I300067

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：P3124108

※ 申請日期：P3. P. 24　※IPC 分類：C08F 2/00

一、發明名稱：（中文/英文）

利用經混和微結構控制劑製備之具有高乙烯含量的共軛二烯聚合物及共聚合物嵌段及彼等之製備方法

CONJUGATED DIENE POLYMERS AND COPOLYMER BLOCKS HAVING HIGH VINYL CONTENT PREPARED USING MIXED MICROSTRUCTURE CONTROL AGENTS AND PROCESS FOR PREPARING SAME

二、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

荷蘭商克雷頓聚合物研究公司

KRATON POLYMERS RESEARCH B.V.

代表人：（中文/英文）

M C J A 科特卡斯

KORTEKAAS, M.C.J.A.

住居所或營業所地址：（中文/英文）

荷蘭阿姆斯特丹市貝德惠斯路3號

BADHUISWEG 3, NL-1031 CM AMSTERDAM, THE NETHERLANDS

國　籍：（中文/英文）

荷蘭　THE NETHERLANDS

三、發明人：（共 3 人）

姓　名：（中文/英文）

1. 卡爾 萊斯利 威里斯
   WILLIS, CARL LESLEY
2. 大衛 K 舒斯拉
   SCHISLA, DAVID K.
3. 丹尼爾 E 葛溫
   GOODWIN, DANIEL E.

國　籍：（中文/英文）

1.-3.均美國　U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2003年09月24日；60/505,637

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料　【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料　【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於共軛二烯聚合物及共軛二烯共聚合物嵌段，及一種製備彼等之方法。本發明特別地關於丁二烯及苯乙烯嵌段共聚合物及一種製備彼等之方法。

【先前技術】

共軛二烯聚合物(特別是嵌段共聚合物形式)之製備為已知的。在合成方法中，利用引發劑化合物啟動一種單體之合成。使此反應進行直到消耗所有單體而造成活性均聚合物。將化學上異於第一者之第二單體加入此活性均聚合物。第一聚合物之活性端作為持續聚合之位置，因而將第二單體併入線形聚合物中作為獨特嵌段。如此成長之嵌段聚合物為活性直到封端。

丁二烯與苯乙烯經常用於製備此聚合物。其中最常見為具有丁二烯為主中嵌段與苯乙烯端嵌段之苯乙烯與丁二烯二嵌段共聚合物及三嵌段共聚合物。在某些情形，亦可使用偶合劑偶合仍為活性之聚合物而製備更高分子量聚合物。在最常見三嵌段共聚合物之製造中，在製備丁二烯中嵌段之後，將添加之苯乙烯加入分子以形成苯乙烯端嵌段。這些聚合物經常稱為SBS共聚合物。此聚合物經常維持不飽和而銷售，但是其中已排除一些或全部不飽和之氫化形式亦為已知的。

嵌段共聚合物內之共軛二烯聚合物或共軛二烯共聚合物之微結構控制為重要的，因為在聚合物中需要控制之分支

程度。在丁二烯之情形，如果聚丁二烯或聚丁二烯嵌段均為直鏈，如1,4-聚丁二烯，則在將聚合物氫化時，其聚有似聚乙烯結構且具有此結構附帶之對應結晶度。如果聚丁二烯或聚丁二烯嵌段為分支，則如1,2-聚丁二烯，則結晶度減小或排除，其可將熱塑性及彈性性質引入聚合物中。

共軛二烯聚合物之玻璃轉移溫度(Tg)亦受微結構控制影響。存在越多之1,4-聚丁二烯，則所得之丁二烯之段Tg越低及聚合物之使用溫度越低。微結構亦可影響與聚烯烴(如聚丙烯及聚乙烯)之熔化相容性。

有時希望嵌段共聚合物之微結構在聚丁二烯中嵌段中包括至少一些分支程度或乙烯含量。所得嵌段共聚合物然後可具有所需之熱塑性及彈性性質，如較低之玻璃轉移溫度及硬度。在二烯之陰離子聚合中控制微結構之方法在此技藝為已知的，而且揭示於如Graafland等人之美國專利第5,795,944號之參考資料。其中，其揭示利用一種二或更多劑份之微結構控制劑而密切地控制聚合物之乙烯含量，在某些情形甚至改變二烯嵌段內之不同區域內之乙烯含量。

【發明內容】

在一個態樣中，本發明為一種在足以形成活性聚合物摻合物之反應條件下，製備共軛二烯聚合物或共聚合物嵌段之方法，其包含組合：(a)一陰離子聚合位置；(b)一共軛二烯單體；及(c)至少兩種微結構控制劑；其中至少兩種微結構控制劑至少之一為整體微結構控制劑，及至少兩種微結構控制劑至少之一為特定微結構控制劑。

在另一個態樣中，本發明為一種聚合物或共聚合物嵌段，其係利用一種在足以形成活性聚合物摻合物之反應條件下，製備共軛二烯聚合物或共聚合物嵌段之方法而製備，此方法包含組合：(a)一陰離子聚合位置；(b)一共軛二烯單體；及(c)至少兩種微結構控制劑；其中至少兩種微結構控制劑至少之一為整體微結構控制劑，及至少兩種微結構控制劑至少之一為特定微結構控制劑。

【實施方式】

在一個較佳具體實施例中，本發明為一種共軛二烯聚合物或共軛二烯共聚合物嵌段。本發明之共軛二烯聚合物或共聚合物嵌段可為線形或輻射形，而且係有或無偶合劑而製備。在一個較佳具體實施例中，本發明為一種如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚合物中之共聚合物嵌段，其中丁二烯中嵌段係利用本發明之方法製備。本發明包括氫化與未氫化形式。

雖然本發明包括共軛二烯聚合物，一個較佳具體實施例為一種具有本發明之共軛二烯聚合物作為併入嵌段共聚合物內之嵌段之共聚合物。本發明之嵌段共聚合物之線形形式具有通式AB，其中B為利用共軛二烯及本發明之方法而製備之共聚合物嵌段。A為利用不同單體(例如，苯乙烯)製備之嵌段。在製備共聚合物時，經常製備具有一般結構ABA之共聚合物。

本發明嵌段共聚合物之輻射形式具有通式$(AB)_nX$。例如，在此嵌段共聚合物係由乙烯基芳族單體與共軛二烯單

體製備時，A表示乙烯基芳族共聚合物嵌段；B表示共軛二烯共聚合物嵌段；X表示偶合劑殘基；及n大於1，較佳為2至40，更佳為2至5，最佳為2至4。本發明嵌段共聚合物之輻射形式亦可具有通式$(ABA)_nX$及$(BAB)_nX$。

本發明之嵌段共聚合物可具有尖錐嵌段結構。在尖錐嵌段共聚合物中，各嵌段應主要含僅一種成分A或B。在各嵌段中，非主要或少量成分之存在較佳為少於50重量%，更佳為少於20重量%。最佳為各嵌段含僅一種或本質上僅一種成分，即，A或B。

本發明之共軛二烯聚合物或嵌段共聚合物係利用溶液陰離子聚合技術製備。利用此方法，本發明之聚合物或嵌段共聚合物藉由使欲聚合之單體同時或循序接觸陰離子聚合引發劑(如第IA族金屬、其烷基、醯胺、矽醇化物、萘化物、聯苯、或蒽衍生物)而製備。較佳為在約10℃至約150℃範圍內之溫度，較佳為在約30℃至約120℃範圍內之溫度，在適當溶劑中使用有機鹼金屬(如鋰或鈉或鉀)化合物。特別有效之陰離子聚合引發劑為具有以下通式之有機鋰化合物：

$$RLi_n$$

其中R為具有1至約20個碳原子之脂族、環脂族、芳族、或經烷基取代芳族烴基團，及n為1至4之整數。有機鋰引發劑因其在高溫之增加安定性而較佳為用於在較高溫度之聚合。

雖然單官能基引發劑用於本發明較佳，仍可使用其他之

多官能基引發劑，特別是以少量摻合單官能基引發劑。有許多種可在此使用之多官能基引發劑。間二異丙烯苯之二-第二丁鋰加成物因涉及相當低之試劑成本及製備之相對容易性而較佳。二苯基乙烯、苯乙烯、丁二烯、與異戊二烯在接觸零價金屬時均可形成二鋰(或二鈉)引發劑。另一種形成二引發劑且可用於本發明方法之化合物為衍生自1,3-貳(1-苯基乙烯基)苯(DDPE)與二當量烷基鋰之反應之加成物。

亦已知產生有效鋰引發劑之相關加成物係衍生自DDPE之1,4-異構物。已知以類似之方式製造DDPE類之同系物，其在芳環上具有烷基取代基而增強鋰加成物之溶解度。亦製造良好二鋰引發劑之相關族加成物係衍生自貳[4-(1-苯基乙烯基)苯基]醚、4,4'-貳(1-苯基乙烯基)-1,1'-聯苯、與2,2'-貳[4-(1-苯基乙烯基)苯基]丙烷。例如，參見L. H. Tung與G. Y. S. Lo之Macromolecules, 1994, 27, 1680-1684 (1994)，及美國專利第4,172,100、4,196,154、4,182,818、與4,196,153號。適合製造這些二鋰引發劑之烷基鋰包括市售試劑，如第二丁基與正丁鋰，及這些試劑之陰離子預聚合物，聚苯乙烯鋰、聚丁二烯鋰、聚異丙烯鋰等。

可用於本發明且可陰離子性地聚合之共軛二烯包括含4至約12個碳原子之共軛二烯烴，如1,3-丁二烯、異戊二烯、1,3-戊二烯、甲基戊二烯、1,3-環己二烯、1,3-環庚二烯、1,3-環辛二烯、苯基丁二烯、3,4-二甲基-1,3-己二烯、4,5-二乙基-1,3-辛二烯等。含4至約8個碳原子之共軛

二烯烴用於此聚合物較佳。可共聚合之烯基芳族烴包括乙烯基芳基化合物，如苯乙烯、各種經烷基取代苯乙烯、經烷基氧取代苯乙烯、α-甲基苯乙烯、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、乙烯萘、經烷基取代乙烯萘等。可使用其混合物。較佳為，共軛二烯為1,3-丁二烯。

在本發明為共軛二烯聚合物時，共軛二烯單體接觸陰離子聚合引發劑而形成陰離子聚合位置。聚合係在此位置處在其接觸另外之單體分子時發生。如果本發明為嵌段共聚合物且製備之第一嵌段為共軛二烯共聚合物嵌段，則此活性聚合物作為持續聚合之位置。

在本發明為嵌段聚合物，但是共軛二烯共聚合物嵌段不為形成之第一嵌段時，則如上所述聚合異於共軛二烯單體之第一單體，而且此嵌段作為將共軛二烯單體併入線形聚合物中作為獨特嵌段之持續聚合之陰離子聚合位置。在任何這些具體實施例中，如此成長之嵌段共聚合物為活性直到封端。

本發明方法之聚合較佳為在烴溶劑中在30℃至120℃之溫度進行。適當之溶劑包括直鏈與分支鏈烴，如戊烷、己烷、庚烷、辛烷等，及其經烷基取代衍生物；環脂族烴，如環戊烷、環己烷、環庚烷等，及其經烷基取代衍生物；芳族與經烷基取代芳族烴，如苯、萘、甲苯、二甲苯等；氫化芳族烴，如四氫萘、十氫萘等；及其混合物。

在用於聚合共軛二烯之本發明方法之實務中，在完成將共軛二烯單體加入活性聚合物鏈前之方法處，將微結構控

制劑加入活性聚合物摻合物。所需之乙烯含量係藉由適當地選擇這些微結構控制劑之型式及量而達成，其通常為路易士鹼化合物。

為了本發明之目的，可將微結構控制劑分成兩類。第一類包含選自單氧化醚之化合物，其包括但不限於二乙醚、二甲醚、二丁醚、甲乙醚、及其混合物。雖然作為微結構控制劑，這些化合物必須以相當大之量存在以有效地修改聚合物或聚合物嵌段之乙烯含量。例如，此類之微結構控制劑一般以活性聚合物鏈端莫耳濃度之至少10至高達100倍之濃度使用。為了本發明之目的，此類微結構控制劑為整體微結構控制劑組。

第二類微結構控制劑包含選自與Li^+有效形成鉗合錯合物之多氧化醚者，其包括但不限於

1,2-二乙氧基乙烷

1,2-二乙氧基丙烷

鄰二甲氧基苯

1-第三丁氧基-2-正丁氧基乙烷

$n\text{-}C_4H_9OCH_2CH_2O\text{-}n\text{-}C_4H_9$

及其混合物。此組亦包括具有超過一個緊接氧原子之冠醚。這些較強微結構控制劑可以比整體修改劑少之量使用，一般為在聚合膠中每當量活性鏈端為約10至約1000百萬份點或大約等於或小於一當量。為了本發明之目的，此類微結構控制劑為特定微結構控制劑組。

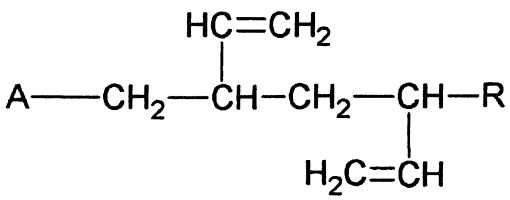
在本發明之實務中，二烯聚合物或二烯聚合物嵌段係利

用至少兩種微結構控制劑而製備，其中至少兩種微結構控制劑至少之一為整體微結構控制劑，及至少兩種微結構控制劑至少之一為特定微結構控制劑。整體微結構控制劑係以約0.1至約10重量%，較佳為約1至約10重量%，而且最佳為約1至約6重量%之濃度存在於聚合溶液中。特定微結構控制劑係以約1至約1000百萬份點，較佳為約10至約1000百萬份點，而且最佳為約50百萬份點之濃度存在。微結構控制劑可分成等分之試劑劑量而加入聚合混合物，或可如所需在不同時間點將不同量加入，或可將其連續地加入。

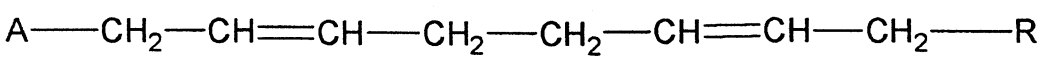
本發明代表超越僅利用整體微結構控制劑或特定微結構控制劑之習知實務之進步。整體微結構控制劑之缺點為其對製造較高乙烯含量相當無效且必須大量使用。使用此大量需要將其自聚合物回收，而且至少為了經濟性而將其再循環。特定微結構控制劑對於製造高乙烯含量以低濃度即非常有效，但是在控制劑對引發類之化學計量小於1時，其本身造成不良之引發而加速熱枯竭，及聚合速率太快。其均影響聚合物品質且增加製造成本，在製造方法中為非常不希望。

已觀察到利用整體與特定微結構控制劑之組合可克服個別微結構控制劑之不欲性質。此協同組合可用以製造具有所需之非常高乙烯含量，同時避免利用僅任一微結構控制劑附帶之大部份或全部較高製造成本與品質問題之聚合物或聚合物嵌段。

在本發明之微結構控制劑組合以上示之量用於如本發明之聚合方法時，所得聚合物或共聚合物嵌段可具有實質上較無微結構控制劑而製備之聚合物或共聚合物嵌段所得為多之分支。例如，在丁二烯用於無微結構控制劑之陰離子聚合方法時，觀察到之分支量通常為單體單位之約5至約10%。分支百分比表示具有以下通式之聚合物或共聚合物嵌段部份(其顯示兩個丁二烯單位之聚合產物)：



其中A為共聚合物嵌段或氫，及R為陰離子聚合位置、共聚合物嵌段、或氫。此結構表示兩個1,2-加成之反應產物。由於此結構中之側接烯烴基具有有時稱為乙烯取代樣式者，在敘述此種丁二烯聚合時經常交換地使用名詞1,2-加成及乙烯加成。在無微結構控制劑時，主要為不分支之聚合物或共聚合物嵌段具有以下之一般結構：



其中A為共聚合物嵌段或氫，及R為陰離子聚合位置、共聚合物嵌段、或氫。此結構表示兩個丁二烯單位之1,4-加成之產物。此第二形態實質上較第一者分支較少，而且在氫化時結晶較多，而第一結構在氫化時較具彈性。

在一個較佳具體實施例中，本發明為一種利用共軛二烯

(而且較佳為乙烯基芳族化合物)製備之嵌段共聚合物。可用於本發明方法之適當乙烯基芳族化合物包括具有8至20個碳原子者，而且包括苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、對第三丁基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙烯萘、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、1,1-二苯基乙烯、及其混合物。較佳之單乙烯基芳族化合物為苯乙烯、α-甲基苯乙烯、與對甲基苯乙烯，以苯乙烯最佳。為了本發明之目的，苯乙烯嵌段共聚合物為以適當之乙烯基芳族化合物製備之任何嵌段共聚合物聚合物。

雖然特別地用於製備苯乙烯嵌段共聚合物，本發明之方法可用以製備熟悉製備此嵌段共聚合物之技藝者已知之任何形式之嵌段共聚合物。例如，共軛二烯可與非苯乙烯第二單體聚合。使用超過一種共軛二烯單體製造具有超過一型衍生自此共軛二烯之嵌段之嵌段共聚合物亦在本發明之範圍內。

本發明之嵌段共聚合物可為二嵌段、三嵌段、或甚至製備成具有3或更多個獨特型式之嵌段之共聚合物。其可利用偶合劑製備或否。分子量隨嵌段共聚合物之意圖用途而不同。例如，在偶合時，本發明之偶合苯乙烯嵌段共聚合物之總平均分子量較佳為在約20,000至約300,000達爾頓之範圍內。更佳為，數量平均分子量為約30,000至約150,000達爾頓，而且最佳為約30,000至約100,000達爾頓。

本說明書及申請專利範圍所指之數量平均分子量可以凝膠穿透層析術(GPC)使用聚苯乙烯校正標準品測量，如依

照ASTM 3536而完成。GPC為一種其中將聚合物依照分子大小分離之已知方法，最大之分子最先溶離。此層析圖係使用市售聚苯乙烯分子量標準品校正。其他(嵌段)聚合物之分子量係以苯乙烯當量分子量表示。視情況地，在已知聚合物之苯乙烯含量及二烯段之乙烯含量時，可將苯乙烯當量分子量轉化成真實分子量。使用之偵測器較佳為紫外線與折射率偵測器之組合。

本發明之嵌段共聚合物可用於其中可使用此聚合物之任何應用。例如，本發明之嵌段共聚合物作為道路及屋簷用途之瀝青之添加劑、及黏著劑與黏著劑之添加劑特別有用。其可單獨及組合其他聚合物(如聚乙烯、聚丙烯、與聚苯乙烯)以製造模塑與擠壓產物(如鞋類與包裝膜)而使用。本發明之聚合物亦可發泡而製造低密度產物。

在聚合物中有烯烴雙鍵使其易受氧侵蝕及因光化射線照射而退化；將烯烴雙鍵飽和大為改良環境安定性且可改良顏色。因此，在製備後，可將本發明之分支聚合物及嵌段共聚合物氫化。此氫化可利用熟悉此技藝者已知可行之任何方法完成。例如，美國專利第3,130,237號建議利用特定之鈷措合物將不飽和化合物氫化。美國專利第3,205,218號教示利用鎳或鈷化合物與特定之鋁反應劑將烯烴化合物氫化。美國專利第3,113,986號係關於及建議在特定金屬烷氧化物與三烷鋁之存在下將反應產物氫化。美國專利第3,595,942號教示以三烷鋁與金屬烷氧化物或羧化物之反應產物將嵌段共聚合物選擇性氫化。氫化較佳為其中芳族不

飽和不氫化之選擇性氫化。

本發明之聚合物亦可視情況地含各種添加劑，如抗氧化劑、紫外線吸收劑、光安定劑、或著色劑。較佳為這些存在於聚合物組合物之添加劑之量為每100重量份之嵌段共聚合物不超過5重量份。

實例

以下實例係提供以描述本發明。實例不意圖限制本發明之範圍且其不應如此解讀。量為重量份或重量百分比，除非另有指示。

實例1

將環己烷(1775克(g))裝入裝有水循環外套之1加侖(3.8公升(L))不銹鋼熱壓器。然後將丁二烯(100克)；1,2-二乙氧基丙烷(0.121克於12克之環己烷)；及二乙醚(120克)裝入熱壓器且將溫度維持在約40℃。然後將第二丁鋰(5.8克之於環己烷之11重量%溶液)加入熱壓器。將熱壓器之溫度維持在約40℃ 180分鐘。在聚合期間結束時加入甲醇(4毫升(ml))以終止聚合。反應物聚合物之樣品具有48%之乙烯含量，如^{1}H NMR所測定。類一級速率常數測為0.055分鐘$^{-1}$。

實例2

以實質上相同之方式重複實例1之方法，除了使用在環己烷(5.94克)中之1,2-二乙氧基丙烷(0.06克)與二乙醚(121克)。反應物聚合物之樣品具有41%之乙烯含量，如^{1}H NMR所測定。類一級速率常數測為0.056分鐘$^{-1}$。

比較例1

以實質上相同之方式重複實例1之方法，除了不使用1,2-二乙氧基丙烷或二乙醚。反應物聚合物之樣品具有14%之乙烯含量，如^{1}H NMR所測定。類一級速率常數測為0.011分鐘$^{-1}$。

比較例2

以實質上相同之方式重複實例1之方法，除了不使用二乙醚且代替使用在環己烷(5.94克)中之1,2-二乙氧基丙烷(0.06克)。反應物聚合物之樣品具有31%之乙烯含量，如^{1}H NMR所測定。類一級速率常數測為0.019分鐘$^{-1}$。

比較例3

以實質上相同之方式重複實例1之方法，除了不使用二乙醚且代替使用在環己烷(12克)中之1,2-二乙氧基丙烷(0.121克)。反應物聚合物之樣品具有47%之乙烯含量，如^{1}H NMR所測定。類一級速率常數測為0.023分鐘$^{-1}$。

比較例4

以實質上相同之方式重複實例1之方法，除了不使用1,2-二乙氧基丙烷且代替使用二乙醚(120.5克)。反應物聚合物之樣品具有39%之乙烯含量，如^{1}H NMR所測定。類一級速率常數測為0.047分鐘$^{-1}$。

如由測試結果所見到，將兩類微結構控制劑一起使用造成較僅任一材料所得為高之程度之乙烯含量。此外，聚合物係以較快之速率製造，因此使熱終止問題最小。

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種製備具有大量分支(常稱為乙烯含量)之共軛二烯聚合物及共聚合物嵌段之方法，其包含利用至少兩種微結構控制劑。微結構控制劑之一可為整體微結構控制劑，如二乙醚。另一種微結構控制劑為特定微結構控制劑，如1,2-二乙氧基丙烷。一起利用整體及特定微結構控制劑可以高聚合速率產生高乙烯含量而無僅使用其一所經歷之不欲影響。

六、英文發明摘要：

97.3.6 修正 補充

十、申請專利範圍：

1. 一種製備共軛二烯聚合物或共聚合物嵌段之方法，其包含在足以形成活性聚合物摻合物之反應條件下組合：(a)一陰離子聚合位置；(b)一共軛二烯單體；及(c)至少兩種微結構控制劑；其中至少兩種微結構控制劑至少之一為單氧化醚，及至少兩種微結構控制劑至少之一為可與Li^+有效形成鉗合錯合物之多氧化醚，且其中至少兩種微結構控制劑係同時添加。
2. 如請求項1之方法，其中單氧化醚係選自二乙醚、二甲醚、二丁醚、甲乙醚及其混合物。
3. 如請求項2之方法，其中單氧化醚為二乙醚。
4. 如請求項1之方法，其中與Li^+有效形成鉗合錯合物之多氧化醚係選自1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二乙氧基丙烷、鄰二甲氧基苯、1-第三丁氧基-2-正丁氧基乙烷、n-$C_4H_9OCH_2CH_2O$-n-C_4H_9、具有超過一個緊接氧原子之冠醚、及其混合物。
5. 如請求項1之方法，其中共軛二烯單體係選自1,3-丁二烯、異戊二烯、1,3-戊二烯、甲基戊二烯、1,3-環己二烯、1,3-環庚二烯、1,3-環辛二烯、苯基丁二烯、3,4-二甲基-1,3-己二烯、4,5-二乙基-1,3-辛二烯、及其混合物之群。
6. 如請求項5之方法，其中共軛二烯單體為1,3-丁二烯。
7. 如請求項1之方法，其中該單氧化醚係以約0.1至約10重量%之濃度存在，及該可與Li^+有效形成鉗合錯合物之多

氧化醚係以約1至約1000百萬份數之濃度存在。

8. 如請求項1之方法，其中此方法係用於製備共軛二烯共聚合物，而且陰離子聚合位置為活性聚合物。

9. 如請求項8之方法，其另外包含藉由摻合異於共軛二烯單體與引發劑而製備陰離子聚合位置之步驟。

10. 如請求項9之方法，其中異於共軛二烯單體之單體為苯乙烯。

11. 如請求項10之方法，其中該可與Li^+有效形成鉗合錯合物之多氧化醚為1,2-二乙氧基丙烷。

12. 如請求項11之方法，其進一步包含利用偶合劑形成偶合之嵌段共聚合物。

13. 如請求項1之方法，其中聚合物或嵌段共聚合物為共聚合物。

14. 如請求項13之方法，其中共聚合物具有通式AB，其中B為利用共軛二烯製備之共聚合物嵌段，A為利用不同單體製備之嵌段。

15. 如請求項14之方法，其中A為苯乙烯。

16. 如請求項15之方法，其另外包含第二嵌段A而造成ABA之一般結構。

17. 如請求項13之方法，其中共聚合物為具有通式$(AB)_nX$之共聚合物，其中A為乙烯基芳族共聚合物嵌段；B為共軛二烯共聚合物嵌段；X為偶合劑殘基；及n為2至40。

18. 如請求項13之方法，其中共聚合物為具有通式$(ABA)_nX$之共聚合物，其中A為乙烯基芳族共聚合物嵌段；B為共

軛二烯共聚合物嵌段；X為偶合劑殘基；及n為2至40。

19. 如請求項13之方法，其中共聚合物為具有通式$(BAB)_nX$之共聚合物，其中A為乙烯基芳族共聚合物嵌段；B為共軛二烯共聚合物嵌段；X為偶合劑殘基；及n為2至40。

20. 如請求項1之方法，其中該單氧化醚為二乙醚且該可與Li^+有效形成鉗合錯合物之多氧化醚為1,2-二乙氧基丙烷。

21. 如請求項4之方法，其中該可與Li^+有效形成鉗合錯合物之多氧化醚為鄰二甲氧基苯。

22. 如請求項4之方法，其中該可與Li^+有效形成鉗合錯合物之多氧化醚為1,2-二乙氧基丙烷。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明:

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)