



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101333271 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 10

(21) 申请号 200810144694. 0

C08C 19/44 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 06. 27

C08L 9/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2007-168690 2007. 06. 27 JP

(56) 对比文件

CN 1800254 A, 2006. 07. 12,

JP 60137913 A, 1985. 07. 22,

US 2007112136 A1, 2007. 05. 17,

US 2006004143 A1, 2006. 01. 05,

(73) 专利权人 住友化学株式会社

地址 日本东京都

审查员 谭磊

(72) 发明人 前田直明 大岛真弓 稻垣胜成

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 熊玉兰 李平英

(51) Int. Cl.

C08F 36/04 (2006. 01)

C08F 4/46 (2006. 01)

C08F 8/30 (2006. 01)

C08F 8/34 (2006. 01)

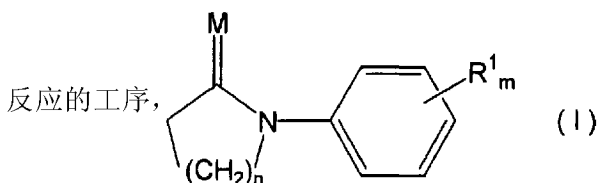
权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

共轭二烯系聚合物及其制造方法和其组合物

(57) 摘要

本发明提供能够得到弹性回跳高的聚合物组合物的共轭二烯系聚合物的制造方法, 利用该制造方法制造的共轭二烯系聚合物及配合该共轭二烯系聚合物的聚合物组合物。具有下述工序 A 和工序 B 的共轭二烯系聚合物的制造方法。工序 A: 在烃溶剂中, 借助碱金属催化剂使含有共轭二烯的单体聚合, 得到在具有基于共轭二烯单体单元的聚合物链的一端有来自该催化剂的碱金属的聚合物的工序, 工序 B: 在醚化合物的存在下使在工序 A 得到的聚合物与以式 (I) 表示的化合物发生

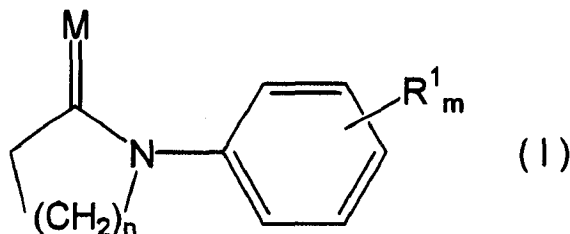


(式中, M 表示氧原子或者硫原子, n 表示 0 ~ 10 的整数。)

1. 具有下述工序 A 和工序 B 的共轭二烯系聚合物的制造方法,其特征在于,

工序 A:在烃溶剂中,借助碱金属催化剂使含有共轭二烯的单体聚合,得到在具有基于共轭二烯的单体单元的聚合物链的一端有来自该催化剂的碱金属的聚合物的工序,

工序 B:在醚化合物的存在下使在工序 A 得到的聚合物与以式 (I) 表示的化合物发生反应的工序,



式 (I) 中, M 表示氧原子或者硫原子, R^1 分别独立地表示碳原子数 1 ~ 5 的烷基或者碳原子数 1 ~ 5 的烷氧基, n 表示 0 ~ 10 的整数, m 表示 0 ~ 5 的整数;

其中,以上述式 (I) 表示的化合物的使用量,相对于上述碱金属催化剂的每 1 摩尔碱金属,是 0.06 ~ 10 摩尔。

2. 根据权利要求 1 所述的制造方法,其中,上述醚化合物的至少一种是环醚或者脂肪族二醚。

3. 根据权利要求 1 所述的制造方法,其中,上述醚化合物的至少一种是四氢呋喃或者乙二醇二乙醚。

4. 根据权利要求 1 所述的制造方法,其中,上述碱金属催化剂是碳原子数 2 ~ 20 的有机锂化合物或者碳原子数 2 ~ 20 的有机钠化合物。

5. 根据权利要求 1 所述的制造方法,其中,上述碱金属催化剂是正丁基锂。

6. 根据权利要求 1 所述的制造方法,其中,含有上述共轭二烯的单体是选自 1,3- 丁二烯、异戊二烯、1,3- 戊二烯、2,3- 二甲基-1,3- 丁二烯和 1,3- 己二烯中的至少一种单体。

7. 根据权利要求 1 所述的制造方法,其中,上述共轭二烯系聚合物的乙烯基键合量,以基于共轭二烯的单体单元的含量作为 100 摩尔%时,是 10 ~ 70 摩尔%。

8. 根据权利要求 1 所述的制造方法,其中,上述聚合物,还具有基于芳香族乙烯基化合物的单体单元。

9. 根据权利要求 8 所述的制造方法,其中,基于上述芳香族乙烯基化合物的单体单元的含量,以基于共轭二烯的单体单元和基于芳香族乙烯基化合物的单体单元的总量作为 100 重量%,是 10 ~ 50 重量%。

10. 根据权利要求 1 所述的制造方法,其中,上述工序 A 中的聚合温度是 0 ~ 150℃,聚合时间是 5 分钟 ~ 10 小时。

11. 用权利要求 1 ~ 10 中的任一权利要求所述的制造方法制造的共轭二烯系聚合物。

12. 根据权利要求 11 所述的共轭二烯系聚合物,其中,按照 JIS K6300 在 100℃测定的门尼粘度 ($ML_{1+4}^{100℃}$) 是 10 ~ 200。

13. 含有橡胶成分和增强剂的共轭二烯系聚合物组合物,其中,以总橡胶成分作为 100 重量%,所述橡胶成分含 10 重量%以上权利要求 11 所述的共轭二烯系聚合物。

共轭二烯系聚合物及其制造方法和其组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及共轭二烯系聚合物的制造方法、共轭二烯系聚合物及共轭二烯系聚合物组合物。

背景技术

[0002] 作为在汽车轮胎中使用的材料,多使用作为橡胶成分借助碱金属催化剂使共轭二烯进行聚合的共轭二烯系聚合物和作为各种添加剂配合炭黑等增强剂的聚合物组合物。从汽车的节省燃费化的观点来看,要求运动阻力低的轮胎,为了使轮胎的运动阻力低,作为轮胎用材料,有必要使用弹性回跳高的聚合物组合物,因而关于能够提高聚合物组合物的弹性回跳的共轭二烯系聚合物在进行各种研究。

[0003] 例如在特开昭 61-42552 号公报中提出了,在以正丁基锂作为聚合引发剂使 1,3-丁二烯和苯乙烯发生共聚的聚合物中使 N-甲基-2-吡咯烷酮反应的共轭二烯系聚合物,记载着通过以该共轭二烯系聚合物作为橡胶成分进行配合,能够提高聚合物组合物的弹性回跳。

发明内容

[0004] 但是,配合了上述的共轭二烯系聚合物的聚合物组合物,在弹性回跳的高度方面,还多少不是十分满足的。

[0005] 在这样的状况下,本发明要解决的课题,在于提供能够得到弹性回跳高的聚合物组合物的共轭二烯系聚合物的制造方法、由该制造方法制造的共轭二烯系聚合物及配合该共轭二烯系聚合物的聚合物组合物。

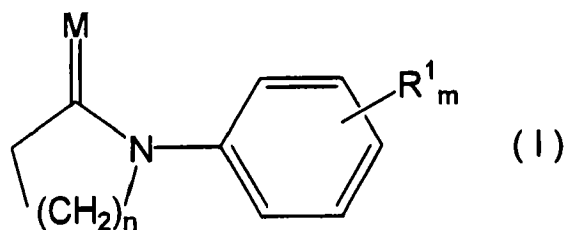
[0006] 本发明的第 1 实施方式,是关于具有下述工序 A 和工序 B 的共轭二烯系聚合物的制造方法。

[0007] (1) 具有下述工序 A 和工序 B 的共轭二烯系聚合物的制造方法,

[0008] (工序 A):在烃溶剂中,借助碱金属催化剂使含有共轭二烯的单体聚合,得到在具有基于共轭二烯的单体单元的聚合物链的一端有来自该催化剂的碱金属的聚合物的工序,

[0009] (工序 B):在醚化合物的存在下使工序 A 中得到的聚合物与以式 (I) 表示的化合物发生反应的工序,

[0010]



[0011] (式 (I) 中, M 表示氧原子或者硫原子, R^1 分别独立地表示碳原子数 1 ~ 5 的烷基或者碳原子数 1 ~ 5 的烷氧基, n 表示 0 ~ 10 的整数, m 表示 0 ~ 5 的整数。)

[0012] (2) 在 (1) 中记载的制造方法, 上述醚化合物的至少一种是环醚或者脂肪族二醚。

[0013] (3) 在 (1) 或者 (2) 中记载的制造方法, 上述醚化合物的至少一种是四氢呋喃或者乙二醇二乙醚。

[0014] (4) 在 (1) ~ (3) 中的任一项记载的制造方法, 上述碱金属催化剂是碳原子数 2 ~ 20 的有机锂化合物或者碳原子数 2 ~ 20 的有机钠化合物。

[0015] (5) 在 (1) ~ (4) 中的任一项记载的制造方法, 上述碱金属催化剂是正丁基锂。

[0016] (6) 在 (1) ~ (5) 中的任一项记载的制造方法, 含有上述共轭二烯的单体是选自 1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯和 1,3-己二烯中的至少一种单体。

[0017] (7) 在 (1) ~ (6) 中的任一项记载的制造方法, 上述共轭二烯系聚合物的乙烯基键合量, 在以基于共轭二烯的单体单元的含量作为 100 摩尔%时, 是 10 ~ 70 摩尔%。

[0018] (8) 在 (1) ~ (7) 中的任一项记载的制造方法, 上述聚合物还具有基于芳香族乙烯基化合物的单体单元。

[0019] (9) 在 (1) ~ (8) 中的任一项记载的制造方法, 基于上述芳香族乙烯基化合物的单体单元的含量, 以基于共轭二烯的单体单元和基于芳香族乙烯基化合物的单体单元的总量作为 100 重量%, 是 10 ~ 50 重量%。

[0020] (10) 在 (1) ~ (9) 中的任一项记载的制造方法, 以上述式 (I) 表示的化合物的使用量, 相对于每 1 摩尔上述碱金属催化剂的碱金属, 是 0.06 ~ 10 摩尔。

[0021] (11) 在 (1) ~ (10) 中的任一项记载的制造方法, 上述工序 A 中的聚合温度是 0 ~ 150℃, 聚合时间是 5 分钟 ~ 10 小时。

[0022] 本发明的第 2 实施方式是关于用上述制造方法制造的共轭二烯系聚合物。

[0023] (12) 用 (1) ~ (11) 中的任一项记载的制造方法制造的共轭二烯系聚合物。

[0024] (13) 在 (12) 中记载的共轭二烯系聚合物, 按照 JIS K6300, 在 100℃测定的门尼粘度 ($ML_{1+4}^{100℃}$) 是 10 ~ 200。

[0025] 本发明的第 3 实施方式是关于含有 10 重量%以上的上述共轭二烯系聚合物的橡胶成分 (其中, 以总橡胶成分作为 100 重量%) 和增强剂的共轭二烯系聚合物组合物。

[0026] (14) 含有 10 重量%以上的 (12) 或 (13) 中记载的共轭二烯系聚合物的橡胶成分 (但是, 以总橡胶成分作为 100 重量%) 和增强剂的共轭二烯系聚合物组合物。

[0027] 发明效果

[0028] 按照本发明, 可提供由于作为橡胶成分使用能够得到弹性回跳高的聚合物组合物的共轭二烯系聚合物的制造方法、由该制造方法制造的共轭二烯系聚合物及配合该共轭二烯系聚合物的聚合物组合物。

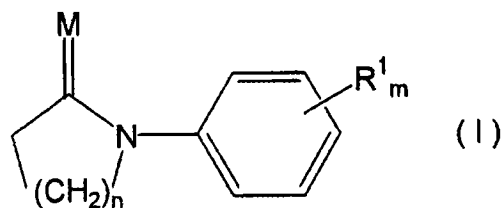
具体实施方式

[0029] 本发明的制造方法是具有下述工序 A 和工序 B 的共轭二烯系聚合物的制造方法。

[0030] (工序 A): 在烃溶剂中, 借助碱金属催化剂使含有共轭二烯的单体聚合, 得到在具有基于共轭二烯的单体单元的聚合物链的一端有来自该催化剂的碱金属的聚合物的工序。

[0031] (工序 B): 在醚化合物的存在下, 使工序 A 得到的聚合物与以式 (I) 表示的化合物发生反应的工序。

[0032]



[0033] (式(I)中, M表示氧原子或者硫原子, R^1 分别独立地表示碳原子数 1~5 的烷基或者碳原子数 1~5 的烷氧基, n 表示 0~10 的整数, m 表示 0~5 的整数。)

[0034] 作为在工序 A 中使用的碱金属催化剂, 可举出碱金属、有机碱金属化合物、碱金属和极性化合物的络合物、具有碱金属的低聚物等。其中, 优选的是有机碱金属化合物。

[0035] 作为该碱金属, 可举出锂、钠、钾、铷、铯等。作为该有机碱金属化合物, 可举出乙基锂、正丙基锂、异丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔辛基锂、正癸基锂、苯基锂、2-萘基锂、2-丁基苯基锂、4-苯基丁基锂、环己基锂、4-环戊基锂、二甲基氨基丙基锂、二乙基氨基丙基锂、叔丁基二甲基甲硅烷氧基丙基锂、N-吗啉代丙基锂、六亚甲基亚氨基锂、吡咯烷基锂(リチウムピロリジド)、哌啶基锂(リチウムピペリジド)、七亚甲基亚氨基锂、十二亚甲基亚氨基锂、1,4-二锂-2-丁烯、萘基钠、联苯基钠、萘基钾等。另外, 作为碱金属和极性化合物的络合物, 可举出钾-四氢呋喃络合物、钾-二乙氧基乙烷络合物等。作为具有碱金属的低聚物, 可举出 α -甲基苯乙烯四聚物的钠盐。其中, 优选有机锂化合物或者有机钠化合物, 更优选碳原子数 2~20 的有机锂化合物或者有机钠化合物, 最优选正丁基锂。

[0036] 作为工序 A 的共轭二烯, 可举出 1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-己二烯等, 这些可以是 1 种, 也可以是 2 种以上。从制造上容易获得的观点来看, 优选 1,3-丁二烯、异戊二烯。

[0037] 工序 A 也可以进行共轭二烯和其他的单体的共聚。作为其他的单体, 可举出芳香族乙烯基化合物、乙烯基腈、不饱和羧酸酯等。作为芳香族乙烯基化合物可例示出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、二乙烯基苯、三乙烯基苯、二乙烯基萘等。另外, 作为乙烯基腈, 可例示出丙烯腈等, 作为不饱和羧酸酯, 可例示出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等。这些之中, 优选芳香族乙烯基化合物, 从容易获得的观点来看, 优选苯乙烯。

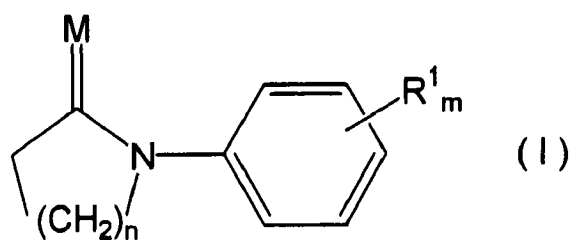
[0038] 在工序 A 中使用的烃溶剂是不使碱金属催化剂失活的溶剂, 可举出脂肪族烃、芳香族烃、脂环族烃等。作为该脂肪族烃, 可举出丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、丙烯、1-丁烯、异丁烯、反式-2-丁烯、顺式-2-丁烯、1-戊烯、1-己烯、2-己烯等。另外, 作为芳香族烃, 可举出苯、二甲苯、乙基苯, 作为脂环族烃, 可举出环戊烷、环己烷等。这些可以单独使用, 或者组合 2 种以上使用。这些之中, 优选碳原子数 3~12 的烃。

[0039] 工序 A 的聚合温度, 通常是 0~150℃, 优选是室温(25℃)~100℃。另外, 聚合时间通常是 5 分钟~10 小时, 优选是 30 分钟~6 小时。

[0040] 再者, 在本说明书中, 作为“通常”所记载的数值范围, 是表示优选的数值范围的最宽广的范围, 不是阻碍在其以外的数值范围的实施的范围, 这是不言而喻的。

[0041] 在工序 B 中, 与工序 A 中得到的聚合物反应的化合物是以下式(I)表示的化合物。

[0042]



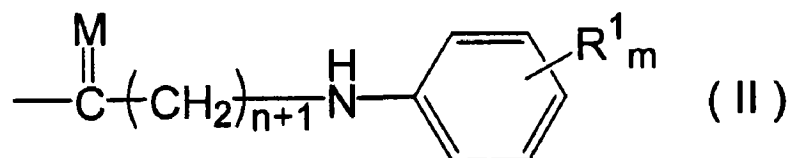
[0043] (式(I)中, M表示氧原子或者硫原子, R^1 分别独立地表示碳原子数 1~5 的烷基或者碳原子数 1~5 的烷氧基, n 表示 0~10 的整数, m 表示 0~5 的整数。)

[0044] 式(I)中, M表示氧原子或者硫原子, 优选的是氧原子。另外, 式(I)中, n 表示 0~10 的整数, 优选的是 2~4。

[0045] 作为以式(I)表示的化合物, 可举出 1-苯基-2-吡咯烷酮(ピロリジノン)、1-(对甲基苯基)-2-吡咯烷酮、1-(对甲氧基苯基)-2-吡咯烷酮、1-苯基-2-哌啶酮、1-(对甲基苯基)-2-哌啶酮、1-(对甲氧基苯基)-2-哌啶酮、N-苯基-ε-己内酰胺、N-(对甲基苯基)-ε-己内酰胺、N-(对甲氧基苯基)-ε-己内酰胺、以及它们对应的含有硫羰基的化合物等。

[0046] 工序 B 是在具有基于共轭二烯的单体单元的聚合物链的一端有来自碱金属催化剂的碱金属的工序 A 中得到的聚合物中, 在醚化合物的存在下使以上述式(I)表示的化合物发生反应的工序。以该式(I)表示的化合物发生开环, 在具有该碱金属的聚合物链末端发生反应, 聚合物链末端成为以下述式(II)表示的结构。

[0047]



[0048] (式(II)中, M表示氧原子或者硫原子, R^1 分别独立地表示碳原子数 1~5 的烷基或者碳原子数 1~5 的烷氧基, n 表示 0~10 的整数, m 表示 0~5 的整数。)

[0049] 作为在工序 B 中使用的醚化合物, 可举出四氢呋喃、四氢吡喃、1,4-二噁烷等环醚, 二乙醚、二丁醚等的脂肪族单醚, 乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、二甘醇二乙醚、二甘醇二丁醚等脂肪族二醚, 二苯醚、茴香醚等芳香族醚。这些之中, 优选的是环醚, 脂肪族二醚, 最优选的是四氢呋喃、乙二醇二乙醚。

[0050] 在工序 B 中, 以式(I)表示的化合物的使用量, 相对于每 1 摩尔在工序 A 中使用的碱金属, 通常是 0.06~10 摩尔。该使用量, 从提高弹性回跳的观点来看, 优选是 0.1 摩尔以上, 更优选是 0.2 摩尔以上。另外, 该使用量, 从提高经济性的观点来看, 优选是 5 摩尔以下, 更优选是 2 摩尔以下。

[0051] 工序 B 的反应, 通常在烃溶剂中进行, 作为该烃溶剂, 可举出作为在工序 A 中使用的烃溶剂例示的化合物。另外, 也可以在工序 A 结束后的反应液中添加以式(I)表示的化合物进行。

[0052] 工序 B 的反应温度, 通常是 -80~150℃, 优选是 0~100℃。另外, 反应时间, 通常是 1 分钟~5 小时, 优选是 5 分钟~3 小时。

[0053] 工序 B 结束后, 在反应液中, 添加水、醇等具有的活泼氢的化合物, 利用公知的回收方法, 例如 (1) 在共轭二烯系聚合物的反应液中添加凝固剂的方法、(2) 在共轭二烯系聚

合物的反应液中添加蒸汽的方法,就可以从反应液回收共轭二烯系聚合物。回收的共轭二烯系聚合物可以用带式干燥机或挤出型干燥机等公知的干燥机进行干燥。

[0054] 共轭二烯系聚合物的门尼粘度 ($ML_{1+4}100^{\circ}\text{C}$), 优选是 10 ~ 200。该门尼粘度, 从提高抗拉强度的观点来看, 优选是 20 以上。另外, 从提高加工性、抗拉强度的观点来看, 优选是 150 以下。该门尼粘度, 按照 JIS K6300 (1994), 在 100°C 进行测定。

[0055] 在共轭二烯系聚合物中, 来自基于共轭二烯的单体单元 (以下, 记为共轭二烯单元) 的乙烯基键的含量, 以共轭二烯单元的含量作为 100 摩尔%, 从提高弹性回跳的观点来看, 优选的是 70 摩尔%以下, 更优选的是 60 摩尔%以下。另外, 从提高柔软性、轮胎的抓地性能的观点来看, 优选的是 10 摩尔%以上, 更优选的是 15 摩尔%以上。利用红外分光分析法, 从是乙烯基的吸收峰的 910cm^{-1} 附近的吸收强度求出该乙烯基键的含量。

[0056] 共轭二烯系聚合物, 从提高抗拉强度的观点来看, 优选具有基于共轭二烯单体单元 (芳香族乙烯基单元), 作为芳香族乙烯基单元的含量, 以共轭二烯单元和芳香族乙烯基单元的总量作为 100 重量%, 优选的是 10 重量%以上 (共轭二烯单元的含量是 90 重量%以下), 更优选的是 15 重量%以上 (共轭二烯单元的含量是 85 重量%以下)。另外, 从提高弹性回跳的观点来看, 芳香族乙烯基单元的含量, 优选的是 50 重量%以下 (共轭二烯单元的含量是 50 重量%以上), 更优选的是 45 重量%以下 (共轭二烯单元的含量是 55 重量%以上)。

[0057] 共轭二烯系聚合物, 可以配合其他的橡胶成分或添加剂, 在聚合物组合物中使用。

[0058] 作为其他的橡胶成分, 可举出以往的苯乙烯-丁二烯共聚物、聚丁二烯、丁二烯-异戊二烯共聚物、丁基橡胶等。另外, 可举出天然橡胶、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物等。这些橡胶成分, 可以组合 2 种以上使用。

[0059] 本发明的共轭二烯系聚合物的含量, 以总橡胶成分量作为 100 重量%, 从提高弹性回跳的观点来看, 优选的是 10 重量%以上, 更优选的是 20 重量%以上, 进一步优选的是 50 重量%以上, 特别优选的是 80 重量%以上。

[0060] 作为添加剂, 可以使用公知的添加剂, 可例示出硫等硫化剂, 噻唑系硫化促进剂、秋兰姆系硫化促进剂、亚磺酰胺系硫化促进剂等硫化促进剂, 硬脂酸、氧化锌等硫化活性化剂, 有机过氧化物, 二氧化硅、炭黑等增强剂, 碳酸钙、滑石粉等填充剂, 硅烷偶联剂, 延伸油, 加工助剂, 抗老化剂, 润滑剂。

[0061] 在配合增强剂的场合, 聚合物组合物中的增强剂的含量, 相对于每 100 重量份橡胶成分, 通常是 5 ~ 200 重量份。该含量, 从提高抗拉强度的观点来看, 优选的是 10 重量份以上, 更优选的是 30 重量份以上。另外, 从提高柔软性、弹性回跳的观点来看, 优选的是 150 重量份以下, 更优选的是 100 重量份以下。

[0062] 在配合硫化剂的场合, 聚合物组合物中的硫化剂的含量, 相对于每 100 重量份橡胶成分, 通常是 0.1 ~ 10 重量份。该含量, 从提高抗拉强度的观点来看, 优选的是 0.3 重量份以上, 更优选的是 0.5 重量份以上。另外, 从提高弹性回跳的观点来看, 优选的是 8 重量份以下, 更优选的是 5 重量份以下。

[0063] 作为在共轭二烯系聚合物中配合其他的橡胶成分或添加剂等来制造聚合物组合物的方法, 可以使用公知的方法, 例如用辊或班伯里混炼机那样的公知混 合机进行混炼的方法。

[0064] 作为混炼条件,在配合硫化剂以外的添加剂的场合,混炼温度,通常是 50 ~ 200℃,优选的是 80 ~ 190℃,混炼时间,通常是 30 秒 ~ 30 分钟,优选的是 1 分钟 ~ 30 分钟。在配合硫化剂的场合,混炼温度,通常是 100℃ 以下,优选的是室温 (25℃) ~ 80℃。另外,配合硫化剂的组合物,通常进行加压硫化等硫化处理而使用。作为硫化温度,通常是 120 ~ 200℃,优选的是 140 ~ 180℃。

[0065] 本发明的含有共轭二烯系聚合物的聚合物组合物、该聚合物组合物的硫化物,弹性回跳优良。因此,本发明的共轭二烯系聚合物、含有该共轭二烯系聚合物的聚合物组合物及该聚合物组合物的硫化物,适合用于轮胎、鞋底、地板材料、防振橡胶等。

[0066] 实施例

[0067] 以下根据实施例具体地说明本发明。

[0068] 聚合物的物性,按照以下的方法测定。

[0069] 1. 门尼粘度 (ML₁₊₄100℃)

[0070] 按照 JIS K6300 (1994),在 100℃ 测定。

[0071] 2. 乙烯基的含量

[0072] 利用红外分光分析法测定。具体地是从红外分光计中的乙烯基的吸收峰的 910cm⁻¹ 附近的吸收强度求出。

[0073] 3. 苯乙烯单元的含量

[0074] 按照 JIS K6383 (折射率法) 测定。

[0075] 4. 弹性回跳

[0076] 按照 JIS K6255,在 60℃,使用リュプレ式弹性回跳试验机测定。

[0077] 实施例 1

[0078] 将内容积 20 升的不锈钢制聚合反应机洗净、干燥,用氮气进行置换。接着,添加 10.2kg 己烷、1560g 1,3-丁二烯、440g 苯乙烯、5.40g 四氢呋喃、4.19g 乙二醇二乙醚、9.08mmol 正丁基锂,在搅拌下于 65℃ 进行 3 小时聚合。聚合结束后,添加 1.46g 1-苯基-2-吡咯烷酮。搅拌 15 分钟后,加入 10ml 的甲醇,再搅拌 5 分钟。此后,取出聚合反应器的内容物,加入 10g 的 2,6-二叔丁基-对甲酚 (住友化学公司制的スミライザ-BHT;以下相同),使己烷的大部分蒸发,在 55℃ 减压干燥 12 小时,得到聚合物。聚合物的物性测定结果示于表 1。

[0079] 使用实验室喷射磨机 (ラボプラスチックミル) 将 100 重量份得到的聚合物、50 重量份炭黑 (三菱化学公司制,商品名:N-339)、10 重量份延展油 (共同石油公司制,商品名:X-140)、1 重量份防老化剂 (住友化学公司制,商品名:アンチゲン 3C)、4 重量份氧化锌、2 重量份硬脂酸、1 重量份硫化促进剂 (住友化学公司制,商品名:ソクシノール CZ)、1.5 重量份蜡 (大内新兴化学工业公司制,商品名:ザンノツク N)、1.75 重量份硫混炼,用 6 英寸辊使得到的聚合物组合物形成薄片状。接着,在 160℃ 将该薄片状的聚合物组合物加热 15 分钟进行硫化,评价已硫化的薄片的弹性回跳。评价结果示于表 1。

[0080] 比较例 1

[0081] 将正丁基锂的添加量变更成 9.76mmol,以及代替 1-苯基-2-吡咯烷酮,添加 0.967g 1-甲基-2-吡咯烷酮,除此以外,和实施例 1 同样地进行。得到的聚合物和硫化的薄片的物性测定结果示于表 1。

[0082] 比较例 2

[0083] 将正丁基锂的添加量变更成 8.50mmol, 以及代替 1- 苯基 2- 吡咯烷酮, 添加 0.16mmol 四氯化硅和 1.26gN, N- 二甲氨基丙基丙烯酰胺, 除此以外, 和实施例 1 同样地进行。得到的聚合物和硫化的薄片的物性测定结果示于表 1。

[0084] 表 1

[0085]

	实施例 1	比较例 1	比较例 2
共轭二烯系聚合物 ML_{1+4} 100°C	64	55	70
苯乙烯含量 重量%	22	22	22
乙烯基含量 %	59	60	57
薄片的弹性回跳 60°C	64	60	57