

明 細 書

発明の名称：アスファルト組成物

技術分野

[0001] 本発明は、アスファルト組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、アスファルト組成物は、道路舗装、防水シート、遮音シート、ルーフィング等の用途に広く利用されている。その際、アスファルトに種々の重合体を添加して、その性質を改良しようとする試みが多くなされている。その重合体として、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、ゴムラテックス、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とからなるブロック共重合体等が使用されている。

[0003] 一方で、近年、コスト削減や舗装時容易性の点で、アスファルト組成物の製造時間の短縮や、低粘度化等の要求がますます高まっている。

[0004] アスファルト組成物の低粘度化のため、例えば、特許文献1～3に記載のような種々の添加剤を含有させて、製造時の混合温度を低下させる技術が知られている。

例えば、添加剤として発泡剤を添加し、発生した微細な泡によって製造温度を低下させたり、添加剤として水を加えることによりアスファルトを液状化させたり、飽和脂肪酸及びリン酸を多塩基酸アルコールエステルとともに添加することにより、製造時の混合温度低下を検討している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2001-072862号公報

特許文献2：特開2002-332606号公報

特許文献3：特開2001-064065号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献 1 ～ 3 に開示された方法においても未だに満足できる結果が得られておらず、製造時の低温化にさらなる改良が望まれている。さらに、上述の製造時の混合温度を低下する技術では微細な泡の制御が困難だったり、混合温度低下に必要とされる量の添加剤を添加することによりアスファルト組成物と骨材との混合物にした時の骨材の剥離抵抗性が悪化してしまったり、添加剤によっては熱劣化するといった課題があることも見出した。

[0007] 本発明が解決しようとする課題は、製造時の混合温度が低く、粘度が低いアスファルト組成物を提供することにある、また、該アスファルト組成物中の重合体の劣化が少なく、アスファルト組成物と骨材との混合物にした時の骨材の剥離抵抗性が高いアスファルト組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するため、特定の分子構造を有する重合体を用いることで、製造時の混合温度が低く、アスファルト組成物の粘度が低いアスファルト組成物が得られ、また、該アスファルト組成物中の重合体の劣化が少なく、アスファルト組成物と骨材との混合物にした時の骨材の剥離抵抗性が高くできることを見出し、本発明を完成した。

[0009] すなわち、本発明は、以下の通りである。

[0010] [1]

ブロック共重合体 (a) を 1 ～ 15 質量% とアスファルト (c) とを含有するアスファルト組成物であって、

前記ブロック共重合体 (a) がブロック共重合体 (a-1) とブロック共重合体 (a-2) とを含み、

前記ブロック共重合体 (a-1) が、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを有し、

前記ブロック共重合体 (a-2) が、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及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロック

を有し、

前記ブロック共重合体 (a) の総質量におけるブロック共重合体 (a-1) の含有量が40質量%以上85質量%以下であり、

前記ブロック共重合体 (a) の総質量におけるブロック共重合体 (a-2) の含有量が15質量%以上60質量%以下であり、

前記ブロック共重合体 (a) 中のビニル芳香族単量体単位の含有量が34質量%以上55質量%以下であり、

前記ブロック共重合体 (a-1) の数平均分子量が2.0万~7.3万の範囲にあり、

前記ブロック共重合体 (a-2) の数平均分子量が、ブロック共重合体 (a-1) の数平均分子量の1.5~5.0倍である、アスファルト組成物。

[2]

前記ブロック共重合体 (a-1) が、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1つ及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを1つ有し、

前記ブロック共重合体 (a-2) が、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2つ以上及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを1つ以上有する、[1]に記載のアスファルト組成物。

[3]

前記ブロック共重合体 (a-2) が、 $(S-B)_{n+1}$ 、 $B-(S-B)_{n+1}$ 、 $S-(B-S)_n$ 、 $S-(B-S)_{n-X}$ 、 $[(S-B)_k]_{m-X}$ 、及び $[(S-B)_k-S]_{m-X}$ (各式中、 m は2~6の整数であり、 n 及び k はそれぞれ独立して1~4の整数であり、 S 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であり、 B は共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックであり、 X はカップリング剤の残基又は重合開始剤の残基である。)
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、
[1]又は[2]に記載のアスファルト組成物。

[4]

前記ブロック共重合体（a-2）が、少なくとも（S-B）₃-X（S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であり、Bは共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックであり、Xはカップリング剤である。）で表されるブロック共重合体を含有する、[1]～[3]のいずれかに記載のアスファルト組成物。

[5]

前記ブロック共重合体（a）中のブロック共重合体（a-1）の含有量が55質量%以上85質量%以下である、[1]～[4]のいずれかに記載のアスファルト組成物。

[6]

前記ブロック共重合体（a）中のビニル芳香族単量体単位の総含有量に対する、ビニル芳香族単量体ブロック含有量の割合が、90.0～99.0質量%の範囲である、[1]～[5]のいずれかに記載のアスファルト組成物。

[7]

さらに、ブロック共重合体（b）を0.5～10質量%含み、

前記ブロック共重合体（b）が、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを有し、

前記ブロック共重合体（b）中のビニル芳香族単量体単位の含有量が24質量%以上34質量%未満である、[1]～[6]のいずれかに記載のアスファルト組成物。

[8]

前記ブロック共重合体（b）がブロック共重合体（b-1）とブロック共重合体（b-2）とを含み、

前記ブロック共重合体（b-1）が、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを有し、

前記ブロック共重合体（b-2）が、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを有し、

前記ブロック共重合体（b）の総質量におけるブロック共重合体（b-1）の含有量が5質量%以上40質量%以下であり、

前記ブロック共重合体（b）の総質量におけるブロック共重合体（b-2）の含有量が60質量%以上95質量%以下であり、

前記ブロック共重合体（b-1）の数平均分子量が6万～15万の範囲にあり、

前記ブロック共重合体（b-2）の数平均分子量が、ブロック共重合体（b-1）の数平均分子量の1.5～5.0倍である、

[7]に記載のアスファルト組成物。

[9]

前記ブロック共重合体（b-1）が、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1つ及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを1つ有し、

前記ブロック共重合体（b-2）が、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2つ以上及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを1つ以上有する、[8]に記載のアスファルト組成物。

[10]

前記ブロック共重合体（a）及び／又はブロック共重合体（b）が、共役ジエン単量体単位の二重結合が水素添加されたブロック共重合体である、[1]～[9]のいずれかに記載のアスファルト組成物。

[11]

[1]～[10]のいずれかに記載のアスファルト組成物と骨材とを含有してなる道路。

発明の効果

[0011] 本発明のアスファルト組成物は、製造時の混合温度が低く、粘度が低く、

また、アスファルト組成物中の重合体の劣化が少なく、アスファルト組成物と骨材との混合物にした時の骨材の剥離抵抗性が高い。

発明を実施するための形態

[0012] 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。

[0013] 《アスファルト組成物》

本実施形態のアスファルト組成物は、ブロック共重合体（a）を1～15質量％とアスファルト（c）とを含有し、

ブロック共重合体（a）がブロック共重合体（a-1）とブロック共重合体（a-2）とを含み、

ブロック共重合体（a-1）が、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを有し、

ブロック共重合体（a-2）が、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを有し、

前記ブロック共重合体（a）の総質量におけるブロック共重合体（a-1）の含有量が40質量％以上85質量％以下であり、

前記ブロック共重合体（a）の総質量におけるブロック共重合体（a-2）の含有量が15質量％以上60質量％以下であり、

前記ブロック共重合体（a）中のビニル芳香族単量体単位の含有量が34質量％以上55質量％以下であり、

前記ブロック共重合体（a-1）の数平均分子量が2.0万～7.3万の範囲にあり、

前記ブロック共重合体（a-2）の数平均分子量が、ブロック共重合体（a-1）の数平均分子量の1.5～5.0倍である、アスファルト組成物である。

[0014] ここで、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。

[0015] また、本明細書において、「主体とする」とは、ブロック中、所定の単量体単位の含有量が、好ましくは60質量%以上であり、より好ましくは80質量%以上であり、さらに好ましくは90質量%以上であり、よりさらに好ましくは95質量%以上であることをいう。上限は特に制限はないが、100質量%以下であることが好ましく、99質量%以下であることが好ましい。

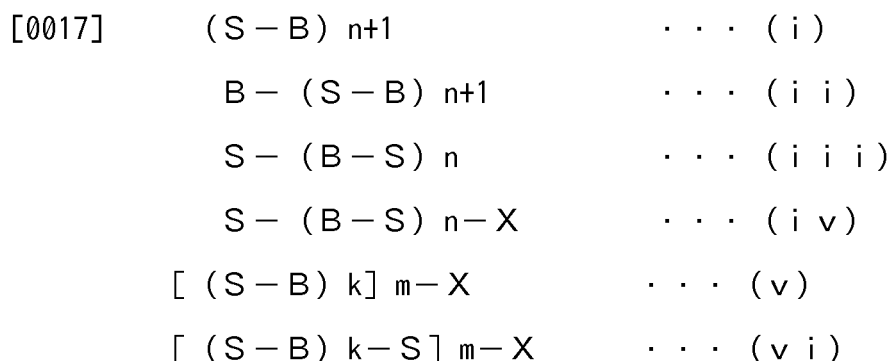
[0016] [重合体の構造]

本実施形態において、ブロック共重合体(a)は、ブロック共重合体(a-1)とブロック共重合体(a-2)とを含む。ブロック共重合体(a-1)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及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを有し、

ブロック共重合体(a-2)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及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを有し、ブロック共重合体(a-2)の数平均分子量は、ブロック共重合体(a-1)の数平均分子量の1.5～5.0倍である。

ブロック共重合体(a-1)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1つ及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを1つ有することが好ましく、ブロック共重合体(a-2)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2つ以上及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを1つ以上有することが好ましい。

ブロック共重合体(a-1)は、S-B及び下記の式(i)～(iii)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く、ブロック共重合体(a-2)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。



上記式 (i) ~ (v i) 中、S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、共役ジエン単量体単位を主体とする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は2~6の整数であり、n及びkはそれぞれ独立して1~4の整数である。(i) ~ (v i) のm、n及びkの値は同じであっても異なってもよい。

[0018] ブロック共重合体中にブロックS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。

[0019] 上記式 (i v) ~ (v i) 中、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す。ブロックの分子量制御の点で、Xはカップリングの残基であることが好ましい。

[0020] カップリング剤は、特に限定されないが、例えば、四塩化ケイ素、四塩化スズ、エポキシ化合物、ポリハロゲン化炭化水素化合物、カルボン酸エステル化合物、ポリビニル化合物、アルコキシシラン化合物、ハロゲン化シラン化合物、エステル系化合物等が挙げられる。ブロック共重合体 (a-2) 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を有しないブロック共重合体との混合物であってもよい。

[0021] アスファルト組成物の製造時のブロック共重合体の耐熱劣化性の点で、Xが、アルコキシシラン化合物やエポキシ化合物であることが好ましく、エポキシ化合物であることがより好ましい。

[0022] アルコキシシラン化合物の例としては、特に限定されないが、例えば、テトラメトキシシラン及びそれと同種のものなどのテトラアルコキシシラン化

合物；テトラフェノキシシラン及びそれと同種のものなどのテトラアリーロキシシラン化合物；メチルトリエトキシシラン及びそれと同種のものなどの2又は3以上のアルコキシ基を有するアルキルアルコキシシラン化合物；メチルトリフェノキシシラン及びそれと同種のものなどの2又は3以上のアリーロキシ基を有するアルキルアリーロキシシラン化合物；ビニルトリメトキシシラン及びそれと同種のものなどの2又は3以上のアルコキシ基を有するアルケニルアルコキシシラン化合物；並びにトリメトキシクロロシラン及びそれと同種のものなどのハロゲノアルコキシシラン化合物が挙げられる。この中では、耐熱劣化性やブロック共重合体の製造性の点で、アルキルアルコキシ基を2～4個有するアルキルアルコキシシランが好ましい。

[0023] エポキシ化合物の例としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ化大豆油又はエポキシ化アマニ油のようなポリエポキシ化植物油、エポキシ化ポリブタジエン、あるいはエポキシ化テトラアリルエーテルペンタエリトリール等が挙げられる。この中では、耐熱劣化性やブロック共重合体の製造性の点で、ファニル基を有するエポキシ化合物が好ましい。

[0024] アルコキシシラン化合物やエポキシ化合物中のアルコキシシリル基やエポキシ基の数は、アスファルト組成物の低い混合温度、アスファルト組成物の低い粘度、アスファルト組成物中の重合体の少ない劣化、アスファルト組成物と骨材との混合物にした時の骨材の高い剥離抵抗性の点で、1分子当たり2～5個が好ましく、2～4個がより好ましく、3～4個がさらに好ましく、4個が特に好ましい。

[0025] なお、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。例えば、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位との共重合体ブロックが存在してもよい。これらが複数個共存してもよい。ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック（S）中には、ビニル芳香族単量体単位の含有量の異なるセグメントが複数個共存してもよい。

[0026] 各ブロックの分子量の40%以下であれば、ブロック端部に異なる種類の短いブロックが存在してもよい。

[0027] 本実施形態に用いるブロック共重合体 (a-2) は、アスファルト組成物の製造時の低い混合温度、アスファルト組成物の低い粘度、アスファルト組成物中の重合体の少ない劣化、アスファルト組成物と骨材との混合物にした時の骨材の高い剥離抵抗性の点で、 $(S-B)_m-X$ ($m=2\sim4$ の整数であり、S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であり、Bは共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックであり、Xはカップリング剤の残基又は重合開始剤の残基である。) 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く、 $(S-B)_3-X$ (S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であり、Bは共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックであり、Xはカップリング剤である。) で表されるブロック共重合体を含有することがより好ましい。ブロック共重合体 (a-2) として、 $(S-B)_3-X$ 及び $(S-B)_4-X$ を含有することがさらに好ましく、この場合のブロック共重合体 (a) の総質量中の $(S-B)_3-X$ の比率は、30質量%以上80質量%以下が好ましく、40質量%以上70質量%以下がより好ましい。さらに、 $m=2\sim4$ の $(S-B)_2-X$ 、 $(S-B)_3-X$ 及び $(S-B)_4-X$ の中では、 $(S-B)_2-X$ の含有量が最も少ないことがより好ましい。

[0028] 本実施形態に用いるブロック共重合体 (a-1) のブロック共重合体 (a) の総質量における割合は、アスファルト組成物の低い混合温度、アスファルト組成物の低い粘度、アスファルト組成物中の重合体の少ない劣化の点で、40質量%以上であり、55質量%以上が好ましく、62質量%以上がより好ましく、67質量%以上がさらに好ましい。また、アスファルト組成物の高い伸長回復性、アスファルト組成物と骨材との混合物にした時の骨材の高い剥離抵抗性の点で、85質量%以下であり、80質量%以下が好ましく、75質量%以下がより好ましく、72質量%以上がさらに好ましい。

また、本実施形態に用いるブロック共重合体 (a-2) のブロック共重合体 (a) の総質量における割合は、アスファルト組成物の高い伸長回復性、アスファルト組成物と骨材との混合物にした時の骨材の高い剥離抵抗性の点

で、15質量%以上であり、20質量%以上が好ましく、25質量%以上がより好ましく、28質量%以上がさらに好ましい。また、アスファルト組成物の低い混合温度、アスファルト組成物の低い粘度、アスファルト組成物中の重合体の少ない劣化の点で、60質量%以下であり、45質量%以下が好ましく、38質量%以下がより好ましく、33質量%以下がさらに好ましい。

[0029] 本実施形態に用いるブロック共重合体(a-1)の数平均分子量は、アスファルト組成物の高い軟化点、アスファルト組成物と骨材との混合物にした時の骨材の高い剥離抵抗性の点で、2.0万以上であり、3万以上が好ましく、4万以上がより好ましい。また、アスファルト組成物の低い混合温度、アスファルト組成物の低い粘度、アスファルト組成物中の重合体の少ない劣化の点で、7.3万以下であり、6.7万以下が好ましく、6.0万がより好ましく、5.0万以下がさらに好ましい。

本実施形態に用いるブロック共重合体(a-2)の数平均分子量は、アスファルト組成物の高い軟化点、アスファルト組成物と骨材との混合物にした時の骨材の高い剥離抵抗性の点で、ブロック共重合体(a-1)の数平均分子量の1.5~5.0倍であり、1.7~4.0倍であることが好ましく、1.8~3.0倍であることがより好ましい。

[0030] また、ブロック共重合体(a-2)が(S-B)_m-Xである場合、(S-B)_m-Xの数平均分子量は、アスファルト組成物の高い軟化点や高い引張回復性、アスファルト組成物と骨材との混合物にした時の骨材の高い剥離抵抗性の点で、S-BあるいはS-B-Xで表されるブロック共重合体(a-1)のm倍の数平均分子量であることが好ましい。

[0031] なお、本実施形態において、重合体の数平均分子量は、後述する実施例記載の方法により求めることができる。

[0032] 本実施形態に用いるブロック共重合体(a)中のビニル芳香族単量体単位の含有量は、アスファルト組成物の高い軟化点、アスファルト組成物と骨材との混合物にした時の骨材の高い剥離抵抗性の点で、34質量%以上であり

、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（a）中のビニル芳香族単量体単位の含有量は、アスファルト組成物の製造時の低い混合温度、アスファルト組成物の低い粘度、アスファルト組成物中の重合体の少ない劣化、アスファルト組成物の柔軟性の点で、55質量%以下であり、50質量%以下が好ましく、48質量%以下がより好ましく、45質量%以下がさらに好ましく、44質量%以下が特に好ましい。

[0033] ここで、ブロック共重合体（a）中のビニル芳香族単量体単位の含有量は成分ごとの値ではなく、ブロック共重合体（a）全体としてのビニル芳香族単量体単位の含有量、すなわち各成分のビニル芳香族単量体単位の含有量の平均値である。

[0034] なお、本実施形態において、ブロック共重合体（a）中のビニル芳香族単量体単位の含有量は後述する実施例に記載の方法で測定することができる。

[0035] 本実施形態に用いるブロック共重合体（a）中のビニル芳香族単量体単位の総含有量に対する、ビニル芳香族単量体ブロック含有量の割合（ブロック率）は、アスファルト組成物の高い軟化点、アスファルト組成物の高い伸長回復性、アスファルト混合物にした時の骨材の高い剥離抵抗性の点で、90%以上が好ましく、93%以上がより好ましく、95%以上がさらに好ましく、96%以上が特に好ましい。

[0036] また、該ブロック率は、アスファルト組成物の低い混合温度、アスファルト組成物の低い粘度、アスファルト組成物中の重合体の少ない劣化、アスファルト組成物の柔軟性の点で、99%以下が好ましく、98%以下がより好ましい。

[0037] ブロック共重合体（a）中のビニル芳香族単量体単位の総含有量に対する、ビニル芳香族単量体ブロック含有量の割合（ブロック率）は、

$$\left(\text{ブロック共重合体（a）中のビニル芳香族単量体ブロック含有量} \right) / \left(\text{ブロック共重合体（a）中のビニル芳香族単量体単位の総含有量} \right) \times 100$$
で求めることができる。

- [0038] ここで、ビニル芳香族単量体ブロックとは、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意味する。
- [0039] なお、本実施形態において、ブロック共重合体（a）中のビニル芳香族単量体ブロック含有量やブロック共重合体（a）中のビニル芳香族単量体単位の総含有量は後述の実施例に記載の方法で求めた値である。
- [0040] ブロック共重合体（a）中のビニル芳香族単量体単位の総含有量に対する、ビニル芳香族単量体ブロック含有量の割合は、例えば分子量、重合温度、単量体の添加速度、先に添加した単量体と次の単量体を添加する時間間隔、極性化合物やランダム化剤、重合反応器の攪拌速度等により変化させることができる。
- [0041] 具体的には、例えばビニル芳香族単量体単位の重合終了時に現れるピーク温度に到達したときから1分以上21分未満経過した後、かつ、ピーク温度より1℃以下低下した後に共役ジエン単量体単位を添加することにより、前記ブロック率を90%以上99%以下とすることができる。
- [0042] ここで、ブロック共重合体（a）中のビニル芳香族単量体単位の総含有量に対する、ビニル芳香族単量体ブロック含有量の割合は、成分ごとの値ではなく、ブロック共重合体（a）全体としての値、すなわち各成分の平均値である。
- [0043] 本実施形態に用いるブロック共重合体（a）のメルトフローレート（MFR、200℃、5 kg f）は、製造性の点で、3 g / 10分以上が好ましく、5 g / 10分以上がより好ましく、10 g / 10分以上がさらに好ましい。また、ブロック共重合体（a）のメルトフローレート（MFR、200℃、5 kg f）は、アスファルトに添加する低いポリマー添加量や引張後の回復性の点で、100 g / 10分以下が好ましく、50 g / 10分以下がより好ましく、30 g / 10分以下がさらに好ましい。
- [0044] 本実施形態のアスファルト組成物は、製造時の低い混合温度、低い粘度、高い引張回復性、アスファルト組成物中の重合体の少ない劣化、アスファルト組成物と骨材との混合物にした時の骨材の高い剥離抵抗性の点で、さらに

ブロック共重合体 (b) を 0.5 ~ 10 質量%含むことが好ましい。

[0045] ブロック共重合体 (b) 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と共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックとを有し、

ブロック共重合体 (b) 中のビニル芳香族単量体単位の含有量が 24 質量%以上 34 質量%未満である。

[0046] ブロック共重合体 (b) は、アスファルト組成物の製造時の低い混合温度、アスファルト組成物の低い粘度、アスファルト組成物の高い伸度、アスファルト組成物中の重合体の少ない劣化の観点から、下記ブロック共重合体 (b-1) とブロック共重合体 (b-2) とを含むことが好ましく、

この時ブロック共重合体 (b-1) 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及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを有し、ブロック共重合体 (b-2) が、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを有し、ブロック共重合体 (b-2) の数平均分子量は、ブロック共重合体 (b-1) の数平均分子量の 1.5 ~ 5.0 倍である。

ブロック共重合体 (b-1) 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 1 つ及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを 1 つ有することが好ましく、ブロック共重合体 (b-2) 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 2 つ以上及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを 1 つ以上有することが好ましい。

[0047] ブロック共重合体 (b-1) の構造としては、前述のブロック共重合体 (a-1) と同様に、S-B 及び式 (i) ~ (iii) の構造を例示することができる。

ブロック共重合体 (b-2) の構造としては、前述のブロック共重合体 (a-2) と同様の式 (i) ~ (vi) の構造を例示することができる。

[0048] ブロック共重合体 (b) 及びブロック共重合体 (b-2) は、アスファルト組成物の高い軟化点、アスファルト組成物の引張回復性、アスファルト組成物と骨材との混合物にした時の骨材の高い剥離抵抗性の点で、S-B-S

あるいは $(S-B)2-X$ で表されるブロック共重合体を含有することが好ましい。

[0049] ブロック共重合体 (b) がブロック共重合体 (b-1) とブロック共重合体 (b-2) とを含む場合の、ブロック共重合体 (b) の総質量におけるブロック共重合体 (b-1) の含有量は 40 質量%以下であることが好ましく、35 質量%以下であることがより好ましく、30 質量%以下がさらに好ましく、20 質量%以下が特に好ましい。該ブロック共重合体 (b-1) の含有量の下限は特に限定されないが 5 質量%以上であることが好ましく、10 質量%以上がより好ましく、15 質量%以上がさらに好ましい。

また、ブロック共重合体 (b) の総質量におけるブロック共重合体 (b-2) の含有量は 95 質量%以下であることが好ましく、90 質量%以下がより好ましく、85 質量%以下がさらに好ましい。該ブロック共重合体 (b-2) の含有量の下限は特に限定されないが 60 質量%以上であることが好ましく、65 質量%以上であることが好ましく、70 質量%以上がより好ましく、80 質量%以上がさらに好ましい。

[0050] ブロック共重合体 (b) は、 $(S-B)2-X$ (ブロック共重合体 (b-2)) と $S-B$ (ブロック共重合体 (b-1)) との混合物であることがより好ましい。さらに、ブロック共重合体 (b-1) の数平均分子量は、高い軟化点やアスファルト組成物と骨材との混合物にした時の骨材の剥離抵抗性の点で、6.0 万以上であり、7.0 万以上が好ましく、8.0 万以上がより好ましい。また、製造時の低い混合温度や低い粘度の点で、15 万以下であり、13 万以下が好ましく、11 万がより好ましく、10 万以下がさらに好ましい。

また、ブロック共重合体 (b-1) の数平均分子量は、ブロック共重合体 (a-1) の数平均分子量以上であることが好ましい。

本実施形態に用いるブロック共重合体 (b-2) の数平均分子量は、製造時の低い混合温度、低い粘度アスファルト組成物と骨材との混合物にした時の骨材の高い剥離抵抗性の点で、ブロック共重合体 (b-1) の数平均分子

量の1.5～5.0倍であり、1.7～4.0倍であることが好ましく、1.8～3.0倍であることがより好ましい。

[0051] ブロック共重合体(a)及びブロック共重合体(b)の質量比率は、アスファルト組成物の高い軟化点、アスファルト組成物の高い引張回復性、アスファルト組成物と骨材との混合物にした時の骨材の高い剥離抵抗性の点で、ブロック共重合体(a)の質量/ブロック共重合体(b)の質量が70/30以下が好ましく、60/40以下がより好ましく、50/50以下がさらに好ましい。また、アスファルト組成物の低い混合温度、アスファルト組成物の低い粘度の点で、ブロック共重合体(a)の質量/ブロック共重合体(b)の質量が20/80以上が好ましく、30/70以上がより好ましく、40/60以上がさらに好ましい。

[0052] 本実施形態に用いるブロック重合体(a)及び/又はブロック共重合体(b)は、アスファルト組成物の高い軟化点、重合体の高い耐熱劣化性の点で、重合体中の共役ジエン単量体単位に含まれる二重結合が水素添加されていることが好ましい。アスファルト組成物の高い軟化点や貯蔵時の高い耐熱劣化性の点で、当該共役ジエン単量体単位に含まれる二重結合の水添率は、10mol%以上が好ましく、20mol%以上がより好ましく、30mol%以上がさらに好ましい。但し、当該共役ジエン単量体単位に含まれる二重結合量の水素添加率は、アスファルトとの高い相溶性の点で、75mol%以下が好ましい。50mol%以下がより好ましく、40mol%以下がさらに好ましい。

より高い軟化点の点で、少なくともブロック重合体(a)が水素添加されたものが好ましく、ブロック重合体(a)及び(b)共に水素添加されたものがさらに好ましい。

[0053] なお、本明細書中、共役ジエン単量体単位は、水添前後に係らず「共役ジエン単量体単位」と称する。

[0054] 二重結合量の水素添加率は、水添工程における水素添加量や水添反応時間を制御することにより調整することができる。また、本実施形態において、

水素添加率は後述する実施例に記載の方法で求めることができる。

- [0055] 本実施形態に用いるブロック重合体（a）及びブロック共重合体（b）の水素添加前の共役ジエン単量体単位中のビニル含有量は、アスファルトとの高い相容性、アスファルト組成物の低い粘度の点で、8 mol %以上が好ましく、10 mol %以上がより好ましく、12 mol %以上がさらに好ましい。また、ブロック重合体（a）及びブロック共重合体（b）の水素添加前の共役ジエン単量体単位中のビニル含有量は、アスファルト組成物中の重合体の少ない劣化の点で、25 mol %以下が好ましく、20 mol %以下がより好ましく、16 mol %以下がさらに好ましい。

[0056] 〔重合体の製造方法〕

本実施形態で用いる重合体は、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重合体を得る重合工程、得られた重合体の共役ジエン単量体単位中の二重結合に水素添加する水素添加工程、重合体を含む溶液の溶媒を脱溶剤する脱溶剤工程を順次行い、製造することができる。

[0057] （重合工程）

重合工程においては、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を含む単量体を重合させて重合体を得る。

[0058] （炭化水素溶媒）

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。

[0059] （重合開始剤）

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] (重合に用いる単量体)

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、経済性の点で、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、 α -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。

[0062] 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。

[0063] 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マイクロ構造 (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。

[0064] 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、テトラメチルエチレンジアミン等のアミン類；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。

[0065] 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。

[0066] (失活工程)

失活工程により重合体の活性末端を失活することが好ましい。重合体の活性末端を失活する方法は、活性末端と活性水素を有する化合物と反応させることで達成できる。活性水素を有する化合物は特に限定されないが、経済性の点で、アルコールや水が好ましい。

[0067] (水素添加工程)

水素添加工程は、重合工程で得られた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添加反応する工程である。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、或いは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が挙げられる。

。このなかでも、経済性、重合体の耐熱老化性あるいは耐候性の観点で、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。

[0068] 水添方法としては、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63-4841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して水添ブロック共重合体溶液を得ることができる。

[0069] 水添反応は、バッチプロセス、連続プロセス、或いはそれらの組み合わせのいずれでも用いることができる。

[0070] 水添反応は、特に限定するものではないが、高い水添活性の観点で、上述する重合体の活性末端を失活する工程後に行うことが好ましい。

[0071] 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。全ビニル芳香族単量体単位中の共役結合の水素添加率は、好ましくは30mol%以下であり、より好ましくは10mol%以下であり、さらに好ましくは3mol%以下である。また、全ビニル芳香族単量体中の共役結合の水素添加率の下限は、特に限定されないが、好ましくは0mol%以上であり、より好ましくは1mol%以上である。全ビニル芳香族単量体中の共役結合の水素添加率が上記範囲内であることにより、アスファルトに添加するポリマー添加量低く、あるいはアスファルトとの相容性が高くなる傾向にある。

[0072] (脱溶剤工程)

脱溶剤工程は、重合体を含む溶液の溶媒を脱溶剤する工程である。脱溶剤方法としては、特に限定されないが、スチームストリッピング法や直接脱溶媒法が挙げられる。

[0073] 脱溶剤工程により得られる重合体中の残存溶媒量は、好ましくは2質量%以下であり、より好ましくは0.5質量%以下であり、さらに好ましくは0.2質量%以下であり、よりさらに好ましくは0.05質量%以下であり、

さらにより好ましくは0.01質量%以下である。また、重合体中の残存溶媒量の下限は、特に限定されないが、少ない方が好ましく、より好ましくは0質量%であるが、脱溶剤時の経済性の点で、通常、0.01質量%以上0.1質量%範囲である。

[0074] 重合体の耐熱老化性やゲル化の抑制の観点で、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、特に限定されないが、例えば、ラジカル補捉剤等のフェノール系酸化防止剤、過酸化物分解剤等のリン系酸化防止剤やイオウ系酸化防止剤が挙げられる。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。

[0075] このなかでも、重合体やアスファルト組成物の耐熱老化性やゲル化の抑制の観点で、少なくとも、フェノール系酸化防止剤を添加することが好ましい。フェノール系酸化防止剤の添加量は、高い低温製造性や混合中に重合体の劣化が少ない点で、ブロック共重合体に100質量部に対して、0.05質量部以上が好ましい。0.10質量%以上がより好ましく、0.20質量%以上がさらに好ましい。また、フェノール系酸化防止剤の添加量は、骨材の高い剥離抵抗性や経済性の点で、ブロック共重合体に100質量部に対して、1.00質量%以下が好ましい。0.5質量%以下がより好ましく、0.4質量%以下がさらに好ましく、0.3質量%以下が特に好ましい。

[0076] その他、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、重合体中の金属を除去する脱灰工程や、ポリマーのpHを調整する中和工程、例えば、酸の添加や炭酸ガスの添加を行ってもよい。

[0077] [アスファルト組成物]

<アスファルト(c)>

本実施形態で用いることができる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。その主成分は瀝青（ピチューメン）と呼ばれ

るものである。具体的には、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。これらは混合して使用してもよい。また、各種アスファルトに石油系溶剤抽出油、アロマ系炭化水素系プロセスオイルあるいはエキストラクト等の芳香族系重質鉱油等を添加してもよい。

[0078] 好適なアスファルトとして、針入度（JIS-K2207によって測定）が好ましくは30以上300以下であり、より好ましくは40以上200以下であり、さらに好ましくは45以上150以下であるストレートアスファルトが挙げられる。

[0079] <アスファルト組成物>

本実施形態のアスファルト組成物中のブロック重合体（a）の含有量は、アスファルト組成物の高い軟化点、アスファルト組成物の伸長回復性、アスファルト組成物の高い延性、アスファルト組成物と骨材との混合物にした時の骨材の高い剥離抵抗性の点で、1質量%以上であり、2質量%以上が好ましい。また、アスファルト組成物中のブロック重合体（a）の含有量は、アスファルト組成物の低い混合温度、アスファルト組成物の低い粘度、アスファルト組成物中の重合体の少ない劣化、経済性の点で、15質量%以下であり、12質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。

本実施形態のアスファルト組成物中のアスファルト（c）の含有量は、アスファルト組成物の高い軟化点、アスファルト組成物の伸長回復性、アスファルト組成物の高い延性、アスファルト組成物と骨材との混合物にした時の骨材の高い剥離抵抗性の点で、99質量%以下が好ましく、97質量%以下が好ましく、96質量%以下がより好ましい。また、アスファルト組成物中のアスファルト（c）の含有量は、アスファルト組成物の低い混合温度、アスファルト組成物の低い粘度、アスファルト組成物中の重合体の少ない劣化、経済性の点で、75質量%以上が好ましく、85質量%以上が好ましく、88質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましい。

- [0080] 本実施形態のアスファルト組成物にブロック重合体（b）を含む場合のブロック重合体（b）の含有量は、2～8質量%であることが好ましく、3～7質量%であることがより好ましく、4～6質量%であることが更に好ましい。
- [0081] 本実施形態のアスファルト組成物は、必要に応じて任意の石油樹脂を配合することができる。石油樹脂の種類としては、特に制限はないが、例えば、C 5系石油樹脂等の脂肪族系石油樹脂、C 9系石油樹脂等の芳香族系石油樹脂、ジシクロペンタジエン系石油樹脂等の脂環族系石油樹脂、C 5／C 9共重合系石油樹脂などの石油樹脂、並びにこれら石油樹脂を水添して得られる水添石油樹脂が使用できる。石油樹脂の量に関しては特に制限はないが、アスファルト100質量部に対して、好ましくは1質量部以上10質量部以下であり、より好ましくは2質量部以上6質量部以下である。
- [0082] 本実施形態のアスファルト組成物は、必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、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い。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、スラッグウール、ガラス繊維などの無機充填剤、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、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル、パラフィン、有機ポリシロキサン、ミネラルオイル等の軟化剤・可塑剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系熱安定剤等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、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、着色剤、その他添加剤或いはこれらの混合物等「ゴム・プラスチック配合薬品」（日本国ラバーダイジェスト社編）などに記載されたもの

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、アスファルト100質量部に対して、通常、50質量部以下である。

[0083] 本実施形態のアスファルト組成物は、骨材との混合物としたときのアスファルト組成物と骨材との剥離を防止するために、剥離防止剤を添加してもよい。

[0084] 剥離防止剤として樹脂酸が好適であり、カルボキシル基を有する炭素数20の多環式ジテルペンであって、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、ネオアビエチン酸、ピマール酸、イソピマール酸、パラストリン酸のうち何れか1種以上を含有するロジンが挙げられる。また、脂肪酸又は脂肪酸アミドは、はく離防止剤、並びに滑剤として機能させるために添加してもよい。

[0085] 本実施形態のアスファルト組成物の製造方法に関しては、特に限定はない。また、重合体及びアスファルトの混合物を攪拌する際の条件についても特に制限はないが、120℃以上200℃以下の温度で行うことができる。攪拌時間は通常30分～6時間であるが、経済性の点で短い方がよい。攪拌速度は、用いる装置により適時選択すればよいが、通常、100ppm以上8,000rpm以下である。

[0086] 本実施形態のアスファルト組成物は、より低温での製造が可能である。

[0087] 本実施形態のアスファルト組成物には、上述のブロック共重合体以外に、その他のポリマーを含んでいてもよい。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、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、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；クロロプレンゴム、アクリルゴム、エチレン酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。

[0088] 本実施形態のアスファルト組成物は、道路舗装用、ルーフィング・防水シート用、シーラントの分野で利用でき、特に道路舗装用の分野で好適に利用できる。この中でも道路舗装用が好適である。

[0089] 道路舗装用の例としては、本実施形態のアスファルト組成物に大量の骨材

を混合し、使用する例を挙げることができる。

骨材に限定はなく、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、具体的には、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及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で、人工焼成骨材、焼成発泡骨材、人工軽量骨材、陶磁器粒、ルクソバイト、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、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。

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が、本実施形態においてはこれら種々の粒径範囲の粗骨材の1種又は2種以上を混合した骨材、或いは、合成された骨材などを使用することができる。これらの粗骨材には、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よい。

細骨材とは、2.36mmふるいを通過し、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、再生骨材、破碎砂などが挙げられる。

フィラーとは、0.075mmふるいを通過するものであって、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であるが、このほか、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、0.075mmふるいを通過するものであれば、フィラーとして使用することができる。

粗骨材、細骨材あるいはフィラーは、単独で用いてもよいが、一般的には

、１種以上混合して用いられる。

アスファルト混合物中の骨材の含有量は、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、９０質量％以上、９７質量％以下、がより好ましい。

アスファルト混合物の製造方法に関しては、特に制限はないが、アスファルト組成物と骨材との混合温度は、通常、１２０℃以上、２００℃以下の範囲で混合される。

必要に応じて、アスファルト組成物の水中に乳化させて用いてもよい。

実施例

[0090] 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重合体及びアスファルト組成物に関する測定方法は、以下のとおりである。

[0091] <ビニル芳香族単量体ブロック含有量>

水添前の重合体を使用し、I. M. Kolthoff, 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。重合体の分解にはオスミウム酸 0.1 g / 125 mL 第３級ブタノール溶液を用いた。

[0092] <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。

[0093] また、水添反応後の反応液を、大量のメタノール中に投入させることで、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 : 50 mg/mL
観測周波数 : 400 MHz
化学シフト基準 : TMS (テトラメチルシラン)
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°C

＜ブロック共重合体 (a) 中のビニル芳香族単量体単位の総含有量に対する、ビニル芳香族単量体ブロック含有量の割合 (ブロック率)＞

上記測定方法で求めたビニル芳香族単量体ブロック含有量及びビニル芳香族単量体単位の含有量の値を用いて下記式により算出した。

ブロック率 = (ブロック共重合体 (a) 中のビニル芳香族単量体ブロック含有量) / (ブロック共重合体 (a) 中のビニル芳香族単量体単位の総含有量) × 100

＜数平均分子量＞

数平均分子量は、GPC [装置は、ウォーターズ製] 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°C 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。

[0094] ＜ブロック共重合体 (a-1) 及びブロック共重合体 (a-2) の質量比率＞

上記 GPC から得られた各ピーク間曲線の変曲点を垂直分割し、総面積に対する各分割面積の比を、それぞれの成分の面積比とし、質量比率を求めた。各ピーク間変曲点については、EcoSEC 波形分離ソフトを用いてガウ

シアン近似によるフィッティング処理によりピーク分割を行い、各ピークの交差する点を変曲点とした。

[0095] <重合体の重合方法>

(ブロック共重合体 1 : ブロック共重合体 (a) に相当)

攪拌機及びジャケット付きの内容量 10 L のステンレス製オートクレーブを、洗浄、乾燥、窒素置換した。該オートクレーブに、シクロヘキサン 5720 g、予め精製したスチレン 304 g を仕込み、ジャケットに温水を通水して内容物を約 40℃ に設定した。

[0096] 次に、前記オートクレーブに、*n*-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液 (純分で 1.20 g) を添加し、スチレンの重合を開始した。

[0097] スチレンの重合により、最高温度 (52℃) に達してから 6 分後、最高温度から 2℃ 低下した後に、前記オートクレーブに、ブタジエン (1, 3-ブタジエン) 496 g を添加し、重合を継続した。ブタジエンがほぼ完全に重合して最高温度 (89℃) に達してから 30 秒後に、前記オートクレーブに、カップリング剤として、テトラエトキシシランを添加し、カップリングさせた。

[0098] カップリング剤添加より 20 分後に、前記オートクレーブに、水を加えて失活させてブロック共重合体溶液を得た。

[0099] 得られたブロック共重合体溶液に、オクタデシル-3-(3, 5-ジブチル-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネートを、上記ブロック共重合体 100 質量部に対して 0.25 質量部添加して充分混合してブロック共重合体 1 を得た。

[0100] 得られたブロック共重合体 1 は、ブロック共重合体の混合物であり、構造の比率は、

$S-B \quad / \quad (S-B)_3-X \quad / \quad (S-B)_4-X = 73 / 17 / 10$
質量% であり、

$S-B$ 構造の数平均分子量は、4.8 万、 $(S-B)_3-X$ の数平均分子量は $S-B$ 構造の数平均分子量の 3 倍、 $(S-B)_4-X$ の数平均分子量は $S-B$

構造の数平均分子量の4倍であった。

[0101] なお、本実施例において、S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であり、Bは共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックであり、Xはカップリング剤の残基又は重合開始剤の残基である。

[0102] また、ブロック共重合体1において、ビニル芳香族単量体単位の含有量は38質量%であり、ブロック共重合体(a)のブロック率は、97質量%であった。

[0103] (ブロック共重合体2：ブロック共重合体(a)に相当)

攪拌機及びジャケット付きの内容量10Lのステンレス製オートクレーブを、洗浄、乾燥、窒素置換した。該オートクレーブに、シクロヘキサン5720g、予め精製したスチレン344gを仕込み、ジャケットに温水を通水して内容物を約40℃に設定した。

[0104] 次に、前記オートクレーブに、n-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液(純分で1.22g)を添加し、スチレンの重合を開始した。

[0105] スチレンの重合により、最高温度(53℃)に達してから6分後、最高温度から2℃低下した後に、前記オートクレーブに、ブタジエン(1,3-ブタジエン)456gを添加した。ブタジエンがほぼ完全に重合して最高温度(89℃)に達してから30秒後に、前記オートクレーブに、カップリング剤として、テトラエトキシシランを添加し、カップリングさせた。

[0106] カップリング剤添加より20分後に、前記オートクレーブに、水を加えて失活させてブロック共重合体溶液を得た。

[0107] 得られたブロック共重合体溶液に、オクタデシル-3-(3,5-ジブチル-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、上記ブロック共重合体100質量部に対して0.25質量部添加して充分混合してブロック共重合体2を得た。

得られたブロック共重合体2は、ブロック共重合体の混合物であり、構造の比率は、

$S-B \quad / \quad (S-B)_3-X \quad / \quad (S-B)_4-X \quad = 71 / 18 / 11$ 質

量% であり、

S-B構造の数平均分子量は、4.4万、(S-B)3-Xの数平均分子量はS-B構造の数平均分子量の3倍、(S-B)4-Xの数平均分子量はS-B構造の数平均分子量の4倍であった。

[0108] また、ブロック共重合体2において、ビニル芳香族単量体単位の含有量は43質量%であり、ブロック共重合体(a)のブロック率は、97質量%であった。

[0109] (ブロック共重合体3：ブロック共重合体(a)に相当)

上記ブロック共重合体2の製造方法において、スチレンの重合により、最高温度(53℃)に達してから21分後、最高温度から6℃低下した後に、前記オートクレーブに、ブタジエン(1,3-ブタジエン)456gを添加し、ブタジエンがほぼ完全に重合して最高温度(89℃)に達してから30秒後に、前記オートクレーブに、カップリング剤として、テトラエトキシシランを添加し、カップリングさせた以外は、同じ方法でブロック共重合体3を製造した。

[0110] 得られたブロック共重合体3は、ブロック共重合体の混合物であり、構造の比率は、

S-B / (S-B)3-X / (S-B)4-X = 71 / 18 / 11
質量% であり、

S-B構造の数平均分子量は、4.4万、(S-B)3-Xの数平均分子量はS-B構造の数平均分子量の3倍、(S-B)4-Xの数平均分子量はS-B構造の数平均分子量の4倍であった。

[0111] また、ブロック共重合体3において、ビニル芳香族単量体単位の含有量は43質量%であり、ブロック共重合体(a)のブロック率は、99.5質量%であった。

[0112] (ブロック共重合体4：ブロック共重合体(a)に相当)

攪拌機及びジャケット付きの内容量10Lのステンレス製オートクレーブを、洗浄、乾燥、窒素置換した。該オートクレーブに、シクロヘキサン57

20 g、予め精製したスチレン344 gを仕込み、ジャケットに温水を通水して内容物を約40℃に設定した。

[0113] 次に、前記オートクレーブに、*n*-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液（純分で0.86 g）を添加し、スチレンの重合を開始した。

[0114] スチレンの重合により、最高温度（53℃）に達してから6分後、最高温度から2℃低下した後に、前記オートクレーブに、ブタジエン（1,3-ブタジエン）456 gを添加し、重合を継続した。ブタジエンがほぼ完全に重合して最高温度（89℃）に達してから30秒後に、前記オートクレーブに、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、の重量比1／1の混合物を添加し、カップリングさせた。

[0115] カップリング剤添加より10分後に、前記オートクレーブに、水を加えて失活させてブロック共重合体溶液を得た。

[0116] 得られたブロック共重合体溶液に、オクタデシル-3-（3,5-ジブチル-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートを、上記ブロック共重合体100質量部に対して0.25質量部添加して充分混合してブロック共重合体4を得た。

[0117] 得られたブロック共重合体4は、ブロック共重合体の混合物であり、構造の比率は、

$S-B \quad / \quad (S-B)_2-X \quad = 70 / 30 \text{ 質量\%}$ であり、

$S-B$ 構造の数平均分子量は、5.8万、 $(S-B)_2-X$ の数平均分子量は $S-B$ 構造の数平均分子量の2倍であった。

[0118] また、ブロック共重合体4において、ビニル芳香族単量体単位の含有量は43質量%であり、ブロック共重合体（a）のブロック率は、97質量%であった。

[0119] （ブロック共重合体5：ブロック共重合体（a）に相当）

上記ブロック共重合体4の製造方法において、スチレンの重合により、最高温度（51℃）に達したら直ぐに、前記オートクレーブに、ブタジエン（1，3-ブタジエン）456gを添加し、重合を継続し、ブタジエンがほぼ完全に重合して最高温度（89℃）に達してから30秒後に、前記オートクレーブに、カップリング剤を添加した以外は、同じ方法でブロック共重合体5を製造した。

[0120] 得られたブロック共重合体5は、ブロック共重合体の混合物であり、構造の比率は、

$S-B \quad / \quad (S-B)_2-X = 70/30$ 質量% であり、

S-B構造の数平均分子量は、5.8万、 $(S-B)_2-X$ の数平均分子量はS-B構造の数平均分子量の2倍であった。

[0121] また、ブロック共重合体5において、ビニル芳香族単量体単位の含有量は43質量%であり、ブロック共重合体（a）のブロック率は、89質量%であった。

[0122] （ブロック共重合体6：ブロック共重合体（a）に相当）

攪拌機及びジャケット付きの内容量10Lのステンレス製オートクレーブを、洗浄、乾燥、窒素置換した。該オートクレーブに、シクロヘキサン5720g、予め精製したスチレン280gを仕込み、ジャケットに温水を通水して内容物を約40℃に設定した。

[0123] 次に、前記オートクレーブに、n-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液（純分で0.80g）を添加し、スチレンの重合を開始した。

[0124] スチレンの重合により、最高温度（52℃）に達してから6分後、最高温度から2℃低下した後に、前記オートクレーブに、ブタジエン（1，3-ブタジエン）520gを添加し、重合を継続した。ブタジエンがほぼ完全に重合して最高温度（90℃）に達してから30秒後に、前記オートクレーブに、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、の重量比 1 / 1 の混合物を添加し、カップリングさせた。

[0125] カップリング剤添加より 10 分後に、前記オートクレーブに、水を加えて失活させてブロック共重合体溶液を得た。

[0126] 得られたブロック共重合体溶液に、オクタデシル-3-(3, 5-ジブチル-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、上記ブロック共重合体 100 質量部に対して 0.25 質量部添加して充分混合してブロック共重合体 6 を得た。

[0127] 得られたブロック共重合体 6 は、ブロック共重合体の混合物であり、構造の比率は、

$S-B \quad / \quad (S-B)_2-X = 65 / 35 \text{ 質量\%}$ であり、

$S-B$ 構造の数平均分子量は、6.9 万、 $(S-B)_2-X$ の数平均分子量は $S-B$ 構造の数平均分子量の 2 倍であった。

[0128] また、ブロック共重合体 6 において、ビニル芳香族単量体単位の含有量は 35 質量%であり、ブロック共重合体 (a) のブロック率は、97 質量%であった。

[0129] (ブロック共重合体 7 : ブロック共重合体 (b) に相当)

攪拌機及びジャケット付きの内容量 10 L のステンレス製オートクレーブを、洗浄、乾燥、窒素置換した。該オートクレーブに、シクロヘキサン 5720 g、予め精製したスチレン 240 g を仕込み、ジャケットに温水を通水して内容物を約 40℃ に設定した。

[0130] 次に、前記オートクレーブに、*n*-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液 (純分で 0.70 g) を添加し、スチレンの重合を開始した。

[0131] スチレンの重合により、最高温度 (51℃) に達してから 7 分後、最高温度から 2℃ 低下した後に、前記オートクレーブに、ブタジエン (1, 3-ブタジエン) 560 g を添加し、重合を継続した。ブタジエンがほぼ完全に重合して最高温度 (90℃) に達してから 30 秒後に、前記オートクレーブに、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、の重量比 1 / 1 の混合物を添加し、カップリングさせた。

[0132] カップリング剤添加より 10 分後に、前記オートクレーブに、水を加えて失活させてブロック共重合体溶液を得た。

[0133] 得られたブロック共重合体溶液に、オクタデシル-3-(3,5-ジブチル-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、上記ブロック共重合体 100 質量部に対して 0.25 質量部添加して充分混合してブロック共重合体 7 を得た。

得られたブロック共重合体 7 は、ブロック共重合体の混合物であり、構造の比率は、

$S-B \quad / \quad (S-B)_2-X \quad = 20 / 80 \text{ 質量\%}$ であり、

$S-B$ 構造の数平均分子量は、7.5 万、 $(S-B)_2-X$ の数平均分子量は $S-B$ 構造の数平均分子量の 2 倍であった。

[0134] また、ブロック共重合体 7 において、ビニル芳香族単量体単位の含有量は 30 質量%であり、ブロック共重合体 (a) のブロック率は、97 質量%であった。

[0135] (ブロック共重合体 8 : ブロック共重合体 (a) に相当)

上記ブロック共重合体 4 の製造方法において、カップリング剤量を変量した以外は同じ方法でブロック共重合体 8 を製造した。

[0136] 得られたブロック共重合体 8 は、ブロック共重合体の混合物であり、構造の比率は、

$S-B \quad / \quad (S-B)_2-X \quad = 60 / 40 \text{ 質量\%}$ であり、

$S-B$ 構造の数平均分子量は、5.8 万、 $(S-B)_2-X$ の数平均分子量は $S-B$ 構造の数平均分子量の 2 倍であった。

[0137] また、ブロック共重合体 8 において、ビニル芳香族単量体単位の含有量は 43 質量%であり、ブロック共重合体 (a) のブロック率は、97 質量%で

あった。

[0138] (ブロック共重合体 9 : ブロック共重合体 (a) に相当)

上記ブロック共重合体 4 の製造方法において、カップリング剤量を変量した以外は同じ方法でブロック共重合体 9 を製造した。

得られたブロック共重合体 9 は、ブロック共重合体の混合物であり、構造の比率は、

$S-B \quad / \quad (S-B)_{2-X} = 5.7 / 4.3 \text{ 質量\%}$ であり、

$S-B$ 構造の数平均分子量は、5.8 万、 $(S-B)_{2-X}$ の数平均分子量は $S-B$ 構造の数平均分子量の 2 倍であった。

[0139] また、ブロック共重合体 9 において、ビニル芳香族単量体単位の含有量は 4.3 質量%であり、ブロック共重合体 (a) のブロック率は、9.7 質量%であった。

[0140] (ブロック共重合体 10 : ブロック共重合体 (a) にも (b) にも該当しない)

上記ブロック共重合体 4 の製造方法において、カップリング剤量を変量した以外は同じ方法でブロック共重合体 10 を製造した。

[0141] 得られたブロック共重合体 10 は、ブロック共重合体の混合物であり、構造の比率は、

$S-B \quad / \quad (S-B)_{2-X} = 3.5 / 6.5 \text{ 質量\%}$ であり、

$S-B$ 構造の数平均分子量は、5.8 万、 $(S-B)_{2-X}$ の数平均分子量は $S-B$ 構造の数平均分子量の 2 倍であった。

[0142] また、ブロック共重合体 10 において、ビニル芳香族単量体単位の含有量は 4.3 質量%であり、ブロック共重合体 (a) のブロック率は、9.7 質量%であった。

[0143] (ブロック共重合体 11 : ブロック共重合体 (a) に相当)

〈水添触媒の調製例〉

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 1 L 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 100 mmol を添加

し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム 200 mmol 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。

上記ブロック共重合体 1 の製造方法において、カップリング剤添加後に、水を加えて失活後、上記の水添触媒で、ブロック共重合体における共役ジエン単量体単位中の二重結合の 32 mol % を水素添加した以外は、ブロック共重合体 1 の製造方法と同様に製造してブロック共重合体 11 を得た。

得られたブロック共重合体 11 は、ブロック共重合体の混合物であり、構造の比率は、

$S-B \quad / \quad (S-B)_{3-X} \quad / \quad (S-B)_{4-X} = 73 / 17 / 10$
質量% であり、

S-B 構造の数平均分子量は、4.8 万、 $(S-B)_{3-X}$ の数平均分子量は S-B 構造の数平均分子量の 3 倍、 $(S-B)_{4-X}$ の数平均分子量は S-B 構造の数平均分子量の 4 倍であった。

また、ブロック共重合体 1 において、ビニル芳香族単量体単位の含有量は 38 質量% であり、ブロック共重合体 (a) のブロック率は、97 質量% であった。

[0144] (ブロック共重合体 12 : ブロック共重合体 (b) に相当)

上記ブロック共重合体 7 の製造方法において、カップリング剤添加後に、水を加えて失活後、上記ブロック共重合体 11 の製造方法で調製した水添触媒で、ブロック共重合体における共役ジエン単量体単位中の二重結合の 32 mol % を水素添加した以外は、ブロック共重合体 7 の製造方法と同様に製造してブロック共重合体 12 を得た。

得られたブロック共重合体 12 は、ブロック共重合体の混合物であり、構造の比率は、

$S-B \quad / \quad (S-B)_{2-X} = 20 / 80$ 質量% であり、

S-B 構造の数平均分子量は、7.5 万、 $(S-B)_{2-X}$ の数平均分子量は S-B 構造の数平均分子量の 2 倍であった。

また、ブロック共重合体 7 において、ビニル芳香族単量体単位の含有量は

30質量%であり、ブロック共重合体（a）のブロック率は、97質量%であった。

[0145] 〔実施例1～20及び比較例1～4〕

＜アスファルト組成物の製造方法＞

750mLの金属缶にストレートアスファルト60～80〔新日本石油（株）製〕を500g投入し、160℃のオイルバスに金属缶を十分に浸した。次に、熔融状態のアスファルトを、4000rpmの回転速度で攪拌しながら、表1又は2に示すとおり所定量の各重合体を前記アスファルトに添加し、添加後に120分間、攪拌してアスファルト組成物を作製した。

[0146] ＜アスファルト組成物の評価＞

上記作製したアスファルト組成物の各物性を以下の方法により測定した。該測定結果を表1及び2に示す。

[0147] （低温製造性）

上記のアスファルト組成物の製造方法に従い、表1又は2に示すとおり所定量の各重合体を前記アスファルトに添加後、160℃で所定時間熔融混練した。200メッシュのステンレス製金網を用いて、熔融混練したアスファルト組成物をすくい、前記金網上に重合体の粒が残っていない状態を完全溶解したと判断した。

完全溶解時間が短い方が、アスファルト組成物の低温製造性が良く、以下の基準で順に、○、△、×と評価した。

〔評価基準〕

90分以内に重合体が完全溶解した場合	: ○
90分を超えて120分以内に重合体が完全溶解した場合	: △
120分経過しても重合体が完全溶解しなかった場合	: ×

[0148] （熔融粘度）

ブルックフィールド型粘度計により、160℃のアスファルト組成物の熔融粘度を測定した。

アスファルト組成物は熔融粘度が低い方が、製造性が良く、以下の基準で

良い順から○、△、×と評価した。

〔評価基準〕

・表 1 ; ブロック共重合体の添加量が 5 質量%の場合

溶融粘度が 300 mPa・s 未満 : ○

溶融粘度が 300 mPa・s 以上 350 mPa・s 未満 : △

溶融粘度が 350 mPa・s 以上 : ×

・表 2 ; ブロック共重合体の添加量が 8 質量%の場合

溶融粘度が 600 mPa・s 未満 : ○

溶融粘度が 600 mPa・s 以上 700 mPa・s 未満 : △

溶融粘度が 700 mPa・s 以上 : ×

[0149] (軟化点)

J I S - K 2 2 0 7 に準じて、アスファルト組成物の軟化点を、リング & ボール法にて測定した。規定の環に試料を充填し、グリセリン液中に水平に支え、試料の中央に 3.5 g の球を置き、液温を 5℃/min の速度で上昇させたとき、球の重さで試料が環台の底板に触れた時の温度を測定した。

アスファルト組成物は軟化点が高い方が、耐流動性が良く、以下の基準で良い順から○、△、×と評価した。

〔評価基準〕

・表 1 ; ブロック共重合体の添加量が 5 質量%の場合

軟化点が 60℃以上 : ○

軟化点が 56℃以上 60℃未満 : △

軟化点が 56℃未満 : ×

・表 2 ; ブロック共重合体の添加量が 8 質量%の場合

軟化点が 85℃以上 : ○

軟化点が 80℃以上 85℃未満 : △

軟化点が 80℃未満 : ×

[0150] (針入度)

J I S - K 2 2 0 7 に準じて、恒温水浴槽で 25℃に保った試料に規定の

針が5秒間に進入する長さを測定した。

アスファルト組成物は針入度が高い方が、耐疲労性が良く、以下の基準で良い順から○、△、×と評価した。

〔評価基準〕

・表1；ブロック共重合体の添加量が5質量%の場合

針入度が45 d m m以上 : ○

針入度が40 d m m以上45 d m m未満 : △

針入度が40 d m m未満 : ×

・表2；ブロック共重合体の添加量が8質量%の場合

針入度が45 d m m以上 : ○

針入度が40 d m m以上45 d m m未満 : △

針入度が40 d m m未満 : ×

[0151] (伸度)

J I S - K 2 2 0 7 に準じて、試料を形枠に流し込み、規定の形状にした後、恒温水浴内で15℃に保ち、次に試料を5 c m / m i n の速度で引っ張ったとき、試料が切れるまでに伸びた距離（伸度）を測定した。

アスファルト組成物は伸度が高い方が、耐低温ひび割れ性が良く、以下の基準で良い順から○、△、×と評価した。

〔評価基準〕

・表1；ブロック共重合体の添加量が5質量%の場合

伸度が50 c m 以上 : ○

伸度が30 c m 以上50 c m 未満 : △

伸度が30 c m 未満 : ×

・表2；ブロック共重合体の添加量が8質量%の場合

伸度が60 c m 以上 : ○

伸度が50 c m 以上60 c m 未満 : △

伸度が50 c m 未満 : ×

[0152] (タフネス)

J E A A S に準じて、試料を所定の容器に入れ、その際にテンションヘッドの上面と試料面とが同じ高さになる様に調節後、恒温水浴槽で 25℃ に保った試料を引張試験機により 500 mm/min の速度で引張り、その時の変位と荷重とのグラフからタフネスを測定した。

アスファルト組成物はタフネスが高い方が、骨材飛散抵抗性が良く、以下の基準で良い順から○、△、×と評価した。

〔評価基準〕

・表 1 ; ブロック共重合体の添加量が 5 質量%の場合

タフネスが 15 N・m 以上 : ○

タフネスが 8 N・m 以上 15 N・m 未満 : △

タフネスが 8 N・m 未満 : ×

・表 2 ; ブロック共重合体の添加量が 8 質量%の場合

タフネスが 30 N・m 以上 : ○

タフネスが 20 N・m 以上 30 N・m 未満 : △

タフネスが 20 N・m 未満 : ×

[0153] (テナシティ)

テナシティは、J E A A S に準じて、上記タフネスの同じ方法で測定した。

アスファルト組成物はテナシティが高い方が、骨材飛散抵抗性が良く、以下の基準で良い順から○、△、×と評価した。

〔評価基準〕

・表 1 ; ブロック共重合体の添加量が 5 質量%の場合

テナシティが 8 N・m 以上 : ○

テナシティが 4 N・m 以上 8 N・m 未満 : △

テナシティが 4 N・m 未満 : ×

[0154] (重合体の耐熱劣化性 (組成物中の重合体の劣化))

上記方法で作製した重合体を 5 質量%含有したアスファルト組成物を 180℃ で貯蔵し、所定時間経過後にサンプリングし、ブロック共重合体の分子

量分布の変化をGPCで解析した。

重合体の熱劣化により、GPCで得られる重合体のピークの中で最も大きなピーク面積のピーク高さが低くなるため、下記式によるピーク高さ変化が30%以上となる日数で重合体の耐熱劣化性を評価した。

ピーク高さ変化＝貯蔵前の重合体のピーク高さ／所定時間経過後の重合体のピーク高さ×100

アスファルト組成物は重合体のピーク高さの変化が30%以上となる日数が長い方が、耐熱劣化性が良く、以下の基準で良い順から○、△、×と評価した。

〔評価基準〕

重合体のピーク高さの変化が30%以上となる日数が2日以上 :

○

重合体のピーク高さの変化が30%以上となる日数が1日以上2日未満 :

△

重合体のピーク高さの変化が30%以上となる日数が1日未満 :

×

[0155] <アスファルト混合物の評価>

(アスファルト組成物と骨材との剥離抵抗性)

社団法人日本道路協会発行の舗装調査・試験法便覧(平成19年6月初版第1刷)の第2分冊A017粗骨材の剥離抵抗性試験方法に準じてアスファルト組成物と骨材との剥離抵抗性試験を行った。なお、骨材は生産地が栃木県下都賀郡岩舟町の硬質砂岩を用いた。

[0156] アスファルト組成物と骨材との剥離抵抗性の評価は、上記試験により求めた剥離面積率で行った。

[0157] 剥離面積率が小さい方が、アスファルト組成物と骨材との剥離抵抗性が優れ、以下の基準で良い順に、◎、○、△、×と評価した。

〔評価基準〕

剥離面積率が2%未満 : ◎

剥離面積率が2%以上3.5%未満 : ○

剥離面積率が3.5%以上5%未満 : △

剥離面積率が5%以上 : ×

[0158] [表1]

ポリマー構造		実施例										比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2
アスファルト組成	ブロック共重合体 1	5						2.5					
	ブロック共重合体 2		5										
	ブロック共重合体 3			5									
	ブロック共重合体 4				5								
	ブロック共重合体 5					5							
	ブロック共重合体 6						5						
	ブロック共重合体 7							2.5				5	
	ブロック共重合体 8								5				
	ブロック共重合体 9									5			
	ブロック共重合体 10												5
	ブロック共重合体 11										2.5		
	ブロック共重合体 12										2.5		
	アスファルト	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
アスファルト組成物の評価結果	低温製造性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×	×
	溶融粘度	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×	×
	軟化点	△	○	○	△	△	△	○	○	○	○	○	○
	針入度	○	○	△	△	△	○	○	△	△	○	×	×
	伸度	○	○	△	○	△	△	○	○	△	○	△	×
	タフネス	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	△
	テナシティ	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	△
	重合体の耐熱劣化性	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	△	△
アスファルト混合物の評価結果	骨材の剥離抵抗性	◎	◎	◎	○	○	△	◎	△	△	◎	×	×

[0159]

[表2]

	ポリマー構造	実施例										比較例	
	構造	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	3	4
アスファルト組成	ブロック共重合体 1	8						4					
	ブロック共重合体 2		8										
	ブロック共重合体 3			8									
	ブロック共重合体 4				8								
	ブロック共重合体 5					8							
	ブロック共重合体 6						8						
	ブロック共重合体 7							4				8	
	ブロック共重合体 8								8				
	ブロック共重合体 9									8			
	ブロック共重合体 10												8
	ブロック共重合体 11										4		
	ブロック共重合体 12										4		
	アスファルト	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92
アスファルト組成物の評価結果	低温製造性	△	○	○	△	△	△	○	△	△	△	×	×
	溶融粘度	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×	×
	軟化点	△	○	○	△	△	△	○	○	○	○	○	○
	針入度	○	○	△	△	△	△	△	△	△	○	×	×
	伸び度	○	○	△	○	△	△	○	○	△	○	△	×
	タフネス	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	△	△
	重合体の耐熱劣化性	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	△	△
アスファルト混合物の評価結果	骨材の剥離抵抗性	◎	◎	◎	○	○	△	◎	△	△	◎	×	×

[0160] ブロック共重合体 (a) を 1 ~ 15 質量%含有するアスファルト組成物であって、例えば、(a) が、 $(S-B)_n$ 、 $B-(S-B)_n$ 、 $S-(B-S)_n$ 、 $S-(B-S)_n-X$ 、

$[(S-B)_k]_m-X$ 、及び $[(S-B)_k-S]_m-X$ (m、n 及び k は整数、S 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、B は共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロック) の一般式からなる群より選ばれる重合体を二つ以上含有する混合物からなり、且つ

(a) 中の $S-B$ 及び $S-B-X$ の総量が 40 質量%以上 85 質量%以下で、且つ

(a) 中のビニル芳香族単量体単位の含有量が 34 質量%以上 55 質量%以下で、且つ

(a) 中の $S-B$ 及び $S-B-X$ の数平均分子量が 2.0 万 ~ 7.3 万の範囲にある、

ことを特徴とするアスファルト組成物とすることで、初めて、アスファルト

組成物の製造時の混合温度が低く、アスファルト組成物の粘度が低く、アスファルト組成物中の重合体の劣化が少なく、アスファルト組成物と骨材との混合物にした時の骨材の剥離抵抗性が高くできることが分かる。

本出願は、2014年5月29日出願の日本特許出願（特願2014-111763号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0161] 本発明のアスファルト組成物は、道路舗装用、ルーフィング・防水シート用、シーラントの分野で利用でき、特に道路舗装用の分野で好適に利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] ブロック共重合体（a）を1～15質量%とアスファルト（c）とを含有するアスファルト組成物であって、
- 前記ブロック共重合体（a）がブロック共重合体（a-1）とブロック共重合体（a-2）とを含み、
- 前記ブロック共重合体（a-1）が、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを有し、
- 前記ブロック共重合体（a-2）が、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及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを有し、
- 前記ブロック共重合体（a）の総質量におけるブロック共重合体（a-1）の含有量が40質量%以上85質量%以下であり、
- 前記ブロック共重合体（a）の総質量におけるブロック共重合体（a-2）の含有量が15質量%以上60質量%以下であり、
- 前記ブロック共重合体（a）中のビニル芳香族単量体単位の含有量が34質量%以上55質量%以下であり、
- 前記ブロック共重合体（a-1）の数平均分子量が2.0万～7.3万の範囲にあり、
- 前記ブロック共重合体（a-2）の数平均分子量が、ブロック共重合体（a-1）の数平均分子量の1.5～5.0倍である、アスファルト組成物。
- [請求項2] 前記ブロック共重合体（a-1）が、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1つ及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを1つ有し、
- 前記ブロック共重合体（a-2）が、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2つ以上及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを1つ以上有する、請求項1に記載のアスファ

ルト組成物。

[請求項3] 前記ブロック共重合体 (a-2) が、 $(S-B)_{n+1}$ 、 $B-(S-B)_{n+1}$ 、 $S-(B-S)_n$ 、 $S-(B-S)_{n-X}$ 、 $[(S-B)_k]_{m-X}$ 、及び $[(S-B)_k-S]_{m-X}$ (各式中、 m は 2～6 の整数であり、 n 及び k はそれぞれ独立して 1～4 の整数であり、 S 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であり、 B は共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックであり、 X はカップリング剤の残基又は重合開始剤の残基である。) 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、請求項 1 又は 2 に記載のアスファルト組成物。

[請求項4] 前記ブロック共重合体 (a-2) が、少なくとも $(S-B)_{3-X}$ (S 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であり、 B は共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックであり、 X はカップリング剤である。) で表されるブロック共重合体を含有する、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のアスファルト組成物。

[請求項5] 前記ブロック共重合体 (a) 中のブロック共重合体 (a-1) の含有量が 55 質量%以上 85 質量%以下である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載のアスファルト組成物。

[請求項6] 前記ブロック共重合体 (a) 中のビニル芳香族単量体単位の総含有量に対する、ビニル芳香族単量体ブロック含有量の割合が、90.0～99.0 質量%の範囲である、請求項 1～5 のいずれか一項に記載のアスファルト組成物。

[請求項7] さらに、ブロック共重合体 (b) を 0.5～10 質量%含み、

前記ブロック共重合体 (b) が、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを有し、

前記ブロック共重合体 (b) 中のビニル芳香族単量体単位の含有量が 24 質量%以上 34 質量%未満である、請求項 1～6 のいずれか一

項に記載のアスファルト組成物。

[請求項8] 前記ブロック共重合体 (b) がブロック共重合体 (b-1) とブロック共重合体 (b-2) とを含み、

前記ブロック共重合体 (b-1) が、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを有し、

前記ブロック共重合体 (b-2) が、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを有し、

前記ブロック共重合体 (b) の総質量におけるブロック共重合体 (b-1) の含有量が5質量%以上40質量%以下であり、

前記ブロック共重合体 (b) の総質量におけるブロック共重合体 (b-2) の含有量が60質量%以上95質量%以下であり、

前記ブロック共重合体 (b-1) の数平均分子量が6万～15万の範囲にあり、

前記ブロック共重合体 (b-2) の数平均分子量が、ブロック共重合体 (b-1) の数平均分子量の1.5～5.0倍である、

請求項7に記載のアスファルト組成物。

[請求項9] 前記ブロック共重合体 (b-1) が、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1つ及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを1つ有し、

前記ブロック共重合体 (b-2) が、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2つ以上及び共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを1つ以上有する、請求項8に記載のアスファルト組成物。

[請求項10] 前記ブロック共重合体 (a) 及び／又はブロック共重合体 (b) が、共役ジエン単量体単位の二重結合が水素添加されたブロック共重合体である、請求項1～9のいずれか一項に記載のアスファルト組成物

。

[請求項11] 請求項1～10のいずれか一項に記載のアスファルト組成物と骨材とを含有してなる道路。