

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 802 798**

51 Int. Cl.:

C08F 2/02 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.06.2017 PCT/EP2017/066196**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.01.2018 WO18002256**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2017 E 17733474 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020 EP 3478726**

54 Título: **Proceso de polimerización en bloque para la preparación de polidienos**

30 Prioridad:

30.06.2016 EP 16177220

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

21.01.2021

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (100.0%)
Hansastraße 27c
80686 München, DE**

72 Inventor/es:

**VATER, MARCUS;
WENDLER, ULRICH y
BARTKE, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 802 798 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso de polimerización en bloque para la preparación de polidienos

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso de polimerización en bloque para la preparación de polidienos.

10 **Antecedentes de la invención**

10 Los polidienos generalmente se preparan mediante polimerización en solución, en la que los monómeros de dieno se polimerizan en un disolvente inerte. El disolvente actúa como vehículo para los reactivos y/o el producto. El disolvente soporta la transferencia de calor en el recipiente del reactor y permite agitar y transferir más fácilmente la mezcla de polimerización también llamada cemento, ya que la viscosidad del cemento disminuye mediante la presencia del disolvente. No obstante, La presencia de un disolvente da como resultado una serie de desventajas inherentes a un proceso de polimerización en solución. El disolvente debe separarse del polímero y reciclarse o eliminarse de otro modo como residuo. El coste de recuperar y reciclar el disolvente aumenta significativamente el coste del proceso de polimerización, y siempre existe el riesgo de que el reciclado pueda retener algunas impurezas que envenenarán el catalizador de polimerización. Asimismo, la pureza del producto polimérico puede verse afectada si hay dificultades para eliminar el disolvente.

20 Los polidienos también pueden producirse mediante un proceso de polimerización en bloque, en el que el monómero de dieno se pone en contacto con un iniciador y se polimeriza en ausencia o ausencia sustancial de cualquier disolvente, diluyente y/o dispersante. Dado que el proceso de polimerización en bloque se realiza en ausencia o ausencia sustancial de cualquier disolvente, diluyente y/o dispersante, hay menos riesgo de contaminación y la separación del producto se simplifica. Asimismo, el proceso de polimerización en bloque ofrece una serie de ventajas económicas, incluyendo un menor coste de capital para comprar y almacenar disolventes, diluyentes y/o dispersantes, menor coste de energía para reciclar y purificar disolventes, diluyentes y/o dispersantes, menor coste de energía para operar la planta. Además, el proceso de polimerización en bloque proporciona ventajas medioambientales, con reducción de emisiones y contaminación de aguas residuales.

25 Sin embargo, el proceso de polimerización en bloque también tiene desventajas, en particular con respecto a la preparación de polidienos. La transferencia de calor y la mezcla se vuelven difíciles a medida que aumenta la viscosidad de la masa de reacción. Este efecto se mejora significativamente mediante la ausencia o ausencia sustancial de cualquier disolvente, diluyente y/o dispersante. Asimismo, el problema de la transferencia de calor se agrava por la naturaleza altamente exotérmica de la polimerización por adición de radicales libres, siendo la reacción de polimerización más frecuente junto con la polimerización de dieno. Las altas viscosidades pueden dar como resultado una autoaceleración de la polimerización, también conocida como efecto de gel o efecto Trommsdorff-Norrish, que se produce en sistemas de polimerización de radicales. Se debe a los aumentos localizados en la viscosidad del sistema de polimerización que reducen las reacciones de terminación, lo que provoca un rápido aumento en la velocidad general de reacción, lo que da lugar a una posible reacción fuera de control y altera las características de los polímeros producidos. Este aumento de la polimerización suele ir acompañado de un gran aumento de la temperatura si la disipación de calor no es adecuada. Esto es particularmente problemático para los monómeros sensibles a la temperatura, tales como monómeros de dieno, lo que da como resultado un deterioro de los monómeros y un rápido aumento de las reacciones secundarias no controladas.

35 Por lo tanto, los procesos de polimerización en bloque para la preparación de polidienos conocidos en la técnica exhiben bajas tasas de conversión que dan como resultado una eficacia del proceso insuficiente para procesos de polimerización a escala industrial o producen polidienos con propiedades inferiores.

50 Es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso de polimerización en bloque para la preparación de polidienos que no presente los problemas anteriores.

Sumario de la invención

55 La presente invención se refiere a un proceso de polimerización en bloque para la preparación de un polímero (P), que comprende las etapas de:

- (i) proporcionar al menos un monómero de dieno (MD) y, opcionalmente, al menos un comonómero (COM);
- (ii) poner en contacto el al menos un monómero de dieno (MD) y, opcionalmente, el al menos un comonómero (COM) con un sistema catalizador (SC) que forma una mezcla de reacción (MR);
- (iii) polimerizar la mezcla de reacción (MR) que comprende al menos un monómero de dieno (MD) y, opcionalmente el al menos un comonómero (COM) en al menos un recipiente reactor (RR);
- (iv) aislar el polímero (P) obtenido del al menos un recipiente reactor (RR); en el que la mezcla de reacción (MR) comprende disolvente, diluyente y/o dispersante en una cantidad de ≤ 10 % en peso, basado en el peso de la mezcla de reacción (MR); y

- 5 en el que la tasa de conversión del monómero de dieno (MD) y, opcionalmente, el comonómero (COM) es ≥ 80 %, en el que la mezcla de reacción (MR) comprende al menos un monómero de dieno (MD) en una cantidad de $\geq 50,0$ % en peso y en el que el recipiente del reactor (RR), está equipado con un dispositivo de mezcla (DM) dinámica que comprende al menos dos unidades de mezcla (UM), en el que las al menos dos unidades de mezcla (UM) son móviles una respecto de la otra para realizar un movimiento de corte.
- 10 El monómero de dieno (MD) puede ser un dieno conjugado seleccionado de entre 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-heptadieno, 2,4-heptadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno y mezclas de los mismos.
- 15 El comonómero (COM) puede seleccionarse de entre etileno, propileno, isobuteno, estireno, α -metilestireno, 4-metilestireno, acrilato, metacrilato, acrilato de etilo, metil metacrilato, metacrilato de etilo, anhídrido de ácido maleico, acrilonitrilo y mezclas de los mismos.
- 20 El sistema catalizador (SC) puede comprender un componente catalizador de coordinación (CC) y, opcionalmente, un componente cocatalizador (Co), en el que el componente catalizador de coordinación (CC) se basa en un metal de transición de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica y/o metales de tierras raras, preferentemente el componente catalizador de coordinación (CC) se basa en titanio, cromo, vanadio, cobalto, níquel, circonio, neodimio, gadolinio o mezclas de los mismos.
- 25 El sistema catalizador (SC) puede comprender un iniciador aniónico (IA) y, opcionalmente, compuestos activadores y/o reguladores (CAR), en el que el iniciador aniónico (IA) es un compuesto de metal orgánico monofuncional o polifuncional, preferentemente un compuesto de metal alcalino orgánico monofuncional o polifuncional, más preferentemente un compuesto de mono-litio representado por la fórmula RLi , en el que R se selecciona de entre alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, alcoxi, heteroalquilo, heteroalquenilo, heteroalquinilo, arilalquilo, arilalquenilo, arilo, ariloxi y mezclas de los mismos.
- 30 El proceso de polimerización en bloque puede realizarse en ausencia de al menos un comonómero (COM). En este caso, la mezcla de reacción (MR) comprende al menos un monómero de dieno (MD) en una cantidad de $\geq 50,0$ % en peso, preferentemente ≥ 59 % en peso, más preferentemente, $70,0$ % en peso, incluso más preferentemente $\geq 90,0$ % en peso, aún más preferentemente $\geq 95,0$ % en peso y aún más preferentemente $\geq 98,0$ % en peso, basado en el peso de la mezcla de reacción (MR).
- 35 El proceso de polimerización en bloque puede realizarse en presencia de al menos un comonómero (COM). En este caso, la mezcla de reacción (MR) comprende al menos un monómero de dieno (MD) en una cantidad de $\geq 50,0$ % en peso, preferentemente $\geq 60,0$ % en peso, más preferentemente $\geq 70,0$ % en peso, incluso más preferentemente $\geq 75,0$ % en peso, basado en el peso de la mezcla de reacción (MR) y el al menos un comonómero (COM) en una cantidad de $\leq 50,0$ % en peso, preferentemente $\leq 40,0$ % en peso, más preferentemente $\geq 30,0$ % en peso, incluso más preferentemente $\leq 25,0$ % en peso, basado en el peso de la mezcla de reacción (MR).
- 40 El polímero (P) aislado del al menos un recipiente reactor (RR) puede tener un peso molecular promedio en peso (M_w) en el intervalo de 1.000 a 1.500.000, más preferentemente, en el intervalo de 100.000 a 1.500.000, más preferentemente, en el intervalo de 300.000 a 900.000.
- 45 El polímero (P) aislado del al menos un recipiente reactor (RR) puede tener una relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número (M_w/M_n) en el intervalo de 1,0 a 30,0, preferentemente, en el intervalo de 1,0 a 10,0, más preferentemente, en el intervalo de 1,0 a 5,0, incluso más preferentemente en el intervalo de 1,0 a 4,0.
- 50 El polímero (P) aislado del al menos un recipiente reactor (RR) puede tener una relación molar de unidades cis-1,4 de $\geq 90,0$ %, preferentemente $\geq 95,0$ %, más preferentemente $\geq 98,0$ %, incluso más preferentemente $\geq 99,0$ %, como en el intervalo de 90,0 a 100,0 %, preferentemente en el intervalo de 95,0 a 100,0 %, más preferentemente en el intervalo de 98,0 a 100,0 %, incluso más preferentemente en el intervalo de 99,0 a 100,0 %.
- 55 El polímero (P) aislado del al menos un recipiente reactor (RR) puede tener una relación molar de unidades cis-1,4 de $\leq 50,0$ %, preferentemente $\leq 30,0$ %, más preferentemente $\leq 15,0$ %, incluso más preferentemente $\leq 10,0$ %, aún más preferentemente $\leq 5,0$ %, como en el intervalo de 0,1 a 50,0 %, preferentemente en el intervalo de 0,1 a 30,0 %, más preferentemente en el intervalo de 0,1 a 15,0 %, incluso más preferentemente en el intervalo de 0,1 a 10,0 %, aún más preferentemente en el intervalo de 0,1 a 5,0 %.
- 60 El polímero (P) aislado del al menos un recipiente reactor (RR) puede tener una relación molar de unidades cis-1,4 en el intervalo de 10,0 a 50,0, preferentemente en el intervalo de 20,0 a 40,0 %.
- 65 El recipiente del reactor (RR), está equipado con un dispositivo de mezcla (DM) dinámica que comprende al menos dos unidades de mezcla (UM), en el que las al menos dos unidades de mezcla (UM) son móviles una respecto de la otra para realizar un movimiento de corte.

El recipiente del reactor (RR), puede estar equipado con un dispositivo de mezcla (MD) dinámica que comprende al menos dos unidades de mezcla (UM) móviles entre sí para realizar un movimiento de corte, en el que el dispositivo de mezcla (MD) comprende al menos una primera unidad de mezcla (1UM) y al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) y en el que el movimiento de corte se produce entre la al menos una primera unidad de mezcla (1UM) y la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM).

El recipiente del reactor (RR) puede incluir al menos un condensador (CON) para controlar la temperatura en el recipiente del reactor (RR) durante el proceso de polimerización en bloque, en el que el monómero de dieno (MD) y/u, opcionalmente, el comonómero (COM) se evapora durante el proceso de polimerización en bloque y se licua en el condensador (CON), y, preferentemente, se restaura al recipiente del reactor (RR).

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un proceso de polimerización en bloque para la preparación de un polímero. La expresión "polimerización en bloque" se refiere a una polimerización realizada en ausencia o ausencia sustancial de cualquier disolvente, diluyente y/o dispersante, en el que el monómero mismo actúa como diluyente. Sin embargo, podría ser necesario proporcionar pequeñas cantidades de disolvente, diluyente y/o dispersante para actuar como vehículo para los componentes presentes en la mezcla de reacción además de los monómeros, tales como componentes catalizadores y aditivos.

La presente invención se refiere a un proceso de polimerización en bloque para la preparación de un polímero (P), que comprende las etapas de:

- (i) proporcionar al menos un monómero de dieno (MD);
- (ii) poner en contacto el al menos un monómero de dieno (MD) con un sistema catalizador (SC) que forma una mezcla de reacción (MR);
- (iii) polimerizar la mezcla de reacción (MR) que comprende al menos un monómero de dieno (MD) en al menos un recipiente reactor (RR);
- (iv) aislar el polímero (P) obtenido del al menos un recipiente reactor (RR);

en el que la mezcla de reacción (MR) comprende disolvente, diluyente y/o dispersante en una cantidad de $\leq 10\%$ en peso, preferentemente $\leq 5\%$ en peso, más preferentemente $\leq 3\%$ en peso, basado en el peso de la mezcla de reacción (MR); y

en el que la tasa de conversión del monómero de dieno (MD) es $\geq 80\%$, preferentemente $\geq 90\%$, más preferentemente $\geq 95\%$, incluso más preferentemente $\geq 98\%$, en el que la mezcla de reacción (MR) comprende al menos un monómero de dieno (MD) en una cantidad de $\geq 50,0\%$ en peso y en el que el recipiente del reactor (RR), está equipado con un dispositivo de mezcla (DM) dinámica que comprende al menos dos unidades de mezcla (UM), en el que las al menos dos unidades de mezcla (UM) son móviles una respecto de la otra para realizar un movimiento de corte.

La expresión "tasa de conversión" se refiere a la tasa de conversión global del proceso de polimerización en bloque, es decir, la cantidad total de polímero obtenida en relación con la cantidad de monómero o monómeros de dieno y, opcionalmente, comonómero o comonómeros aplicados.

Para un proceso discontinuo, la tasa de conversión es la cantidad de polímero obtenida en relación con la cantidad de monómero o monómeros de dieno y, opcionalmente, comonómero o comonómeros cargados en el recipiente del reactor.

Para un proceso continuo, la tasa de conversión es el flujo de masa de polímero en relación con el flujo de masa del monómero o monómeros de dieno y, opcionalmente, comonómero o comonómeros cargados en el recipiente del reactor.

La "tasa de conversión" se puede determinar a partir del polímero obtenido del recipiente del reactor determinando el monómero o monómeros de dieno residual y, opcionalmente, el comonómero o comonómeros presentes en el polímero obtenido del recipiente del reactor antes de realizar cualquier procedimiento de tratamiento adicional.

Este es el método de elección para determinar la tasa de conversión según la presente invención.

La tasa de conversión se determina de acuerdo con la Fórmula (I):

$$CR = \frac{1}{1 + w_m}$$

en la que

RC es la tasa de conversión; y

w_m es el peso del monómero residual en % en peso presente en el polímero obtenido del recipiente del reactor, basado en el peso total del polímero obtenido del recipiente del reactor.

En caso de que la polimerización se realice en un solo recipiente del reactor, la tasa de conversión se determina a partir del polímero obtenido del recipiente del reactor. En caso de que la polimerización se realice en una serie de recipientes del reactor, la tasa de conversión se determina a partir del polímero obtenido del recipiente del reactor final de la serie de recipientes del reactor. El proceso incluye realizaciones, en las que el al menos un monómero de dieno (MD) y, opcionalmente, el al menos un comonómero (COM) se evapora del al menos un recipiente reactor (RR) durante el proceso de polimerización, licuado en al menos un condensador (CON) y restaurado en el al menos un recipiente reactor (RR), para controlar la temperatura del proceso de polimerización.

Asimismo, el proceso incluye realizaciones, en el que el al menos un monómero de dieno (MD) y, opcionalmente, el al menos un comonómero (COM) no se carga directamente en el al menos un recipiente del reactor (RR) sino en al menos un recipiente de depósito (RDEP) del cual el al menos uno monómero de dieno (MD) y, opcionalmente, el al menos un comonómero (COM) se carga en al menos un recipiente reactor (RR).

En una realización, el al menos un monómero de dieno (MD) y, opcionalmente, el al menos un comonómero (COM) se carga en un recipiente de depósito (RDEP) desde el cual el al menos un monómero de dieno (MD) y, opcionalmente, el al menos un comonómero (COM) se carga en el al menos un recipiente del reactor (RR), y en el que el al menos un monómero de dieno (MD) y, opcionalmente, el al menos un comonómero (COM) se evapora del al menos un recipiente del reactor (RR) durante el proceso de polimerización, licuado en al menos un condensador (CON) y restaurado en al menos un recipiente de depósito (RDEP), para controlar la temperatura del proceso de polimerización.

Es posible usar el al menos un comonómero (COM) en el proceso de polimerización en bloque además del al menos un monómero de dieno (MD). En caso de que se proporcione al menos un comonómero (COM) además del monómero de dieno (MD), la presente invención se refiere a un proceso de polimerización en bloque para la preparación de un polímero (P), que comprende las etapas de:

- (i) proporcionar el al menos un monómero de dieno (MD) y el al menos un comonómero (COM);
- (ii) poner en contacto el al menos un monómero de dieno (MD) y el al menos un comonómero (COM) con un sistema catalizador (SC) que forma una mezcla de reacción (MR);
- (iii) polimerizar la mezcla de reacción (MR) que comprende al menos un monómero de dieno (MD) y el al menos un comonómero (COM) en al menos un recipiente reactor (RR);
- (iv) aislar el polímero (P) obtenido del al menos un recipiente reactor (RR);

en el que la mezcla de reacción (MR) comprende disolvente, diluyente y/o dispersante en una cantidad de ≤ 10 % en peso, preferentemente ≤ 5 % en peso, más preferentemente ≤ 3 % en peso, basado en el peso de la mezcla de reacción (MR); y

en el que la tasa de conversión del monómero de dieno (MD) y el comonómero (COM) es ≥ 80 %, preferentemente ≥ 90 %, más preferentemente ≥ 95 %, incluso más preferentemente ≥ 98 %,

en el que la mezcla de reacción (MR) comprende al menos un monómero de dieno (MD) en una cantidad de $\geq 50,0$ % en peso y en el que el recipiente del reactor (RR), está equipado con un dispositivo de mezcla (DM) dinámica que comprende al menos dos unidades de mezcla (UM), en el que las al menos dos unidades de mezcla (UM) son móviles una respecto de la otra para realizar un movimiento de corte.

El monómero de dieno (MD)

El monómero de dieno (MD) aplicado en el proceso de polimerización en bloque no está particularmente limitado.

Los ejemplos de monómero de dieno (MD) incluyen, pero sin limitaciones, dienos acíclicos de cadena lineal, tales como 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-heptadieno, 1,5-heptadieno y 1,6-heptadieno; dienos acíclicos de cadena ramificada, tales como 5-metil-1,4-hexadieno, 2-metil-1,5-hexadieno, 6-metil-1,5-heptadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno, 5,7-dimetil-1,7-octadieno y 1,9-decadieno; dienos monocíclicos, tales como 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclododecadieno; dienos policíclicos fusionados y en puente, tales como tetrahidroindeno y metil-tetrahidroindeno; norbornenos, tales como 5-etiliden-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno 5-metileno-2-norborneno, 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno y 5-ciclohexiliden-2-norborneno; y mezclas de los mismos.

Preferentemente, el monómero de dieno (MD) es un dieno conjugado seleccionado de dienos conjugados acíclicos de cadena lineal, tales como 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-heptadieno y 2,4-heptadieno; dienos conjugados acíclicos de cadena ramificada, tales como 2-metil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno y 4-metil-1,3-pentadieno; y dienos monocíclicos conjugados, tales como 1,3-ciclohexadieno, 1,3-cicloheptadieno y 1,3-ciclooctadieno; y mezclas de los mismos. Más preferentemente, el monómero de dieno (MD) es un dieno conjugado seleccionado de entre 1,3-butadieno, 1,3-

pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,4-hexadieno, 1,3 heptadieno; 2,4-heptadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno y mezclas de los mismos. Incluso más preferentemente, el monómero de dieno (MD) es un dieno conjugado seleccionado de entre 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y mezclas de los mismos.

5 El monómero de dieno (MD) puede ser 1,3-butadieno.

10 El monómero de dieno (MD) se puede utilizar en el proceso de polimerización en bloque en ausencia de otros monómeros. En este caso, el polímero (P) obtenido del proceso de polimerización en bloque es un homopolímero del monómero de dieno. Asimismo, se puede utilizar una mezcla de monómeros de dieno (MD) en el proceso de polimerización en bloque en ausencia de otros monómeros. En este caso, el polímero (P) obtenido del proceso de polimerización en bloque es un copolímero-polímero de dos o más monómeros de dieno. Sin embargo, el proceso de polimerización en bloque no se limita a un proceso en el que el monómero de dieno (MD) es el único monómero presente. El al menos un monómero de dieno (MD) se puede utilizar en presencia de al menos un comonómero (COM). En este caso, el polímero (P) obtenido del proceso de polimerización en bloque es un copolímero del al menos un monómero de dieno (MD) y el al menos un comonómero (COM).

El comonómero (COM)

20 El comonómero (COM) aplicado en el proceso de polimerización en bloque no está particularmente limitado.

25 Los ejemplos del comonómero (COM) incluyen, pero sin limitaciones, monómeros de olefinas, tal como etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno e isobuteno; monómeros de estireno, tales como estireno, α -metilestireno, β -metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2-*terc*-butilestireno, 3-*terc*-butilestireno y 4-*terc*-butilestireno; monómeros de vinilo, tales como cloruro de vinilo, acetato de vinilo, alcohol vinílico, vinilcarbazol, butiral vinilo, metiléter de vinilo y vinilpirrolidona; monómeros fluorados, tal como, tetrafluoroetileno, trifluoroetileno y fluoruro de vinilideno, monómeros de cloro, tal como cloruro de vinilideno; monómeros de acrilato, tales como grupos acrilato, metacrilato, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de octilo, metil metacrilato, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, ácido acrílico, ácido metacrílico y acrilnitrilo; y mezclas de los mismos.

30 Preferentemente, el comonómero (COM) se selecciona de entre monómeros de olefina, tal como etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno e isobuteno; monómeros de estireno, tales como estireno, α -metilestireno, β -metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno 4-metilestireno, 2-*terc*-butilestireno, 3-*terc*-butilestireno y 4-*terc*-butilestireno; monómeros de acrilato, tales como grupos acrilato, metacrilato, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de octilo, metil metacrilato, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido de ácido maleico y acrilnitrilo; y mezclas de los mismos.

35 Más preferentemente, el comonómero (COM) se selecciona de entre etileno, propileno, isobuteno, estireno, α -metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2-*terc*-butilestireno, 3-*terc*-butilestireno y 4-*terc*-butilestireno, acrilato, metacrilato, acrilato de etilo, metil metacrilato, metacrilato de etilo, anhídrido de ácido maleico, acrilnitrilo y mezclas de los mismos.

40 Incluso más preferentemente, el comonómero (COM) se selecciona de entre etileno, propileno, estireno, 4-*terc*-butil estireno y mezclas de los mismos.

45 El comonómero (COM) puede ser estireno y/o 4-*terc*-butilestireno, preferentemente, 4-*terc*-butilestireno.

50 El monómero de dieno (MD) puede ser 1,3-butadieno, que puede ser el único monómero presente en el proceso de polimerización en bloque. En otras palabras, el al menos un monómero de dieno (MD) puede ser 1,3-butadieno y puede utilizarse en ausencia de cualquier otro monómero, tales como otros monómeros de dieno (MD) y/u otros comonómeros (COM).

55 El al menos un monómero de dieno (MD) puede ser 1,3-butadieno y el al menos un comonómero (COM) puede ser estireno y el al menos un monómero de dieno (MD) y el al menos un comonómero (COM) pueden ser solo monómeros presentes en el proceso de polimerización en bloque. En otras palabras, el monómero de dieno (MD) puede ser 1,3-butadieno y el comonómero (COM) puede ser estireno, que puede utilizarse en el proceso de polimerización en bloque en ausencia de otros monómeros.

60 El al menos un monómero de dieno (MD) y el al menos un comonómero (COM) se pueden aplicar por separado o en forma de una mezcla. Preferentemente, el al menos un monómero de dieno (MD) y el al menos un comonómero (COM) se añaden por separado. Asimismo, el al menos un monómero de dieno (DM) y el al menos un comonómero (COM) pueden aplicarse al mismo tiempo, en un intervalo de tiempo solapado o por separado, no se superponen intervalos de tiempo.

65 Además, los aditivos (AD) se pueden aplicar junto con al menos un monómero de dieno (MD) y/o al menos un comonómero (COM).

El sistema catalizador (SC)

5 El sistema catalizador (SC) aplicado en el proceso de polimerización en bloque no está particularmente limitado. Sin embargo, solo se pueden utilizar sistemas catalizadores adecuados para la polimerización de dieno.

La expresión "sistema catalizador (SC)" según la presente invención incluye ambos

10 (a) sistemas catalizadores basados en catalizadores de coordinación, tales como catalizadores de Ziegler-Natta y catalizadores de metalloceno, que aumentan la velocidad de reacción reduciendo la energía de activación sin consumirse en el proceso de polimerización de adición en el que el monómero se agrega a una macromolécula en crecimiento a través de un centro activo organometálico; y

15 (b) sistemas catalizadores basados en iniciadores aniónicos, tales como iniciadores de alquil-litio, que se lleva a cabo a través de una especie activa de carbanión que se consume mediante el proceso de polimerización que induce una forma de polimerización de crecimiento en cadena o polimerización por adición que implica la polimerización de monómeros que comprenden restos olefinicos inducidos por grupos electronegativos fuertes.

Sistemas catalizadores (SC) que comprenden componentes de catalizador de coordinación (CC)

20 El sistema catalizador (SC) puede comprender un componente catalizador de coordinación (CC) y, opcionalmente, un componente cocatalizador (Co).

25 El componente catalizador de coordinación (CC) puede ser un catalizador de coordinación basado en un metal de transición de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica y/o metales de tierras raras; preferentemente, el componente catalizador de coordinación (CC) es un catalizador de coordinación basado en titanio, cromo, vanadio, cobalto, níquel, circonio, neodimio, gadolinio y mezclas de los mismos; más preferentemente, el componente catalizador de coordinación (CC) es un catalizador de coordinación basado en titanio, níquel, neodimio y mezclas de los mismos; incluso más preferentemente, el componente catalizador de coordinación (CC) es un catalizador de coordinación basado en neodimio.

30 Los ejemplos de componentes catalizadores de coordinación (CC) incluyen, pero sin limitaciones, $TiCl_3$, $Ti(O-n-Bu)_4$, $CpTiCl_3$, $Ti(CH_2Ph)_4$, VCl , VCl_3 , $(1,2-dimetilciclopentadienil)VCl_3$, $(1,3-dimetilciclopentadienil)VCl_3$, $(1,2,3-trimetilciclopentadienil)VCl_3$, $(1,2,4-trimetilciclopentadienil)VCl_3$, $(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)VCl_3$, $CrCl_2(1,2-bis(dimetilfosfino)etano)_2$, $Co(acetilacetato)_3$, $Ni(carboxilato)_2$, $Ni(acetilacetato)_2$, $NiCl_3$, $Ni(octanoato)_2$, $Nd(1,5-ciclooctadien)$, $Nd(carboxilato)_3$, $Nd(octanoato)_3$, $Nd(BH_4)_3$, $Gd(2,9-dimetil-1,10-fenantrolina)_3$, NdV_3 y mezclas de los mismos.

Preferentemente, el componente catalizador de coordinación (CC) es NdV_3 .

40 El componente cocatalizador (Co) se aplica para mejorar la actividad catalítica del sistema catalizador (SC). El componente cocatalizador (Co) aplicado junto con un componente catalizador de coordinación (CC) es, generalmente, un compuesto organometálico basado en metales alcalinotérreos o un compuesto organometálico basado en el grupo de boro de la tabla periódica, preferentemente, el componente cocatalizador (Co) es un compuesto de organomagnesio o un compuesto de organoaluminio, siendo este último particularmente preferido.

45 El componente cocatalizador (Co) puede ser un compuesto de organoaluminio que incluye los representados por la fórmula AlR_nX_{3-n} , en la que cada R, que puede ser igual o diferente, es un grupo orgánico monovalente que está unido al átomo de aluminio a través de un átomo de carbono, en la que cada X, que puede ser igual o diferente, es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido, y en la que n es un número entero de 1 a 3. Cada R puede ser un grupo hidrocarbilo tal como, pero sin limitaciones, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, alquilarilo y alquinilo. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos, tales como, pero sin limitaciones, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre y fósforo.

55 Los ejemplos de componente cocatalizador (Co) incluyen, pero sin limitaciones, dicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-sec-butilaluminio, tri-*i*-butilaluminio, trihexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de di-*i*-butilaluminio, hidruro de di-sec-butilaluminio, metilaluminiooxano (MAO), hexa-*i*-butilaluminiooxano (HIBAO) y tetra-*i*-butilaluminiooxano (TIBAO) y mezclas de los mismos. Preferentemente, el componente cocatalizador (Co) se selecciona de entre trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, tri-*i*-butilaluminio, dicloruro de etilaluminio, hidruro de di-*i*-butilaluminio, metilaluminiooxano (MAO) y mezclas de los mismos.

65 El componente cocatalizador (Co) puede ser un compuesto de organoaluminio que incluye los representados por la fórmula MgR_nX_{2-n} , en la que cada R, que puede ser igual o diferente, es un grupo orgánico monovalente que está unido al átomo de magnesio a través de un átomo de carbono, en la que cada X, que puede ser igual o diferente, es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido, y en la

que n es un número entero de 1 a 3. Cada R puede ser un grupo hidrocarbilo tal como, pero sin limitaciones, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alqueno, cicloalqueno, cicloalqueno sustituido, arilo, alquilarilo y alquinilo. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos, tales como, pero sin limitaciones, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre y fósforo.

5 Los ejemplos de componente cocatalizador (Co) incluyen, pero sin limitaciones, dialquilmagnesio, tal como dietilmagnesio, di-n-butilmagnesio, di-*i*-butilmagnesio, di-sec-butilmagnesio, etilbutilmagnesio; haluros de alquilmagnesio, tales como cloruro de etilmagnesio, cloruro de *i*-butilmagnesio, cloruro de sec-butilmagnesio, cloruro de n-butilmagnesio; di-alcoximagnesio, tal como dietoximagnesio, di-*i*-propoximagnesio, di-n-butoximagnesio, di-*i*-butoximagnesio, di-sec-butoximagnesio di-2-etilhexoximagnesio y difenoximagnesio; haluros de alcoximagnesio, tales como cloruro de metoximagnesio, cloruro de etoximagnesio y cloruro de fenoximagnesio; carboxilatos de magnesio, tales como estearato de magnesio; y similares. Preferentemente, el componente cocatalizador (Co) se selecciona de entre di-n-butilmagnesio.

15 Los ejemplos de sistemas catalizadores (SC) que comprenden un componente catalizador de coordinación (CC) incluyen, aunque sin limitaciones, $TiCl_3/AlEt_3$, $Ti(O-n-Bu)_4/AlEt_3$, $Ti(O-n-Bu)_4/Al-i-Bu_3$, $Ti(O-n-Bu)_4/AlEtCl_2/MAO$, $Ti(O-n-Bu)_4/MAO$, $CpTiCl_3/MAO$, $Ti(CH_2Ph)_4/MAO$, $VCl_3/AlEt_3$, $CrCl_2(1,2-bis(dimetilfosfino)etano)_2/MAO$, $Co(acetilacetonato)_3/MAO$, $Co(acetilacetonato)_3/AlEt_3Cl/H_2O$, $Ni(carboxilato)_2/AlEt_3/BF_3OEt_2$, $Ni(acetilacetonato)_2/MAO$, $NiCl_3$, $Ni(octanoato)_2/AlEt_3/BF_3$, $Nd(1,5-ciclooctadien)/B(C_6F_5)_3$, $Nd(carboxilato)_3$, $Nd(octanoato)_3/AlEt_2Cl/Al(i-Bu)_3$, $Nd(BH_4)_3/AlEt_3$, $Nd(BH_4)_3(THF)_3/AlEt_3$, $Nd(BH_4)_3(THF)_3/Bu_2Mg$, $Gd(2,9-dimetil-1,10-fenantrolina)_3/AlEt_3$, $NdV_3/Al_2Et_3Cl_3/Al(i-butil)_2H$ y mezclas de los mismos.

Preferentemente, el sistema catalizador (SC) que comprende un componente catalizador de coordinación (CC) es $NdV_3/Al_2Et_3Cl_3/Al(i-butil)_2H$.

25 **Sistemas catalizadores (SC) que comprenden iniciadores aniónicos (IA)**

El sistema catalizador (SC) puede comprender un iniciador aniónico (IA) y, opcionalmente, compuestos activadores y/o reguladores (CAR).

30 El iniciador aniónico (IA) puede ser un metal alcalino o un metal alcalinotérreo. Asimismo, el iniciador aniónico (IA) puede ser un compuesto de metal orgánico monofuncional o polifuncional, preferentemente un compuesto de metal alcalino orgánico monofuncional o polifuncional, más preferentemente, un compuesto organolitio monofuncional o polifuncional.

35 El iniciador aniónico (IA) puede ser un compuesto de mono-litio representado por la fórmula RLi , en el que R se selecciona de entre alquilo, alqueno, alquinilo, cicloalquilo, cicloalqueno, alcoxi, heteroalquilo, heteroalqueno, heteroalquinilo arilalquilo, arilalqueno, arilo, ariloxi y mezclas de los mismos.

40 Los ejemplos de compuestos de mono-litio incluyen, pero sin limitaciones, compuestos de alquil-litio tales como metil-litio, etil-litio, isopropil-litio, *n*-butil-litio, sec-butil-litio, *t*-butil-litio, pentil-litio, *n*-hexil-litio, *n*-decil-litio, eicosil-litio; compuestos de cicloalquil-litio, tales como ciclohexilil-litio y 2-(6-litio-*n*-hexoxi)tetrahidropirano; compuestos de alcoxi-litio, tales como metóxido de litio y etóxido de litio; compuestos de aril-litio, tales como fenil-litio, 4-butil fenil-litio, 1-naftil-litio y *p*-tolil-litio; y mezclas de los mismos.

45 Asimismo, los compuestos de mono-litio pueden seleccionarse de entre amidas de litio de aminas secundarias, tales como pirrolidida de litio, piperidida, difenilamida de litio y mezclas de las mismas.

50 Los compuestos de organolitio están disponibles comercialmente o se pueden producir mediante la reacción de los haluros correspondientes con litio elemental (véase, por ejemplo, A. Streitwieser, C. H. Heathcock, *Organische Chemie [Organic Chemistry]*, Verlag Chemie, Weinheim 1980, páginas 192-194) o mediante la reacción de aminas secundarias con compuestos de organolitio (véase, por ejemplo, H. Beyer, *Lehrbuch der Organischen Chemie [Textbook of Organic Chemistry]*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1988, páginas 185-186). Sin embargo, las amidas de litio también se pueden producir *in situ* mediante la reacción de un compuesto de organolitio con aminas secundarias (sec).

Preferentemente, el compuesto de mono-litio se selecciona de entre *n*-butil litio, sec-butil-litio, *t*-butil-litio y mezclas de los mismos.

60 El iniciador aniónico (IA) puede ser un compuesto de poli-litio representado por la fórmula RLi_n , en la que n es de 2 a 4, preferentemente 2, y en la que R se selecciona de entre alquilo, alqueno, alquinilo, cicloalquilo, cicloalqueno, alcoxi, heteroalquilo, heteroalqueno, heteroalquinilo arilalquilo, arilalqueno, arilo, ariloxi y mezclas de los mismos.

65 Los ejemplos de compuestos de poli-litio incluyen, aunque sin limitaciones, hexametilendilitio, 1,4-dilitiobutano, 1,6-dilitiohexano, 1,4-dilitio-2-buteno 1,4-dilitiobenceno, di-litio 1,6-hexametilendiamida o piperazida de dilitio.

Otros compuestos orgánicos de metales alcalinos monofuncionales o polifuncionales adecuados se describen, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos números 5,171,800; 6,429,273 y 5,321,093.

5 El sistema catalizador (SC) puede comprender compuestos de activación y/o regulación (CAR) que se aplican junto con el iniciador aniónico (IA) en la reacción de polimerización. Los compuestos de activación y/o regulación (CAR) típicos incluyen, pero sin limitaciones, reguladores de la velocidad (retardadores), terminadores de cadena y agentes para controlar la microestructura.

10 La adición de reguladores de la velocidad (retardadores) permite reducir la velocidad de reacción o aumentar la temperatura, sin desventajas para las propiedades del polímero, en la medida en que se pueda controlar el calor de la polimerización liberado, incluso a altas concentraciones de monómero. En presencia de reguladores de la velocidad, las reacciones secundarias, que puede provocar la desactivación de la cadena de polímero en crecimiento, tales como, por ejemplo, eliminaciones de hidruro de litio, se ralentizan, con la consecuencia de que son posibles temperaturas más altas que en el caso de la polimerización en ausencia de estos compuestos. El rendimiento de la reacción a temperaturas más altas puede ser necesario, por ejemplo, para la manipulación de productos de peso molecular relativamente alto o soluciones de polímeros relativamente altamente concentrados.

15 El regulador de la velocidad es, preferentemente, un compuesto de un elemento del segundo o tercer grupo principal o segundo subgrupo de la Tabla Periódica de los Elementos de la IUPAC. Por lo general, se aplican compuestos de metales alcalinotérreos que comprenden radicales alquilo o arilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono. En lugar de compuestos de alquil-metal o aril-metal, se puede utilizar un haluro de alquilmetal o arilmetal o hidruro de alquilmetal o arilmetal, por ejemplo cloruro de dietil-aluminio o hidruro de dibutil-aluminio. Es posible usar compuestos que contienen radicales uniformes o diferentes o mezclas de los mismos.

25 Los reguladores de la velocidad particularmente preferidos son butiletilmagnesio, dibutilmagnesio, butilocilmagnesio, di-hexilmagnesio, dietilcinc, dibutilcinc, trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-*t*-butilaluminio, tri-*n*-hexilaluminio, hidruro de di-*i*-butilaluminio, cloruro de dietilaluminio o mezclas de los mismos.

30 Cuando se completa el aumento de peso molecular, los extremos poliméricos "vivos" pueden hacerse reaccionar con los terminadores de cadena o agentes de acoplamiento habituales para polimerizaciones aniónicas.

35 Los terminadores de cadena adecuados son sustancias activas de protones o ácidos de Lewis, por ejemplo, agua, alcoholes, ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos, fenoles y ácidos inorgánicos, tales como ácido carboxílico y ácido bórico, o mezclas de los mismos.

40 Los agentes adecuados para controlar la microestructura son, por ejemplo, compuestos de éter y/o amina, tales como éter dietílico, éter di-*n*-propílico, éter diisopropílico, éter di-*n*-butílico, éter etilenglicol-dimetílico, éter etilenglicol-dietílico, éter etilenglicol di-*n*-butílico, éter etilenglicol di-*tert*-butílico, éter dietilenglicol dimetílico, éter dietilenglicol dietílico, éter dietilenglicol di-*n*-butílico, éter dietilenglicol di-*tert*-butílico, 2-(2-etoxietoxi)-2-metilpropano, éter trietilenglicol dimetílico, tetrahidrofurano, éter etiltetrahidrofurílico, ditetrahidrofurilpropano, dioxano, trimetilamina, trietilamina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, 1,2-dipiperidinoetano, 1,2-dipirrolidinoetano y/o 1,2-dimorfolinoetano, y mezclas de los mismos.

45 Preferentemente, el agente para controlar la microestructura es N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina.

50 Los polímeros pueden modificarse utilizando compuestos polifuncionales, por ejemplo, aldehídos polifuncionales, cetonas, ésteres, haluros de estaño o silano, organosilanos, epóxidos o mezclas de los mismos, para aumentar el peso molecular o ajustar la estructura de ramificación. Los compuestos aplicados para modificar los polímeros no están particularmente limitados y se seleccionan de acuerdo con las necesidades.

La mezcla de reacción (MR)

55 La mezcla de reacción (MR) está presente en al menos un recipiente reactor (RR) durante el proceso de polimerización en bloque.

En caso de que el proceso de polimerización en bloque se realice en ausencia de al menos un comonómero (COM), la mezcla de reacción (MR) comprende, preferentemente consiste en, al menos un monómero de dieno (MD), sistema catalizador (SC), y, opcionalmente, otros aditivos (AD).

60 En este caso, se aprecia que la mezcla de reacción (MR) comprende al menos un monómero de dieno (MD) en una cantidad de $\geq 50,0\%$ en peso, preferentemente $\geq 70,0\%$ en peso, más preferentemente $\geq 90,0\%$ en peso, incluso más preferentemente $\geq 95,0\%$ en peso, aún más preferentemente $\geq 98,0\%$ en peso, como en el intervalo de 50,0 a 100,0 % en peso, preferentemente, en el intervalo de 70,0 a 100,0 % en peso, más preferentemente, en el intervalo de 90,0 a 100,0 % en peso, incluso más preferentemente, en el intervalo de 95,0 a 100,0 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de 98,0 a 100,0 % en peso, basado en el peso de la mezcla de reacción (MR).

En caso de que el proceso de polimerización en bloque se realice en presencia de al menos un comonomero (COM), la mezcla de reacción (MR) comprende, preferentemente consiste en, al menos un monómero de dieno (MD), al menos un comonomero (COM), sistema catalizador (SC), y, opcionalmente, otros aditivos (AD).

5 En este caso, se aprecia que la mezcla de reacción (MR) comprende al menos un monómero de dieno (MD) en una cantidad de $\geq 50,0$ % en peso, preferentemente $\geq 60,0$ % en peso, más preferentemente $\geq 70,0$ % en peso, incluso más preferentemente $\geq 75,0$ % en peso, como en el intervalo de 50,0 a 100,0 % en peso, preferentemente, en el intervalo de 60,0 a 100,0 % en peso, más preferentemente, en el intervalo de 70,0 a 100,0 % en peso, incluso más preferentemente, en el intervalo de 75,0 a 100,0 % en peso, basado en el peso de la mezcla de reacción (MR); y el
10 al menos un comonomero (COM) en una cantidad de $\leq 50,0$ % en peso, preferentemente $\leq 40,0$ % en peso, más preferentemente $\geq 30,0$ % en peso, incluso más preferentemente $\leq 25,0$ % en peso, como en el intervalo de 1,0 a 50,0 % en peso, preferentemente, en el intervalo de 1,0 a 40,0 % en peso, más preferentemente, en el intervalo del 1,0 a 30,0 % en peso, incluso más preferentemente, en el intervalo de 5,0 a 25,0 % en peso, basado en el peso de la mezcla de reacción (MR).

15 El al menos un monómero de dieno (MD) y el al menos un comonomero (COM) se pueden aplicar a la mezcla de reacción (MR) por separado o en forma de una mezcla, preferentemente, el al menos un monómero de dieno (MD) y el al menos un comonomero (COM) se añaden por separado. Asimismo, el al menos un monómero de dieno (MD) y el al menos un comonomero (COM) pueden aplicarse a la mezcla de reacción (MR) al mismo tiempo, en un intervalo de tiempo solapado o por separado, no se superponen intervalos de tiempo.

20 Se aprecia que, en cualquier caso, la cantidad de disolvente, diluyente y/o dispersante comprendido en la mezcla de reacción (MR) es ≤ 10 % en peso, preferentemente es ≤ 5 % en peso, más preferentemente es ≤ 3 % en peso, como en el intervalo de 0 a 10 % en peso, preferentemente, en el intervalo de 0 a 5 % en peso, más preferentemente, en el intervalo de 0 a 3 % en peso, basado en el peso de la mezcla de reacción (MR).

Los aditivos (AD)

30 Además del al menos un monómero de dieno (MD), el sistema catalizador (SC), y, opcionalmente, el al menos un comonomero (COM), la mezcla de reacción (MR) presente en el al menos un recipiente reactor (RR) durante el proceso de polimerización en bloque puede comprender aditivos (AD).

35 Los aditivos típicos son cargas, secuestrantes ácidos, antioxidantes, colorantes, fotoestabilizadores, plastificantes, agentes de deslizamiento, agentes antirayado, agentes dispersantes, adyuvantes de procesamiento, lubricantes, pigmentos, y similares. Tales aditivos comercialmente disponibles y, por ejemplo, descritos en el documento "Plastic Additives Handbook", 6ª edición, 2009, de Hans Zweifel (páginas 1141 a 1190). El término "aditivo" también incluye cualquier disolvente, diluyente y/o dispersante que puede estar presente para actuar como un vehículo para el sistema catalizador (SC) u otros aditivos. Asimismo, el término "aditivo" también incluye materiales vehículo poliméricos. En otras palabras, tanto los materiales vehículo poliméricos como los disolventes, diluyentes y/o dispersantes también se consideran aditivos (AD).

40 Preferentemente, la mezcla de reacción (MR) comprende los aditivos (AD) en una cantidad de ≤ 20 % en peso, preferentemente ≤ 15 % en peso, más preferentemente ≤ 10 % en peso, incluso más preferente ≤ 5 % en peso, como en el intervalo de 0,1 a 20 % en peso, preferentemente, en el intervalo de 0,1 a 15 % en peso, más preferentemente, en el intervalo de 0,1 a 10 % en peso, incluso más preferentemente, en el intervalo de 0,5 a 5,0 % en peso, basado en el peso de la mezcla de reacción (MR).

45 La mezcla de reacción (MR) puede comprender cargas, antioxidantes y/o estabilizantes de UV, preferentemente antioxidantes y/o estabilizantes UV, tales como Irganox 1010; 1035, 1076; 1098; 1135; 1330; 1425; 1425WL; 1520L; 245; 245DW; 3114; 5057; 565; B1171; B215; B225; B501W; B900; E201; Terbutilhidroxitoluol, ADK STAB AO-50, Anox PP-18, Dovernox 76, Irganox 1076, ADK STAB AO-60, Anox 20, Dovernox 10, Hostanox O10, Irganox 1010, Hostanox O3, ADK STAB AO-80, Sumilizer GA80, Cyanox 1790, Irganox 3790, Lowinox 1790, ADK STAB AO-20, Alvinox FB, Cyanox 1741, Dovernox 3114, Irganox 3114, ANOX IC-14, Irganox E201, Ronotec 201, Dusantox 86, Naugard 445, Nonflex DCD, HP-136, Fiberstab, FS-042, Irgastab FS042, ADK STAB 2112, Alkanox 240, Alvinox P, 50 Doverphos S480, Hostanox PAR24, Irgafos 168, Alkanox 24-44, Irgafos PEPQ, Sandostab PEPQ, Hostanox P-EPQ, Alkanox P-24, Irgafos 126, Ultrinox 626, Cyanox STDP, Hostanox SE4, Irganox PS802, Hostanox SE10, Chimassorb 81, Cyasorb UV-531, Uvasorb 3C, Uvinul 3008, Tinuvin 328, Cyasorb UV-2337, Uvinul 3028, Uvinul 326, Uvinul 3026, Cyasorb UV-5411, Lowilite 29, Sumisorb 709, Tinuvin 329, Uvinul 3029, ADK STAB LA-77, Lowilite 77, Sanol LS770, Tinuvin 770, Uvasorb HA77, Uvinul 4077 H, Cyasorb UV-3622, Lowilite 62, Tinuvin 622, Uvinul 5062 H y mezclas de los mismos.

60 Los aditivos (AD) se pueden aplicar por separado o junto con al menos un monómero de dieno (MD) y/o al menos un comonomero (COM). Asimismo, los aditivos se pueden añadir antes, durante y/o después de que se realiza la polimerización. Por lo tanto, el proceso de polimerización en bloque para la preparación de un polímero puede incluir una etapa adicional del proceso para proporcionar los aditivos (AD)

El polímero (P)

La presente invención se refiere a un proceso de polimerización en bloque para la preparación de un polímero (P) que comprende la etapa de aislar el polímero (P) obtenido del al menos un recipiente reactor (RR).

El polímero (P) puede recuperarse de al menos un recipiente reactor (RR) usando técnicas conocidas en la materia. Dado que la polimerización se realiza en ausencia o ausencia sustancial de cualquier disolvente, diluyente y/o dispersante, el polímero se puede recuperar directamente del recipiente reactor (RR) y no es necesaria una etapa adicional del proceso usando técnicas de desolventización, tal como desolventización con vapor.

El polímero (P) aislado del recipiente reactor (RR) puede tener un peso molecular promedio en peso (M_w) [g/mol] en el intervalo de 1.000 a 1.500.000, más preferentemente, en el intervalo de 100.000 a 1.500.000, más preferentemente, en el intervalo de 300.000 a 900.000. El polímero (P) aislado del recipiente reactor (RR) puede incluso tener un peso molecular promedio en peso (M_w) en el intervalo de 350.000 a 1.500.000, preferentemente incluso en el intervalo de 500.000 a 950.000.

El polímero (P) aislado del recipiente del reactor (RR) puede tener un peso molecular promedio en número (M_n) [g/mol] en el intervalo de 1.000 a 1.500.000, más preferentemente, en el intervalo de 10.000 a 1.000.000, más preferentemente, en el intervalo de 50.000 a 500.000, incluso más preferentemente en el intervalo de 100.000 a 450.000. El polímero (P) aislado del recipiente reactor (RR) puede incluso tener un peso molecular promedio en número (M_n) en el intervalo de 160.000 a 450.000, preferentemente incluso en el intervalo de 200.000 a 400.000.

El polímero (P) aislado del recipiente del reactor (RR) puede tener una relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número (M_w/M_n) en el intervalo de 1,0 a 30,0, preferentemente, en el intervalo de 1,0 a 10,0, más preferentemente, en el intervalo de 1,0 a 5,0, incluso más preferentemente en el intervalo de 1,0 a 4,0.

El polímero (P) aislado del recipiente del reactor (RR) puede tener una viscosidad de Mooney (ML_{1+4} , 100 °C) en el intervalo de 10 a 150 UM, preferentemente en el intervalo de 20 a 120 UM, más preferentemente, en el intervalo de 30 A 110 UM.

El polímero (P) aislado del recipiente del reactor (RR) puede tener una temperatura de transición vítrea $T_v \leq 50$ °C, preferentemente ≤ 10 °C, más preferentemente ≤ 0 °C, incluso más preferentemente ≤ -10 °C, aún más preferentemente ≤ -50 °C, lo más preferentemente ≤ -90 °C, como en el intervalo de 50 a -200 °C, preferentemente en el intervalo de 10 a -150 °C, más preferentemente en el intervalo de 0 a -130 °C, incluso más preferentemente en el intervalo de -10 a -130 °C.

Para alguna aplicación es deseable una relación molar alta de unidades cis-1,4 y para otras aplicaciones es deseable una relación molar baja de unidades cis-1,4. Asimismo, hay aplicaciones para las cuales es deseable una relación molar alta de unidades cis-1,4 pero también se requiere la presencia de algunas unidades trans-1,4 y aplicaciones para las cuales es deseable una relación molar alta de unidades trans-1,4, pero también se requiere la presencia de algunas unidades cis-1,4.

El polímero (P) aislado del recipiente del reactor (RR) puede tener una relación molar de unidades cis-1,4 de $\geq 90,0$ %, preferentemente $\geq 95,0$ %, más preferentemente $\geq 98,0$ %, incluso más preferentemente $\geq 99,0$ %, como en el intervalo de 90,0 a 100,0 %, preferentemente en el intervalo de 95,0 a 100,0 %, más preferentemente en el intervalo de 98,0 a 100,0 %, incluso más preferentemente en el intervalo de 99,0 a 100,0 %.

El polímero (P) aislado del recipiente del reactor (RR) puede tener una relación molar de unidades cis-1,4 en el intervalo de 90,0 a 98,0 %, preferentemente en el intervalo de 93,0 a 97,5 %.

El polímero (P) aislado del recipiente del reactor (RR) puede tener una relación molar de unidades cis-1,4 de $\leq 50,0$ %, preferentemente $\leq 30,0$ %, más preferentemente $\leq 15,0$ %, incluso más preferentemente $\leq 10,0$ %, aún más preferentemente $\leq 5,0$ %, como en el intervalo de 0,0 a 50,0 %, preferentemente en el intervalo de 0,0 a 30,0 %, más preferentemente en el intervalo de 0,0 a 15,0 %, incluso más preferentemente en el intervalo de 0,0 a 10,0 %, aún más preferentemente en el intervalo de 0,0 a 5,0 %.

El polímero (P) aislado del recipiente del reactor (RR) puede tener una relación molar de unidades cis-1,4 en el intervalo de 10,0 a 50,0 %, preferentemente en el intervalo de 20,0 a 40,0 %.

El polímero (P) aislado del recipiente del reactor (RR) puede tener una relación molar de unidades de 1,2-vinilo de $\leq 10,0$ %, preferentemente $\leq 5,0$ %, más preferentemente $\leq 2,0$ %, incluso más preferentemente $\leq 1,0$ %, como en el intervalo de 0,0 a 10,0 %, preferentemente en el intervalo de 0,0 a 5,0 %, incluso más preferentemente en el intervalo de 0,0 a 2,0 %.

El polímero (P) aislado del recipiente del reactor (RR) puede tener una relación molar de unidades de 1,2-vinilo de \geq

0,5 %, preferentemente $\geq 10,0$ %, más preferentemente $\geq 30,0$ %, incluso más preferentemente $\geq 50,0$ %, aún más preferentemente $\geq 70,0$ %, como en el intervalo de 0,5 a 99,0 %, preferentemente en el intervalo de 10,0 a 95,0 %, incluso más preferentemente en el intervalo de 30,0 a 90,0 %, aún más preferentemente en el intervalo de 50,0 a 85,0 %.

5

El proceso de polimerización

El proceso de polimerización en bloque para la preparación de un polímero (P) descrito comprende las etapas de:

- 10 (i) proporcionar al menos un monómero de dieno (MD) y, opcionalmente, el al menos un comonómero (COM);
 (ii) poner en contacto el al menos un monómero de dieno (MD) y, opcionalmente, el al menos un comonómero (COM) con un sistema catalizador (SC) que forma una mezcla de reacción (MR);
 (iii) polimerizar la mezcla de reacción (MR) que comprende al menos un monómero de dieno (MD) y,
 15 (iv) aislar el polímero (P) obtenido del al menos un recipiente del reactor (RR).

El proceso de polimerización en bloque se lleva a cabo, preferentemente, a temperaturas en el intervalo de 0 a 150 °C, preferentemente en el intervalo de 5 a 120 °C, más preferentemente en el intervalo de 30 a 100 °C. El proceso de polimerización en bloque se realiza, preferentemente, a presiones en el intervalo de -5,0 a 50,0 bar, preferentemente en el intervalo de -1,0 a 30,0 bar, más preferentemente en el intervalo de -0,5 a 15,0 bar, incluso más preferentemente en el intervalo de 0,0 a 5,0 bar, aún más preferentemente en el intervalo de 1,0 a 5,0 bar.

La polimerización en bloque se realiza, preferentemente, durante un tiempo en el intervalo de 10 a 120 minutos, preferentemente, en el intervalo de 20 a 90 minutos, más preferentemente en el intervalo de 30 a 90 min, aún más preferentemente en el intervalo de 40 a 70 minutos.

El proceso de polimerización en bloque puede llevarse a cabo como un proceso discontinuo, un proceso continuo o un proceso semicontinuo. En el proceso semicontinuo, el monómero se carga intermitentemente para reemplazar el monómero polimerizado.

30 El proceso de polimerización en bloque puede llevarse a cabo en al menos un recipiente del reactor, en particular en un recipiente de reactor único (RR) o en una serie de recipientes de reactor (RR). Debe entenderse que el proceso de polimerización en bloque descrito puede comprender dos o más etapas de polimerización, que puede realizarse en un único recipiente del reactor o en una pluralidad de recipientes del reactor. Asimismo, el proceso de polimerización en bloque puede contener etapas de polimerización adicionales, tal como una etapa de prepolimerización. Sin embargo, se prefiere que el proceso de polimerización en bloque comprenda una sola etapa de polimerización y se lleve a cabo en un único recipiente de reactor (RR).

40 Como se ha indicado anteriormente, la transferencia de calor y la mezcla se vuelven difíciles a medida que aumenta la viscosidad de la masa de reacción. Este efecto se mejora significativamente mediante la ausencia o ausencia sustancial de cualquier disolvente, diluyente y/o dispersante. Por lo tanto, la transferencia de calor suficiente y la mezcla de la mezcla de reacción es un aspecto importante cuando se considera un proceso de polimerización en bloque.

45 El al menos un recipiente del reactor (RR) puede incluir al menos un condensador (CON) para controlar la temperatura en el al menos un recipiente del reactor (RR) durante el proceso de polimerización en bloque. En este caso, al menos un monómero de dieno (MD) y, opcionalmente, el al menos un comonómero (COM) presente en el al menos un recipiente reactor (RR) se evapora, se licúa en el al menos un condensador (CON) y se restaura en el al menos un recipiente del reactor (RR) para controlar de manera eficiente la transferencia de calor y, por lo tanto, la temperatura del proceso de polimerización.

50 En una realización, el al menos un monómero de dieno (MD) y, opcionalmente, el al menos un comonómero (COM) licuado en el al menos un condensador (CON) no se restaura directamente en al menos un recipiente del reactor (RR) sino en al menos un recipiente de depósito (RDEP) desde el cual se carga en al menos un recipiente del reactor (RR), para controlar eficientemente la transferencia de calor y, por lo tanto, la temperatura del proceso de polimerización.

Asimismo, el tipo de reactor y el medio para agitar la mezcla de reacción tienen una influencia significativa en la transferencia de calor y la mezcla de la mezcla de reacción.

60 Los tipos de reactores que se aplican normalmente en procesos de polimerización en bloque, tales como los reactores de polimerización alargados en los que el cemento bajo polimerización se mueve por pistón o sustancialmente por pistón o los reactores de polimerización alargados en los que el cemento bajo polimerización es empujado por un solo tornillo o un agitador de doble tornillo no son adecuados para la polimerización en bloque de dienos en caso de que se prevean tasas de conversión altas. Estos tipos de reactores proporcionan suficiente mezcla y transferencia de calor pero tiempo de residencia insuficiente o tiempo de residencia suficiente pero mezcla

65

y transferencia de calor insuficientes.

Los reactores de tipo amasador a veces se aplican en reacciones de polimerización en bloque. Los reactores de tipo amasador existen en versiones discontinuas y continuas. Los reactores de tipo amasador generalmente comprenden al menos un reactor horizontal con cuchillas de tipo Sigma o de tipo Z. Estas cuchillas son accionadas por engranajes separados a diferentes velocidades o en diferentes direcciones. Los reactores de tipo amasador generalmente comprenden una cubierta de doble capa en el exterior para calentar o enfriar el recipiente del reactor. Sin embargo, las cuchillas de tipo Sigma o de tipo Z aplicadas en los reactores de tipo amasador conocidos en la técnica no proporcionan suficiente transferencia de calor y mezcla para polimerizar mezclas de reacción que comprenden monómeros de dieno sensibles a la temperatura a tasas de conversión altas.

Es un hallazgo de la presente invención equipar el recipiente de reactor (RR) con un dispositivo de mezcla (DM) dinámica desarrollado para la polimerización en bloque de monómeros de dieno. Se aprecia que el dispositivo de mezcla (DM) comprende al menos dos unidades de mezcla (UM), es decir, al menos una primera unidad de mezcla (1UM) y al menos una segunda unidad de mezcla (2UM), en el que el al menos dos unidades de mezcla (UM) son móviles una con respecto de la otra para realizar un movimiento de corte.

El término "corte" se refiere a la aparición de una tensión de corte, que es una deformación de una sustancia material en la que las superficies internas paralelas se deslizan una respecto de otra. La expresión "movimiento de corte" se refiere a la mezcla y deformación de una sustancia material que da como resultado un desgarramiento, triturado o laminado de la sustancia material. Por lo tanto, cuando las al menos dos unidades de mezcla (UM) se mueven una respecto de otra realizando un movimiento de corte, la sustancia material se mezcla y, simultáneamente, se desgarramiento, tritura o lamina.

Por consiguiente, mientras realiza el movimiento relativo una respecto de otra, el volumen total abarcado por la al menos una primera unidad de mezcla (1UM) y el volumen total abarcado por la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) pueden penetrarse mutuamente parcialmente durante un cierto tiempo, lo que da como resultado un movimiento de corte.

Las unidades de mezcla (UM) no están particularmente limitadas, siempre que se puedan mover una con respecto de otra para realizar un movimiento de corte. El dispositivo de mezcla (DM) puede comprender dos unidades de mezcla (UM), sin embargo, se aprecia que el dispositivo de mezcla (DM) comprende más de dos unidades de mezcla (UM). El dispositivo de mezcla (DM) incluye al menos una primera unidad de mezcla (1UM) y al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) y el movimiento de corte se produce entre la al menos una primera unidad de mezcla (1UM) y la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM).

La al menos una primera unidad de mezcla (1UM) y la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) se pueden mover en la misma dirección, en la que la al menos una primera unidad de mezcla (1UM) se mueve más rápido que la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) o la al menos una primera unidad de mezcla (1UM) se mueve más lentamente que la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM), lo que da como resultado un movimiento relativo una con respecto de otra. Como alternativa, la al menos una primera unidad de mezcla (1UM) y la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) se pueden mover en direcciones diferentes, en la que la al menos una primera unidad de mezcla (1UM) se mueve en una dirección y la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) se mueve en la otra dirección, lo que da como resultado un movimiento relativo una con respecto de otra. Asimismo, es posible que la al menos una primera unidad de mezcla (1UM) se mueva en una dirección y la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) se monte de forma fija en el recipiente del reactor, lo que da como resultado un movimiento relativo una con respecto de la otra que realiza un movimiento de corte que se produce entre la al menos una primera unidad de mezcla (1UM) y la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) o la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) se mueve en una dirección y la al menos una primera unidad de mezcla (1UM) está montada de forma fija en el recipiente del reactor, lo que da como resultado un movimiento relativo una respecto de otra que realiza un movimiento de corte que se produce entre la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) y la al menos una primera unidad de mezcla (1UM).

Se aprecia que las unidades de mezcla (UM) comprenden cada una al menos un elemento de mezcla (EM). La al menos una primera unidad de mezcla (1UM) comprende al menos un primer elemento de mezcla (1EM) y la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) comprende al menos un segundo elemento de mezcla (2EM), en el que el movimiento de corte se produce entre al menos un primer elemento de mezcla (1EM) y el al menos un segundo elemento de mezcla (2EM). Sin embargo, se prefiere que la al menos una primera unidad de mezcla (1UM) comprenda una pluralidad de primeros elementos de mezcla (1EM) y/o la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) comprenda una pluralidad de segundos elementos de mezcla (2EM).

El al menos un primer elemento de mezcla (1EM) y el al menos un segundo elemento de mezcla (2EM) no están particularmente limitados siempre que puedan moverse uno con respecto al otro con la al menos una primera unidad de mezcla (1UM) y la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM), en el que el movimiento de corte se produce entre el al menos un primer elemento de mezcla (1EM) y el al menos un segundo elemento de mezcla (2EM).

Ejemplos de elementos de mezcla (EM) son barras de mezcla, ganchos de mezcla, cuchillas de mezcla y similares.

El dispositivo de mezcla (DM) puede comprender al menos dos unidades de mezcla (UM) cada una de las cuales está provista de al menos un elemento de mezcla (EM). La al menos una primera unidad de mezcla (1UM) está provista de al menos un primer elemento de mezcla (1EM) y la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) está provista de al menos un segundo elemento de mezcla (2EM). Las al menos dos unidades de mezcla (UM), cada una de las cuales está montada en un eje impulsor (EI) que se extiende sustancialmente axialmente en el recipiente del reactor (RR). La al menos una primera unidad de mezcla (1UM) que comprende el al menos un primer elemento de mezcla (1EM) está montada en un primer eje impulsor (1EI), en el que el al menos un primer elemento de mezcla (1EM) se extiende sustancialmente perpendicular al eje longitudinal del primer eje impulsor (1EI). La al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) que comprende la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) está montada en un segundo eje impulsor (2EI), en el que el al menos un segundo elemento de mezcla (2EM) se extiende sustancialmente perpendicular al eje longitudinal del segundo eje impulsor (2EI). El primer eje impulsor (1EI) y el segundo eje impulsor (2EI) están dispuestos sustancialmente paralelos entre sí. La al menos una primera unidad de mezcla (1UM) montada en el primer eje impulsor (1EI) se gira en una dirección y la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) montada en el segundo eje impulsor (2EI) se gira en la dirección opuesta, de modo que la al menos una primera unidad de mezcla (1UM) que comprende al menos un primer elemento de mezcla (1EM) que se extiende sustancialmente perpendicular al eje longitudinal del primer eje impulsor (1EI) y la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) que comprende al menos un segundo elemento de mezcla (2EM) que se extiende sustancialmente perpendicular al eje longitudinal del segundo eje impulsor (2EI) se mueve uno con respecto al otro, en el que se produce un movimiento de corte entre el al menos un primer elemento de mezcla (1EM) y el al menos un segundo elemento de mezcla (2EM).

El dispositivo de mezcla (DM) puede comprender al menos dos unidades de mezcla (UM) cada una de las cuales está provista de al menos un elemento de mezcla (EM). La al menos una primera unidad de mezcla (1UM) está provista de al menos un primer elemento de mezcla (1EM) y la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) está provista de al menos un segundo elemento de mezcla (2EM). Las al menos dos unidades de mezcla (UM), cada una de las cuales está montada en un eje impulsor (EI) que se extiende sustancialmente axialmente en el recipiente del reactor (RR). La al menos una primera unidad de mezcla (1UM) que comprende el al menos un primer elemento de mezcla (1EM) está montada en un primer eje impulsor (1EI), en el que el al menos un primer elemento de mezcla (1EM) se extiende sustancialmente perpendicular al eje longitudinal del primer eje impulsor (1EI). La al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) que comprende la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) está montada en un segundo eje impulsor (2EI), en el que el al menos un segundo elemento de mezcla (2EM) se extiende sustancialmente perpendicular al eje longitudinal del segundo eje impulsor (2EI). El primer eje impulsor (1EI) y el segundo eje impulsor (2EI) están dispuestos sustancialmente paralelos entre sí. La al menos una primera unidad de mezcla (1UM) montada en el primer eje impulsor (1EI) se gira en una dirección y la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) montada en el segundo eje impulsor (2EI) se gira en la misma dirección pero con una velocidad de rotación diferente, de modo que la al menos una primera unidad de mezcla (1UM) que comprende al menos un primer elemento de mezcla (1EM) que se extiende sustancialmente perpendicular al eje longitudinal del primer eje impulsor (1EI) y la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) que comprende al menos un segundo elemento de mezcla (2EM) que se extiende sustancialmente perpendicular al eje longitudinal del segundo eje impulsor (2EI) se mueve uno con respecto al otro, en el que se produce un movimiento de corte entre el al menos un primer elemento de mezcla (1EM) y el al menos un segundo elemento de mezcla (2EM).

El dispositivo de mezcla (DM) puede comprender al menos dos unidades de mezcla (UM) cada una de las cuales está provista de al menos un elemento de mezcla (EM). La al menos una primera unidad de mezcla (1UM) está provista de al menos un primer elemento de mezcla (1EM) y la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) está provista de al menos un segundo elemento de mezcla (2EM), en el que la al menos una primera unidad de mezcla (1UM) está montada en un eje impulsor (DS) que se extiende sustancialmente axialmente en el recipiente del reactor (RR) y la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) está montada de manera fija sobre la pared interna del recipiente del reactor (RV) que se extiende sustancialmente perpendicular al eje longitudinal del recipiente del reactor (RR) o la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) está montada en un eje impulsor (DS) que se extiende sustancialmente axialmente en el recipiente del reactor (RR) y la al menos una primera unidad de mezcla (1UM) está montada de manera fija sobre la pared interna del recipiente del reactor (RR) que se extiende sustancialmente perpendicular al eje longitudinal del recipiente del reactor (RR). La al menos una primera unidad de mezcla (1UM) montada en el eje impulsor (DS) se gira, de modo que la al menos una primera unidad de mezcla (1UM) que comprende al menos un primer elemento de mezcla (1EM) que se extiende sustancialmente perpendicular al eje longitudinal del eje impulsor (DS) y la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM) que comprende al menos un segundo elemento de mezcla (2EM) que se extiende sustancialmente perpendicular al eje longitudinal del recipiente del reactor (RR) se mueven una con respecto de la otra, en el que se produce un movimiento de corte entre el al menos un primer elemento de mezcla (1EM) y el al menos un segundo elemento de mezcla (2EM).

Es preferente que el recipiente del reactor (RR) equipado con un dispositivo de mezcla (DM) dinámica no sea un reactor de polimerización alargado en el que el movimiento del cemento bajo la polimerización es impulsado por pistón o sustancialmente por pistón. Asimismo, es preferente que el recipiente del reactor (RR) equipado con un

dispositivo de mezcla (DM) dinámica no sea un reactor de polimerización alargado en el que el movimiento del cemento bajo la polimerización es empujado por un agitador de husillo único o de husillo doble. En otras palabras, es preferente que el recipiente del reactor (RR) equipado con un dispositivo de mezcla (DM) dinámica no sea un recipiente de reactor de tipo pistón y no un recipiente de reactor de tipo extrusora. Además, es preferente que el
 5 recipiente del reactor (RR) equipado con un dispositivo de mezcla (DM) dinámica no sea un reactor de tipo amasadora que comprende al menos un reactor horizontal con una o más cuchillas de tipo Sigma o de tipo Z.

El recipiente del reactor (RR) puede incluir además al menos un condensador (CON). El condensador (CON) puede servir para controlar la temperatura en el recipiente del reactor (RR) durante el proceso de polimerización en bloque.
 10 El monómero de dieno (MD) y/u opcionalmente el comonómero (COM) puede evaporarse durante el proceso de polimerización en bloque y licuarse en el condensador (CON). Se recoge el monómero de dieno (MD) licuado y/u opcionalmente el comonómero (COM) licuado. El monómero de dieno (MD) licuado y/u opcionalmente el comonómero (COM) licuado puede reciclarse al recipiente del reactor (RR) directamente o posteriormente a un proceso de purificación.

15 Por lo tanto, el monómero de dieno (MD) y/u opcionalmente el comonómero (COM) puede evaporarse parcialmente durante el proceso de polimerización y reciclarse directamente al recipiente del reactor (RR) después de la condensación.

20 El recipiente del reactor (RR) puede incluir además una camisa de control de temperatura (CCT). En la camisa de control de temperatura (CCT) circula un medio calefactor, principalmente agua, o aceite, calentada o enfriada, en ella, y, por lo tanto, de acuerdo con la temperatura del medio calefactor calentado o enfriado, la temperatura del recipiente del reactor (RR), se puede controlar particularmente la temperatura interna del recipiente del reactor (RR). Preferentemente, la camisa de control de temperatura (CCT) es una camisa de doble capa en el exterior del
 25 recipiente del reactor (RR) para calentar o enfriar el recipiente del reactor (RR).

Breve descripción de los dibujos

30 La figura 1 muestra un recipiente del reactor (1) con un dispositivo de mezcla que comprende una primera unidad de mezcla (22), que está provista de un primer elemento de mezcla (222) y una segunda unidad de mezcla (33), que está provista de un segundo elemento de mezcla, en el que la primera unidad de mezcla (22) está montada en un primer eje impulsor (4) y la segunda unidad de mezcla (33) está montada en un segundo eje impulsor (5).

35 La figura 2 muestra una vista en sección (A-A) del recipiente del reactor (1) con una primera unidad de mezcla (22), que está provista con el primer elemento de mezcla (222), montado en el primer eje impulsor (4).

La figura 3 muestra una vista en sección (C-C) del recipiente del reactor (1) con la segunda unidad de mezcla (33), que está provista con el segundo elemento de mezcla (333), montado en el segundo eje impulsor (5).

40 A continuación, la presente invención se describirá con más detalle mediante los ejemplos proporcionados a continuación.

Ejemplos

45 A. Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la **Descripción de la invención** general anterior, así como a los siguientes ejemplos salvo que se defina de otra manera. La **viscosidad de Mooney (ML1 + 4, 100 ° C) [MU]** se determina de acuerdo con la norma ASTM D 1646 (2004) con un viscosímetro Monsanto Mooney (MV 2000) con un tiempo de calentamiento de un minuto y cuatro minutos de tiempo de funcionamiento.
 50 **La tasa de conversión [%]** se determina de acuerdo con la fórmula (I):

$$CR = \frac{1}{1 + w_m}$$

55 en la que

RC es la tasa de conversión; y

w_m es el peso del monómero residual en % en peso presente en el polímero obtenido del recipiente del reactor, en función del peso total del polímero.

El peso molecular promedio en peso (Mw) [g/mol] y el peso molecular promedio en número (Mn) [g/mol] se determinan conforme a la cromatografía de permeación en gel (GPC) según las normas ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99.

60

Se usó un instrumento GPC PolymerChar, equipado con detector de índice de refracción (IR) con 2 columnas de PSS y THF como disolvente a 30 °C y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 200 µl de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró usando calibración con al menos 9 patrones de polibutadieno DE MWD estrechos en el intervalo de 0,8 kg/mol a 1.049 kg/mol. Todas las muestras se prepararon disolviendo 2,9-3,1 mg de polímero en 3 ml (a temperatura ambiente) durante 24 horas. **La temperatura de transición vítrea (T_v) [° C]** se determina mediante calorimetría diferencial de barrido. Las mediciones se realizan entre -120 °C. y +100 °C con una velocidad de calentamiento de 2,0 K/min y 4,0 K/min.

La relación molar de 1,4-cis [%], la relación molar de 1,4-trans [%] y la relación molar de 1,2-vinilo [%] se determinan mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protones para la relación entre 1,2- vinilo y 1,4-trans y 1,4-cis, en espectroscopia de resonancia magnética nuclear total y de carbono para la relación entre el contenido de 1,4-trans y de 1,4-cis, en cloroformo deuterado ($CDCl_3$) como disolvente.

La relación en peso de estireno [%] se determina mediante el uso de espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protones, la relación de tetrametilsilano (TMS) con una concentración fija (0,03 % en peso) en el disolvente, cloroformo deuterado ($CDCl_3$).

B. Ejemplos

Ejemplo 1:

El recipiente del reactor (RR) equipado con un termostato (Proline P5 de Lauda GmbH & Co. KG, Alemania), una bomba rotativa de paletas (322002 P4Z de Ilmvac GmbH, Alemania), una camisa de control de temperatura (CCT) y un condensador (CON) se calienta a una temperatura de 90 °C. El reactor se evacua a 10^{-6} MPa (0,01 mbar) y se lava con argón (grado 5,0) hasta una presión de 0,12 MPa (1,2 bar). Este procedimiento se repite 30 veces. El reactor se evacua a 10^{-6} MPa (0,01 mbar) y se enfría a una temperatura de 10 °C. Se añaden 127,5 g de 1,3-butadieno y 65,94 mg de hidruro de diisobutilaluminio (19 % en hexano, 1,0 mol/l) y el recipiente del reactor (RR) se calienta a una temperatura de 60 °C. Se añaden 32,97 mg de hidruro de di-isobutilaluminio (19 % en hexano, 1,0 mol/l), 145 mg del sistema catalizador (SC) $NdV_3/Al_2Et_3Cl_3/Al(i-bu)_2H$ (COMCAT Nd-FC/20, Comar Chemicals (Pty) Ltd., SA) y 2,36 g de n-hexano. La polimerización se lleva a cabo durante 60 minutos y la temperatura se ajusta con la camisa de control de temperatura (CCT) y el condensador (CON) para mantener una temperatura de 60 °C.

La Tabla 1 proporciona la tasa de conversión y las propiedades del polímero obtenido según el Ejemplo 1.

Tabla 1: Tasa de conversión y propiedades del polímero obtenido

Tiempo	RC	Mn	Mw	PDI	Mooney	1,4-cis	1,4-trans	1,2-vinilo	T_v
[min]	[%]	[g/mol]	[g/mol]		[MU]	[%]			[°C]
1	6,95	214000	577000	2,69					
2	20,65	224000	596000	2,66					
3	32,83	225000	615000	2,73					
4	44,97	232000	625000	2,70					
5	63,74	210000	605000	2,88					
6	72,04	216000	591000	2,74					
60	99,60	233000	517000	2,22	39,5	99,12	0,15	0,73	-109,3

TC es la tasa de conversión en [%]
Mn es el peso molecular promedio en número en [g/mol]
Mw es el peso molecular promedio en peso en [g/mol]
PDI es la polidispersidad (Mw/Mn)
Mooney es la viscosidad de Mooney (ML_{1+4} , 100 °C) en [MU]
1,4-cis es la relación molar de 1,4-cis en [%]
1,4-trans es la relación molar de 1,4-trans en [%]
1,2-vinilo es la relación molar de 1,2-vinilo en [%]
 T_v es la temperatura de transición vítrea en [°C]

Ejemplo 2:

El recipiente del reactor (RR) equipado con un termostato (Proline P5 de Lauda GmbH & Co. KG, Alemania), una bomba rotativa de paletas (322002 P4Z de Ilmvac GmbH, Alemania), una camisa de control de temperatura (CCT) y un condensador (CON) se calienta a una temperatura de 90 °C. El reactor se evacua a 10^{-6} MPa (0,01 mbar) y se lava con argón (grado 5,0) hasta una presión de 0,12 MPa (1,2 bar). Este procedimiento se repite 30 veces. El reactor se evacua a 10^{-6} MPa (0,01 bar) y se enfría a una temperatura de 10 °C. Se añaden 912,5 g de 1,3-

butadieno y 462,22 mg de hidruro de diisobutilaluminio (19 % en hexano, 1,0 mol/l) y el recipiente del reactor (RR) se calienta a una temperatura de 60 °C. Se añaden 1.074 mg de sistema de catalizador (SC) NdV₃/Al₂Et₃Cl₃/Al(i-bu)₂H (COMCAT Nd-FC/20, Comar Chemicals (Pty) Ltd., SA) y 16,4 g de n-hexano. La polimerización se lleva a cabo durante 60 minutos y la temperatura se ajusta con la camisa de control de temperatura (CCT) y el condensador (CON) para mantener una temperatura de 60 °C.

La Tabla 2 proporciona la tasa de conversión y las propiedades del polímero obtenido según el Ejemplo 2.

Tabla 2: Tasa de conversión y propiedades del polímero obtenido

Tiempo	RC	Mn	Mw	PDI	Mooney	1,4-cis	1,4-trans	1,2-vinilo	T _v
[min]	[%]	[g/mol]	[g/mol]		[MU]	[%]			[°C]
0,5	7,12	333000	682000	2,05					
1	20,82	360000	726000	2,02					
2	41,33	385000	801000	2,08					
60	99,99	371000	822000	2,22	71,9	99,32	0,07	0,61	-109,4

TC es la tasa de conversión en [%]
Mn es el peso molecular promedio en número en [g/mol]
Mw es el peso molecular promedio en peso en [g/mol]
PDI es la polidispersidad (Mw/Mn)
Mooney es la viscosidad de Mooney (ML₁₊₄, 100 °C) en [MU]
1,4-cis es la relación molar de 1,4-cis en [%]
1,4-trans es la relación molar de 1,4-trans en [%]
1,2-vinilo es la relación molar de 1,2-vinilo en [%]
T_v es la temperatura de transición vítrea en [°C]

10

Ejemplo 3:

El recipiente del reactor (RR) equipado con un termostato (Proline P5 de Lauda GmbH & Co. KG, Alemania), una bomba rotativa de paletas (322002 P4Z de Ilmvac GmbH, Alemania), una camisa de control de temperatura (CCT) y un condensador (CON) se calienta a una temperatura de 90 °C. El reactor se evacua a 10⁻⁶ MPa (0,01 mbar) y se lava con argón (grado 5,0) hasta una presión de 0,12 MPa (1,2 bar). Este procedimiento se repite 30 veces. El reactor se evacua a 10⁻⁶ MPa (0,01 bar) y se enfría a una temperatura de 10 °C. Se añaden 650,7 g de 1,3-butadieno y 1,77 g de hidruro de diisobutilaluminio (19 % en hexano, 1,0 mol/l) y el recipiente del reactor (RR) se calienta a una temperatura de 60 °C. Se añaden 489 mg de sistema de catalizador (SC) NdV₃/Al₂Et₃Cl₃/Al(i-bu)₂H (COMCAT Nd-FC/20, Comar Chemicals (Pty) Ltd., SA) y 7,47 g (86,62 mmol) de n-hexano. La polimerización se lleva a cabo durante 60 minutos y la temperatura se ajusta con la camisa de control de temperatura (CCT) y el condensador (CON) para mantener una temperatura de 60 °C.

15

20

La Tabla 3 proporciona la tasa de conversión y las propiedades del polímero obtenido según el Ejemplo 3.

25

Tabla 3: Tasa de conversión y propiedades del polímero obtenido

Tiempo	RC	Mn	Mw	PDI	Mooney	1,4-cis	1,4-trans	1,2-vinilo	T _v
[min]	[%]	[g/mol]	[g/mol]		[MU]	[%]			[°C]
60	99,8	105000	405000	3,87	34,68	99,21	0,00	0,79	-108,2

TC es la tasa de conversión en [%]
Mn es el peso molecular promedio en número en [g/mol]
Mw es el peso molecular promedio en peso en [g/mol]
PDI es la polidispersidad (Mw/Mn)
Mooney es la viscosidad de Mooney (ML₁₊₄, 100 °C) en [MU]
1,4-cis es la relación molar de 1,4-cis en [%]
1,4-trans es la relación molar de 1,4-trans en [%]
1,2-vinilo es la relación molar de 1,2-vinilo en [%]
T_v es la temperatura de transición vítrea en [°C]

Ejemplo 4:

El recipiente del reactor (RR) equipado con un termostato (Proline P5 de Lauda GmbH & Co. KG, Alemania), una bomba rotativa de paletas (322002 P4Z de Ilmvac GmbH, Alemania), una camisa de control de temperatura (CCT) y un condensador (CON) se calienta a una temperatura de 90 °C. El reactor se evacua a 10⁻⁶ MPa (0,01 mbar) y se

30

lava con argón (grado 5,0) hasta una presión de 0,12 MPa (1,2 bar). Este procedimiento se repite 30 veces. El reactor se evacua a 10^{-6} MPa (0,01 bar) y se enfría a una temperatura de 10 °C. Se añaden 903,0 g de 1,3-butadieno y 0,96 g de tetraetilendiamina y el recipiente del reactor (RR) se calienta a una temperatura de 40 °C. Se añaden 0,26 g de n-butil litio y 3,01 g de ciclohexano. La polimerización se realiza durante 30 minutos y la temperatura se ajusta con la camisa de control de temperatura (CCT) y el condensador (CON) para mantener una temperatura de 60 °C.

La Tabla 4 proporciona la tasa de conversión y las propiedades del polímero obtenido según el Ejemplo 4.

Tabla 4: Tasa de conversión y propiedades del polímero obtenido

Tiempo	RC	Mn	Mw	PDI	Mooney	1,4-cis	1,4-trans	1,2-vinilo	T _v
[min]	[%]	[g/mol]	[g/mol]		[MU]	[%]			[°C]
5	46,24	103000	131000	1,27					
30	99,98	222000	321000	1,45	72,1	7,68	17,46	74,86	-24,18

TC es la tasa de conversión en [%]
Mn es el peso molecular promedio en número en [g/mol]
Mw es el peso molecular promedio en peso en [g/mol]
PDI es la polidispersidad (Mw/Mn)
Mooney es la viscosidad de Mooney (ML₁₊₄, 100 °C) en [MU]
1,4-cis es la relación molar de 1,4-cis en [%]
1,4-trans es la relación molar de 1,4-trans en [%]
1,2-vinilo es la relación molar de 1,2-vinilo en [%]
T_v es la temperatura de transición vítrea en [°C]

Ejemplo 5:

El recipiente del reactor (RR) equipado con un termostato (Proline P5 de Lauda GmbH & Co. KG, Alemania), una bomba rotativa de paletas (322002 P4Z de Ilmvac GmbH, Alemania), una camisa de control de temperatura (CCT) y un condensador (CON) se calienta a una temperatura de 90 °C. El reactor se evacua a 10^{-6} MPa (0,01 mbar) y se lava con argón (grado 5,0) hasta una presión de 0,12 MPa (1,2 bar). Este procedimiento se repite 30 veces. El reactor se evacua a 10^{-6} MPa (0,01 bar) y se enfría a una temperatura de 10 °C. Se añaden 699,0 g de 1,3-butadieno, 166,45 g de estireno y 1,1 g de tetraetilendiamina y el recipiente del reactor (RR) se calienta a una temperatura de 40 °C. Se añaden 0,26 g de n-butil litio y 3,01 g de ciclohexano. La polimerización se realiza durante 30 minutos y la temperatura se ajusta con la camisa de control de temperatura (CCT) y el condensador (CON) para mantener una temperatura de 60 °C.

La Tabla 5 proporciona la tasa de conversión y las propiedades del polímero obtenido según el Ejemplo 5.

Tabla 5: Tasa de conversión y propiedades del polímero obtenido

Tiempo	RC	Mn	Mw	PDI	Mooney	1,4-cis	1,4-trans	1,2-vinilo	Estireno	T _v
[min]	[%]	[g/mol]	[g/mol]		[MU]	[%]				[°C]
0,5	4,42	11200	13200	1,17						
1	8,55	21700	26600	1,23		10,4	10,7	47,3	31,6	
2	15,42	39200	50900	1,30		10,3	10,6	50,0	29,1	
5	34,01	86500	127000	1,47		10,8	11,0	51,1	27,1	
40	99,99	254000	460000	1,81	86,2	12,0	12,0	52,6	23,6	-24,18

TC es la tasa de conversión en [%]
Mn es el peso molecular promedio en número en [g/mol]
Mw es el peso molecular promedio en peso en [g/mol]
PDI es la polidispersidad (Mw/Mn)
Mooney es la viscosidad de Mooney (ML₁₊₄, 100 °C) en [MU]
T_v es la temperatura de transición vítrea en [°C]
1,4-cis es la relación molar de 1,4-cis en [%]
1,4-trans es la relación molar de 1,4-trans en [%]
1,2-vinilo es la relación molar de 1,2-vinilo en [%]
Estireno es la relación en peso de estireno en [%]

REIVINDICACIONES

1. Proceso de polimerización en bloque para la preparación de un polímero (P), que comprende las etapas de:

- 5 (i) proporcionar al menos un monómero de dieno (MD) y, opcionalmente, al menos un comonómero (COM);
 (ii) poner en contacto el al menos un monómero de dieno (MD) y, opcionalmente, el al menos un comonómero (COM) con un sistema catalizador (SC) formando una mezcla de reacción (MR);
 (iii) polimerizar la mezcla de reacción (MR) que comprende al menos un monómero de dieno (MD) y,
 10 (iv) aislar el polímero (P) obtenido del al menos un recipiente reactor (RR);

en el que la mezcla de reacción (MR) comprende disolvente, diluyente y/o dispersante en una cantidad de ≤ 10 % en peso, basado en el peso de la mezcla de reacción (MR);

- 15 en el que la tasa de conversión del monómero de dieno (MD) y, opcionalmente, el comonómero (COM) es ≥ 80 %;
 en el que la mezcla de reacción (MR) comprende el al menos un monómero de dieno (MD) en una cantidad de $\geq 50,0$ % en peso; y
 en el que el recipiente del reactor (RR), está equipado con un dispositivo de mezcla (DM) dinámica que comprende al menos dos unidades de mezcla (UM), en donde las al menos dos unidades de mezcla (UM) son móviles una respecto de la otra para realizar un movimiento de corte.

20 2. Proceso de polimerización en bloque de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el monómero de dieno (MD) es un dieno conjugado seleccionado de entre 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-heptadieno; 2,4-heptadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno y mezclas de los mismos.

25 3. Proceso de polimerización en bloque de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el comonómero (COM) se selecciona de entre etileno, propileno, isobuteno, estireno, α -metilestireno, 4-metilestireno, acrilato, metacrilato, acrilato de etilo, metil metacrilato, metacrilato de etilo, anhídrido de ácido maleico, acrilonitrilo y mezclas de los mismos.

30 4. Proceso de polimerización en bloque de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema catalizador (SC) comprende un componente catalizador de coordinación (CC) y, opcionalmente, un componente cocatalizador (Co), y en donde el componente catalizador de coordinación (CC) está basado en un metal de transición de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica y/o metales de tierras raras, preferentemente el componente catalizador de coordinación (CC) se basa en titanio, cromo, vanadio, cobalto, níquel, circonio, neodimio, gadolinio o mezclas de los mismos.

35 5. Proceso de polimerización en bloque de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema catalizador (SC) comprende un iniciador aniónico (IA) y, opcionalmente, compuestos activadores y/o reguladores (CAR), y en donde el iniciador aniónico (IA) es un compuesto de metal orgánico monofuncional o polifuncional, preferentemente un compuesto de metal alcalino orgánico monofuncional o polifuncional, más preferentemente un compuesto de mono-litio representado por la fórmula RLi, en el que R se selecciona de entre alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, alcoxi, heteroalquilo, heteroalquenilo, heteroalquinilo, arilalquilo, arilalquenilo, arilo, ariloxi y mezclas de los mismos.

40 6. Proceso de polimerización en bloque de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la preparación de un polímero se realiza en ausencia del al menos un comonómero (COM) y en donde la mezcla de reacción (MR) comprende el al menos un monómero de dieno (MD) en una cantidad de $\geq 59,0$ % en peso, preferentemente $\geq 70,0$ % en peso, más preferentemente $\geq 90,0$ % en peso, incluso más preferentemente $\geq 95,0$ % en peso, aún más preferentemente $\geq 98,0$ % en peso, basado en el peso de la mezcla de reacción (MR).

45 7. Proceso de polimerización en bloque de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la preparación de un polímero se realiza en presencia del al menos un comonómero (COM), y en donde la mezcla de reacción (MR) comprende el al menos un monómero de dieno (MD) en una cantidad de $\geq 59,0$ % en peso, preferentemente $\geq 60,0$ % en peso, más preferentemente $\geq 70,0$ % en peso, incluso más preferentemente $\geq 75,0$ % en peso, basado en el peso de la mezcla de reacción (MR) y en donde la mezcla de reacción (MR) comprende el al menos un comonómero (COM) en una cantidad de $\leq 50,0$ % en peso, preferentemente $\leq 40,0$ % en peso, más preferentemente $\geq 30,0$ % en peso, incluso más preferentemente $\leq 25,0$ % en peso, basado en el peso de la mezcla de reacción (MR).

50 8. Proceso de polimerización en bloque de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero (P) aislado del recipiente del reactor (RR) tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) en el intervalo de 1.000 a 1.500.000, más preferentemente, en el intervalo de 100.000 a 1.500.000, más preferentemente, en el intervalo de 300.000 a 900.000.

55 9. Proceso de polimerización en bloque de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que

el polímero (P) aislado del recipiente del reactor (RR) tiene una relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número (Mw/Mn) en el intervalo de 1,0 a 30,0, preferentemente, en el intervalo de 1,0 a 10,0, más preferentemente, en el intervalo de 1,0 a 5,0, incluso más preferentemente en el intervalo de 1,0 a 4,0.

5 10. Proceso de polimerización en bloque de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero (P) aislado del recipiente del reactor (RR) tiene una relación molar de unidades cis-1,4 de $\geq 90,0$ %, preferentemente $\geq 95,0$ %, más preferentemente $\geq 98,0$ %, incluso más preferentemente $\geq 99,0$ %, como en el intervalo del 90,0 al 100,0 %, preferentemente en el intervalo del 95,0 al 100,0 %, más preferentemente en el intervalo del 98,0 al 100,0 %, incluso más preferentemente en el intervalo del 99,0 al 100,0 %.

10 11. Proceso de polimerización en bloque de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero (P) aislado del recipiente del reactor (RR) tiene una relación molar de unidades cis-1,4 de $\leq 50,0$ %, preferentemente $\leq 30,0$ %, más preferentemente $\leq 15,0$ %, incluso más preferentemente $\leq 10,0$ %, aún más preferentemente $\leq 5,0$ %, como en el intervalo del 0,0 al 50,0 %, preferentemente en el intervalo del 0,0 al 30,0 %, más preferentemente en el intervalo del 0,0 al 15,0 %, incluso más preferentemente en el intervalo del 0,0 al 10,0 %, aún más preferentemente en el intervalo del 0,0 al 5,0 %.

15 12. Proceso de polimerización en bloque de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero (P) aislado del recipiente del reactor (RR) tiene una relación molar de unidades cis-1,4 en el intervalo del 10,0 al 50,0 %, preferentemente en el intervalo del 20,0 al 40,0 %.

20 13. Proceso de polimerización en bloque de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el recipiente del reactor (RR), está equipado con un dispositivo de mezcla (DM) dinámica que comprende al menos dos unidades de mezcla (UM) móviles una con respecto de la otra para realizar un movimiento de corte, en donde el dispositivo de mezcla (DM) comprende al menos una primera unidad de mezcla (1UM) y al menos una segunda unidad de mezcla (2UM), y en donde el movimiento de corte se produce entre la al menos una primera unidad de mezcla (1UM) y la al menos una segunda unidad de mezcla (2UM).

25 14. Proceso de polimerización en bloque de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el recipiente del reactor (RR) incluye al menos un condensador (CON) para controlar la temperatura en el recipiente del reactor (RR) durante el proceso de polimerización en bloque, y en donde el monómero de dieno (MD) y/u opcionalmente el comonómero (COM) se evaporan durante el proceso de polimerización en bloque y se licua en el condensador (CON).

30
35

Figura 1

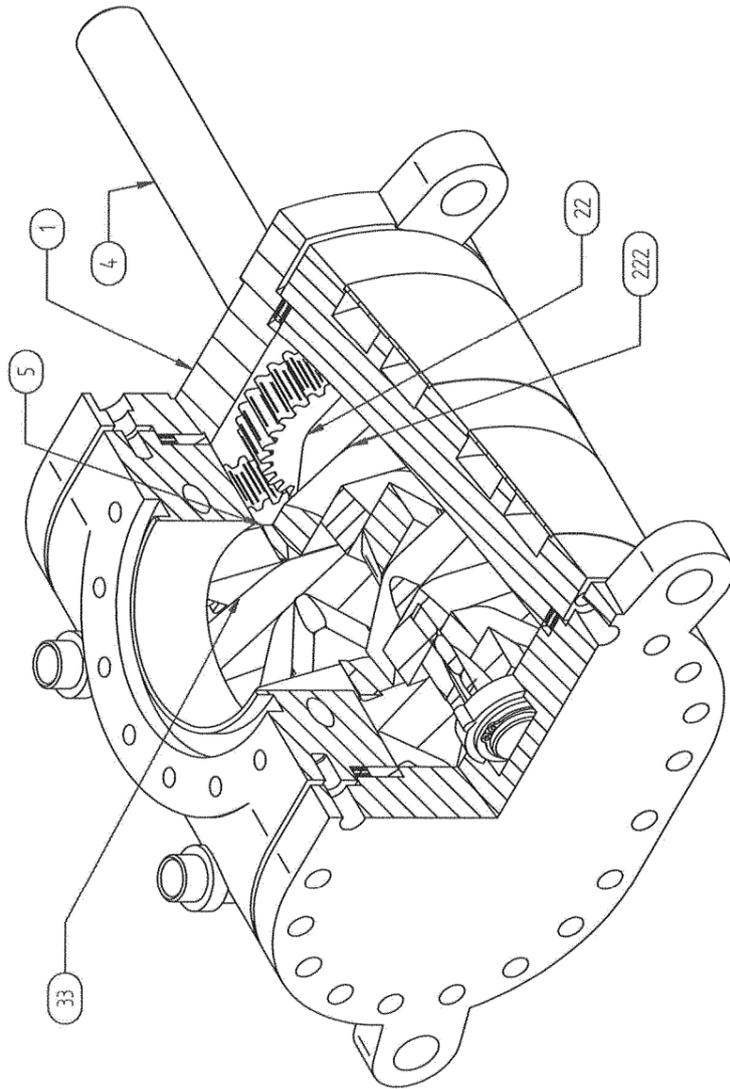


Figura 2

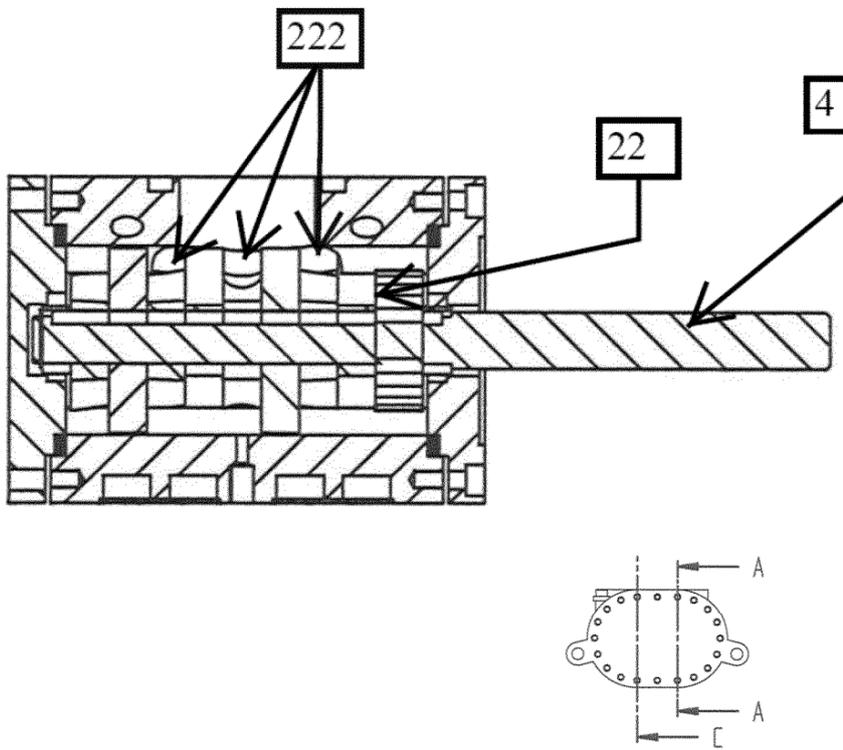


Figura 3

