファルトの物性を効率的に改善できるリグニン誘導体化合物の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、以下の〔１〕～〔７〕を提供する。

〔１〕下記構成単位（１）および（１１）を含むリグニン誘導体化合物を含む、アスファルト組成物用添加剤。

（１）：リグニン系化合物に由来する構成単位

（１１）：アルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物を少なくとも含む芳香族系水溶性化合物に由来する構成単位

〔２〕アルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物は、アルキレンオキサイド平均付加モル数２５以上のアルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物を含む、〔１〕に記載の剤。

〔３〕構成単位（１）の構成単位（１１）に対する重量比率（１）／（１１）が、１／９９～９９／１であるリグニン誘導体化合物を含む、〔１〕又は〔２〕に記載の剤。

〔４〕下記構成単位（１）および（１１）を含むリグニン誘導体化合物とアスファルトを含有する、アスファルト組成物。

（１）：リグニン系化合物に由来する構成単位

（１１）：アルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物を少なくとも含む芳香族系水溶性化合物に由来する構成単位

〔５〕アスファルト１００重量部に対するリグニン誘導体化合物の含有量が、０．００５～３．０重量部である、〔４〕に記載のアスファルト組成物。

〔６〕骨材をさらに含み、道路舗装用である〔４〕又は〔５〕に記載のアスファルト組成物。

〔７〕〔４〕～〔６〕のいずれか１項に記載のアスファルト組成物を含む舗装体。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、アスファルト組成物の粘度上昇を抑制でき、かつ低温時のアスファルトと良好な相溶性を示すことのできるアスファルト組成物が提供される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、高分子量成分のピーク面積比の説明のための、リグニン誘導体化合物のGPCチャート（UV検出波長280nm）のイメージ図である。

発明を実施するための形態

[0010] [1. アスファルト組成物用添加剤]

アスファルト組成物用添加剤は、下記のリグニン誘導体化合物を有効成分として含有する。

[0011] [1. 1 リグニン誘導体化合物の構成単位]

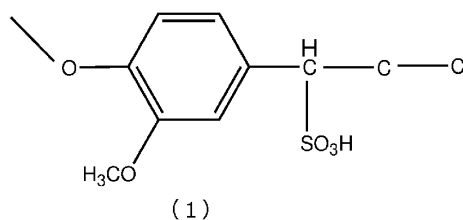
リグニン誘導体化合物は、構成単位（I）及び（II）を少なくとも含むポリマーである。構成単位（I）の主骨格であるリグニンが非常に複雑な分子構造をしているため、リグニン誘導体化合物の化学構造を一般式などで一律に特定することは困難である。

[0012] ー構成単位（I）ー

構成単位（I）は、リグニンスルホン酸系化合物に由来する構成単位である。

リグニンスルホン酸系化合物とは、リグニンのヒドロキシフェニルプロパン構造の側鎖 α 位の炭素が開裂してスルホ基（スルホン酸基）が導入された骨格を有する化合物である。上記骨格部分の構造を式（1）に示す。

[化1]



[0013] リグニンスルホン酸系化合物は、上記式（1）で示される骨格を有する化合物の変性物（以下、「変性リグニンスルホン酸系化合物」ともいう）でもよい。変性方法は特に限定されないが、加水分解、アルキル化、アルコキシル化、スルホン化、スルホン酸エステル化、スルホメチル化、アミノメチル

化、脱スルホン化など化学的に変性する方法；リグニンスルホン酸系化合物を限外濾過により分子量分画する方法が例示される。このうち、化学的な変性方法としては、加水分解、アルコキシル化、脱スルホン化及びアルキル化から選ばれる1又は2以上の変性方法が好ましい。

[0014] リグニンスルホン酸系化合物は、塩の形態を取りうる。塩としては、例えば、一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アンモニウム塩が挙げられる。これらの中でも、カルシウム塩、マグネシウム塩、ナトリウム塩、カルシウム・ナトリウム混合塩等が好ましい。

[0015] リグニンスルホン酸系化合物は、通常、構成単位（ⅠⅠ）を構成する芳香族系水溶性化合物と反応し得る官能基部位を少なくとも1つ有している。斯かる部位としては、例えば、カルボキシル基、ヒドロキシル基（フェノール性水酸基、アルコール性水酸基）、チオール基、スルホ基、芳香環、エーテル結合、アルキル鎖が挙げられる。一態様において、リグニンスルホン酸系化合物の前記官能基部位と、芳香族系水溶性化合物とが直接、又はホルムアルデヒド等の縮合剤を介して、結合することにより、リグニン誘導体化合物が形成される。

[0016] リグニンスルホン酸系化合物の製造方法及び由来は特に限定されず、天然物及び合成品のいずれでもよい。リグニンスルホン酸系化合物は、酸性条件下で木材を蒸解して得られる亜硫酸パルプの廃液の主成分の一つである。このため、亜硫酸パルプ廃液由来リグニンスルホン酸系化合物を用いてもよい。

[0017] 一構成単位（ⅠⅠ）－

構成単位（ⅠⅠ）は、芳香族系水溶性化合物に由来する構成単位である。

芳香族系水溶性化合物とは、芳香族骨格を少なくとも1つ含み、水溶性を示す化合物を意味する。芳香族系水溶性化合物は、リグニンスルホン酸系化合物に含まれる官能基と化学反応により結合しうる化合物が好ましく、亜硫酸パルプ廃液の主成分としてのリグニンスルホン酸系化合物に含まれる官能基と反応し得る化合物がより好ましい。化学反応の形式も特に限定されず、

ラジカル反応、イオン結合、配位結合、縮合反応、加水分解を伴う反応、脱水を伴う反応、酸化を伴う反応、還元を伴う反応、中和を伴う反応が例示される。

[0018] 芳香族系水溶性化合物は、アルキレンオキシド鎖を有するか、又は、極性を有することが好ましい。これにより、構成単位 (I) と (II) との結合を形成する際の反応性が良好となり得る。極性基は、イオン性官能基であってもよく、例えば、カルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホ基、ニトロキシル基、カルボニル基、リン酸基、アミノ基、エポキシ基が挙げられ、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基等のアニオン性官能基が好ましく、カルボキシル基、スルホ基がより好ましい。リグニン誘導体化合物中のアニオン性官能基は、NMR、IR等の機器分析により、定量・定性的に観測できる。

[0019] 芳香族系水溶性化合物としては、例えば、下記化合物が挙げられる。

[0020] (アルキレンオキシド鎖を有する芳香族系水溶性化合物)

アルキレンオキシド鎖(基)を構成するアルキレンオキシド単位の炭素原子数は特に限定されず、通常、通常は2~18、好ましくは2~4であり、より好ましくは2~3である。アルキレンオキシド単位としては例えば、エチレンオキシド単位、プロピレンオキシド単位、ブチレンオキシド単位が挙げられ、エチレンオキシド単位又はプロピレンオキシド単位が好ましい。アルキレンオキシド単位の平均付加モル数は、通常、20以上又は25以上、好ましくは30以上、より好ましくは35以上である。これにより、アスファルト組成物の安定性がより向上し得る。上限は、300以下が好ましく、200以下がより好ましく、150以下が更に好ましい。これによりアスファルト組成物の安定性が効率的に向上し得る。従って、平均付加モル数は、好ましくは20~300、又は25~300、より好ましくは30~200、さらに好ましくは35~150である。上述の平均付加モル数は目安であり、上述の範囲を満たすか否かに拘らず、アルキレンオキシド鎖としてアルキレンオキシド単位が繰り返し付加していないもの(モノアルキレンオキシ

ド基)が含まれていてもよい。

[0021] ポリアルキレンオキシド鎖は、1種単独又は2種以上のアルキレンオキシド基から構成され得る。2種以上のアルキレンオキシド基から構成されるポリアルキレンオキシド鎖の、各アルキレンオキシド基の付加形態は、ランダム、ブロック及びこれらの混合のいずれでもよい。ポリアルキレンオキシド鎖の末端のユニットは、通常、ヒドロキシル基であるが、これに限定されず、リグニンスルホン酸系化合物との結合を妨げない限りにおいて、アルキルエーテル又はカルボン酸エステルであってもよい。

[0022] アルキレンオキシド鎖を有する芳香族系水溶性化合物としては、例えば、フェノール、クレゾール、ノニルフェノール、ナフトール、メチルナフトール、ブチルナフトール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の芳香族化合物へのオキシアルキレン基付加物が挙げられる。より詳しくは、例えば、ポリアルキレンオキシドアルキルフェニルエーテル類、ポリアルキレンオキシドフェニルエーテル類、ポリアルキレンオキシドアルキルナフチルエーテル類、ポリアルキレンオキシドナフチルエーテル類が挙げられる。これらの中でも、共縮合性が良好となり得るので、ベンゼン環誘導体が好ましく、ポリアルキレンオキシドアルキルフェニルエーテル類及びポリアルキレンオキシドフェニルエーテル類の少なくともいずれかがより好ましく、ポリアルキレンオキシドフェニルエーテル類（中でも、フェノールへのオキシアルキレン基付加物）（例えば、ポリ（エチレンオキシド）モノフェニルエーテル、ポリ（プロピレンオキシド）モノフェニルエーテル、エチレンオキシド単位及びプロピレンオキシド単位の平均付加モル数の好ましい範囲は上述のとおり）がさらに好ましい。アルキレンオキシド鎖を有する芳香族系水溶性化合物は、1種でもよいし、2種以上の組み合わせでもよい。

[0023] （カルボキシル基を有する芳香族系水溶性化合物）

カルボキシル基を有する芳香族系水溶性化合物としては、例えば、少なくとも1つのカルボキシル基を有する、ナフタレン環又はベンゼン環誘導体が挙げられる。より詳細には、例えば、イソフタル酸、オキシナフトエ酸、安

息香酸、ヒドロキシ安息香酸、これらの異性体が挙げられる。反応性が良好であるため、*o*-ヒドロキシ安息香酸、*m*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸が好ましく、*p*-ヒドロキシ安息香酸がより好ましい。カルボキシル基を有する芳香族系水溶性化合物は、1種でもよいし、2種以上の組み合わせでもよい。

[0024] (スルホ基を有する芳香族系水溶性化合物)

スルホ基を有する芳香族系水溶性化合物としては、例えば、アルキルナフタレンスルホン酸、アルキルフェノールスルホン酸、アニリンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸が挙げられる。より詳細には、例えば、ナフタレンスルホン酸、メチルナフタレンスルホン酸、ブチルナフタレンスルホン酸、フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸、アニリンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、これらの異性体及び縮合物が挙げられる。縮合物としては、例えば、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物が挙げられる。反応性が良好であるため、スルホ基を有するフェノール誘導体、アニリンスルホン酸が好ましく、フェノールスルホン酸、アニリンスルホン酸がより好ましく、アニリンスルホン酸が更に好ましい。スルホ基を有する芳香族系水溶性化合物は、1種でもよいし、2種以上の組み合わせでもよい。

[0025] (他の芳香族系水溶性化合物)

他の芳香族系水溶性化合物としては、アルキレンオキシド鎖、カルボキシル基、スルホ基のいずれも有しない芳香族系水溶性化合物が挙げられ、例えば、フェノール、クレゾール等の(アルキル)フェノールが挙げられる。他の芳香族系水溶性化合物は、1種でもよいし、2種以上の組み合わせでもよい。

[0026] 芳香族系水溶性化合物は、アルキレンオキシド鎖を有する芳香族系水溶性化合物を少なくとも含み、アルキレンオキシド鎖を有する芳香族系水溶性化合物のみ、又は、該化合物とカルボキシル基を有する芳香族系水溶性化合物及び／又はスルホ基を有する芳香族系水溶性化合物との組み合わせがより好

ましい。

[0027] 構成単位 (I I) は、芳香族系水溶性化合物 1 種類に由来する構成単位でもよく、2 種類以上に由来する構成単位でもよい。芳香族系水溶性化合物は、1 種単独でもよく、2 種類以上の組み合わせでもよく、好ましくはアルキレンオキシド鎖を有する芳香族系水溶性化合物のみ、又は該化合物とカルボキシル基を有する芳香族系水溶性化合物及び／又はスルホ基を有する芳香族系水溶性化合物との組み合わせである。

[0028] ー他の構成単位 (I I I) ー

リグニン誘導体化合物は、構成単位 (I) 及び (I I) 以外の構成単位 (I I I) を有していてもよい。例えば、芳香族系水溶性化合物以外の芳香族系化合物 (例、ベンゼン、ナフタレン等の単純芳香族炭化水素化合物)、(ポリ) アルキレングリコールアルケニルエーテル系化合物；両末端基が水素原子である水溶性ポリアルキレングリコール、ポリオキシアルキレン系化合物、ポリカルボン酸系化合物及びポリエステル系化合物、のそれぞれに由来する構成単位 (例えば、国際公開第 2 0 1 8 / 5 6 1 2 4 号に記載される重合体ブロック) が挙げられる。構成単位 (I I I) は、は、1 種でもよいし、2 種以上の組み合わせでもよい。

[0029] [1. 2 リグニン誘導体化合物の各構成単位の組成比]

構成単位 (I) の構成単位 (I I) に対する重量比率 (I) / (I I) は、通常、1 / 9 9 ~ 9 9 / 1、好ましくは 2 / 9 8 ~ 9 0 / 1 0、より好ましくは 5 / 9 5 ~ 7 0 / 3 0、又は 1 0 / 9 0 ~ 7 0 / 3 0、さらに好ましくは 1 5 / 8 5 ~ 7 0 / 3 0 又は 2 0 / 8 0 ~ 6 0 / 4 0 である ((I) と (I I) の合計を 1 0 0 重量%とする)。

[0030] 構成単位 (I I I) を含む場合、その重量比率は、(I) と (I I) の合計 1 0 0 重量%に対し、通常、5 重量%以下、好ましくは 3 重量%以下、より好ましくは 2 重量%以下である。

[0031] (I) / (I I) は、リグニンスルホン酸系化合物と芳香族系水溶性化合物の反応における、(反応前のリグニンスルホン酸系化合物の固形分重量)

／（反応前の芳香族系水溶性化合物の固形分重量）で定義され、後述の実施例でもこの方法で測定している。

[0032] 構成単位（ⅠⅠ）がアルキレンオキシド鎖を有する芳香族系水溶性化合物以外の化合物に由来する構成単位を含む場合、構成単位（ⅠⅠ）に占めるアルキレンオキシド鎖を有する芳香族系水溶性化合物に由来する構成単位の比率は、通常50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは70重量%以上、更に好ましくは80重量%以上である。上限は特に限定されず、100重量%以下であればよい。

[0033] 上記各構成単位の重量比率は、反応開始時に用いる原料としての各化合物の比率に対応している。

[0034] [1. 3 リグニン誘導体化合物の塩]

リグニン誘導体化合物は、上述した反応により得られる反応生成物であればよく、遊離酸及びその中和塩のいずれでもよい。ポリマーの保存及び使用が容易であることから、中和塩が好ましい。反応生成物の中和塩としては、例えば、ナトリウム塩又はカリウム塩等のアルカリ金属塩；カルシウム塩等のアルカリ土類金属塩；アンモニウム塩；有機アミンの塩が挙げられる。

[0035] [1. 4 リグニン誘導体化合物の物性]

リグニン誘導体化合物は、以下の物性を有することが好ましい。

[0036] ー重量平均分子量ー

リグニン誘導体化合物の重量平均分子量は、特に限定されないが、好ましくは1,000～500,000、より好ましくは2,000～300,000、さらに好ましくは5,000～200,000である。なお、本発明における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）にてポリエチレングリコール換算する公知の方法にて測定できる。

[0037] GPCの測定条件としては、以下の条件が例示される。後段の実施例でもこの条件による測定値である。

測定装置；東ソー製

使用カラム；Shodex Column OH-pak SB-806H

Q、SB-804HQ、SB-802.5HQ

溶離液；0.05mM硝酸ナトリウム／アセトニトリル 8／2（v／v）

標準物質；ポリエチレングリコール（東ソー製又はGLサイエンス製）

検出器；示差屈折計（東ソー製）

[0038] ー高分子成分のピーク面積比ー

リグニン誘導体化合物の高分子量成分のピーク面積比は、通常、80%以上、好ましくは85%以上である。上限は、99%以下、より好ましくは、より好ましくは97%以下である。この範囲内であることにより、リグニン誘導体化合物中の構成単位（I）と（II）がバランスよく存在し、アスファルト組成物の粘度低下等物性改善効果をより高めることができる。本明細書において、高分子量成分のピーク面積比とは、リグニン誘導体化合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定において、UV（検出波長280nm）を用いた場合のチャートにおける、重量平均分子量1,200以上である成分のピーク面積値の、全成分のピーク面積に対する比率を意味し、下記の式で算出できる。

高分子量成分のピーク面積比＝（GPCチャート（280nm）における高分子量成分の面積値）／（GPCチャート（280nm）における全成分の面積値）

検出器として特に限定はされないが、例として紫外吸光検出器（東ソー社製）が挙げられる。

[0039] 各面積値の特定方法を、図1のGPCチャートを参照して説明する。図1中、点（1）は溶出開始点、点（2）は溶出終了点、点（3）は重量平均分子量1,200に相当する値である。上記式中の高分子量成分の面積値とは、点（1）と点（2）をつなぐ直線（ベースライン：図1中の点線）およびの交点である。全成分の面積値は、点（1）と点（2）をつなぐ直線（ベースライン：図1中の点線）と、点（1）から点（2）までの曲線で囲まれた部分の面積を意味する。重量平均分子量1,200以上である成分のピーク面積値は、ベースラインのうち点（1）～点（3）の部分と、点（3）から

ベースラインに対し垂直に延伸した直線（図1中の一点鎖線）と、曲線とで囲まれる部分の面積を意味する。GPCの測定条件は、上述の重量平均分子量測定の際のGPCの条件と同様の条件を利用できる。

[0040] ー熱重量減少率ー

リグニン誘導体化合物の熱重量減少率の下限は、通常、50%以上であり、好ましくは55%以上であり、より好ましくは60%以上である。50%以上であると、灰分量が低く、リグニン誘導体化合物以外の不可避免的な不純物による本発明の効果の阻害を抑制し、良好な効果を確保し得る。また、その上限は、85%以下であり、好ましくは80%以下であり、より好ましくは75%以下である。85%以下であると、耐熱性を確保し得る。従って、TG-DTAにより測定される熱重量減少率は、50～85%であり、好ましくは55～80%であり、より好ましくは60～75%である。リグニン誘導体化合物を含む粒状物をアスファルト組成物用添加剤として用いる場合に、上記熱重量減少率を満たすことが好ましい。

[0041] ー熱分解点ー

リグニン誘導体化合物の熱分解点の下限は、好ましくは350℃以上であり、より好ましくは360℃以上であり、さらに好ましくは370℃以上である。350℃以上であると、耐熱性を確保し得る。また、その上限は、400℃未満であり、好ましくは398℃以下であり、より好ましくは395℃未満又は394℃以下である。400℃未満であると、粒状組成物の樹脂化を抑制し、本発明の効果をより発揮し得る。従って、TG-DTAにより測定される熱分解点は、好ましくは350℃以上400℃未満であり、より好ましくは360～398℃であり、さらに好ましくは370～395℃未満又は394℃以下である。リグニン誘導体化合物を含む粒状物をアスファルト組成物用添加剤として用いる場合に、上記熱重量減少率を満たすことが好ましい。

[0042] 熱分解点及び熱重量減少率は、熱重量示差走熱分析装置（TG-DTA）を用いて測定できる。粒状物の場合の一例を示すと以下のとおりである。リ

グニン誘導体化合物サンプル（化合物（i）、（ii）を含んでいてもよい）の粒状物10gの粒状組成物を乾燥固形化して試料を調製する。乾燥固形化の方法は、1）乾燥機（商品名「送風定温恒温器DKM600」、ヤマト科学社製）により105℃で1日乾燥固形化する方法、2）凍結乾燥機（商品名「FDU-1200」、東京理化器械社製）により-20℃で1日乾燥固形化する方法、3）スプレードライヤー（例えば、商品名「TR120」、プリス社製）を用いて180℃で乾燥固形化する方法、4）ドラムドライヤー（例えば、カツラギ工業社製）を用いる方法が挙げられる。そして、固形化した試料約10mgを、窒素雰囲気下において、50℃から昇温速度10℃/分で600℃まで昇温する。試料の重量減少率が極大時の温度を熱分解点とし、600℃までの重量の減少率を熱重量減少率とする。

[0043] ー融点ー

リグニン誘導体化合物の融点の上限は、通常、70℃以下又は65℃以下、好ましくは60℃以下、より好ましくは55℃以下である。これにより、アスファルトとの相溶性が良好であり、アスファルトに混合後の粘度上昇を抑制できる。下限は、特に制限はないが、例えば、25℃以上、30℃以上である。融点の測定は、DSC測定装置を用いて行うことができる。

[0044] ー平均粒子径ー

リグニン誘導体化合物を含む粒状物をアスファルト組成物用添加剤として用いる場合、その平均粒子径は、30μm以上が好ましい。また、上限は、250μm以下であることが好ましい。平均粒子径は、粉末サンプル3gをレーザー回折式粒度分布測定装置（マスターサイザー3000（Malvern社製））により、乾式条件で測定し得られた分子量分布より、横軸を粒度（μm）、縦軸を体積（%）として表し、蓄積分布が50%となる値である。

[0045] ー表面張力ー

リグニン誘導体化合物を含む液状物をアスファルト組成物用添加剤として用いる場合、100℃での不揮発分が10%の溶液形態における表面張力が

25 dyne/cm以上が好ましく、27 dyne/cm以上がより好ましく、29 dyne/cm以上が更に好ましい。上限は、55 dyne/cm以下が好ましく、50 dyne/cm以下がより好ましく、45 dyne/cm以下が更に好ましい。「100℃での不揮発分」の定義はB型粘度における定義と同様である。「不揮発分が10%の溶液形態」とは、リグニン誘導体の不揮発分の濃度が8～12%の水溶液である。表面張力は、表面張力計（例えば、協和界面化学社製のCBVP-A3）により測定できる。

[0046] 上記各物性は、リグニンスルホン酸系化合物、水溶性化合物、及びリグニン誘導体の種類や量を適宜調整することで調整し得る。特に、リグニン誘導体を含む場合、リグニン誘導体の反応条件を適宜設計することで調整し得る。より詳細には、反応開始剤の種類や量、反応液の濃度、リグニンスルホン酸系化合物と水溶性化合物の比率、水溶性化合物の側鎖官能基の種類や量、反応温度、反応時間等を適宜変更することで調整し得る。

[0047] [1. 5 リグニン誘導体化合物の製造方法]

リグニン誘導体化合物の調製は、リグニンスルホン酸系化合物（以下、化合物（i）と言うことがある）、芳香族系水溶性化合物（以下、化合物（ii）と言うことがある）を含む原料化合物を反応させる方法であればよい。例えば、リグニンスルホン酸系化合物と芳香族系水溶性化合物とを反応させる方法が挙げられる。詳細には、例えば、リグニンスルホン酸系化合物に芳香族系水溶性化合物を、縮合（例えば、ホルムアルデヒド縮合）させる方法、ラジカル反応、イオン結合させる方法が挙げられる。ホルムアルデヒド縮合させる方法としては、例えば、リグニンスルホン酸系化合物にホルムアルデヒドを付加し、芳香族系水溶性化合物と結合させる方法が挙げられる。ラジカル反応させる方法としては、リグニンスルホン酸系化合物にラジカル開始剤を作用させるなどして水素ラジカルを引き抜き、発生させたラジカルと少なくとも1種類の芳香族系水溶性化合物をラジカル反応させる方法が挙げられる。

[0048] 原料としてのリグニンスルホン酸系化合物の製法は特に限定されず、例え

ば、酸性条件下で木材を蒸解して得られる亜硫酸パルプの廃液から抽出する方法で製造できる。さらに、粉末乾燥処理等の乾燥処理を経た粉末加工品を用いてもよい。粉末状であることにより取り扱いが容易となる。

[0049] リグニンスルホン酸系化合物は、市販品、例えば、バニレックスHW（日本製紙社製）、サンエキスM（日本製紙社製）、パールレックスNP（日本製紙社製）、サンフローRH（日本製紙社製）でもよい。リグニンスルホン酸系化合物は、一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アンモニウム塩等の塩（好ましくは、一価金属塩、二価金属塩、より好ましくは、カルシウム塩、マグネシウム塩、ナトリウム塩、カルシウム・ナトリウム混合塩）の形態でもよい。

[0050] リグニンスルホン酸系化合物と芳香族系化合物との反応温度は、用いる溶媒によって適宜設定すればよく、特に限定されるものではないが、通常、0～200℃であり、好ましくは45～150℃である。また、反応溶媒として低沸点の化合物を用いる場合には、反応速度を向上させるために、オートクレーブを用いて加圧下で反応させることが好ましい。

[0051] リグニンスルホン酸系化合物と芳香族系水溶性化合物の反応形式は、溶液反応及び塊状反応のいずれでもよい。溶液反応の場合、溶媒を用いてもよい。溶媒としては、例えば、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；シクロヘキサン、n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類が挙げられる。中でも、水及び低級アルコールの少なくともいずれかが好ましく、水がより好ましい。これにより、原料単量体及び得られる共重合体の溶解性の面や、脱溶媒工程を省略できる。溶媒は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用（例えば、水-アルコール混合溶剤）してもよい。

[0052] リグニン誘導体の調製時に、消泡剤を使用してもよい。これにより、反応中の発泡を抑制することができ、均一な反応系を構築できる。消泡剤として

は、例えば、非イオン界面活性剤を有効成分とする消泡剤が挙げられる。

[0053] リグニン誘導体化合物調製の際の反応条件は、必要に応じて適宜調整できる。反応の進行は、粘度の明確な増大によって特徴付けられる。所望の粘度に達した時に、冷却又は中和によって反応を停止すればよい。

[0054] リグニン誘導体化合物の調製において、縮合粘度と縮合時間をコントロールするために水の添加調整を行ってもよい。また、反応中のpHを適当な数値となるように調整してもよい。反応は、通常、酸性条件下で行う。スルホ基を有する芳香族化合物及びこれに含まれる未反応の酸により反応系がすでに酸性の場合、このまま酸性領域で反応を行えばよい。また、反応系が酸性ではない場合、予め塩酸、リン酸、硫酸、硝酸、p-トルエンスルホン酸等の酸触媒を加えて反応を行ってもよい。好ましい酸は、硫酸であるが、上記具体例以外でもよく、限定されない。

[0055] 芳香族系水溶性化合物の反応率は、好ましくは30%以上であり、より好ましくは40%以上であり、さらに好ましくは50%以上である。該反応率が50%以上であることにより、アスファルト組成物の安定性をより向上させることができる。

[0056] 芳香族系水溶性化合物の反応率は、以下のようにして測定でき、後述の実施例でもこの方法で測定している。まず、GPC測定において、UV（検出波長280nm）を用いた場合の、反応前後のピーク面積を比較する。次に、反応前のピーク面積（すなわち、芳香族系水溶性化合物に相当するピークのピーク面積）を〔b〕、反応後のピーク面積を〔a〕とした場合に、反応率を式： $(〔b〕 - 〔a〕) / 〔b〕$ で算出し得る。GPCの測定条件は、前述の重量平均分子量測定の際のGPCの条件と同様の条件を利用できる。

[0057] 必要に応じて、縮合反応終了後の反応溶液を、8.0～13.0のpH条件下で60～120℃の温度での熱による処理、中和処理、反応溶液のpHを調整（例えば、1.0～4.0、好ましくは1.5～2.0まで低下）して反応生成物を固体として沈殿させる処理等の後処理に付してもよい。後処理は、通常、10分～3時間程度連続して行われる。これにより反応溶液の

アルデヒド含有量（例えば、ホルムアルデヒド含有量）を著しく低減し得る。上記のいわゆるカニッツァロ反応による遊離ホルムアルデヒドの除去に加え又はこれに替えて、当然ながら、例えば、メラミン－ホルムアルデヒド樹脂及びフェノール－ホルムアルデヒド樹脂の化学の分野で既知の、過剰のホルムアルデヒドを低減させる他の方法を行ってもよい。このような方法としては、例えば、ホルムアルデヒド吸収剤の添加（亜硫酸水素ナトリウムの少量添加、過酸化水素の添加）が挙げられる。

[0058] 反応溶液のpHを調整して反応生成物を固体として沈殿させる処理の場合、次いで、上清の塩水溶液を分離除去する。そして、残存する大半が塩不含である遊離反応生成物を、所望の固体濃度が得られるような量の水にて再度溶解してリグニン誘導体を取得できる。

[0059] 中和処理は、反応生成物及び触媒を中和できる中和剤を用いて行うことができる。中和剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 等の塩基性化合物その塩及び水酸化物を含む）が挙げられる。これにより、可溶性の低い硫酸カルシウム、硫酸バリウムが遊離型の硫酸と共に形成され、石膏等の形態で沈殿する。そのため、その後の濾過により沈殿物を分離除去でき、塩不含のポリマーを得ることができる。さらに、透析又は限外濾過によって、望ましくない硫酸ナトリウムを分離除去してもよい。

[0060] 塩基性化合物の添加及び中和において、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、それらの水和物等の副生成物が生じる場合、反応後の加温状態で塩基性化合物を添加し、加温状態を保つことでその副生成物の除去性を向上させることが好ましい。加温は、40℃以上への加温が好ましい。加温状態の保持時間は、30分以上が好ましい。得られたリグニン誘導体化合物は、反応終了後、必要に応じて、濃度、pH等の調整を行ってもよい。

[0061] [1.6 任意成分]

アスファルト添加剤は、リグニン誘導体化合物以外の任意成分を含んでもよい。任意成分としては、上記共重合体以外の剥離防止成分、溶剤、酸化防

止剤、熱安定化剤、光安定化剤、紫外線吸収剤、難燃剤、可塑剤、顔料、染料、染料分散剤、キレート剤、未反応の化合物（i）及び（i i）等が挙げられる。

[0062] [1. 7 剤型]

アスファルト添加剤の剤型は特に限定されない。例えば、粒状（粉末状、ペレット状等の固形）、液状（ゲル状を含む）でもよい。粒状に成形する方法としては、例えば、リグニン誘導体化合物（必要に応じて任意成分も含む）を乾燥する方法が挙げられる。乾燥方法としては、例えば、カルシウム、マグネシウム等の二価金属の水酸化物で中和して多価金属塩とした後に乾燥する方法；シリカ系微粉末等の無機粉体に担持して乾燥する方法；乾燥装置（例えば、ドラム型乾燥装置、ディスク型乾燥装置又はベルト式乾燥装置）の支持体上に薄膜状に乾燥固化する方法；スプレードライヤーによって乾燥固化する方法が挙げられる。これらのうち、乾燥装置を用いる乾燥方法が好ましく、ディスク型乾燥装置・ドラム型乾燥装置を用いる乾燥方法がより好ましい。また、乾燥装置による乾燥後に粉碎装置を用いる方法でもよい。これにより粒度の調整が容易となり得、所定の粒度（例えば、 $250\mu\text{m}$ 以下）に調整することでアスファルトへ馴染みやすくなり得る。粉碎装置としては、特に限定されないが例えば、ハンマーミル、ピンミル、回転ミル、振動ミル、ローラーミル、カッターミル等が挙げられる。一方、液状に調整する方法としては、例えば、リグニン誘導体化合物の調製後、上記の乾燥処理を行わない方法；上記の乾燥処理後、任意に選択した溶剤に溶解し、必要に応じて攪拌して溶液、懸濁液、分散液又はゲルを調製する方法が挙げられる。

[0063] [2. アスファルト添加剤]

リグニン誘導体化合物は、アスファルト組成物、アスファルト乳剤組成物に添加することにより、比較的低温下でアスファルトと溶融でき、かつ、粘度低下等効果を得ることができることから、アスファルト組成物用添加剤、アスファルト乳剤組成物用添加剤として使用できる。

[0064] [2. 1 アスファルト組成物]

アスファルト組成物（アスファルト混合物、アスファルト合材）は、通常、アスファルト、骨材を含む。アスファルト組成物は、アスファルト舗装（表層、基層、路盤）のうち、通常、表層及び基層の少なくともいずれかに用いられる。

[0065] −アスファルト−

アスファルト（瀝青材料）としては、例えばストレートアスファルト、改質アスファルト（ポリマー改質アスファルト、セミブローンアスファルト、硬質アスファルト）が挙げられ、いずれでもよい。

[0066] −骨材−

アスファルト組成物は、通常、骨材を含む。骨材としては、例えば、碎石、岩砕、玉石、砂利、砂、クラッシャーラン、再生骨材、セラミックスが挙げられる。骨材は、通常、細骨材及び粗骨材の組み合わせを含む。細骨材としては、例えば、川砂、丘砂、山砂、海砂、砕砂、細砂、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、再生骨材破砕砂等の、粒径の比較的小さい骨材（例えば、粒径2.36mm以下0.075mm以上の骨材）が挙げられる。粗骨材としては、例えば、碎石等の粒径の比較的大きな骨材（例えば、粒径2.36mm超の骨材）が挙げられる。骨材は、アスファルト再生骨材（例、使用済みのアスファルトの破砕・分解物）でもよい。骨材は、フィラー（細骨材よりも小さい、例えば粒径0.075mm未満の骨材）をさらに含んでもよい。骨材の粒径は、JISA 5001:1995の粒度の定義に従って測定できる。細骨材、粗骨材、フィラーの重量比は、特に限定されない。

[0067] −アスファルト、骨材以外の成分−

アスファルト組成物は、アスファルト、骨材以外の成分を含んでもよい。例えば、フィラー（例、石粉）、乳化剤、溶剤（例、水）、顔料、合成ゴム、凝集防止剤、流動化剤、可塑剤、電解質、付着防止剤が挙げられる。

[0068] [2.2 アスファルト乳剤組成物]

本明細書において、アスファルト乳剤組成物は、アスファルト、乳化剤及

び溶剤を含む組成物である。アスファルト乳剤組成物においては、通常、アスファルトが溶剤中に分散しており、好ましくは、常温（例えば、5～80℃）で分散状態を維持できる。アスファルト乳剤組成物は、アスファルト舗装における各層の表面処理（付着性、防水性等の性質の向上）に用いることができる。

アスファルト乳剤組成物が含み得るアスファルトについては、アスファルト組成物において説明したとおりである。

[0069] ー乳化剤ー

アスファルト乳剤に含まれる乳化剤としては、カチオン性、アニオン性、ノニオン性、両性のいずれの乳化剤も利用できる。中でも、本発明の効果をより発揮する観点から、カチオン性乳化剤が好ましい。

[0070] カチオン性乳化剤としては、例えば、1級アミン、2級アミン、3級アミン、4級アンモニウム塩、ポリアミンが挙げられ、具体的には例えば、アルキル（ポリ）アミン（例、アルキルモノアミン、アルキルジアミン、アルキルトリアミン）、アミドアミン、アルキルポリアミン、アルキルイミダゾリン、ヒドロキシアルキルアミン、ロジンアミン等のアミン、それらの塩（例、鉍酸塩（例えば塩酸塩）、低級カルボン酸塩、スルファミン酸塩、4級アンモニウム塩）が挙げられる。カチオン性乳化剤としては、アルキルアミン又はその塩が好ましく、（硬化）牛脂ジアミン又はその塩（例、塩酸塩）がより好ましい。

[0071] アニオン性乳化剤としては、例えば、脂肪酸、アルキル硫酸エステル、アルキルエーテル硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸、ナフタリンスルホン酸、アルキルナフタリンスルホン酸、メラミンスルホン酸、ロジン酸、アルキルリン酸及びこれらの塩が挙げられる。

[0072] ノニオン性乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ソルビタンエステルのアルキレンオキサイド付加物、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪

酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、アルキルグリコシド、ポリオキシエチレンアルキルアミンが挙げられる。

[0073] 両性乳化剤としては、例えば、酢酸ベタイン、アミドベタイン、スルホベタイン、イミダゾリウムベタイン等のベタイン型乳化剤、アミノ化リグニン、アミノオキシドが挙げられる。

[0074] ー酸ー

アスファルト乳剤組成物は、乳化剤とともに酸を含んでもよく、カチオン性乳化剤を含む場合、酸をさらに含むことが好ましい。これにより、組成物のpHを調整でき、乳剤としての性能を高めることができる。酸としては、例えば、塩酸、リン酸、硫酸、硝酸、酢酸、グリコール酸が挙げられ、好ましくは塩酸、リン酸、より好ましくは塩酸である。

[0075] 溶剤は、アスファルトを分散状態で保持できる溶剤であればよい。例えば、水、および有機溶剤が挙げられる。有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アルキレングリコール等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；アルキレングリコールのエステル／エーテル／アミド、これらから選ばれる2以上の組み合わせが挙げられ、水、又は、水と有機溶剤の組み合わせが好ましい。

[0076] [2. 2 使用量]

アスファルト組成物、アスファルト乳剤組成物に含まれるアスファルトに対する、アスファルト添加剤の有効量は、リグニン誘導体化合物の量に換算して、通常、0.0001重量%以上、0.01重量%以上、又は0.05重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは0.3重量%以上である。上限は、通常、30重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは15重量%以下である。

[0077] アスファルト組成物（100重量%とする）における骨材の量は、通常、70重量%以上、好ましくは75重量%以上、より好ましくは80重量%以上である。上限は、通常、97重量%以下、好ましくは95重量%以下、より好ましくは90重量%以下である。上記範囲であることにより、舗装積層

物の耐久性が良好となり得る。

[0078] アスファルトの含有量は、アスファルト組成物（１００重量部）に対して、好ましくは３０～６５質量％、より好ましくは３５～６５質量％、更に好ましくは４０～６５質量％である。

[0079] アスファルト乳剤組成物における乳化剤の含有量（酸をさらに含む場合、酸と乳化剤の合計量）は、アスファルト乳剤組成物（１００重量％）に対して、好ましくは０．１～１５質量％、より好ましくは０．５～１０質量％、さらに好ましくは１～１０質量％である。乳化剤の含有量が前記範囲内であると、アスファルト乳剤の凝集を抑制し、骨材との混合性をより高めることができる。

[0080] [２．３ アスファルト組成物の製造方法]

アスファルト組成物は、アスファルト組成物を構成する各原料（アスファルト、添加剤、骨材、及び必要に応じて用いる成分）を一括添加又は逐次添加して混合して製造できる。混合は、通常、加熱条件で行う。加熱温度は、通常、高温、例えば、１２０℃以上、好ましくは１３０℃以上である。上限は、通常、２２０℃以下、好ましくは２００℃以下である。アスファルト添加剤が水分を含む場合、添加前に乾燥処理をすることが好ましい。一方、アスファルト組成物を、アスファルト乳剤組成物を用いて製造する場合、アスファルト乳剤組成物、骨材、添加剤、必要に応じて用いる成分を、常温（通常５～８０℃、１５～５０℃）で一括添加又は逐次添加して製造できる。

[0081] [２．４ 舗装体]

上記アスファルト組成物は、舗装体の形成に利用できる。舗装体は、通常、下方から順に、路盤、基層、表層を含む積層構造を有する。表層の表面、表層と基層の間、及び／又は、基層と路盤の間に、アスファルト乳剤組成物を含む層を形成してもよい。舗装積層物の製造方法としては、例えば、路盤の表面に基層を形成し、基層の表面に表層を形成する方法が挙げられ、一例を挙げると以下のとおりである。まず、路面を掘り下げて砂を敷き詰める等して形成された路床の上に、碎石、砂利などを敷き詰めて路盤を形成する。

路盤は、2層に分けて形成してもよく、例えば、大きい砕石を用いて敷きならして下層路盤を形成後、比較的小さい砕石を敷きならして上層路盤を形成する方法が挙げられる。路盤形成の際には、必要に応じて転圧車両等の機器を用いて締め固めを行ってもよい。続いて、路盤上に基層を形成する。基層の形成は、例えば、加熱したアスファルト組成物を路盤上に敷きならし、必要に応じて転圧車両等の機器を用いて締め固める方法が挙げられる。さらに続いて、基層上に表層を形成する。表層の形成は、例えば、加熱したアスファルト組成物を基層上に敷きならし、必要に応じて転圧車両等の機器を用いて締め固める方法が挙げられる。基層、表層の形成の作業の際には、高温に維持することが好ましい。加熱温度は、通常、120℃以上、好ましくは140℃以上である。上限は、通常、220℃以下、好ましくは200℃以下である。アスファルト乳剤組成物を含む層を形成する場合、例えば、路盤、基層、又は表層の形成後、層表面にアスファルト乳剤組成物を散布し、必要に応じて砂等の骨材で養生し、順次上層を施工する方法が挙げられる。

実施例

[0082] 実施例1～5及び比較例1～3

(1-1) リグニンスルホン酸塩 a-1 の調製

ラジアータパイン由来の木材を亜硫酸蒸解法に基づき、SO₂濃度4 g / 100 mLの亜硫酸マグネシウム溶液を用いて、140℃、pH2にて3時間亜硫酸処理し、得られた組成物をろ過して得られたろ液を、水酸化ナトリウム水溶液にてpH5.0へ調整し、スプレードライヤーにて噴霧乾燥してリグニンスルホン酸塩 a-1 の粉末を得た。

[0083] (1-2) リグニンスルホン酸塩 a-2 の調整

ラジアータパイン由来の木材を亜硫酸蒸解法に基づき、SO₂濃度4 g / 100 mLの亜硫酸マグネシウム溶液を用いて、140℃、pH2にて3時間亜硫酸処理し、得られた組成物へ、水酸化マグネシウム溶液を対固形分9 wt %となるように添加し、90℃にて4時間保持した。次いで、酸素を2時間吹き込んで酸素処理した後、pH7.0へ調整し、スプレードライヤーに

て噴霧乾燥してリグニンスルホン酸塩 a-2 の粉末を得た。

[0084] (1-3) リグニンスルホン酸塩 a-3 の調整

ラジアータパイン由来の木材を亜硫酸蒸解法に基づき、 SO_2 濃度 4 g / 100 mL の亜硫酸マグネシウム溶液を用いて、140℃、pH 2 にて3時間亜硫酸処理し、得られた組成物をろ過して得られたろ液を、水酸化ナトリウム水溶液にて pH 5.0 へ調整し、分画分子量 20,000 のポリスルホン系限外濾過膜を用いて濃縮し、スプレードライヤーにて噴霧乾燥し、リグニンスルホン酸塩 a-3 の粉末を得た。

[0085] (2) リグニン誘導体の調製

(2-1) リグニン誘導体化合物 (1) の調製

温度計、攪拌装置、還流装置、及び滴下装置を備えたガラス反応容器に、水 106 g、化合物 (i) としてリグニンスルホン酸塩 a-1 45 g、化合物 (ii) としてポリ(エチレンオキサイド)モノフェニルエーテル(エチレンオキサイドの平均付加モル数 50) 55 g、37%ホルムアルデヒド水溶液 8 g、72%硫酸 37 g、消泡剤としてプロナール 753 (東邦化学社製) 0.05 g を投入し、加温しながら攪拌し、105℃で10時間攪拌保持して反応完結とした。得られた水溶液へ、250 g / L 水酸化カルシウム水溶液 70 g を添加し、1時間攪拌の後、濾過して生じた石膏を除去し、水酸化ナトリウム水溶液にて pH を調整することで、リグニン誘導体化合物 (1) の液状物を得た。この液状物をドラムドライヤ(カツラギ工業社製)により140℃で乾燥後、エクストリームミルで粉碎しリグニン誘導体化合物 (1) の乾燥物を得た。

[0086] 得られたリグニン誘導体化合物 (1) に含まれる各構成単位の重量比率は、(i) / (ii) = 45 / 55、高分子量成分のピーク面積比は、91%、化合物 (i) の化合物 (ii) との反応率は、80%、リグニン誘導体化合物 (1) の重量平均分子量は、59,000 であった。

[0087] (2-2) リグニン誘導体化合物 (2) の調製

温度計、攪拌装置、還流装置、及び滴下装置を備えたガラス反応容器に、

水200g、化合物(i)としてリグニンスルホン酸塩a-130g、化合物(ii)としてポリ(エチレンオキシド)モノフェニルエーテル(エチレンオキシドの平均付加モル数25)70g、37%ホルムアルデヒド水溶液10g、72%硫酸40g、消泡剤としてプロナール753(東邦化学社製)0.05gを投入し、加温しながら攪拌し、105℃で10時間攪拌保持して反応完結とした。得られた水溶液へ、250g/L水酸化カルシウム水溶液80gを添加し、1時間攪拌の後、濾過して生じた石膏を除去し、水酸化ナトリウム水溶液にてpHを調整することで、リグニン誘導体化合物(2)の液状物を得た。

この液状物をドラムドライヤ(カツラギ工業社製)により140℃で乾燥後、エクストリームミルで粉碎し、リグニン誘導体化合物(2)の乾燥物を得た。

[0088] 得られたリグニン誘導体化合物(2)に含まれる各構成単位の重量比率は、(I)/(II)=30/70、高分子量成分のピーク面積比は、94%、化合物(i)の化合物(ii)との反応率は、80%、リグニン誘導体化合物(2)の重量平均分子量は、55,000であった。

(2-3) リグニン誘導体化合物(3)の調整

温度計、攪拌装置、還流装置、及び滴下装置を備えたガラス反応容器に、水90g、化合物(i)としてサンフローRH(リグニンスルホン酸塩、日本製紙社製)を198g、化合物(ii)としてポリ(エチレンオキシド)モノフェニルエーテル(エチレンオキシドの平均付加モル数37)75g、37%ホルムアルデヒド水溶液10g、72%硫酸水溶液61gを投入し、加温しながら攪拌し、105℃で3時間保持して反応完結とした。得られた水溶液へ、250g/L水酸化カルシウム水溶液127gを反応容器に添加し、1時間攪拌の後、これら混合物を濾過して中和で生じた石膏を除去した。その後、水酸化ナトリウム水溶液にてpHを調整することで、重量平均分子量29,500の共重合体を含むリグニン誘導体化合物(3)の液状物を得た。

得られたリグニン誘導体化合物（３）に含まれる各構成単位の重量比率は、 $(I)/(II) = 50/50$ であり、芳香族系水溶性化合物の反応率は５９％であった。

得られたリグニン誘導体化合物（３）の高分子量成分のピーク面積比は、８７％であった。

[0089] （２－４）リグニン誘導体化合物（４）の調整

温度計、攪拌装置、還流装置、及び滴下装置を備えたガラス反応容器に、水２１２ｇ、化合物（ｉ）としてリグニンスルホン酸 a-2 を９０ｇ、化合物（ii）としてポリ（エチレンオキシド）モノフェニルエーテル（エチレンオキシドの平均付加モル数５０）１２４ｇ、３７％ホルムアルデヒド水溶液１７ｇ、７２％硫酸水溶液７４ｇ、消泡剤としてプロナール７５３（東邦化学社製）０．０５ｇを投入し、加温しながら攪拌し、１０５℃で３時間保持して反応完結とした。得られた水溶液へ、２５０ｇ／Ｌ水酸化カルシウム水溶液１４０ｇを反応容器に添加し、１時間攪拌の後、これら混合物を濾過して中和で生じた石膏を除去した後、水酸化ナトリウム水溶液にて pH を調整することで、重量平均分子量４７，６００の共重合体を含むリグニン誘導体化合物（４）の液状物を得た。

[0090] この液状物をドラムドライヤ（カツラギ工業社製）により１４０℃で乾燥後、エクストリームミルで粉碎しリグニン誘導体化合物（４）の乾燥物を得た。

[0091] 得られたリグニン誘導体化合物（４）に含まれる各構成単位の重量比率は、 $(I)/(II) = 42/58$ であり、芳香族系水溶性化合物の反応率は７７％であった。得られたリグニン誘導体化合物（４）の高分子量成分のピーク面積比は、９０％であった。

[0092] （２－５）リグニン誘導体化合物（５）の調整

温度計、攪拌装置、還流装置、及び滴下装置を備えたガラス反応容器に、水３０５ｇ、化合物（ｉ）としてリグニンスルホン酸塩 a-3 を２５ｇ、化合物（ii）としてポリ（エチレンオキシド）モノフェニルエーテル（エチ

レンオキサイドの平均付加モル数4.7モル) 3.7 g、3.7%ホルムアルデヒド水溶液6 g、7.2%硫酸水溶液2.2 g、消泡剤としてプロナール753 (東邦化学社製) 0.02 gを投入し、加温しながら攪拌し、105℃で16時間保持して反応完結とした。得られた水溶液へ、250 g/L水酸化カルシウム水溶液4.5 gを反応容器に添加し、1時間攪拌の後、これら混合物を濾過して中和で生じた石膏を除去した後、水酸化ナトリウム水溶液にてpHを調整することで、重量平均分子量114,000の共重合体を含むリグニン誘導体化合物(5)の液状物を得た。

得られたリグニン誘導体化合物(5)に含まれる各構成単位の重量比率は、(1)/(11)=40/60であり、芳香族系水溶性化合物の反応率は82%であった。得られたリグニン誘導体化合物(5)の高分子量成分のピーク面積比は、97%であった。

[0093] (3) アスファルト添加剤の評価

(3-1) アスファルトサンプルの調製

乾燥機を用いて、115℃×2時間の条件で、リグニン誘導体化合物(1)、(2)、(4)の乾燥物、クラフトリグニン(Domtar社製)、リグニンスルホン酸塩a-1のそれぞれの水分を飛ばした後、150℃に加熱した60-80ストレートアスファルトに表1に示す添加量で添加し、全量添加後、ホモミキサーで1時間×5000rpmの条件で攪拌した。

一方リグニン誘導化合物(3)及び(5)の液状物は、150℃に加熱した60-80ストレートアスファルトに表1に示す添加量で添加し、ホモミキサーで攪拌しながら水分を飛ばした後、1時間×5000rpmの条件で攪拌した。

[0094] (3-2) 評価試験

調整したアスファルトサンプル(表1)、および各添加剤(表2)を下記の試験に供した。

[0095] -粘度-

上述の150℃で攪拌後のアスファルトサンプルを100℃程度に設定し

たオイルバスに移し、アスファルト温度が約97℃になるまで降温した。温度が安定した段階で、ソフトソリッドテスター（ブルックフィールド社製）にて羽根型スピンドル（VT-40-20）を使用し、せん断速度141.6 1/sの時のアスファルトサンプルの粘度を測定した。

[0096] −DSC測定（融点）−

示差走査熱量計（DSC）（TA Instruments社製）を用いて、下記の手順で測定した。試料約5mgを、窒素雰囲気下において、−50℃から昇温速度10℃/分で200℃まで昇温し、この昇温プロセスを2回繰り返して、2回目の昇温プロセスにおける最大の吸熱ピーク温度を融点とした。

[0097] −TG-DTA測定（熱分解点、熱重量減少率）−

熱重量示差走査熱分析装置（TG-DTA）（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製）を用いて、下記の手順で測定した。試料約10mgを、窒素雰囲気下において、50℃から昇温速度10℃/分で600℃まで昇温し、熱分解点、熱重量減少率を測定した（表2）。

熱分解点：試料の重量減少率が極大時の温度
熱重量減少率：試料の600℃までの重量の減少率

[0098] [表1]

表 1

	サンプル	サンプル添加率(アスファルト 100 重量%に対する重量%)	粘度測定時 の温度(℃)	粘度 (Pa.s)
比較例 1	無添加		97.0	2.63
比較例 2	リグニンスルホン酸塩	1.0	97.0	2.40
比較例 3	クラフトリグニン	1.0	97.0	3.65
比較例 4	ステアリン酸	1.0	97.0	2.99
実施例 1	リグニン誘導体化合物(1)	0.5	97.0	2.65
実施例 2	リグニン誘導体化合物(1)	0.8	97.0	2.23
実施例 3	リグニン誘導体化合物(1)	1.0	97.0	1.91
実施例 4	リグニン誘導体化合物(1)	3.0	97.0	2.40
実施例 5	リグニン誘導体化合物(2)	1.0	97.0	2.16
実施例 6	リグニン誘導体化合物(3)	1.0	97.0	2.12
実施例 7	リグニン誘導体化合物(4)	1.5	97.0	1.81
実施例 8	リグニン誘導体化合物(5)	1.0	97.0	2.20

[0099] [表2]

表 2

	サンプル	DSC (融点)	TG-DTA	
			熱分解点(℃)	熱重量減少率(%)
実施例 1～4	リグニン誘導体化合物(1)	35.7	391	72
実施例 5	リグニン誘導体化合物(2)	32.3	393	73
実施例 6	リグニン誘導体化合物(3)	31.3	393	73
実施例 7	リグニン誘導体化合物(4)	34.2	391	72
実施例 8	リグニン誘導体化合物(5)	51.3	390	72
比較例 2	リグニンスルホン酸塩	136.4	339	52
比較例 3	クラフトリグニン	205.4	395	53
比較例 4	ワックス(ステアリン酸)	71.6	271	100

[0100] リグニンスルホン酸（比較例 2）と比較してリグニン誘導体化合物（1）～（5）は、融点が低く、熱分解温度が高かった。そのため、アスファルトのような高熱加工が必要な材料においても流動性を持った状態で存在が可能であることが分かった。リグニン誘導体化合物（1）～（5）の融点はいずれも、ワックス（比較例 4）よりもさらに低いため、アスファルトと 100℃程度の低温条件でもうまく相溶化するとともに粘度低減に寄与することが可能であることが分かった。リグニン誘導体化合物（1）～（5）の熱重量減少率は、72、73%であり、良好な分散性と耐熱性を両立させることができることも分かった。

[0101] （4）アスファルト乳剤組成物の評価

（4－1）アスファルト乳剤組成物の製造

乳化剤を含むアスファルト乳剤（乳化剤 10 重量%を含む）に、表 1 に記載の添加量でリグニン誘導体化合物を添加し、常温で十分に混合することでアスファルト乳剤組成物を製造した。乳化剤は、硬化牛脂ジアミン、牛脂系ジアミンアンモニウム塩及び塩酸を、乳化剤 100 重量%に対しそれぞれ約 10 重量%、約 80 重量%、約 10 重量%含むものを用いた。

[0102] （4－2）MS 供試体の製造

各アスファルト乳剤組成物（10 重量%）と骨材（碎石及び砕砂：90 重量%）を常温で混合しマーシャル（以下、MS）供試体を作製した。MS 供

試体の作製は、一連の処理を常温で行ったほかは、舗装調査・試験法便覧平成31年度版（公益社団法人 日本道路協会、平成31年3月発行）B001 マーシャル試験安定化方法及び簡易舗装要綱 昭和54年版（社団法人 日本道路協会、昭和54年発行）に従って行った。すなわち、混合物をマーシャル安定度試験用モールドに入れ、両面50回ずつ突き固めた。

[0103] （4－3）評価試験

各供試体について以下の評価試験を実施した。

[0104] －密度－

MS供試体を室温で3日間養生した後、ノギス法による混合物の密度を算出した。すなわち、MS供試体の高さや直径を、ノギス法を用いて測定して体積を計算した。一方、供試体の重量を測定した。各測定値より、式：密度＝重量／体積により、混合物の密度を算出した。

[0105] －標準マーシャル安定度試験－

MS供試体をモールドに入れたまま110±5℃の高温乾燥炉に入れ、24時間養生した。取り出してから直ちに両面25回ずつ突き固め、室温で一日間養生した後脱型した。その後、舗装調査・試験法便覧 平成31年度版（公益社団法人 日本道路協会、平成31年3月発行）B001 マーシャル試験安定化方法に記載の条件に従い標準マーシャル安定度試験を実施した。

[0106] [表3]

表 3

	リグニン誘導体化合物		密度	標準マーシャル安定度
	種類	添加率 (質量%)	g/cm ³	kN
比較例 5	-	-	2.24	4.03
実施例 9	リグニン誘導体化合物(1)	0.5	2.31	7.30
実施例 10	リグニン誘導体化合物(4)	0.5	2.35	5.78

[0107] 表 3 より、リグニン誘導体化合物を添加した場合（実施例 9、10）、供試体作製時の常温混合物の混合性が良好であった。また、リグニン誘導体化合物を添加したMS供試体（実施例 9、10）は、無添加のMS供試体（比

較例 5) よりも密度が高かった。この結果は、リグニン誘導体化合物を乳化剤とともに含むアスファルト乳剤組成物を調製できること、及び、この乳剤組成物を使用することにより、転圧の容易なアスファルト組成物が得られることを示唆している。また実施例 9 は、無添加の比較例 5 と比較して標準マーシャル安定度も大きくなる傾向であった。このことから、リグニン誘導体化合物をアスファルト乳剤へ添加することでそれを使用したアスファルト組成物の強度を向上させることができることが確認できた。

請求の範囲

- [請求項1] 下記構成単位（Ⅰ）および（ⅠⅠ）を含むリグニン誘導体化合物を含む、アスファルト組成物用添加剤。
- （Ⅰ）：リグニン系化合物に由来する構成単位
- （ⅠⅠ）：アルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物を少なくとも含む芳香族系水溶性化合物に由来する構成単位
- [請求項2] アルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物は、アルキレンオキサイド平均付加モル数2.5以上のアルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物を含む、請求項1に記載の剤。
- [請求項3] 構成単位（Ⅰ）の構成単位（ⅠⅠ）に対する重量比率（Ⅰ）／（ⅠⅠ）が、1／99～99／1であるリグニン誘導体化合物を含む、請求項1又は2に記載の剤。
- [請求項4] 下記構成単位（Ⅰ）および（ⅠⅠ）を含むリグニン誘導体化合物とアスファルトを含有する、アスファルト組成物。
- （Ⅰ）：リグニン系化合物に由来する構成単位
- （ⅠⅠ）：アルキレンオキサイド鎖を有する芳香族系水溶性化合物を少なくとも含む芳香族系水溶性化合物に由来する構成単位
- [請求項5] アスファルト100重量部に対するリグニン誘導体化合物の含有量が、0.005～3.0重量部である、請求項4に記載のアスファルト組成物。
- [請求項6] 骨材をさらに含み、道路舗装用である請求項4又は5に記載のアスファルト組成物。
- [請求項7] 請求項6に記載のアスファルト組成物を含む舗装体。