

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 336 473**

51 Int. Cl.:

C08G 65/32

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2006 E 06020164 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **25.09.2013 EP 1767564**

54

Título: **Polímero, procedimiento para su preparación y mezcla de cemento que lo contiene**

30

Prioridad:

26.09.2005 JP 2005278100
08.11.2005 JP 2005324043

45

Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
07.01.2014

73

Titular/es:

NIPPON SHOKUBAI CO., LTD. (100.0%)
1-1, KORAIBASHI 4-CHOME CHUO-KU
OSAKA-SHI, OSAKA-FU 541, JP

72

Inventor/es:

SAKAMOTO, NOBORU;
MATSUDA, YUKO;
YUASA, TSUTOMU;
NISHIKAWA, TOMOTAKA y
OSAMURA, HIROSHI

74

Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

DESCRIPCIÓN

Polímero, procedimiento para su preparación y mezcla de cemento que lo contiene

La presente invención se refiere a un polímero, a un procedimiento para su preparación, a una mezcla de cemento y a la utilización de un catalizador tal como se describe en las reivindicaciones.

- 5 Los polímeros que contienen una unidad constitucional derivada de una cadena polioxialquileno se han utilizado ampliamente en dispersantes para materiales inorgánicos tales como cementos, como se describe en la Publicación de Patente Japonesa no Examinada nº 2001 220417. Sin embargo, los polímeros convencionales presentan una amplia distribución de pesos moleculares y contienen gran cantidad de partes de alto peso molecular, lo que provoca la coagulación del polvo inorgánico, y una gran cantidad de partes de bajo peso molecular, que no contribuye en gran medida al rendimiento de la dispersión.

10 Con respecto a una mezcla de cemento en particular, generalmente para materiales en muros exteriores de edificios y estructuras de edificios, mediante el procesamiento con mezclas de cemento añadidas a pasta de cemento, este cemento se añade con agua al mortero, esta pasta de cemento se mezcla con arena como agregado fino y al hormigón, este mortero se mezcla con piedra como árido grueso, el hormigón endurecido mejora en cuanto a su resistencia y durabilidad. Como en el caso de la mezcla de cemento mencionada anteriormente, se requiere una dispersión, una fluidez y una manejabilidad suficientes, incluso aunque disminuya el contenido en agua (reducción de agua) de la composición de cemento, junto con un incremento de la durabilidad y resistencia gracias a esta reducción de agua. Como consecuencia, existe la necesidad de una mezcla de cemento capaz de proporcionar un alto rendimiento mediante la reducción del agua, incluso aunque se añade en pequeña cantidad.

- 20 De entre las mezclas de cemento anteriores, una mezcla de cemento basada en ácido policarboxílico puede proporcionar una composición de cemento de alta dispersabilidad en comparación con otras mezclas de cemento tales como las que se basan en naftaleno, de modo que se utiliza de forma preferente. Por ejemplo, en la Publicación de Patente Japonesa no Examinada Hei 9-86990 (1997) se describe una mezcla de cemento que contiene un copolímero compuesto por un monómero basado en éster de polialquilenglicol insaturado específico y un monómero basado en ácido (met)acrílico. Asimismo, la Publicación de Patente Japonesa no Examinada 2001-220417 describe una mezcla de cemento que contiene un copolímero compuesto por un monómero basado en un éter de polialquilenglicol insaturado específico, un monómero basado en ácido (met)acrílico de un ácido monocarboxílico insaturado y un monómero basado en ácido maleico de un ácido dicarboxílico insaturado. Sin embargo, incluso las mezclas de cemento anteriores han resultado en parte insuficientes desde el punto de vista del rendimiento por reducción del agua.

35 Existe una polimerización viva conocida como método para reducir una parte de alto peso molecular y una parte de bajo peso molecular; a saber, limitar la distribución de pesos moleculares. Por ejemplo, se conoce un método para sintetizar una resina que contiene un grupo ácido disociable por medio de un iniciador de polimerización radical y un compuesto de telurio (véase la Publicación de Patente Japonesa no Examinada 2005-126459). También, como método para controlar la distribución de peso molecular del polímero, se conoce un método para obtener un polímero mediante polimerización de un monómero vinílico en dos pasos utilizando un iniciador de la polimerización basado en un compuesto azo y un compuesto de telurio (véase la Publicación de Patente Japonesa no Examinada 2004-323693). Sin embargo, en los métodos anteriores no se describe ningún polímero que contenga una unidad constitucional derivada de una cadena polialquilenglicol que sea útil en un dispersante para polvos inorgánicos.

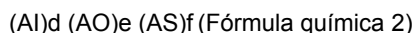
- 40 En las situaciones anteriores, un problema que debe resolver la invención consiste en proporcionar un polímero que tenga un valor de parámetro específico con una distribución de pesos moleculares muy limitada, a diferencia de los copolímeros convencionales, aunque el polímero tenga una cadena polioxialquileno, y un excelente dispersante para polvos inorgánicos, en particular una mezcla de cemento.

45 Los presentes inventores piensan que, aunque los polímeros con una amplia distribución de pesos moleculares tal como se describen en las Publicaciones de Patentes Japonesas no Examinadas Hei 9-86990 (1997) y 2001-220417 muestran un rendimiento relativamente alto de dispersión del cemento, la parte de alto peso molecular perturba el rendimiento de la dispersión del cemento debido al efecto de coagulación de las partículas de cemento y a que la parte de bajo peso molecular no contribuye al rendimiento de la dispersión, debido al bajo rendimiento de la dispersión de las partículas de cemento. Por tanto, los inventores pensaron que el rendimiento de la dispersión de cemento mejoraría más con un polímero que presentara una distribución limitada de pesos moleculares, reduciendo la parte de alto peso molecular y la parte de bajo peso molecular que no contribuyen al rendimiento de la dispersión, y prepararon un polímero con una distribución limitada de pesos moleculares para estudiar el rendimiento de la dispersión. Como consecuencia, los inventores prepararon parámetros en base a los resultados obtenidos y descubrieron que una composición de cemento obtenida mediante la utilización de una mezcla de cemento que contiene un polímero con un rango específico de valores paramétricos se obtiene una dispersión notablemente mejor. En ese momento, los inventores descubrieron que se puede producir fácilmente un polímero que cumpla con los parámetros mediante la polimerización viva de monómeros que contienen un monómero insaturado con una cadena polioxialquileno, y llevaron a cabo la presente invención.

- i) A saber, la presente invención proporciona un polímero (P) tal como se define en la reivindicación 1.
- ii) Igualmente, la presente invención proporciona una mezcla de un compuesto organometálico que presenta la siguiente Fórmula química 1:



donde M representa un elemento de transición que pertenece al cuarto período y L se representa mediante la siguiente Fórmula química 2:

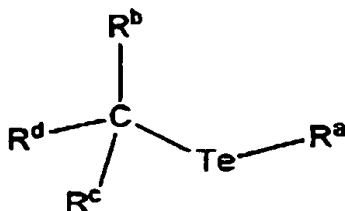


10 donde Al representa alquilenimina, AO representa óxido de alquileo y AS representa sulfuro de alquileo; X representa halógeno; y a, b, c, d, e y f representan cada uno independientemente un número no inferior a 0,

y un compuesto orgánico de halógeno.

15 iii) Además, la presente invención proporciona un polímero (P) que contiene una unidad constitucional derivada de una cadena polioxialquilenglicol, obteniéndose el polímero (P) mediante la polimerización de los monómeros insaturados (M) que contienen un monómero basado en un polialquilenglicol insaturado (I-M) utilizando la mezcla anterior.

20 iv) Además, la presente invención proporciona un polímero (P) que contiene una unidad constitucional derivada de una cadena polioxialquilenglicol en la que el polímero (P) es un polímero obtenido mediante la polimerización de monómeros insaturados (M) que contienen un monómero basado en polialquilenglicol insaturado (I-M) mediante la utilización de un iniciador de polimerización radical y un compuesto de organotelurio, el cual se muestra en la siguiente Fórmula química 3:



(Fórmula química 3)

25 donde R^a representa un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido o un grupo heterocíclico aromático; R^b y R^c representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, R^d representa un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo heterocíclico aromático, un grupo acilo, un grupo oxicarbonilo o un grupo ciano;

y/o un compuesto de ditelururo como el mostrado en la siguiente Fórmula química 4:

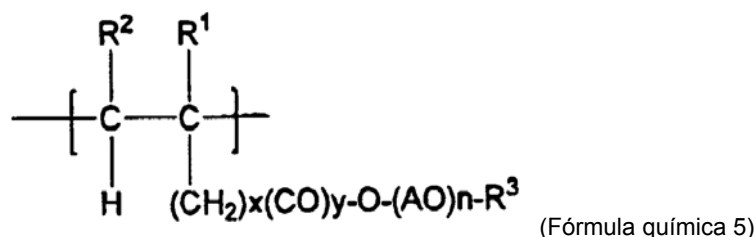


30 donde R^f y R^g representan cada uno independientemente un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido o un grupo heterocíclico aromático.

v) El polímero descrito en los puntos iii) y iv) debe cumplir con el rango de valores de PD definidos por la Fórmula matemática 1 descrita en el punto i) anterior.

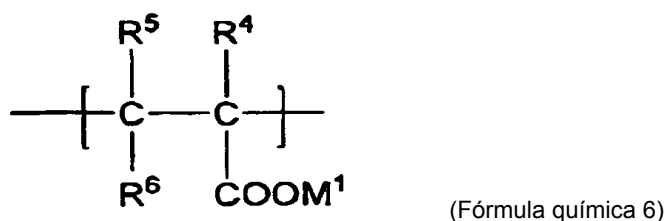
35 vi) El polímero de la presente invención se caracteriza porque dicho polímero (P) que contiene una unidad constitucional derivada de una cadena polioxialquileo que comprende una unidad constitucional derivada de una cadena polioxialquileo y una unidad constitucional que tiene un sitio derivado de un grupo carboxilo.

40 vii) La unidad constitucional derivada de la cadena polioxialquileo de dicho polímero (P) comprende una unidad constitucional (I) que se muestra en la siguiente Fórmula química 5:



donde R^1 y R^2 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; AO representan, cada uno independientemente, un tipo de grupos oxialquileno de 2 o más átomos de carbono o una mezcla de 2 o más tipos de los mismos, la mezcla se puede añadir en bloque o de forma aleatoria; x representa un número entero de 0 a 2, y representa 0 ó 1, n representa el número medio de adición de moles de grupos oxialquileno, que es de 1 a 300; y R^3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono.

viii) Asimismo, la unidad constitucional que tiene un sitio derivado de dicho grupo carboxilo comprende preferentemente la unidad constitucional (II) que se muestra en la siguiente Fórmula química 6:



donde R^4 , R^5 y R^6 representan, cada uno independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^2$, que puede ser un anhídrido formado con COOM^1 u otro $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^2$; z representa un número entero de 0 a 2; M^1 y M^2 representan, cada uno independientemente, un átomo de hidrógeno, un elemento metal alcalino, un elemento metal alcalinotérreo, un grupo amonio o un grupo amina orgánico.

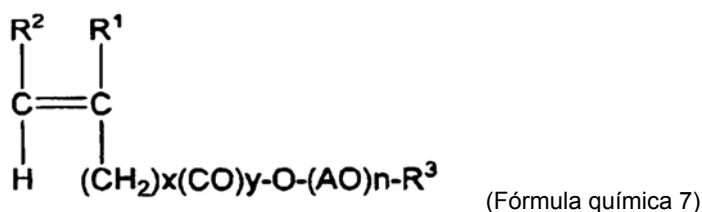
ix) Asimismo, la presente invención proporciona un método para la producción de dicho polímero (P) que contiene una unidad constitucional derivada de una cadena polioxialquileno, el método de producción por polimerización viva de los monómeros insaturados (M) conteniendo un monómero insaturado (I-M) que tiene una cadena polioxialquileno.

x) En este caso, preferentemente la polimerización viva de los monómeros (M) que contienen un monómero basado en polialquilenglicol insaturado (I-M) se lleva a cabo mediante mezcla del compuesto organometálico que se muestra en la Fórmula química 1 y un compuesto halógeno orgánico, o

xi) la polimerización viva de los monómeros (M) que contienen un monómero basado en polialquilenglicol insaturado (I-M) se lleva a cabo por medio del compuesto organotelurio que se muestra en la Fórmula química 3 anterior y/o del compuesto de diteluro que se muestra en la Fórmula química 4 anterior y un iniciador de la polimerización.

xii) Asimismo, en este caso es preferente que el monómero insaturado (M) comprenda un monómero insaturado (II-M) con un sitio derivado del grupo carboxilo.

xiii) En un método de producción de la presente invención, el monómero insaturado (I-M) que contiene dicha cadena polioxialquileno es preferentemente el monómero insaturado que se muestra en la siguiente Fórmula química 7:



donde R^1 y R^2 representan, cada uno independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; AO representan, cada uno independientemente, un tipo de grupos oxialquileno de 2 o más átomos de carbono o una mezcla de 2 o más tipos de los mismos, la mezcla se puede añadir en bloque o de forma aleatoria; x representa un número entero de 0 a 2, y representa 0 ó 1, n representa un número de adición

medio de moles de grupos oxialquileo de 1 a 300; y R^3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono.

- xiv) Asimismo, el monómero insaturado (II-M) que tiene un sitio derivado de dicho grupo carboxilo es preferentemente el monómero insaturado que se muestra en la siguiente Fórmula química 8:



donde R^4 , R^5 y R^6 representan, cada uno independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, $-(CH_2)_zCOOM^2$, que puede ser un anhídrido formado con $COOM^1$ u otro $-(CH_2)_zCOOM^2$; z representa un número entero de 0 a 2; M^1 y M^2 son iguales o diferentes y representan un átomo de hidrógeno, un elemento metal alcalino, un elemento metal alcalinotérreo, un grupo amonio o un grupo amina orgánico, un grupo sililo que tiene un grupo hidrocarburo de 3 a 18 átomos de carbono.

- xv) Además, la presente invención proporciona una mezcla de cemento que contiene cualquiera de los polímeros mencionados anteriormente como componente esencial.

- xvi) Además, la presente invención proporciona una mezcla de cemento que comprende un polímero (P) como componente esencial, polímero (P) que se produce por medio del método de producción de acuerdo con el proceso mencionado anteriormente.

Un polímero de la presente invención tiene una distribución muy limitada de pesos moleculares debido a que la parte de alto peso molecular que provoca la coagulación de los polvos inorgánicos y la parte de bajo peso molecular que apenas contribuye a la dispersión del cemento se reducen, reduciéndose la distribución de pesos moleculares al rango limitado de parámetros específicos, de forma que el rendimiento de la dispersión se puede mejorar mediante el uso del polímero de la presente invención en un dispersante para polvos inorgánicos. En caso de aplicación al cemento como polvo inorgánico, en particular, se puede obtener una excelente rendimiento dispersante.

El polímero de la presente invención es un polímero (P) que contiene una unidad constitucional derivada de una cadena polioxialquileo, el polímero (P) se caracteriza por cumplir un rango de valores PD definidos por la siguiente Fórmula matemática 1:

$$1 < PD < MD \quad (\text{Fórmula 1})$$

donde $PD = Mw/Mn$, $MD = G(n) \times Mw + H(n)$, y $G(n) \times Mw$ se define mediante la siguiente fórmula matemática 2:

$$G(n) \times Mw = \{0,985 \times 1n(n) + 5,802\} \times 10^{-5} \times Mw \quad (\text{Fórmula 2})$$

donde n representa el número de adición medio de moles de grupos oxialquileo en el polímero (P) y Mw y Mn representan, respectivamente, el peso molecular medio ponderado y el peso molecular promedio en número del polímero (P), medido por cromatografía de permeabilidad en gel (GPC), y H(n) se define mediante la siguiente Fórmula matemática 3:

$$H(n) = 4,513 \times 10^{-5} \times n^2 - 6,041 \times 10^{-3} \times n + 1,351 \quad (\text{Fórmula 3})$$

donde n representa el número medio de adición de moles de grupos oxialquileo en el polímero (P). Además, el valor de MD se puede obtener por medio de los siguientes métodos:

Método de cálculo del parámetro:

- 1) Se mide el peso molecular medio ponderado (Mw) del polímero (P) por cromatografía de permeabilidad en gel (GPC).
- 2) Se mide el número de adición medio de moles (n) por NMR o similar cuando no se conoce el número medio de adición de moles (n) de una cadena oxialquileo del polímero (P).
- 3) El valor MD se obtiene mediante la sustitución de los valores del peso molecular medio ponderado (Mw) y el número medio de adición de moles (n) de una cadena oxialquileo obtenidos a partir de (1) y (2) anteriores en las Fórmulas matemáticas 1 a 3 mencionadas anteriormente

El valor MD anterior es un parámetro que representa la distribución de pesos moleculares (grado de dispersión). El valor MD se explica a continuación.

- 5 Existe una fuerte correlación entre M_w/M_n y M_w . En caso de que un polímero tenga una cadena lateral larga, como alquilenglicol, la longitud de la cadena lateral (n) afecta también a M_w/M_n . Asimismo, en caso de un copolímero, la composición polimérica afecta a la distribución de pesos moleculares. Por tanto, la distribución de peso molecular del copolímero de larga cadena lateral puede representarse mediante una función del peso molecular, el tamaño de la cadena lateral y la composición, tal como se muestra en la siguiente Fórmula matemática 4:

$$M_w/M_n = F(M_w, n, \text{composición}) \quad (\text{Fórmula 4})$$

- 10 Aunque la GPC mide en principio valores relativos, la Fórmula matemática 4 anterior se convierte en una fórmula intrínseca bajo ciertas condiciones de GPC y debe ser derivada para evitar toda contradicción de los resultados medidos para varios polímeros en determinada condición. La derivación de la Fórmula matemática 4 anterior se llevó a cabo bajo las condiciones de GPC descritas a continuación.

- 15 A partir de los resultados medidos para numerosos polímeros modificados de forma diversa en su M_w , n y en la composición, cuando un polímero a medir no se adhiere a las columnas GPC, se puede desprestigiar la composición debido a su pequeña influencia en las mediciones, y el valor paramétrico de la distribución de los pesos moleculares (MD) puede representarse por la siguiente Fórmula matemática 5:

$$MD = G(n) \times M_w + H(n) \quad (\text{Fórmula 5})$$

en la que el primer término del lado derecho representa la influencia de M_w sobre M_w/M_n , el segundo término del lado derecho representa la influencia de la longitud de la cadena polioxialquileno (n) sobre M_w/M_n .

- 20 Para los polímeros que tienen distintos M_w en determinada longitud de cadena oxialquileno (n), cuando se señala M_w en el eje X y M_w/M_n en el eje Y, la relación entre ambos representa una función lineal, el valor de $G(n)$ de la longitud de la cadena lateral se calcula a partir de la pendiente, el valor de $H(n)$ de la longitud de la cadena oxialquileno (n) se calcula a partir de la intersección. Para los polímeros de otra longitud de cadena de oxialquileno (n), $G(n)$ y $H(n)$ se calcula de la misma manera.
- 25 Entonces, cuando se señala n en el eje X y $G(n)$ en el eje Y, la relación entre ellos se representa de forma razonable, aproximadamente, mediante la siguiente Fórmula matemática 6 en logaritmo natural:

$$G(n) = \{a_1 \times \ln(n) + a_2\} \times 10^{-5} \quad (\text{Fórmula 6})$$

en la que a_1 y a_2 son constantes determinadas por los valores medidos, a_1 es $-0,985$ y a_2 es $5,802$.

- 30 Además, cuando se señala n en el eje X y $H(n)$ en el eje Y, la relación entre ellos se representa de forma razonable, aproximadamente, mediante la siguiente Fórmula matemática cuadrática 7:

$$H(n) = b_1 \times n^2 + b_2 \times n + b_3 \quad (\text{Fórmula 7})$$

en la que b_1 , b_2 y b_3 son constantes determinadas por los valores medidos, b_1 es $4,513 \times 10^{-5}$, b_2 es $-6,041 \times 10^{-3}$ y b_3 es $1,351$. En consecuencia, se muestra la Fórmula matemática 5 anterior en la siguiente Fórmula matemática 8:

$$MD = \{-0,985 \times \ln(n) + 5,802\} \times 10^{-5} \times M_w + 4,513 \times 10^{-5} \times n^2 - 6,041 \times 10^{-3} \times n + 1,351$$

- 35 (Fórmula 8)

El rango de valores de PD del polímero (P) de la presente invención es $1 < PD < MD - 0,2$ utilizando el valor paramétrico de distribución de pesos moleculares (grado de dispersión), es decir el valor MD obtenido mediante la Fórmula matemática 8 anterior.

- 40 Por ejemplo, para (a) un polímero con un peso molecular medio ponderado de 30.000 y un número de adición medio de moles de cadena oxialquileno de 25, $G(n) \times M_w = 0,789$, $H(n) = 1,226$, y el valor paramétrico de distribución de pesos moleculares es $MD = 0,789 + 1,226 = 2,015$. Asimismo, para (b) un polímero con un peso molecular medio ponderado de 40.000 y un número de adición medio de moles de cadena oxialquileno de 50, $G(n) \times M_w = 0,779$, $H(n) = 1,160$, y el valor paramétrico de distribución de pesos moleculares es $MD = 0,779 + 1,160 = 1,939$.

- 45 Asimismo, el anterior valor paramétrico de distribución de pesos moleculares (valor MD) es un parámetro que representa el grado de dispersión (M_w/M_n) del polímero, cuanto más alto es el valor, más alto es el grado de dispersión y más amplia es la distribución de pesos moleculares del polímero; y cuanto más bajo es el valor, más bajo es el grado de dispersión y más limitada es la distribución de pesos moleculares del polímero. El polímero (P)

de la presente invención posee un valor PD en el rango inferior al anterior valor paramétrico de distribución de pesos moleculares (valor MD) menos 0,2, lo que significa que la distribución de los pesos moleculares es muy estrecha.

Cuando el PD anterior se encuentra en la relación $1 < PD < MD - 0,2$, no está particularmente limitado, pero desde el punto de vista de que cuanto más limitada es la distribución de los pesos moleculares (grado de dispersión), más aumenta el rendimiento de dispersión de los polvos inorgánicos, es en especial $PD < MD - 0,25$, en particular $PD < MD - 0,3$ y con total preferencia $PD < MD - 0,35$. También, desde el punto de vista de la producción polimérica, es preferente $1,05 < PD$, con especial preferencia $1,1 < PD$, en particular $1,15 < PD$, con particular preferencia $1,2 < PD$, en particular $1,25 < PD$ y concretamente $1,3 < PD$.

Como polímero (P) de la presente invención que contiene una unidad constitucional derivada de una cadena polioxialquileno, se emplea un polímero obtenido por medio de un método de polimerización específico.

Por ejemplo, mediante la utilización de un nuevo sistema catalizador en particular, se puede aplicar un método para polimerizar monómeros altamente polarizados, tal como un monómero basado en (met)acrilo o un polímero que contiene una cadena lateral polialquilenglicol, en masa o en un disolvente muy polarizado. El nuevo sistema catalizador es una mezcla del compuesto organometálico que se muestra en la siguiente Fórmula química 1:

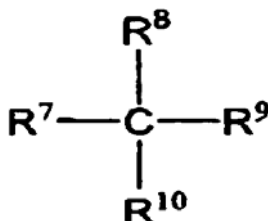


en la que M representa un elemento de transición que pertenece al cuarto período y L se representa mediante la siguiente Fórmula química 2:



en la que Al representa alquilenimina, AO representa óxido de alquileno y AS representa sulfuro de alquileno; X representa halógeno; y a, b, c, d, e y f representan cada uno un número no inferior a 0;

y un compuesto orgánico de halógeno tal como se muestra en la siguiente Fórmula química 9:



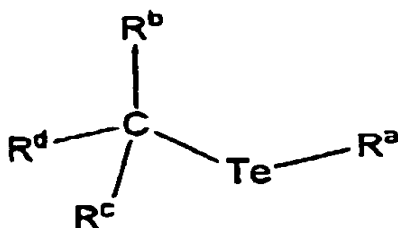
(Fórmula química 9)

en la que R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo o un átomo de halógeno, pudiendo el grupo hidrocarburo contener uno o más átomos de halógeno o heteroátomos.

El sistema catalizador anterior se compone del tipo de compuestos que se muestra en la Fórmula química 1 anterior, o 2 ó más tipos de los mismos, y el tipo de compuestos que se muestra en la Fórmula química 9 anterior, o 2 o más tipos de los mismos.

El polímero (P) de la presente invención que contiene una unidad constitucional derivada de una cadena polioxialquileno se puede producir mediante la polimerización de los monómeros insaturados (M) que contienen un monómero insaturado (I-M) con una cadena polialquilenglicol utilizando el nuevo sistema catalizador.

A modo de otro ejemplo específico del polímero (P) de la presente invención que contiene una unidad constitucional derivada de una cadena polioxialquileno, se encuentra un polímero obtenido mediante la polimerización de los monómeros insaturados (M) que contienen un monómero insaturado (I-M) con una cadena polialquilenglicol utilizando un iniciador de polimerización y el compuesto del organotelurio mostrado en la siguiente Fórmula química 3:



(Fórmula química 3)

en la que R^a representa un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido o un grupo heterocíclico aromático; R^b y R^c representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono; R^d representa un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo heterocíclico aromático, un grupo acilo, un grupo oxicarbonilo o un grupo ciano; y/o el compuesto de diteluro que se muestra en la siguiente Fórmula química 4:



en la que R^f y R^g representan cada uno independientemente un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido o un grupo heterocíclico aromático.

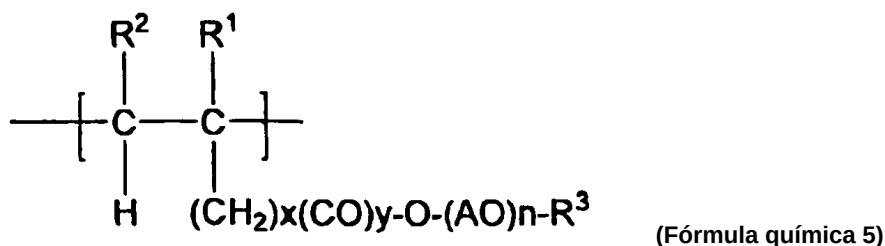
El polímero contiene una unidad constitucional derivada de una cadena polioxialquilenos.

- 10 El polímero (P) de la presente invención que contiene una unidad constitucional derivada de una cadena polioxialquilenos no está particularmente limitado, siempre que contenga una unidad constitucional derivada de una cadena polioxialquilenos en el polímero, pero es preferente una estructura en la que la cadena polioxialquilenos está injertada en una cadena principal del polímero. Una unidad constitucional derivada de una cadena polioxialquilenos contiene preferentemente del 2 al 98% en peso con respecto al peso total del polímero, con más preferencia del 50% o más en peso, en especial del 60% o más en peso, con especial preferencia del 65% o más en peso y en particular del 70% o más en peso. Cuando se calcula el porcentaje en masa, en caso de que la unidad constitucional del polímero tenga un grupo funcional capaz de formar una sal, tal como un ácido o una base, la masa se calculará en un estado en el que el polímero no está formando ninguna sal (por ejemplo, una sal carboxílica debe convertirse en un ácido carboxílico, una sal amínica debe convertirse en una amina). Se aplicará este cálculo en lo que sigue.
- 20 Asimismo, los tipos de grupos oxialquilenos que componen una cadena oxialquilenos y el número de adición medio de moles no están particularmente limitados, pero es preferible un grupo oxialquilenos de 2 a 18 átomos de carbono, en especial un grupo oxialquilenos de 2 a 8 átomos de carbono. También, desde el punto de vista del rendimiento de la dispersión para polvos inorgánicos que utilizan el agua como medio, es necesario aumentar la hidrofiliidad del grupo oxialquilenos, siendo preferente que constituya un alto porcentaje el grupo oxietileno de 2 átomos de carbono.
- 25 En este caso, la relación del grupo oxietileno con respecto a la totalidad del oxialquilenos de 3 o más átomos de carbono y el grupo oxietileno es preferentemente del 70% molar o más, con especial preferencia del 90% molar o más, en particular del 95% molar o más y con total preferencia del 100% molar.

- 30 Igualmente, el número de adición medio de moles de grupo oxialquilenos no está particularmente limitado, pero un número de adición medio de moles de la cadena oxialquilenos preferente es de 1 a 300 moles, desde el punto de vista de la mejora del rendimiento de dispersión para polvos inorgánicos, preferentemente de 2 moles o más, con especial preferencia de 4 moles o más, en especial de 6 moles o más, en particular de 10 moles o más, con particular preferencia de 15 moles o más y en concreto de 20 moles o más. El límite superior de la cadena oxialquilenos, desde el punto de vista de la producción de la cadena oxialquilenos, es preferentemente de 300 moles, con más preferencia de 250 moles, en especial de 200 moles y en particular de 150 moles.

- 35 El polímero (P) anterior contiene una unidad constitucional derivada de un grupo carboxilo además de la unidad constitucional derivada de la cadena polioxialquilenos. La unidad constitucional con el grupo carboxilo contiene preferentemente del 2 al 90% en peso con respecto al peso total del polímero, desde el punto de vista de la adsorción en los polvos inorgánicos, preferentemente del 2% o más en peso, en especial del 5% o más en peso, con especial preferencia del 7,5% o más en peso, en particular del 10% o más en peso, con particular preferencia del 12,5% o más en peso, preferentemente del 15% o más en peso, todavía con más preferencia del 20% o más en peso, y en concreto del 25% o más en peso. Sin embargo, cuando la unidad constitucional con grupo carboxilo empieza a ser importante, la cantidad introducida de la unidad constitucional con función dispersante para polvos inorgánicos empieza a ser pequeña, de modo que el límite superior es preferentemente del 90% en peso, con más preferencia del 80% en peso, en especial del 60% en peso, con especial preferencia del 50% en peso, en particular del 40% en peso, con particular preferencia del 35% en peso y con total preferencia del 30% en peso.

La unidad constitucional derivada de la cadena polioxialquilenos anterior comprende preferentemente la unidad constitucional (I) que se muestra en la siguiente Fórmula química 5, conteniendo del 2 al 98% en peso:



La cadena oxialquileno tiene la función de dispersar polvos inorgánicos, tales como partículas de cemento, debido al efecto de repulsión estérico y constituye preferentemente del 2 al 98% en peso, con lo cual se puede dispersar suficientemente las partículas de cemento. En la Fórmula química 5, R^1 y R^2 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; AO representan cada uno independientemente un tipo de grupos oxialquileno de 2 o más átomos de carbono o una mezcla de 2 o más tipos de los mismos, la mezcla se puede añadir en bloque o de forma aleatoria; x representa un número entero de 0 a 2, y representa 0 ó 1, n representa el número de adición medio de moles de grupos oxialquileno, de 1 a 300; y R^3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono.

Con el fin de mostrar el efecto de dispersión para los polvos inorgánicos, la unidad constitucional anterior (I) contiene preferentemente el 2% o más en peso en el polímero, con más preferencia el 50% o más en peso, en especial el 60% o más en peso, con especial preferencia el 65% o más en peso y en particular el 70% o más en peso. Sin embargo, cuando el contenido de la unidad constitucional (I) anterior empieza a ser importante, el contenido de la unidad constitucional (II) que posee una función de adsorción en los polvos inorgánicos como el cemento empieza a ser pequeña, por tanto no se puede obtener ninguna composición con suficiente fluidez si no se añaden muchas mezclas. Así, el límite superior del contenido es preferentemente del 98% en peso, con más preferencia del 95% en peso, en especial del 90% en peso, con especial preferencia del 85% en peso y en particular del 80% en peso.

En particular, un grupo oxialquileno indicado con AO es preferentemente un grupo oxialquileno de 2 a 18 átomos de carbono, desde el punto de vista de la mejora del rendimiento de dispersión para los polvos inorgánicos utilizando agua como medio, y es necesario aumentar la hidrofiliidad del grupo oxialquileno, siendo preferente que el grupo oxietileno de 2 átomos de carbono comprenda un alto porcentaje. En este caso, la relación molar del grupo oxietileno con respecto a la totalidad del oxialquileno de 3 o más átomos de carbono y el grupo oxietileno en la unidad constitucional (I) es preferentemente del 70% molar o más, con especial preferencia del 80% molar o más, en particular del 90% molar o más y con total preferencia del 100% molar.

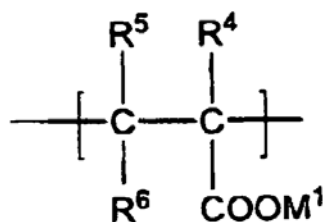
Asimismo, la introducción de un grupo oxialquileno de 3 o más átomos de carbono en la cadena oxialquileno de la unidad constitucional (I) proporciona cierta cantidad de hidrofobicidad, de modo tal que una partícula de cemento tendrá alguna estructura (red), mejorándose por ello el estado de un hormigón producido mediante la utilización del polímero de la presente invención (por ejemplo, se puede reducir la viscosidad y la congelación del hormigón). Sin embargo, la introducción excesiva de grupos oxialquileno de 3 átomos o más de carbono proporcionará demasiada hidrofobicidad con el polímero obtenido y, por ello, se puede reducir el rendimiento de la dispersión de cemento. La proporción del grupo oxialquileno de 3 o más átomos de carbono en la unidad constitucional (I), desde el punto de vista de la hidrofobicidad proporcionada, es preferentemente del 1% molar o más, con más preferencia del 3% molar o más, en especial del 5% molar o más y, desde el punto de vista del rendimiento de la dispersión de cemento, preferentemente es del 30% molar o menos.

Como grupo oxialquileno de 3 o más átomos de carbono, desde el punto de vista de una fácil introducción y afinidad con el cemento, es preferible un grupo oxialquileno de 3 a 8 átomos de carbono y los grupos oxipropileno y oxibutileno de 3 a 4 átomos de carbono son especialmente preferentes.

El número de adición medio de moles de la cadena oxialquileno es preferentemente de 1 a 300 moles, desde el punto de vista de la mejora del rendimiento de dispersión para polvos inorgánicos, preferentemente 2 moles o más, con más preferencia 4 moles o más, en especial 6 moles o más, con especial preferencia 10 moles o más, en particular 15 moles o más y con total preferencia 20 moles o más. El límite superior de la cadena oxialquileno, desde el punto de vista de la producción de la cadena de oxialquileno, es preferentemente de 300 moles, en especial 250 moles, con especial preferencia de 200 moles y en particular de 150 moles.

El grupo terminal R^3 de la cadena oxialquileno es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo alifático o cíclico, un grupo alquenilo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquinilo de 1 a 20 átomos de carbono, grupos aromáticos con un anillo de benceno tales como un grupo fenilo de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilfenilo y un grupo naftilo; preferentemente es hidrofílico desde el punto de vista de la dispersión de polvos inorgánicos que utiliza agua como medio para la composición del cemento, los ejemplos preferentes incluyen un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo de 1 a 10 átomos de carbono tal como un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo y fenilo, además, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo de 1 a 6 átomos de carbono tal como un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo y fenilo, además, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo de 1 a 3 átomos de carbono tal como un grupo alquilo, alquenilo y alquinilo.

La unidad constitucional que posee un sitio derivado del grupo carboxilo anterior comprende una unidad constitucional (II) tal como se muestra en la siguiente Fórmula química 6, que contiene preferentemente del 2 al 90% en peso:



(Fórmula química 6)

En la Fórmula química 6 anterior, R^4 , R^5 y R^6 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^2$, que puede ser un anhídrido formado con COOM^1 u otro $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^2$; z representa un número entero de 0 a 2; M^1 y M^2 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un elemento de metal alcalino, un elemento de metal alcalinotérreo, un grupo amonio o un grupo amina orgánico.

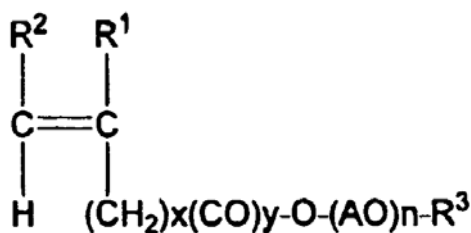
La unidad constitucional (II) anterior forma parte de la operación de adsorción en los polvos inorgánicos, como el cemento, desde el punto de vista de una suficiente adsorción para los polvos inorgánicos, y constituye preferentemente el 2% o más en peso del polímero, con más preferencia el 5% o más en peso, en especial el 7,5% o más en peso, con especial preferencia el 10% o más en peso, en particular el 12,5% o más en peso, con particular preferencia el 15% o más en peso, todavía con más preferencia el 20% o más en peso y con total preferencia el 25% o más en peso. Sin embargo, cuando el contenido de la unidad constitucional (II) anterior empieza a ser demasiado importante, el contenido de la unidad constitucional (I) que posee una función de dispersión de los polvos inorgánicos empieza a ser pequeña, por tanto, no se puede obtener ninguna composición con suficiente fluidez si no se añaden muchas mezclas. Así, el límite superior del contenido de la unidad constitucional (II) anterior se sitúa preferentemente en un 90% en peso, con más preferencia un 80% en peso, en especial un 60% en peso, con especial preferencia un 50% en peso, en particular un 40% en peso, con particular preferencia un 35% en peso y con total preferencia un 30% en peso.

El polímero (P) anterior se caracteriza por tener la unidad constitucional esencial anterior (unidad de repetición), puede tener además una unidad constitucional (III) derivada del monómero (III-M) descrito más adelante. Estas unidades constitucionales pueden ser cada una de un tipo, o de 2 o más tipos.

Con respecto a la relación en peso de cada unidad constitucional que compone el polímero (P) anterior en peso, la relación entre la unidad constitucional (I) y la unidad constitucional (II)/unidad constitucional (III) preferentemente es del 2 al 98% en peso/del 2 al 90% en peso/del 0 al 50% en peso, con más preferencia del 50 al 95% en peso/del 5 al 80% en peso/del 0 al 40% en peso y especialmente del 60 al 90% en peso/del 7,5 al 60% en peso/del 0 al 30% en peso.

Monómero para obtener el polímero (P) que contiene una unidad constitucional derivada del grupo polioxialquileo:

Como monómero que proporciona la unidad constitucional (I) anterior, el ejemplo consiste en un componente monomérico insaturado que tiene una cadena polioxialquileo (en adelante denominado "I-M") que contiene el monómero que se muestra en la siguiente Fórmula química 7:



(Fórmula química 7)

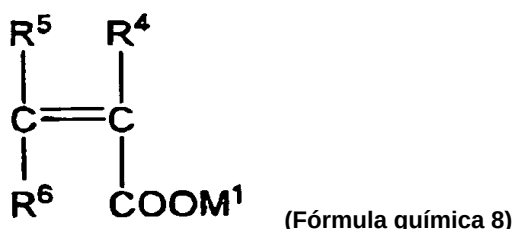
en la que R^1 y R^2 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; AO representan cada uno independientemente un tipo de grupos oxialquileo de 2 o más átomos de carbono o una mezcla de 2 o más tipos de los mismos, la mezcla se puede añadir en un bloque o de forma aleatoria; x representa un número entero de 0 a 2, y representa 0 ó 1, n representa el número de adición medio de moles de grupos oxialquileo, que es de 1 a 300; R^3 es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono.

Los ejemplos de componentes monoméricos insaturados (I-M) pueden incluir alcoxipolialquilenglicoles obtenidos mediante la adición de óxidos de alquileo de 2 a 18 átomos de carbono a los alcoholes alifáticos saturados respectivos de 1 a 20 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, octanol, 2-etil-1-hexanol, nonil alcohol, lauril alcohol, acetil alcohol y estearil alcohol; alcoholes alifáticos insaturados de 3 a 20 átomos de carbono tales como alil alcohol, metalil alcohol, crotil alcohol y oleil alcohol; alcoholes cíclicos de 3 a 20 átomos de carbono tales como ciclohexanol; alcoholes aromáticos de 6 a

20 átomos de carbono tales como fenol, fenilmetanol (bencil alcohol), metil fenol (cresol), p-etilfenol, dimetilfenol (xilenol), nonilfenol, dodecilfenol, fenilfenol y naftol; ésteres de polialquilenglicoles obtenidos mediante polimerización de un óxido de alquileo de 2 a 18 átomos de carbono con ácido (met)acrílico y ácido crotonico. Estos monómeros insaturados se pueden utilizar solos o de forma concomitante en 2 o más tipos de los mismos. De entre estos monómeros insaturados, son preferentes los ésteres del ácido (met)acrílico con alcoxpialquilenglicoles.

Además, se pueden relacionar los compuestos obtenidos mediante la adición de óxido de alquileo de 1 a 300 moles a alcoholes insaturados tales como vinil alcohol, (met)alil alcohol, 3-metil-3-buten-1-ol, 3-metil-2-buten-1-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-2-buten-1-ol y 2-metil-3-buten-1-ol. Estos monómeros insaturados se pueden utilizar solos o de forma concomitante en 2 o más tipos de los mismos. De entre estos monómeros insaturados, es particularmente preferente un compuesto obtenido mediante la adición de óxido de alquileo de 1 a 300 moles a (met)acril alcohol o 3-metil-3-buten-1-ol. Además, los ésteres insaturados y éteres insaturados anteriores se pueden añadir a los óxidos de alquileo, por ejemplo, uno o 2 o más tipos de óxidos de alquileo seleccionados de entre óxidos de alquileo de 2 a 18 átomos de carbono, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y óxido de estireno. Cuando se añaden 2 o más tipos, se puede llevar a cabo una adición aleatoria, adición en bloque o adición alterna.

El monómero que proporciona la unidad constitucional (II) anterior es un compuesto monomérico insaturado (en adelante denominado "II-M") que contiene un monómero, por ejemplo, tal como se muestra en la Fórmula química 8:



en la que R^4 , R^5 y R^6 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, $-(CH_2)_zCOOM^2$, que puede ser un anhídrido compuesto de $COOM^1$ u otro $-(CH_2)_zCOOM^2$; z representa un número entero de 0 a 2; M^1 y M^2 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un elemento de metal alcalino, un elemento de metal alcalinotérreo, un grupo amonio o un grupo amina orgánico, un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo sililo que tiene un grupo hidrocarburo de 3 a 18 átomos de carbono.

Ejemplos de monómeros insaturados designados como II-M incluyen ácidos monocarboxílicos tales como ácido (met)acrílico y ácido crotonico; monómeros basados en ácidos dicarboxílicos tales como ácido maleico, ácido itacónico y ácido fumárico; y sus anhídridos o sales, tales como de metal monovalente, metal divalente, metal trivalente, sal de amonio o de aminoácidos orgánicos; ésteres de grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono de monómeros basados en ácidos monocarboxílicos tales como ácido (met)acrílico y ácido crotonico; ésteres de sililo que tienen un grupo hidrocarburo de 3 a 18 átomos de carbono; mono o di-ésteres del grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono de monómero basados en ácido dicarboxílico tales como ácido maleico, ácido itacónico y ácido fumárico; los mono o di-silil-ésteres que tienen un grupo hidrocarburo de 3 a 18 átomos de carbono. De entre estos monómeros insaturados, son preferentes los siguientes compuestos desde el punto de vista de la polimerización: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y anhídrido maleico, en particular ácido acrílico y ácido metacrílico y sus sales, alquil ésteres de 1 a 6 átomos de carbono de ácido acrílico o ácido metacrílico, tales como metil éster, etil éster, propil éster y butil éster; silil ésteres que tienen un grupo hidrocarburo de 3 a 16 átomos de carbono tales como trimetilsilil éster, t-butil dimetil silil éster y t-butil difenil silil éster; mono o di-alquil ésteres de 1 a 6 átomos de carbono de ácido maleico, tales como metil éster, etil éster, propil éster y butil éster; mono o di-silil-ésteres que tienen un grupo hidrocarburo de 3 a 16 átomos de carbono, tales como trimetilsilil éster, t-butil dimetil silil éster y t-butil difenil silil éster. Cuando se utilizan alquil ésteres o silil ésteres, si es necesario, los ésteres se pueden hidrolizar para producir grupos carboxilo.

Asimismo, estos monómeros se puede utilizar de forma concomitante en 2 o más tipos de los mismos.

También es preferente utilizar un monómero insaturado adicional (III-M) que es distinto de los I-M y II-M anteriores y es capaz de copolimerizarse con I-M y II-M. Ejemplos de monómeros insaturados (III-M) pueden incluir monoésteres y diésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico con alquil alcoholes de 1 a 20 átomos de carbono, glicoles de 2 a 18 átomos de carbono o polialquilenglicoles con un número de adición de 2 a 300 moles de estos glicoles, y óxidos de alcoximonoalquileo con óxidos de alquileo de 1 a 18 átomos de carbono a alquil alcoholes de 1 a 20 átomos de carbono u óxidos de alcoxpialquileno con un número de adición de 2 a 300 moles de óxidos de alquileo de 2 a 18 átomos de carbono a alquil alcoholes de 1 a 20 átomos de carbono; o monoamidas y diamidas de estos ácidos con alquilaminas de 1 a 20 átomos de carbono y un compuesto con aminación en un extremo de glicoles de 2 a 18 átomos de carbono, o un compuesto con aminación en un extremo de polialquilenglicoles con un número de adición de 2 a 300 moles de

5 estos glicoles: ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados tales como ácido (met)acrílico y ácido crotonico con alquil alcoholes de 1 a 20 átomos de carbono, glicoles de 2 a 18 átomos de carbono o polialquilenglicoles con un número de adición de 2 a 300 moles de estos glicoles y óxidos de alcoximonoalquileño con óxidos de alquileño de 1 a 18 átomos de carbono a alquil alcoholes de 1 a 20 átomos de carbono u óxidos de alcoxipolialquileño con un número de adición de 2 a 300 moles de óxidos de alquileño de 2 a 18 átomos de carbono a los alquil alcoholes de 1 a 20 átomos de carbono; o las amidas de estos ácidos con alquilaminas de 1 a 20 átomos de carbono y un compuesto con aminación en un extremo de glicoles de 2 a 18 átomos de carbono o un compuesto con aminación en un extremo de polialquilenglicoles con un número de adición de 2 a 300 moles de estos glicoles; ácidos sulfónicos insaturados tales como sulfoetil-(met)acrilato, ácido 2-metilpropanosulfónico, (met)acrilamida y ácido estireno-sulfónico y sus sales metálicas monovalentes, sales metálicas divalentes, sal de amonio y sal de amina orgánica; amidas insaturadas tales como (met)acrilamida y (met)acrilalquilamida; compuestos aminos insaturados tales como dimetilaminoetil-(met)acrilato; ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo; vinil éteres; alquil vinil éteres de 3 a 20 átomos de carbono tales como metil vinil éter, etil vinil éter, propil vinil éter, butil vinil éter; y vinilos aromáticos como estireno. Estos monómeros insaturados se pueden utilizar solos o de forma concomitante empleados en 2 o más tipos de los mismos.

20 Para obtener un polímero mediante la copolimerización del monómero insaturado (I-M), el monómero insaturado (II-M) y el monómero insaturado (III-M), con respecto a una relación de estos monómeros insaturados utilizados en relación con el total del 100% en peso, la relación monómero insaturado (I-M)/ monómero insaturado (II-M)/monómero insaturado (III-M) se sitúa preferentemente en el 2 al 98% en peso/2 al 90% en peso/0 al 50% en peso, con más preferencia del 50 al 95% en peso/del 5 al 80% en peso/del 0 al 40% en peso y especialmente del 60 al 90% en peso/del 7,5 al 60% en peso/del 0 al 30% en peso.

25 El peso molecular medio ponderado (Mw) del polímero (P) se puede ajustar adecuadamente con este mismo propósito. Por ejemplo, cuando el polímero (P) se emplea como dispersante para materiales inorgánicos, el Mw del polímero (P) se puede ajustar al valor apropiado de acuerdo con el tipo y el tamaño de partículas de los materiales a dispersar. Cuando el polímero (P) se emplea como dispersante del cemento, con el fin de adsorber el polímero (P) con las partículas de cemento y dispersar así suficientemente las partículas de cemento, el polímero (P) tiene un valor Mw preferente de 1.000 o más, con más preferencia de 5.000 o más, en especial de 10.000 o más, con especial preferencia de 15.000 o más, en particular de 20.000 o más, con total preferencia de 25.000 o más. Para impedir la coagulación de las partículas de cemento, el polímero (P) tiene un valor Mw preferente de 80.000 o menos, con particular preferencia de 60.000 o menos, con total preferencia de 40.000 o menos. Se debe observar que los valores Mw anteriores se obtienen cuando se miden bajo las condiciones de GPC descritas en esta especificación.

Producción del polímero (P) que contiene una unidad constitucional derivada de la cadena polioxialquileño:

35 El polímero (P) que contiene una unidad constitucional derivada de la cadena polioxialquileño de la presente invención tiene el valor PD determinado descrito anteriormente y se caracteriza particularmente por una distribución limitada de pesos moleculares. Como método de producción del polímero con el valor determinado PD descrito anteriormente, por ejemplo, se pueden relacionar las siguientes formas:

- 40 1. métodos de fraccionamiento mediante cromatografía de permeabilidad en gel (GPC) y película de filtración, fraccionamiento por diferencia de solubilidad o método de diálisis empleando polímeros que tienen una unidad constitucional derivada de la cadena polioxialquileño obtenidos mediante un método bien conocido.
2. Método de polimerización viva del monómero que contiene un monómero insaturado que tiene una cadena polioxialquileño; de entre las polimerizaciones vivas, es preferente la polimerización radical viva. Se describe a continuación una característica del método de polimerización radical viva.

45 Se conocen numerosas técnicas en los métodos de polimerización radical viva. Por ejemplo, existe un método que utiliza un óxido basado en nitrógeno como TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi), un método que utiliza un catalizador de metal de transición, a veces llamado método ATRP (Polimerización Radical por Transferencia Atómica) y el método RAFT (Transferencia de Cadena mediante Adición-Fragmentación Reversible).

50 Aunque existe un método que utiliza un catalizador de metal de transición como característica del método de polimerización radical viva, por medio de un nuevo sistema catalizador se puede aplicar un método para polimerizar monómeros altamente polarizados en particular, tal como un monómero basado en (met)acriló y un monómero con una cadena lateral polialquilenglicol, en masa o en un disolvente altamente polarizado. El nuevo sistema catalizador es una mezcla de un compuesto organometálico tal como se muestra en la siguiente Fórmula química 1:

(M)a (L)b (X)c (Fórmula química 1)

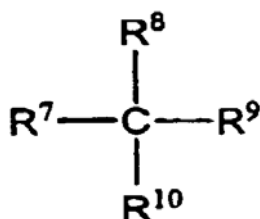
55 en la que M representa un elemento que pertenece al cuarto período y L es representado por la siguiente Fórmula química 2:

(Al)d (AO)e (AS)f

(Fórmula química 2)

en la que Al representa alquilenimina, AO representa óxido de alquileo y AS representa sulfuro de alquileo; X representa halógeno; y a, b, c, d, e y f representan cada uno independientemente un número no inferior a 0.

- 5 y un compuesto de halógeno orgánico tal como se muestra en la siguiente Fórmula química 9:



(Fórmula química 9)

en la que R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo o un átomo de halógeno, pudiendo el grupo hidrocarburo contener 1 o más átomos de halógeno o heteroátomos.

- 10 El sistema catalizador anterior se compone de un tipo o 2 o más tipos de los compuestos tal como se muestran en la Fórmula química 1 anterior y un tipo o 2 o más tipos de los compuestos que se muestran en la Fórmula química 2 anterior.

- En la Fórmula química 1 anterior, generalmente como L se utilizan compuestos de tipo heterocíclico y aromático tal como compuestos de tipo biperidina y de tipo trifenilfosfina, pero existe una limitación de la solubilidad del monómero en el disolvente, de modo que aparece un inconveniente al respecto de la continuidad de la polimerización, particularmente en caso de utilizar disolventes altamente polarizados y monómeros altamente polarizados. Por otra parte, el compuesto que se muestra en la Fórmula química 1 anterior que contiene el compuesto que se muestra en la Fórmula química 2 anterior mejora su estabilidad y solubilidad incluso en disolventes altamente polarizados, debido a que contiene numerosos átomos de alta electronegatividad de nitrógeno, oxígeno y azufre en comparación con el átomo de carbono, y tiene una mayor afinidad con los monómeros altamente polarizados tales como monómeros basados en (met)acrilato y el monómero que tiene una cadena lateral polialquilenglicol. Como consecuencia, la polimerización radical viva del monómero altamente polarizado se puede llevar a cabo incluso en un disolvente altamente polarizado, de modo tal que se puede obtener un alto rendimiento de un polímero con distribución limitada de pesos moleculares. Asimismo, al ser la polimerización radical viva distinta de las polimerizaciones radicales convencionales, es posible sintetizar un polímero en bloque así como un polímero aleatorio.

- Los compuestos que se muestran en la Fórmula química 1 anterior se pueden utilizar solos o de forma concomitante en 2 o más tipos de los mismos. Con el fin de aumentar la velocidad de polimerización, los compuestos de la Fórmula química 1 anterior contienen preferentemente 2 o más tipos de distintos M, contienen especialmente 2 tipos de distintos M en número de cargas positivas. En este caso, cuando los números de cargas positivas se indican con g, h ($g < h$), la relación molar de M^{h+} con respecto a M^{g+} ($\text{M}^{h+}/\text{M}^{g+}$) no está limitada pero, desde el punto de vista de la distribución de pesos moleculares, preferentemente es del 0,1% molar o más, con más preferencia del 1% molar o más, en especial del 5% molar o más, con especial preferencia del 10% molar o más, en particular del 20% molar o más, y desde el punto de vista de la velocidad de polimerización, preferentemente es del 1.000% molar o menos, con más preferencia del 200% molar o menos, en especial del 100% molar o menos, con especial preferencia del 80% molar o menos, en particular del 50% molar o menos.

- Asimismo, la relación molar de M total con respecto al monómero, dependiendo del peso molecular de polímero necesario, desde el punto de vista de la velocidad de polimerización, preferentemente es del 0,01% molar o más, con más preferencia del 0,1% molar o más, todavía con más preferencia del 0,5% molar o más, especialmente del 1% molar o más, y desde el punto de vista de la distribución de pesos moleculares, preferentemente es del 1.000% molar o menos, con más preferencia del 100% molar o menos, todavía con más preferencia del 10% molar o menos, especialmente del 5% molar o menos.

M puede ser un tipo o una combinación de más de dos tipos de distintas cargas eléctricas y/o distintos elementos, pero preferentemente se utilizan elementos de transición del cuarto período, especialmente manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre.

- 45 El compuesto orgánico de halógeno que se muestra en la Fórmula química 9 debe contener al menos un átomo de halógeno. Asimismo, los compuestos orgánicos de halógeno que se muestran en la Fórmula química 9 se pueden utilizar solos o de forma concomitante en 2 o más tipos de los mismos. Los ejemplos de compuestos orgánicos de

halógeno mostrados en la Fórmula química 9 pueden incluir compuestos de hidrocarburo halogenados tales como tetraclorometano, triclorometano, diclorometano, monocloroetano y triclorofenilmetano, diclorodifenilmetano; compuestos α -halocarbonilo tales como 2,2,2-tricloroacetona y 2,2-dicloroacetofenona; y ésteres de ácidos α -halocarboxílicos tales como 2,2,2-tricloroacetato de metilo, 2,2-dicloroacetato de metilo, 2-cloropropanoato de metilo, 2-bromo-2-metilpropanoato de etilo, 2-yodo-2-metilpropanoato de etilo, 2-bromopropanoato de etilo, 2-yodopropanoato de etilo, 2-cloro-2,4,4-trimetilglutarato de dimetilo, 1,2-bis(2'-bromo-2'-metilpropioniloxi)etano, 1,2-bis(2'-bromopropioniloxi)etano y 2-(2'-bromo-2'-metilpropioniloxi)etanol. Estos compuestos orgánicos de halógeno se pueden utilizar solos o de forma concomitante en 2 o más tipos de los mismos. De entre estos compuestos orgánicos de halógeno, son preferentes los compuestos α -halocarbonilo y ésteres de ácidos α -halocarboxílico, específicamente, 2,2-dicloroacetofenona, 2-cloro-2,4,4-trimetilglutarato de dimetilo, 2-bromo-2-metilpropanoato de etilo y 2-yodo-2-metilpropanoato de etilo son preferentes.

La relación molar del compuesto orgánico de halógeno que se muestra en la Fórmula química 9 anterior con respecto al monómero, dependiendo del peso molecular del monómero requerido, desde el punto de vista de la velocidad de polimerización, preferentemente es del 0,01% molar o más, con más preferencia del 0,1% molar o más, todavía con más preferencia del 0,5% molar o más y especialmente del 1% molar o más, y desde el punto de vista de la distribución de los pesos moleculares, preferentemente es del 1.000% molar o menos, con más preferencia del 100% molar o menos, todavía con más preferencia del 10% molar o menos, especialmente del 5% molar o menos. La relación molar de formulación de los elementos de transición contenidos en el compuesto que se muestra en la Fórmula química 1 anterior con respecto al compuesto orgánico de halógeno que se muestra en la Fórmula química 9 anterior no está particularmente limitada, pero cuando la cantidad de elementos de transición en la Fórmula química 1 anterior es demasiado pequeña, la velocidad de polimerización tiende a bajar, en consecuencia, preferentemente la relación es del 1% molar o más, con más preferencia del 5% molar o más, especialmente del 10% molar o más. Por otra parte, cuando la cantidad es demasiado alta, tienden a producirse reacciones laterales y la distribución de pesos moleculares del polímero obtenido tiende a aumentar, por tanto, la relación es preferentemente del 1.000% molar o menos, con más preferencia del 200% molar o menos, especialmente del 100% molar o menos.

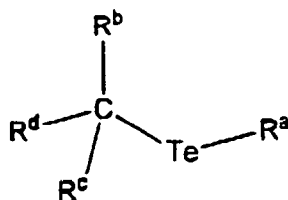
Los compuestos que se muestran en la Fórmula química 2 anterior, es decir, el (co)polímero obtenido mediante (co)polimerización de alquilenimina, óxido de alquileo y sulfuro de alquileo, se pueden utilizar solos o de forma concomitante en 2 o más tipos de los mismos. Asimismo, AI, AO, AS se pueden utilizar solos o de forma concomitante en 2 o más tipos de los mismos, respectivamente.

En los compuestos que se muestran en la Fórmula química 2 anterior, d, e y f representan una unidad de repetición de AI, AO y AS, respectivamente. Desde el punto de vista de la estabilización de los elementos de metal de transición, d es preferentemente de 1 o más, con más preferencia de 2 o más, en especial de 4 o más, con especial preferencia de 6 o más, en particular de 10 o más, con total preferencia de 15 o más, y desde el punto de vista de la producción, es preferentemente de 200 o menos, con más preferencia de 100 o menos, todavía con más preferencia de 50 o menos, especialmente de 20 o menos. Desde el punto de vista de la solubilidad del compuesto que se muestra en la Fórmula química 1 anterior, e es preferentemente de 1 o más, con más preferencia de 2 o más, en especial de 3 o más, con especial preferencia de 7 o más, con total preferencia de 10 o más, y desde el punto de vista de la producción, es preferentemente de 500 o menos, con más preferencia de 300 o menos, en especial de 200 o menos, con especial preferencia de 100 o menos, en particular de 50 o menos. Desde el punto de vista de la estabilización de los elementos de metal de transición, f es preferentemente de 1 o más, con más preferencia de 2 o más, todavía con más preferencia de 4 o más, en especial de 6 o más, con especial preferencia de 10 o más, con total preferencia de 15 o más, y desde el punto de vista de la producción, es preferentemente de 200 o menos, con más preferencia de 100 o menos, todavía con más preferencia de 50 o menos, especialmente de 20 o menos. En cuanto a la compatibilidad entre la estabilización y la solubilidad de los compuestos que se muestran en la Fórmula química 1 anterior, los compuestos que se muestran en la Fórmula química 2 anterior contienen preferentemente 2 o más tipos de AI, AO y AS, y preferentemente tanto AI como AO, y además preferentemente consisten solamente en AI y AO. El orden de unión de AI, AO y AS puede ser el de una estructura aleatoria o el de una estructura en bloque. Es preferente una estructura en bloque para reducir reacciones laterales. Una estructura en la que se añade AO al hidrógeno activo del poli-AI es excelente en materia de estabilidad, solubilidad y reactividad para los compuestos que se muestran en la Fórmula química 1, por tanto es especialmente preferente.

En cuanto a AI, es preferente la etilenimina desde el punto de vista de la reactividad y la estabilización de los elementos de metal de transición. En cuanto a AO, desde el punto de vista de la reactividad y solubilidad, es preferente el óxido de alquileo de 18 átomos de carbono o menos, con más preferencia óxido de alquileo con 8 átomos de carbono o menos, en especial óxido de alquileo de 4 átomos de carbono o menos, con especial preferencia óxido de alquileo de 3 átomos de carbono o menos, en particular óxido de alquileo de 2 átomos de carbono o menos. En cuanto a AS, se prefiere el sulfuro de etileno desde el punto de vista de la reactividad y estabilización de los elementos de metal de transición.

Compuesto de organotelurio y compuesto de ditelururo:

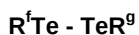
Otra forma de polimerización radical viva consiste en un método de polimerización por medio de un iniciador de polimerización radical y el compuesto de organotelurio que se muestra en la siguiente Fórmula química 3:



(Fórmula química 3)

- 5 en la que R^a representa un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido o un grupo heterocíclico aromático; R^b y R^c representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, R^d representa un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo heterocíclico aromático, un grupo acilo, un grupo oxicarbonilo o un grupo ciano; y/o,

el compuesto de ditelururo que se muestra en la siguiente Fórmula química 4:



(Fórmula química 4)

- 10 en la que R^f y R^g representan cada uno independientemente un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido o un grupo heterocíclico aromático.

El compuesto de organotelurio que se muestra en la Fórmula química 3 anterior y el compuesto de ditelururo que se muestra en la Fórmula química 4 anterior se puede utilizar solo o de forma concomitante en 2 o más tipos de los mismos.

- 15 Ejemplos de grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono indicados como R^a en la Fórmula química 3 anterior son grupos alquilo lineales, ramificados o cíclicos de 1 a 8 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, ciclopropilo, n-butilo, sec-butilo, tert-butilo, ciclobutilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo y n-octilo. De entre estos grupos alquilo, son preferentes los grupos alquilo lineales o ramificados de 1 a 4 átomos de carbono, metilo, etilo y n-butilo son especialmente preferentes. Ejemplos de grupo arilo indicado como R^a son fenilo y naftilo.
- 20 Ejemplos de grupo arilo sustituido indicado como R^a son un fenilo con un grupo sustituyente y naftilo con un grupo sustituyente. Ejemplos de grupo heterocíclico aromático indicado como R^a son piridilo, pirrol, furilo y tienilo. Como sustituyentes del grupo arilo sustituido, como ejemplo se incluye un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo nitro, grupo ciano, un grupo que contiene carbonilo indicado como $-\text{COR}^h$ donde R^h representa un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alcoxi o un grupo ariloxi de 1 a 8
- 25 átomos de carbono, un grupo sulfonilo y un grupo trifluorometilo. Como grupo arilo preferente, por ejemplo, se relaciona un grupo fenilo y un grupo trifluorometilfenilo. Asimismo, en cuanto a estos grupos sustituyentes, se prefieren uno o dos sustituyentes y en posición para- u orto-.

- 30 Como grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono indicado como R^b o R^c en la Fórmula química 3 anterior, por ejemplo, se cita un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico de 1 a 8 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, ciclopropilo, n-butilo, sec-butilo, tert-butilo, ciclobutilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo y n-octilo. De entre estos grupos alquilo, son preferentes un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, los grupos metilo, etilo y n-butilo son especialmente preferentes.

- 35 En la Fórmula química 3 anterior, los ejemplos de grupo arilo, grupo arilo sustituido y grupo heterocíclico aromático indicado como R^d son los grupos sustituyentes anteriores relacionados en el grupo arilo, grupo arilo sustituido y grupo heterocíclico aromático indicado como R^a . Ejemplos de grupos acilo indicados como R^d son grupos formilo, acetilo y benzoilo. Como grupos oxicarbonilo indicados como R^d son preferentes los grupos indicados como $-\text{COOR}^i$ donde R^i representa preferentemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo arilo, se mencionan especialmente un grupo carboxilo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, propoxicarbonilo, n-butoxicarbonilo, sec-butoxicarbonilo, tert-butoxicarbonilo, n-pentoxicarbonilo y fenoxicarbonilo y similares. Como
- 40 grupos oxicarbonilo preferentes, por ejemplo, se relacionan los grupos metoxicarbonilo y etoxicarbonilo.

- Los grupos preferentes indicados para R^d son grupos arilo, grupos arilo sustituidos, grupos oxicarbonilo o grupos ciano. Un ejemplo de grupo arilo preferente es un grupo fenilo. Ejemplos de grupos arilo sustituidos preferentes son grupo fenilo sustituido con un átomo de halógeno y grupo fenilo sustituido con trifluorometilo. Asimismo, en caso de que estos grupos sustituyentes sean átomos de halógeno, son preferentes de 1 a 5 sustituyentes. En caso del grupo alcoxi o del grupo trifluorometilo, son preferentes 1 ó 2 sustituyentes, en caso de un sustituyente, es preferible la
- 45 posición para- u orto-, y en el caso de 2 sustituyentes es preferente la posición meta. Ejemplos preferentes de grupos oxicarbonilo son metoxicarbonilo y etoxicarbonilo.

Un compuesto de organotelurio preferente que se muestra en la Fórmula química 3 anterior es un compuesto en el que R^a representa un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, R^b y R^c representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y R^d representa un grupo arilo, un grupo arilo sustituido y un grupo oxycarbonilo. Un compuesto de organotelurio particularmente preferente es un compuesto en el que R^a representa un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, R^b y R^c representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y R^d representa un grupo fenilo, un grupo fenilo sustituido, un grupo metoxycarbonilo o un grupo etoxycarbonilo.

Ejemplos específicos del compuesto de organotelurio que se muestra en la Fórmula química 3 anterior incluyen (metiltelanel-metil)benceno, (1-metiltelanel-etil)benceno, (2-metiltelanel-propil)benceno, 1-cloro-4-(metiltelanel-metil)benceno, 1-hidroxi-4-(metiltelanel-metil)benceno, 1-metoxi-4-(metiltelanel-metil)benceno, 1-amino-4-(metiltelanel-metil)benceno, 1-nitro-4-(metiltelanel-metil)benceno, 1-ciano-4-(metiltelanel-metil)benceno, 1-metilcarbonil-4-(metiltelanel-metil)benceno, 1-fenilcarbonil-4-(metiltelanel-metil)benceno, 1-metoxycarbonil-4-(metiltelanel-metil)benceno, 1-fenoxycarbonil-4-(metiltelanel-metil)benceno, 1-sulfonil-4-(metiltelanel-metil)benceno, 1-trifluorometil-4-(metiltelanel-metil)benceno, 1-cloro-4-(1-metiltelanel-etil)benceno, 1-hidroxi-4-(1-metiltelanel-etil)benceno, 1-metoxi-4-(1-metiltelanel-etil)benceno, 1-amino-4-(1-metiltelanel-etil)benceno, 1-nitro-4-(1-metiltelanel-etil)benceno, 1-ciano-4-(1-metiltelanel-etil)benceno, 1-metilcarbonil-4-(1-metiltelanel-etil)benceno, 1-fenilcarbonil-4-(1-metiltelanel-etil)benceno, 1-metoxycarbonil-4-(1-metiltelanel-etil)benceno, 1-fenoxycarbonil-4-(1-metiltelanel-etil)benceno, 1-sulfonil-4-(1-metiltelanel-etil)benceno, 1-trifluorometil-4-(1-metiltelanel-etil)benceno, 1-(1-metiltelanel-etil)-3,5-bis-trifluorometilbenceno, 1,2,3,4,5-pentafluor-6-(1-metiltelanel-etil)benceno, 1-cloro-4-(2-metiltelanel-propil)benceno, 1-hidroxi-4-(2-metiltelanel-propil)benceno, 1-metoxi-4-(2-metiltelanel-propil)benceno, 1-amino-4-(2-metiltelanel-propil)benceno, 1-nitro-4-(2-metiltelanel-propil)benceno, 1-ciano-4-(2-metiltelanel-propil)benceno, 1-metilcarbonil-4-(2-metiltelanel-propil)benceno, 1-fenilcarbonil-4-(2-metiltelanel-propil)benceno, 1-metoxycarbonil-4-(2-metiltelanel-propil)benceno, 1-fenoxycarbonil-4-(2-metiltelanel-propil)benceno, 1-sulfonil-4-(2-metiltelanel-propil)benceno, 1-trifluorometil-4-(2-metiltelanel-propil)benceno, 2-(metiltelanel-metil)piridina, 2-(1-metiltelanel-etil)piridina, 2-(2-metiltelanel-propil)piridina, 2-metil-2-metiltelanel-propanal, 3-metil-3-metiltelanel-2-butanona, 2-metiltelaneletanoato, de metilo, 2-metiltelanelpropionato de metilo, 2-metiltelanel-2-metilpropionato de metilo, 2-metiltelaneletanoato de etilo, 2-metiltelanelpropionato de etilo, 2-metiltelanel-2-metilpropionato de etilo, 2-(n-butiltelanel)-2-metilpropionato de etilo, 2-metiltelanelacetónitrilo, 2-metiltelanelpropionitrilo, 2-metil-2-metiltelanelpropionitrilo, (feniltelanel-metil)benceno, (1-feniltelanel-etil)benceno y (2-feniltelanel-propil)benceno.

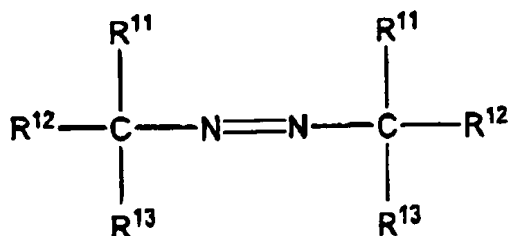
Asimismo, los compuestos de organotelurio anteriores incluyen compuestos de organotelurio modificados de modo tal que la parte metiltelanelo, 1-metiltelanelo o 2-metiltelanelo cambia por etiltelanelo, 1-etiltelanelo o 2-etiltelanelo, butiltelanelo, 1-butiltelanelo o 2-butiltelanelo. De entre estos compuestos de organotelurio, son preferentes (metiltelanel-metil)benceno, (1-metiltelanel-etil)benceno, (2-metiltelanel-propil)benceno, 1-cloro-4-(1-metiltelanel-etil)benceno, 1-trifluorometil-4-(1-metiltelanel-etil)benceno, 2-metiltelanel-2-metilpropionato de metilo, 2-metiltelanel-2-metilpropionato de etilo, 2-(n-butiltelanel)-2-metilpropionato de etilo, 2-metiltelanel-2-metilpropionato de etilo, 1-(1-metiltelanel-etil)-3,5-bis-trifluorometilbenceno, 1,2,3,4,5-pentafluor-6-(1-metiltelanel-etil)benceno, 2-metiltelanelpropionitrilo, 2-metil-2-metiltelanelpropionitrilo, (etiltelanel-metil)benceno, (1-etiltelanel-etil)benceno, (2-etiltelanel-propil)benceno, 2-etiltelanel-2-metilpropionato de metilo, 2-etiltelanel-2-metilpropionato de etilo, 2-etiltelanelpropionitrilo, 2-metil-2-etiltelanelpropionitrilo, (n-butiltelanel-metil)benceno, (1-n-butiltelanel-etil)benceno, (2-n-butiltelanel-propil)benceno, 2-n-butiltelanel-2-metilpropionato de metilo, 2-n-butiltelanel-2-metilpropionato de etilo, 2-n-butiltelanelpropionitrilo y 2-metil-2-n-butiltelanelpropionitrilo.

Como grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono indicado como R^f o R^g en la Fórmula química 4 anterior, se cita, por ejemplo, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico de 1 a 8 átomos de carbono, tales como un grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, ciclopropilo, n-butilo, sec-butilo, tert-butilo, ciclobutilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo y n-octilo. Los grupos alquilo preferentes son grupos alquilo lineales o ramificados de 1 a 4 átomos de carbono, en especial los grupos metilo, etilo o butilo. Ejemplos del grupo arilo indicado como R^f o R^g son los grupos fenilo y naftilo. Ejemplos de grupos arilo sustituidos indicados como R^f o R^g son grupos fenilo con un grupo sustituyente y naftilo con un grupo sustituyente. Ejemplos de grupos heterocíclicos aromáticos indicados como R^f o R^g son grupos piridilo, furilo y tienilo. Como sustituyentes del grupo arilo sustituido, como ejemplos se incluyen un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, alcoxi, amino, nitro, ciano, el grupo que contiene carbonilo indicado como -CORⁱ donde Rⁱ representa un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alcoxi o grupo ariloxi de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo sulfonilo y un grupo trifluorometilo. Como grupo arilo preferente se menciona, por ejemplo, un grupo fenilo y un grupo fenilo sustituido con trifluorometilo. Asimismo, en cuanto a estos grupos sustituyentes, son preferentes uno o dos sustituyentes y preferentemente en posición para- u orto-.

Como ejemplos específicos de los compuestos de ditelururo que se muestran en la Fórmula química 4 anterior, se relacionan, por ejemplo, ditelururo de dimetilo, ditelururo de dietilo, ditelururo de di-n-propilo, ditelururo de diisopropilo, ditelururo de diciclopropilo, ditelururo de di-n-butilo, ditelururo de di-sec-butilo, ditelururo de di-tert-butilo, ditelururo de diciclobutilo, ditelururo de difenilo, bis(p-metoxifenil)ditelururo, bis(p-aminofenil)ditelururo, bis(p-nitrofenil)ditelururo, bis(p-cianofenil)ditelururo, bis(p-sulfonilfenil)ditelururo, ditelururo de dinaftilo y ditelururo de dipiridilo.

Iniciador de polimerización radical:

Con motivo de la polimerización viva por medio del compuesto de organotelurio mostrado en la Fórmula química 3 anterior y/o del compuesto de ditelururo mostrado en la Fórmula química 4 anterior, se utiliza un iniciador de polimerización radical. El iniciador de polimerización radical no está particularmente limitado, siempre que se trate de un iniciador de polimerización radical utilizado en una polimerización radical normal, por ejemplo el compuesto azo que se muestra en la siguiente Fórmula química 10:



(Fórmula química 10)

en la que R^{11} y R^{12} representan cada uno independientemente un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo sustituido con un grupo carboxilo de 1 a 4 átomos de carbono y un grupo fenilo que puede tener un sustituyente, R^{11} y R^{12} que se unen al mismo átomo de carbono pueden formar un anillo alifático, R^{13} representa un grupo ciano, un grupo acetoxi, un grupo carbamoilo, y un grupo alcoxi(C_1 - C_4)carbonilo.

Como grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono indicado como R^{11} y R^{12} en la Fórmula química 10 anterior, se mencionan, por ejemplo, los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo. Como grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono sustituido con un grupo carboxilo indicado como R^{11} y R^{12} se relacionan, por ejemplo, los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo y butilo. Como anillo alifático formado por R^{11} y R^{12} que se unen al mismo átomo de carbono, se relacionan, por ejemplo, los grupos ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo. Además, un grupo fenilo puede estar sustituido con sustituyentes tales como grupos hidroxilo, metilo, etilo, metoxi, etoxi, nitro, amino, acetilo y acetilamino. Como grupos alcoxi(C_1 - C_4)carbonilo indicado como R^{13} se relacionan, por ejemplo, los grupos metoxycarbonilo, etoxycarbonilo, propoxycarbonilo, isopropoxycarbonilo y butoxycarbonilo.

Como ejemplos específicos del compuesto azo que se muestran en la Fórmula química 10 se mencionan, por ejemplo, 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (AMBN), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (ADVN), 1,1'-azobis(1-ciclohexanocarbonitrilo) (ACHN), dimetil-2,2'-azobisisobutilato (MAIB), 4,4'-azobis(4-ác. cianovaleriánico) (ACVA), 1,1'-azobis(1-acetoxi-1-feniletano), 2,2'-azobis(2-metilbutilamida) y metil-1,1'-azobis(1-ciclohexanocarboxilato).

Producción del polímero por medio del compuesto de organotelurio y/o del compuesto de ditelururo:

Se produce un polímero de la presente invención por medio de un compuesto de organotelurio que se muestra en la Fórmula química 3 y/o de un compuesto de ditelururo que se muestra en la Fórmula química 4, así como un catalizador de polimerización radical, por ejemplo, como sigue.

En primer lugar, en un reactor cuya atmósfera ha sido sustituida por gas inerte se mezcla un compuesto de organotelurio mostrado en la Fórmula química 3 y/o un compuesto de ditelururo mostrado en la Fórmula química 4 con un iniciador de polimerización radical y se agita. La temperatura de reacción y el tiempo de reacción se pueden ajustar adecuadamente y no tienen ninguna limitación particular, pero normalmente son de 40 a 150°C durante 0,5 a 100 horas, preferentemente una temperatura de 60 a 120°C durante 1 a 30 horas. En este caso, la reacción se realiza normalmente a presión ambiental, se puede llevar a cabo bajo presión o presión reducida. Ejemplos de gas inerte incluyen nitrógeno, argón y helio. De entre los gases inertes, son preferentes argón y nitrógeno, siendo el nitrógeno especialmente preferente.

Con respecto a la cantidad utilizada de compuesto de organotelurio mostrado en la Fórmula química 3 y/o de compuesto de ditelururo mostrado en la Fórmula química 4 e iniciador de polimerización radical, la relación entre el compuesto de organotelurio mostrado en la Fórmula química 3 y/o el compuesto de ditelururo mostrado en la Fórmula química 4 y el iniciador de polimerización radical de 1 mol es de 0,1 a 100 moles, preferentemente de 0,1 a 10 moles y especialmente de 0,1 a 5 moles.

La reacción se lleva a cabo normalmente sin disolvente, pero se puede utilizar un disolvente orgánico empleado generalmente en la polimerización radical o un disolvente basado en agua. Ejemplos de disolventes orgánicos a utilizar incluyen benceno, tolueno, N,N-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), acetona, cloroformo, tetracloruro de carbono, tetrahidrofurano (THF), acetato de etilo y trifluorometilbenceno. Asimismo, ejemplos de disolventes basados en agua incluyen, agua, metanol, etanol, isopropanol, n-butanol, etil cellosolve, butil cellosolve y 1-metoxi-2-propanol. La cantidad de disolvente utilizado se puede ajustar adecuadamente, no estando

particularmente limitada, por ejemplo, con respecto al monómero insaturado de 1 g, es de 0,01 a 50 ml, preferentemente de 0,05 a 5 ml.

Después, se añade un monómero insaturado a la mezcla anterior y se agita. La temperatura de reacción y el tiempo de reacción se pueden ajustar adecuadamente según el peso molecular o la distribución de pesos moleculares del polímero radical vivo que se ha de obtener, no estando particularmente limitados, pero la temperatura normalmente es de 40 a 150°C durante 0,5 a 100 horas, preferentemente una temperatura de 60 a 120°C durante 1 a 30 horas. En este caso, la reacción se realiza normalmente a presión ambiental, se puede llevar a cabo bajo presión o presión reducida.

La cantidad de monómero insaturado utilizado se puede ajustar adecuadamente según el peso molecular o la distribución de pesos moleculares de polímero radical vivo que ha de obtenerse, no estando particularmente limitada, pero normalmente, con respecto al iniciador de polimerización radical de 1 mol, es de 5 a 10.000 moles y preferentemente de 50 a 5.000 moles.

A la finalización de la reacción por medio de métodos convencionales, se eliminan a presión reducida los disolventes y los monómeros insaturados residuales para producir un polímero diana, o el polímero diana se separa mediante tratamiento de reprecipitación utilizando un disolvente que no disuelva el polímero diana. El tratamiento después de la reacción puede emplear cualquier método de tratamiento siempre que no exista inconveniente alguno para el polímero diana.

La polimerización radical viva anterior se puede llevar a cabo bajo una condición muy suave para proporcionar un peso molecular y una distribución de pesos moleculares precisos. El peso molecular del polímero radical vivo obtenido por la presente invención se puede ajustar por medio del tiempo de reacción y de la cantidad de compuesto de telurio, por ejemplo se puede obtener un polímero radical vivo con un peso molecular promedio en número de 500 a 1.000.000, preferentemente de 1.000 a 300.000 y especialmente de 3.000 a 150.000. Asimismo, la distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) del polímero obtenido por la presente invención se puede controlar preferentemente en un rango de 1,01 a 1,60, con más preferencia de 1,05 a 1,50, en especial de 1,05 a 1,40, con especial preferencia de 1,05 a 1,30 y en particular de 1,05 a 1,20.

Con respecto al grupo terminal del polímero radical vivo obtenido mediante la presente invención, se ha confirmado que aparece un grupo alquilo, arilo, arilo sustituido, heterocíclico aromático, oxicarbonilo o ciano derivado de los compuestos de organotelurio y también un terminal de crecimiento es telurio altamente activo, en consecuencia, al utilizar un compuesto de organotelurio en la polimerización radical viva resulta fácil que los grupos terminales cambien en otros grupos funcionales en comparación con un polímero radical vivo obtenido mediante polimerización radical viva convencional. Por este medio, los polímeros radicales vivos obtenidos mediante la presente invención se pueden utilizar como macro iniciadores de la polimerización radical viva (macroiniciador).

A saber, al utilizar el macroiniciador de polimerización radical viva de la presente invención, el método sirve para producir, por ejemplo, un copolímero dibloque A-B, tal como metoxipolietilenglicol éster de ácido metacrílico-ácido metacrílico y un copolímero tribloque A-B-A tal como metoxipolietilenglicol éster de ácido metacrílico-ácido metacrílico- metoxipolietilenglicol éster de ácido metacrílico, específicamente el método para producir el copolímero en bloques es como sigue.

En caso del copolímero dibloque A-B, por ejemplo, en caso del copolímero de metoxipolietilenglicol éster de ácido metacrílico-ácido metacrílico, de la misma forma que el método de producción del polímero radical vivo anterior, en primer lugar se mezcla el metoxipolietilenglicol éster de ácido metacrílico con el compuesto de organotelurio mostrado en la Fórmula química 3 y/o el compuesto de ditelurio mostrado en la Fórmula química 4 y un iniciador de polimerización radical, para producir un polimetoxipolietilenglicol éster de ácido metacrílico, seguidamente se mezcla con ácido metacrílico para obtener el copolímero de metoxipolietilenglicol éster de ácido metacrílico-ácido metacrílico.

Asimismo, en caso del copolímero tribloque A-B-A o el copolímero tribloque A-B-C, el método es: después de producir según el método anterior el copolímero dibloque A-B, se mezcla el monómero A o el monómero C para obtener el copolímero tribloque A-B-A o el copolímero tribloque A-B-C.

Después de producir cada bloque según el método anterior, la siguiente reacción del bloque puede iniciarse tal como está o a la finalización de la reacción y su purificación. La separación del copolímero en bloque obtenido se puede llevar a cabo por métodos habituales.

Aplicaciones del polímero de la presente invención:

Un polímero de la presente invención es un polímero que contiene una unidad constitucional derivada de una cadena polioxialquileo como componente esencial obtenido mediante el método anterior, las aplicaciones incluyen un dispersante de pasta basado en agua para un pigmento y polvo inorgánico, mezcla de cemento, inhibidor de

incrustación, agente tensioactivo para polímeros, emulsionante, aditivo detergente, agente de destinte, agente quelante, dispersante de tintes y agente dispersante para carbón.

Un polímero de la presente invención es un polímero que contiene una unidad constitucional derivada de una cadena polioxialquilenos como componente esencial obtenido mediante el método anterior, en particular, en el caso de utilizar el polímero de la presente invención en mezclas de cemento, se prefieren las siguientes formas.

En su utilización como polímero para la mezcla de cemento es preferible una solución acuosa desde el punto de vista del manejo, asimismo otros aditivos pueden estar incluidos en una mezcla de cemento de la presente invención o se pueden añadir cuando una mezcla de cemento de la presente invención se mezcla con cemento. Se pueden utilizar como aditivos otros aditivos conocidos, por ejemplo:

- 10 (A) Materiales poliméricos acuosos: polímeros de ácido carboxílico insaturado tales como ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, ácido polimaleico y sus sales sódicas, y sal sódica del copolímero ácido acrílico-ácido maleico; polioxietileno o polioxipropileno tal como polietilenglicol y polipropilenglicol, o copolímeros de los mismos, ésteres de celulosa no iónicos tal como metilcelulosa, etilcelulosa, hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboxietilcelulosa e hidroxipropilcelulosa; polisacáridos producidos por fermentación microbiana tales como glucanos de levaduras, goma xantano, glucanos β -1,3, que pueden ser lineales o ramificados, por ejemplo, curdlan, paramilon, bakiman, escleoroglucano y laminarano; poliacilamida; alcohol de polivinilo; almidón; éster fosfato de almidón; alginato de sodio; gelatina; copolímeros de ácido acrílico que tienen un grupo amino en una molécula y compuestos cuaternarios, etc.
- 15 (B) Emulsión polimérica: copolímeros de varios monómeros de vinilo tal como (met)acrilato de alquilo.
- 20 (C) Retardadores: ácidos oxicarboxílicos y sus sales tales como ácido glucónico, ácido glucoheptónico, ácido arabónico, ácido málico o ácido cítrico y sus sales inorgánicas u orgánicas de sodio, potasio, calcio, magnesio, amonio o trietanolamina; sacáridos que incluyen monosacáridos tales como glucosa, fructosa, galactosa, sacarosa, xilosa, apiosa, ribosa y azúcar isomerizada; oligosacáridos tal como disacáridos y trisacáridos o dextrina, polisacáridos tales como dextrano y molasas que contienen sacáridos; alcoholes de azúcares como sorbitol; fluoruro de silicio y magnesio; ácido fosfórico y sales o ésteres de ácido bórico; ácido aminocarboxílico y sus sales; proteínas solubles en bases; ácido fúmico, ácido tánico, fenoles; alcoholes polihídricos tales como glicerina; ácido fosfónico y sus derivados, tales como aminotri(ac. metilfosfónico), ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico, tetra(ác. metilfosfónico)-etilendiamina, penta(ác. metilfosfónico)-dietilenotriamina y sus sales metálicas alcalinas, o alcalinotérricas.
- 25 (D) Agente de consolidación temprana y acelerador: sales de calcio solubles tales como cloruro de calcio, nitrito de calcio, nitrato de calcio, bromuro de calcio y yoduro de calcio; cloruros tales como cloruro de hierro y cloruro de magnesio; sulfato, hidróxido de potasio; hidróxido de sodio; carbonato; tiosulfato; ácido fórmico y formiatos tales como formiato de calcio; alcanolamina; cemento de alúmina; silicato y aluminato de calcio.
- 30 (E) Agente antiespumante basado en aceite mineral: queroseno, parafina líquida, etc.
- 35 (F) Agente antiespumante basado en grasa: aceite animal y vegetal; aceite de sésamo, aceite de ricino y aductos de óxido de alquilenos, etc.
- (G) Agente antiespumante basado en ácidos grasos: ácido oleico, ácido esteárico y aductos de óxido de alquilenos, etc.
- 40 (H) Agente antiespumante basado en éster graso: monoricinoleato de glicerina, derivados de ácido alquenilsuccínico, monolaurato de sorbitol, trioleato de sorbitol, cera natural, etc.
- (I) Agente antiespumante basado en oxialquilenos: polioxialquilenos tales como aducto de (poli)oxietileno-(poli)oxipropileno; éteres de (poli)oxialquilo tales como dietilenglicol heptil éter; polioxietileno oleil éter, polioxipropileno butil éter, 2-etilhexil éter de polioxietileno-polioxipropileno, aducto de oxietileno-oxipropileno a alcohol superior de 12 a 14 átomos de carbono; (poli)oxialquilen(alquil)aril éteres tales como polioxipropileno fenil éter y polioxietileno nonilfenil éter; acetileno éteres obtenidos mediante adición y condensación de óxido de alquilenos con alcohol de acetileno tales como 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol, 2,5-dimetil-3-hexina-2,5-diol, 3-metil-1-butin-3-ol; ésteres grasos de (poli)oxialquilenos tales como oleato de dietilenglicol, laurato de dietilenglicol y diestearato de etilenglicol; ésteres de ácidos grasos de (poli)oxialquilen-sorbitano tales como monolaurato de polioxietilensorbitano y trioleato de polioxietilensorbitano; (poli)oxialquilen alquil(aril) éter sulfato éster tal como polioxipropileno metil éter sodio sulfato y polioxietileno dodecil fenol éter sodio sulfato; (poli)oxialquilen alquil fosfato ésteres tales como (poli)oxietileno estearil fosfato éster; (poli)oxialquilen alquilaminas tales como polioxietileno laurilamina; polialquilenamida, etc.
- 45 (J) Agente antiespumante basado en alcohol: octil alcohol, hexadecil alcohol, alcohol de acetileno, glicoles, etc.
- 50 (K) Agente antiespumante basado en amida: acrilatopoliamina, etc.

- (L) Agente antiespumante basado en éster fosfato: fosfato de tributilo, octil fosfato de sodio, etc.
- (M) Agente antiespumante basado en jabón de metal: estearato de aluminio, oleato de calcio, etc.
- (N) Agente antiespumante basado en silicona: aceite de dimetilsilicona, pasta de silicona, emulsión de silicona, polisiloxano orgánico modificado (dimetil polisiloxano de tipo poliorganosiloxano), aceite de fluorosilicona, etc.
- 5 (O) Agente AE: jabón de resina, ácido graso saturado o insaturado, hidroxiestearato de sodio, lauril sulfato, ABS (ácido alquilbencenosulfónico), LAS (ácido alquilbencenosulfónico lineal), alcano-sulfonato, polioxietileno alquil(fenil) éter, polioxietileno alquil(fenil) éter sulfato éster o su sal, polioxietileno alquil(fenil) éter fosfato éster o su sal, materiales proteínicos, ácido alquenilsulfosuccínico, sulfonato de α -olefina, etc.
- 10 (P) Otros agentes tensioactivos: alcohol alifático monovalente de 6 a 30 átomos de carbono en una molécula tal como octadecil alcohol y estearil alcohol, alcohol alicíclico monovalente de 6 a 30 átomos de carbono en una molécula tal como abietil alcohol, mercaptano monovalente de 6 a 30 átomos de carbono en una molécula tal como dodecil mercaptano, alquilfenol de 6 a 30 átomos de carbono en una molécula tal como nonil fenol, amina de 6 a 30 átomos de carbono en una molécula tal como dodecilamina, derivados de óxido de polialquileño del óxido de alquileño tales como óxido de etileno y óxido de propileno de 10 moles o más que se añaden a un ácido carboxílico
- 15 de 6 a 30 átomos de carbono en una molécula tal como ácido laurílico y ácido esteárico; sales de ácido alquil difenil éter sulfónico con un enlace éter de dos grupos fenilo con el grupo sulfona, que puede tener un sustituyente tal como un grupo alquilo o alcoxi; varios agentes tensioactivos aniónicos; varios agentes tensioactivos catiónicos tales como acetato de alquilamina y cloruro de alquiltrimetilamonio; varios agentes tensioactivos no iónicos; varios agentes tensioactivos anfólicos, etc.
- 20 (Q) Agente de impermeabilización: ácido graso o sal, éster graso, grasa y aceite, silicona, parafina, asfalto, cera, etc.
- (R) Antioxidante: nitrito, fosfato, óxido de zinc, etc.
- (S) Agente reductor de grietas: polioxialquil éteres; alcanodioles tales como 2-metil-2,4-pentanodiol.
- (T) Agente de soplado: de tipo Ettringite, de tipo carbón, etc.
- 25 Como otros agentes o materiales conocidos de adición al cemento, se relacionan agentes de humidificación de cementos, espesantes, agentes reductores de separación, coagulantes, agentes reductores de contracción en seco, agentes potenciadores de la resistencia, agentes autonivelantes, antioxidantes, colorantes, fungicidas, escorias de alto horno, cenizas volantes, depósitos de cenizas, ceniza de clinker, ceniza Bask, humo de sílice, polvo de sílice y yeso, así como similares. Estos agentes o materiales de adición al cemento conocidos se pueden utilizar solos o de
- 30 forma concomitante en 2 o más tipos de los mismos.
- Además, las mezclas de cemento de la presente invención pueden emplear concomitantemente dispersantes de cemento conocidos, por ejemplo, se pueden utilizar los siguientes.
- 35 Sales de ácido ligninsulfónico; derivados de poliol; condensados en formalina de ácido naftalensulfónico; condensados en formalina de ácido melaminsulfónico; sal de ácido poliestirensulfónico; sistema de ácido aminosulfónico tal como condensado en fenol-formaldehído del ácido aminoaril-sulfónico tal como se describe en la Publicación de Patente Japonesa no examinada Hei 1-113419 (1989); dispersante de cemento tal como se describe en la Publicación de Patente Japonesa no Examinada Hei 7-267705 (1995) que comprende: como componente (a) un copolímero del compuesto basado en polialquilenglicol éster de ácido mono(met)acrílico con el compuesto basado en un éster de ácido (met)acrílico, y/o una sal; como componente (b), el copolímero del compuesto basado
- 40 en polialquilenglicol mono(met)alil éter con anhídrido maleico, y/o el hidrolisato y/o la sal; como componente (c), copolímero del compuesto basado en polialquilenglicol mono(met)alil éter con malato del compuesto basado en polialquilenglicol, y/o la sal; mezcla de hormigón tal como se describe en la especificación de patente japonesa nº 2508113 que comprende: como componente A, el copolímero polialquilenglicol éster de ácido (met)acrílico con ácido (met)acrílico o la sal; como componente B, un compuesto específico basado en polietilenglicol-polipropilenglicol; y
- 45 como componente C, un agente tensioactivo; el copolímero tal como se describe en la Publicación de Patente Japonesa no Examinada Shou 62-216950 (1987) que comprende polietileno o propilpropilenglicol éster de ácido (met)acrílico, o mono(met)alil éter de polietileno o polipropilenglicol, ácido (met)alilsulfónico o su sal, y ácido (met)acrílico o su sal. El copolímero tal como se describe en la Publicación de Patente Japonesa no Examinada Hei 1-226757 (1989) que comprende polietileno o polipropilenglicol éster de ácido (met)acrílico, ácido (met)alilsulfónico o una sal y ácido (met)acrílico o una sal; el copolímero tal como se describe en la Publicación de Patente Japonesa
- 50 Examinada Hei 5-36377 (1993) que comprende polietileno o polipropilenglicol éster de ácido (met)acrílico, ácido (met)alilsulfónico o la sal o ácido p-(met)aliloxibencenosulfónico o la sal, y ácido (met)acrílico o la sal; el copolímero de mono(met)alil éter de polietilenglicol o la sal tal como se describe en la Publicación de Patente Japonesa no Examinada Hei 4-149056 (1992); el copolímero tal como se describe en la Publicación de Patente Japonesa no
- 55 Examinada Hei 5-170501 (1993) que comprende polietilenglicol éster de ácido (met)acrílico, ácido (met)alilsulfónico

- o la sal, ácido (met)acrílico o la sal, mono(met)acrilato de alcanodiol, mono(met)acrilato de polialquilenglicol y monómero α,β -insaturado que tiene grupo(s) amida en una molécula(s); el copolímero tal como se describe en la Publicación de Patente Japonesa no Examinada Hei 6-191918 (1994) que comprende mono(met)alil éter de polietilenglicol, mono(met)acrilato de polietilenglicol, (met)acrilato de alquilo, ácido (met)acrílico o la sal y ácido (met)alilsulfónico o la sal o ácido p-(met)aliloxibencenosulfónico o la sal; tal como se describe en la Publicación de Patente Japonesa no Examinada Hei 5-43288 (1993), el copolímero de monoalil éter de alcoxipolialquilenglicol con anhídrido maleico, o el hidrolisato, o la sal; tal como se describe en la Publicación de Patente Japonesa Examinada Shou 58-38380 (1983), el copolímero de monoalil éter de etilenglicol, ácido maleico, y monómeros capaces de copolimerizar estos monómeros, o las sales o los ésteres. El copolímero tal como se describe en la Publicación de Patente Japonesa Examinada Shou 59-18338 (1984) que comprende el monómero basado en polialquilen éster de ácido mono(met)acrílico, el monómero basado en ácido (met)acrílico y los monómeros capaces de copolimerizar estos monómeros; tal como se describe en la Publicación de Patente Japonesa no Examinada Shou 62-119147 (1987), el copolímero del éster del ácido (met)acrílico que tiene un grupo sulfónico con los monómeros capaces de copolimerización según la necesidad, o la sal; tal como se describe en la Publicación de Patente Japonesa no Examinada Hei 6-271347 (1994), el producto de esterificación del copolímero de monoalil éter de alcoxipolialquilenglicol con anhídrido maleico y el derivado de polioxialquilen que tiene un grupo alquenilo en un extremo; tal como se describe en la Publicación de Patente Japonesa no Examinada Hei 6-298555 (1994), el producto de esterificación del copolímero de monoalil éter de alcoxipolialquilen glicol con anhídrido maleico y el derivado de polioxialquilen que tiene un grupo hidroxilo en un extremo; tal como se describe en la Publicación de Patente Japonesa no Examinada Shou 62-68806 (1987), el copolímero compuesto del monómero basado en alquenil éter, óxido de etileno o similar que se añade a un alcohol específico insaturado tal como 3-metil-3-buten-1-ol, monómeros basados en ácidos carboxílicos insaturados, y monómeros capaces de copolimerizar estos monómeros, o el ácido policarboxílico o la sal como tal. Estos dispersantes del cemento se pueden utilizar solos o de forma concomitante en 2 o más tipos de los mismos.
- 25 Como otros agentes o materiales de adición al cemento conocidos, se relacionan agentes de humidificación del cemento, espesantes, agentes reductores de la separación, coagulantes, agentes reductores de la contracción en seco, potenciadores de la resistencia, agentes autonivelantes, antioxidantes, colorantes y fungicidas y similares. Estos agentes o materiales de adición al cemento conocidos se pueden utilizar solos o de forma concomitante en 2 o más tipos de los mismos.
- 30 En la composición de cemento anterior, las realizaciones particularmente preferentes para componentes distintos del cemento y del agua se relacionan en los puntos (1) a (7) siguientes.
- (1) Combinación que necesita esencialmente dos componentes de la mezcla de cemento de la presente invención y el agente antiespumante de tipo oxialquilen. El agente antiespumante de tipo oxialquilen puede emplear polioxialquilenos, alquil éteres de polioxialquilen, acetilen éteres de polioxialquilen y polioxialquilen-alquilaminas, en particular se prefieren las polioxialquilen-alquilaminas. Además, la relación en peso entre la formulación del agente antiespumante de tipo oxialquilen y la mezcla de cemento se encuentra preferentemente en un rango del 0,01 al 20% en peso.
- 35 (2) Combinación que necesita esencialmente tres componentes de la mezcla de cemento de la presente invención, el agente antiespumante de tipo oxialquilen y el agente AE. El agente antiespumante de tipo oxialquilen puede emplear polioxialquilenos, alquil éteres de polioxialquilen, acetilen éteres de polioxialquilen y polioxialquilen-alquilaminas; son particularmente preferentes las polioxialquilen-alquilaminas. Asimismo, como agente AE son particularmente preferentes jabones de ácidos grasos, ésteres alquilsulfato y ésteres alquifosfato. Además, la relación en peso entre la formulación de agente antiespumante de tipo oxialquilen y la mezcla de cemento de la presente invención se sitúa preferentemente en un rango del 0,01 al 20% en peso, con respecto a la mezcla de cemento de la presente invención. Por otra parte, la relación entre la formulación de agente AE y el cemento se encuentra preferentemente en un rango del 0,001 al 2% en peso.
- 40 (3) Combinación que necesita esencialmente tres componentes de la mezcla de cemento de la presente invención, el copolímero compuesto del monómero basado en ácido mono(met)acrílico de polialquilenglicol que tiene una cadena polialquilen al que se añade un óxido de alquilen de 2 a 18 átomos de carbono en un número de adición medio de 2-300 moles, el monómero basado en ácido (met)acrílico y los monómeros capaces de copolimerizar estos monómeros, tal como se describe en la Publicación de Patente Japonesa Examinada Shou 59-18338 (1984), la Publicación de Patente Japonesa no Examinada Hei 7-223852 (1995) y Hei 9-241056 (1997), y el agente antiespumante de tipo oxialquilen. Además, la relación en peso entre la formulación de la mezcla de cemento de la presente invención y dicho copolímero se encuentra preferentemente en un rango de 5/95 a 95/5, especialmente en un rango de 10/90 a 90/10. La proporción en peso entre la formulación del agente antiespumante de tipo oxialquilen y la cantidad total de mezcla de cemento de la presente invención y dicho copolímero se sitúa en un rango del 0,01 al 20% en peso.
- 50 (4) Combinación que necesita esencialmente dos componentes de la mezcla de cemento de la presente invención y un retardante. El retardante puede emplear ácidos oxicarboxílicos como ácido glucónico o su sal y ácido cítrico o su sal, sacáridos tales como glucosa, alcoholes de azúcares como sorbitol y ácidos sulfónicos como
- 60

aminotri(ácido metilfosfónico). Además, como relación entre la formulación de la mezcla de cemento de la presente invención y el retardante, la relación en peso entre el copolímero (A) y/o el copolímero (B) con respecto al retardante se encuentra preferentemente en un rango de 50/50 a 99,9/0,1, especialmente en un rango de 70/30 a 99/1.

5 (5) Combinación que necesita esencialmente dos componentes de la mezcla de cemento de la presente invención y un acelerante. El acelerante puede emplear sales de calcio solubles tales como cloruro de calcio, nitrito de calcio, nitrato de calcio, cloruros como cloruro de hierro y cloruro de magnesio; tiosulfato; ácido fórmico y sales de ácido fórmico como formiato de calcio. Además, la relación en peso entre la formulación de la mezcla de cemento de la presente invención con respecto al acelerador se sitúa preferentemente en un rango de 10/90 a 99,9/0,1, especialmente en un rango de 20/80 a 99/1.

10 (6) Combinación que necesita esencialmente dos componentes de la mezcla de cemento de la presente invención y un agente reductor de la separación de material. El agente reductor de la separación de material puede emplear varios agentes espesantes tales como éteres de celulosa no iónicos, como estructura parcial un compuesto que tiene un sustituyente hidrofóbico compuesto de una cadena hidrocarburo de 4 a 30 átomos de carbono y una cadena polioxialquileo en la que se añade un óxido de alquileo de 2 a 18 átomos de carbono en un número de adición medio de 2 a 300 moles. Además, la relación en peso de la formulación de la mezcla de cemento de la presente invención con respecto al agente reductor de la separación de material se encuentra preferentemente en un rango de 10/90 a 99,99/0,01, especialmente en un rango de 50/50 a 99,9/0,1. La composición de cemento de esta combinación es preferente para un hormigón de gran fluidez, hormigón para autorrelleno y hormigón autonivelante, etc.

15 (7) Combinación que necesita esencialmente dos componentes de la mezcla de cemento de la presente invención y el dispersante de tipo ácido sulfónico que contiene un grupo ácido sulfónico en su molécula. El dispersante de tipo ácido sulfónico puede emplear la sal de ácido sulfónico de lignina, condensado en formalina de ácido naftalensulfónico; condensado en formalina de ácido melaminsulfónico, sal de ácido poliestirensulfónico y sistema de ácido aminosulfónico tal como condensado en fenol-formaldehído de ácido aminoarilsulfónico. Además, con respecto a la relación de la formulación de la mezcla de cemento de la presente invención con relación al dispersante de tipo ácido sulfónico que tiene un grupo ácido sulfónico en su molécula, la relación en peso entre la mezcla de cemento de la presente invención con respecto al dispersante de tipo ácido sulfónico que tiene un grupo ácido sulfónico se encuentra preferentemente en un rango de 5/95 a 95/5, especialmente en un rango de 10/90 a 90/10.

20 La mezcla de cemento de la presente invención se puede utilizar mediante la adición a una composición de cemento tal como pasta de cemento, mortero y hormigón de la misma forma que las mezclas de cemento conocidas. Asimismo, se puede utilizar para un hormigón súper-resistente. Como la composición de cemento anterior, es preferente una composición habitual que incluya cemento, agua, un agregado fino, un agregado grueso y similares. 25 Asimismo, puede contener polvo muy fino como cenizas volantes, escoria de alto horno, humo de sílice y piedra caliza. Además, el hormigón súper-resistente se menciona generalmente en el campo de una composición de cemento, a saber un medio en el que su producto endurecido tiene una resistencia igual o más alta que la de uno convencional, aún en una pequeña relación de agua con respecto al cemento en comparación con un hormigón convencional, por ejemplo, el hormigón permite una manejabilidad que no altera el uso corriente en una relación 30 agua/cemento del 25% en peso o menos, de un 20% en peso o menos, de un 18% en peso o menos, en particularmente de un 14% en peso o menos, y especialmente de un 12% en peso o menos, y su producto endurecido muestra una resistencia a la compresión preferente de 60 N/mm² o más, en especial de 80 N/mm² o más, con especial preferencia de 100 N/mm² o más, en particular de 120 N/mm² o más, con particular preferencia de 160 N/mm² o más, y con total preferencia de 200 N/mm² o más.

35 El cemento anterior preferente es cemento Portland tal como cemento habitual, de gran resistencia inicial, de resistencia inicial ultra grande, de calor moderado y blanco; y el cemento Portland mixto tal como el cemento de alúmina, cemento con ceniza volante, cemento de alto horno y cemento con sílice. Como cantidad de formulación por m³ de hormigón para el cemento mencionado más arriba y cantidad de unidades de agua para producir un hormigón que tenga alta durabilidad y gran resistencia, por ejemplo, es preferente una cantidad unitaria de agua de 100 a 185 kg/m³ y una relación agua/cemento del 10 al 70%, y es preferente una cantidad unitaria de agua de 120 a 175 kg/m³ y una relación agua/cemento del 20 al 65%.

40 Como relación de la cantidad de adición de la mezcla de cemento de la presente invención en la composición de cemento es preferente que el peso total de polímero (A) basado en ácido policarboxílico y de polímero (B) basado en ácido policarboxílico del componente esencial de la presente invención sea del 0,01% en peso o más con respecto al peso total de cemento, del 100% en peso, y del 10% en peso o menos. Cuando es inferior al 0,01% en peso, existe un riesgo de rendimiento insuficiente, cuando es superior al 10% en peso la eficacia económica se debilita. Es preferentemente del 0,05% en peso o más y del 8% en peso o menos, especialmente del 0,1% en peso o más y del 5% en peso o menos. Además, el porcentaje en peso anterior (% en peso) es un valor reducido en cuanto al contenido en sólidos.

60

Ejemplos

La presente invención se describe específicamente con referencia a los siguientes ejemplos; la presente invención no se limita a los siguientes ejemplos, se puede realizar con las modificaciones adecuadas dentro del alcance y el espíritu descritos anterior o posteriormente; estos se incluyen en el alcance técnico de la presente invención.

5 Medición del peso molecular y de la distribución de pesos moleculares del polímero:

Aparato: Waters Alliance (2695)

Software de análisis: Empower professional + opción GPC fabricado por Waters Corporation.

Columna: columna Guard TSK-gel (diámetro interior 6,0 x 40 mm) + G4000SWXL + G3000SWXL + G2000SWXL (cada diámetro interior es de 7,8 x 300 mm), fabricado por TOSOH Co., Ltd.

10 Detector: Refractómetro diferencial (RI) (Waters 2414), Detector (Waters 2996) de luz ultravioleta-visible de longitud de onda múltiple (PDA).

Eluyente: preparado a partir de una disolución de 115,6 g de trihidrato de acetato de sodio en solución compuesto de 6.001 g de acetonitrilo y 10.999 g de agua, y ajustado después a un pH 6,0 con ácido acético.

15 Caudal: 1,0 ml/min.

Columna y temperatura de la medición: 40°C.

Tiempo de medición: 45 minutos.

Cantidad de inyección de líquido de muestra: 100 µl (concentración de la muestra del 0,2-0,5% en peso en la solución de eluyente).

20 Muestra estándar de GPC: polietilenglicol fabricado por GL Sciences Inc., Mp = 272.500, 219.300, 107.000, 50.000, 24.000, 11.840, 6.450, 4.250, 1.470, de los que se utilizaron 9.

Curva de calibración: preparada en una fórmula terciaria utilizando los valores Mp de los polietilenglicoles anteriores.

25 Análisis: En un cromatograma RI obtenido, las partes estables planas en la línea base justo antes y después de la elución del polímero se llevaron a una línea para detectar y analizar el polímero. Sin embargo, cuando un pico monomérico medido se superpone con un pico polimérico, la parte polimérica y la parte monomérica se separan mediante una división vertical en la parte cóncava inferior en la parte superpuesta del monómero y del polímero, de modo tal que se midieron el peso molecular y la distribución de pesos moleculares de una parte polimérica solamente. Cuando se detectaron los oligómeros del dímero o más, se

30 incluyeron en la parte polimérica. En lo que sigue, la relación de la zona del pico polimérico con respecto a la suma de la zona del pico polimérico y la zona del pico monomérico se denomina contenido neto en polímero.

Condición de fraccionamiento por GPC del polímero

Aparato de fraccionamiento: HLC-8070 fabricado por TOSOH Co., Ltd.

35 Columna: TSK-gel α-M+ α-2500 (diámetro interior de 1 pulgada, longitud de columna 30 cm) fabricado por TOSOH Co., Ltd.

Detector: detector de ultravioletas, 254 nm.

Eluyente: una mezcla 50 mM de una solución de formiato de amonio en agua con intercambio iónico/acetonitrilo = 85/15% en peso que se ajusta a un pH de 8,0 por adición de hidróxido de sodio (30%).

Caudal: 5 ml/min.

40 Columna y temperatura de la medición: 40°C.

Cantidad de inyección de líquido de muestra: 3 ml (concentración de la muestra de 18,4 mg/ml, en una solución de eluyente del 2% en peso)

Muestra estándar de GPC: polietilenglicol fabricado por TOSOH Co., Ltd., Mp = 272.500, 219.300, 107.000, 50.000, 24.000, 11.840, 6.450, 4.250, 1.470, de los que se utilizaron 9.

45 Curva de calibración: preparada en una fórmula terciaria utilizando valores Mp de los polietilenglicoles anteriores.

Ejemplo de Producción 1: Síntesis del Polímero Comparativo 1-1

En un reactor de vidrio de 3 litros de 16 cm de diámetro interior provisto de un termómetro, un agitador de paleta de 2,5 cm de alto y 11 cm de ancho, goteo, tubo de introducción de nitrógeno y condensador de reflujo, se cargan 420 g de agua y se calientan a 80°C, mientras el interior del aparato de reacción se sustituye por nitrógeno a 100 ml/min bajo agitación a 200 r.p.m. Posteriormente, en la misma condición, en el reactor, se añade una solución acuosa mezclada con 450,319 g de metoxipolietilenglicol monometacrilato (número medio de adición de 25 moles de óxido de etileno), 89,681 g de ácido metacrílico, 4,511 de ácido 3-mercaptopropiónico (MPA) y 135 g de agua gota a gota durante 4 horas, un total de 105 g de una solución acuosa ajustada mediante la adición de 6,21 g de persulfato de amonio al agua se añade gota a gota durante 5 horas respectivamente a una velocidad constante. A la finalización de todas las adiciones, se lleva a cabo la reacción de polimerización manteniendo una temperatura a 80°C durante 1 hora más y se enfría para producir el Polímero Comparativo 1-1. El polímero obtenido tiene un Mw = 24.225 y Mw/Mn = 1,928.

Ejemplo de Producción 2-4: Síntesis de los Polímeros Comparativos 1-2 a 1-4

Los polímeros comparativos con distintos Mw se producen de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 1, salvo que la cantidad de agente de transferencia de cadena (MAP) cambia. Las propiedades físicas de los polímeros obtenidos se muestran en la Tabla 1.

5 **Tabla 1**

Polímero	Medición GPC del peso molecular		Valor MD	Valor MD - Valor PD
	Mw	Mw/Mn		
Polímero comparativo 1-1	24200	1,93	1,87	-0,06
Polímero comparativo 1-2	22900	1,84	1,83	-0,01
Polímero comparativo 1-3	15500	1,65	1,64	-0,01
Polímero comparativo 1-4	13800	1,61	1,59	-0,02

Ejemplo de Producción 5: Síntesis del Polímero Comparativo 2-1

En un reactor de vidrio de 3 litros de 16 cm de diámetro interior provisto de termómetro, agitador de paleta de 2,5 cm de alto y 11 cm de ancho, goteo, tubo de introducción de nitrógeno y condensador de reflujo, se cargan 484,502 g de aducto de óxido de etileno - 3-metil-3-buten-1-ol (número de adición medio de 50 moles de óxido de etileno), 0,875 g de ácido acrílico y 250,043 g de agua y se calientan a 58°C, mientras el interior del reactor se sustituye por nitrógeno a 100 ml/min bajo agitación a 200 r.p.m. Posteriormente, en la misma condición, en el reactor, se añade una solución acuosa de un total de 38,112 g ajustada mediante la adición de 2,541 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 30% al agua y se calienta a 58°C. Posteriormente, en la misma condición, se añade una mezcla acuosa de 64,623 g de ácido acrílico y 61,845 g de agua, así como una solución acuosa de 100 g en total ajustada mediante la adición de 0,967 g de ácido L-ascórbico y 2,141 g de ácido 3-mercaptopropiónico (MPA) al agua gota a gota durante 3 y 3,5 horas respectivamente al reactor, a velocidad constante. Sin embargo, el tiempo desde el inicio del calentamiento hasta el inicio del goteo fue inferior a 2 horas. A la finalización de todas las adiciones, termina la reacción de polimerización manteniendo una temperatura a 58°C durante 1 hora más y se enfría para producir el Polímero Comparativo 2-1. El polímero obtenido tiene un Mw = 36.606 y Mw/Mn = 1,978.

Ejemplo de Producción 6-8: Síntesis de los Polímeros Comparativos 2-2 a 2-4

Se producen los polímeros comparativos con distintos Mw de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 5 salvo que cambia la cantidad de agente de transferencia de cadena (MPA). Las propiedades físicas de los polímeros obtenidos se muestran en la Tabla 2.

25 **Tabla 2**

Polímero	Medición GPC del peso molecular		Valor MD	Valor MD - Valor PD
	Mw	Mw/Mn		
Polímero comparativo 2-1	36600	1,98	1,87	-0,10
Polímero comparativo 2-2	33800	1,92	1,82	-0,10
Polímero comparativo 2-3	24100	1,69	1,63	-0,06
Polímero comparativo 2-4	22400	1,61	1,60	-0,01

Ejemplo de Producción 9: Síntesis del Polímero Comparativo 3-1

En un reactor de vidrio de 3 litros de 16 cm de diámetro interior provisto de termómetro, agitador de paleta de 2,5 cm de alto y 11 cm de ancho, goteo, tubo de introducción de nitrógeno y condensador de reflujo, se cargan 517,826 g de aducto de óxido de etileno - 3-metil-3-buten-1-ol (número de adición medio de 50 moles de óxido de etileno), 0,935 g de ácido acrílico y 267,241 g de agua y se calientan a 58°C, mientras el interior del reactor se sustituye por nitrógeno a 100 ml/min bajo agitación a 200 r.p.m. Posteriormente, en la misma condición, en el reactor, se añade una solución acuosa de un total de 22,879 g ajustada mediante la adición de 1,525 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 30% al agua y se calienta a 58°C. Posteriormente, en la misma condición, se añade una mezcla acuosa de 31,238 g de ácido acrílico y 59,880 g de agua, así como una solución acuosa de 100 g en total ajustada mediante la adición de 0,592 g de ácido L-ascórbico y 1,107 g de ácido 3-mercaptopropiónico (MPA) al agua gota a gota durante 3 y 3,5 horas respectivamente al reactor, a una velocidad constante. Sin embargo, el tiempo desde el inicio del calentamiento hasta el inicio del goteo fue inferior a 2 horas. A la finalización de todas las adiciones, termina la reacción de polimerización manteniendo una temperatura a 58°C durante 1 hora más y se enfría para producir el Polímero Comparativo 3-1. El polímero obtenido tiene Mw = 34.965 y Mw/Mn = 1,864.

Ejemplos de Producción 10-11: Síntesis de los Polímeros Comparativos 3-2 a 3-3

Se producen los polímeros comparativos con distintos Mw de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 9 salvo que cambia la cantidad de agente de transferencia de cadena (MPA). Las propiedades físicas de los polímeros obtenidos se muestran en la Tabla 3.

5 **Tabla 3**

Polímero	Medición GPC del peso molecular		Valor MD	Valor MD - Valor PD
	Mw	Mw/Mn		
Polímero comparativo 3-1	35000	1,86	1,84	-0,02
Polímero comparativo 3-2	24900	1,71	1,65	-0,06
Polímero comparativo 3-3	22400	1,64	1,60	-0,04

Ejemplos de producción 12-18: Síntesis de los Polímeros de la Invención 1-1 a 1-5

10 Utilizando el Polímero Comparativo 1-1 sintetizado en el Ejemplo de Producción 1, el fraccionamiento por GPC se realizó en las condiciones anteriores hasta obtener la cantidad de polímero necesaria. Las 7 fracciones obtenidas se sometieron a evaporación para condensarlas hasta aproximadamente un 10% en peso bajo presión reducida, a 20 mmHg, a 50°C. Se desalaron los condensados, después se evaporaron hasta condensarlos hasta aproximadamente un 10% en peso bajo presión reducida, a 20 mmHg, a 50°C, y después se midieron por medio del método anterior el peso molecular y la distribución de pesos moleculares. Las condiciones de fraccionamiento y las propiedades físicas de los polímeros obtenidos se muestran en la Tabla 4.

15 **Tabla 4**

Tabla 4

Polímero	Fraccionamiento GPC		Medición GPC del peso molecular		Valor MD	MD - PD
	Tiempo de muestreo de las fracciones					
	Inicio / min.	Final / min.	Mw	Mw/Mn		
Polímero de la Invención 1-1	18,80	19,80	85800	1,26	3,49	2,23
Polímero de la Invención 1-2	19,81	20,30	42800	1,25	2,36	1,11
Polímero de la Invención 1-3	20,31	21,20	22500	1,36	1,82	0,46
Polímero de la Invención 1-4	21,21	21,90	15300	1,38	1,63	0,25
Polímero de la Invención 1-5	21,91	22,60	14200	1,36	1,60	0,24
Polímero de Referencia 1-6	22,61	23,20	11700	1,51	1,54	0,03
Polímero de referencia 1-7	23,71	23,00	9200	1,64	1,47	-0,16

Ejemplos de producción 19-25: Síntesis de los Polímeros de la Invención 2-2 a 2-5 y 2-7

20 Se obtuvieron los Polímeros de la Invención 2-2 a 2-5 y 2-7 realizando un fraccionamiento por GPC del Polímero Comparativo 2-1 sintetizado en el Ejemplo de Producción 5 siguiendo el mismo procedimiento que en el método para obtener los Polímeros de la Invención 1-1 a 1-5. Las condiciones de fraccionamiento y las propiedades físicas de los polímeros obtenidos se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

Polímero	Fraccionamiento GPC		Medición GPC del peso molecular		Valor MD	MD - PD
	Tiempo de muestreo de las fracciones					
	Inicio / min.	Final / min.	Mw	Mw/Mn		
Polímero de Referencia 2-1	18,00	20,10	113000	1,20	3,26	2,16
Polímero de la Invención 2-2	20,11	20,70	60500	1,26	2,34	1,08
Polímero de la Invención 2-3	20,71	21,30	34200	1,35	1,83	0,48
Polímero de la Invención 2-4	21,31	21,90	24200	1,31	1,63	0,32
Polímero de la	21,91	22,35	22100	1,35	1,59	0,24

Invención 2-5						
Polímero de Referencia 2-6	22,36	22,75	18500	1,62	1,52	-0,10
Polímero de la Invención 2-7	22,76	23,50	14200	2,03	1,44	-0,59

Ejemplos de producción 26-32: Síntesis de los Polímeros de la Invención 3-2 a 3-5

Se obtuvieron los Polímeros de la Invención 3-2 a 3-5 realizando un fraccionamiento por GPC del Polímero Comparativo 3-1 sintetizado en el Ejemplo de Producción 9 siguiendo el mismo procedimiento que en el método para obtener los Polímeros de la Invención 1-1 a 1-5. Las condiciones de fraccionamiento y las propiedades físicas de los polímeros obtenidos se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

Tabla 6

Polímero	Fraccionamiento GPC		Medición GPC del peso molecular		Valor MD	MD - PD
	Tiempo de muestreo de las fracciones					
	Inicio / min.	Final / min.	Mw	Mw/Mn		
Polímero de Referencia 3-1	18,00	20,10	124800	1,31	3,68	2,27
Polímero de la Invención 3-2	20,11	20,70	70300	1,29	2,53	1,24
Polímero de la Invención 3-3	20,71	21,30	36000	1,35	1,86	0,51
Polímero de la Invención 3-4	21,31	21,90	25900	1,41	1,67	0,26
Polímero de la Invención 3-5	21,91	22,35	22300	1,35	1,60	0,25
Polímero de Referencia 3-6	22,36	22,75	12600	1,55	1,41	-0,14
Polímero de Referencia 3-7	22,76	23,50	9800	1,57	1,35	-0,21

Ejemplo de Producción 33: Síntesis del Catalizador A

Se añade un compuesto con óxido de etileno a cada uno de los átomos de hidrógeno activo de una polietilenimina con un peso molecular de 300 por 8 pesos equivalentes (abreviado en adelante PEIEO, Mw = 2814) sintetizada por métodos convencionales. El PEIEO (50,84 g, 1 peso equivalente) se disuelve en 50,8 g de agua tratada por intercambio iónico, se somete a desaireación bajo presión reducida a 100 mmHg, a 25°C, mientras se agita; después el interior del sistema se sustituye por nitrógeno y se retorna a presión ambiente. Bajo atmósfera de nitrógeno se añade CuBr (4,146 g, 1,6 pesos equivalentes), seguido de agitación durante 1 hora para producir una solución acuosa del Catalizador A.

Ejemplo de Producción 34: Síntesis del Catalizador B

El PEIEO (45,34 g, 1 peso equivalente) se disuelve en 45,3 g de agua tratada por intercambio iónico, se somete a desaireación bajo presión reducida a 100 mmHg, a 25°C, mientras se agita; después el interior del sistema se sustituye por nitrógeno y se retorna a presión ambiente. Bajo atmósfera de nitrógeno se añade CuBr₂ (4,678 g, 1,3 pesos equivalentes), seguido de agitación durante 1 hora para producir una solución acuosa del Catalizador B.

Ejemplo de Producción 35: Síntesis del Polímero de la Invención 4

Una mezcla de la solución acuosa del Catalizador A (1,171 g) preparada en el Ejemplo de Producción 33, la solución acuosa del Catalizador B (0,364 g) preparada en el Ejemplo de Producción 34, 2-bromoisobutirato de etilo (0,234 g) y agua tratada mediante intercambio iónico (18,829 g) se somete a desaireación bajo presión reducida a 100 mmHg, a 25°C, mientras se agita; después el interior del sistema se sustituye por nitrógeno y se retorna a presión ambiente para producir una solución acuosa del Catalizador C. Una mezcla de ácido metacrílico (2,492 g), monometacrilato de metoxipolietilenglicol (número de adición medio de EO de 75 moles; 12,508 g) y agua tratada por intercambio iónico (5 g) se somete a desaireación bajo presión reducida a 100 mmHg, a 25°C, mientras se agita; después el interior del sistema se sustituye por nitrógeno y se retorna a presión ambiente para producir una solución monomérica acuosa. Tras haber calentado a 50°C la solución monomérica acuosa bajo atmósfera de nitrógeno, la solución acuosa del Catalizador C calentada a 50°C se añade a la misma para iniciar la reacción de polimerización, se mantiene a 50°C durante 24 horas mientras se agita para finalizar la reacción de polimerización, obteniéndose así el Polímero de la Invención 4. El polímero obtenido tiene Mw = 35.700 y Mw/Mn = 1,40.

Ejemplos de Producción 36: Síntesis del Polímero de la Invención 5

Una mezcla de la solución acuosa del Catalizador A (0,878 g) preparada en el Ejemplo de Producción 33, la solución acuosa del Catalizador B (0,728 g) preparada en el Ejemplo de Producción 34, 2-bromoisobutirato de etilo (0,117 g) y agua tratada mediante intercambio iónico (19,122 g) se somete a desaireación bajo presión reducida a 100 mmHg, a 25°C, mientras se agita; después el interior del sistema se sustituye por nitrógeno y se retorna a la presión ambiente para producir una solución acuosa del Catalizador C. Una mezcla de ácido metacrílico (2,492 g), monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (número de adición medio de EO de 75 moles; 12,508 g) y agua tratada por intercambio iónico (5 g) se somete a desaireación bajo presión reducida a 100 mmHg, a 25°C, mientras se agita, después el interior del sistema se sustituye por nitrógeno y se retorna a la presión ambiente para producir una solución monomérica acuosa. Tras haber calentado a 50°C, la solución monomérica acuosa bajo atmósfera de nitrógeno, la solución acuosa del Catalizador C calentada a 50°C se añade a la misma para iniciar la reacción de polimerización, se mantiene a 50°C durante 24 horas mientras se agita para finalizar la reacción de polimerización, obteniéndose así el Polímero de la Invención 5. El polímero obtenido tiene $M_w = 30.500$ y $M_w/M_n = 1,36$.

15 Ejemplo de Producción 37: Síntesis del Polímero Comparativo 4

En un reactor de vidrio de 3 litros de 16 cm de diámetro interior provisto de termómetro, agitador de paleta de 2,5 cm de alto y 11 cm de ancho, goteo, tubo de introducción de nitrógeno y condensador de reflujo, se cargan 400 g de agua y se calientan a 80°C, mientras el interior del reactor se sustituye por nitrógeno a 100 ml/min bajo agitación a 200 r.p.m. Posteriormente, mientras se mantiene el reactor a 80°C, en el reactor, se añade una mezcla acuosa de 500 g ajustada mediante la adición de 166,785 g de monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (número de adición medio de 75 moles de óxido de etileno), 33,215 g de ácido metacrílico y 1,592 g de ácido 3-mercaptopropiónico gota a gota al agua tratada por intercambio iónico durante 4 horas, un total de 100 g de una solución acuosa ajustada mediante la adición de 2,292 g de persulfato de amonio se añade gota a gota al agua tratada por intercambio iónico durante 5 horas respectivamente a una velocidad constante. A la finalización de todas las adiciones, termina la reacción de polimerización manteniendo una temperatura a 80°C durante 1 hora más para producir el Polímero Comparativo 4. El polímero obtenido tiene $M_w = 36.400$ y $M_w/M_n = 1,74$.

Ejemplos 1 a 10 y Ejemplos Comparativos 1 a 12

De acuerdo con el método de la siguiente prueba de mortero 1, se realizó una prueba de mortero mediante la utilización de los Polímeros de la Invención 1-3 a 1-5 (Ejemplos 1 a 3), los Polímeros de la Invención 2-3 a 2-5 (Ejemplos 4 a 6), los Polímeros de la Invención 3-3 a 3-5 (Ejemplos 7 a 9), el Polímero de la Invención 4 (Ejemplo 10), los Polímeros Comparativos 1-1 a 1-4 (Ejemplos Comparativos 1 a 4), los Polímeros Comparativos 2-1 a 2-4 (Ejemplos Comparativos 5 a 8), los Polímeros Comparativos 3-1 a 3-3 (Ejemplos Comparativos 9 a 11), el Polímero Comparativo 4 (Ejemplo Comparativo 12). Se muestran los resultados en las Tablas 7 a 10.

Prueba de mortero 1**35 Formulación del mortero:**

La formulación del mortero se estableció en C/S/W = 600/600/210 (g), en la que:

C: Cemento Portland corriente fabricado por Taiheiyu Cement Corporation;

S: Arena estándar Toyoura

W: Solución de agua tratada por intercambio iónico de la muestra

40 Atmósfera de la prueba de mortero:

La atmósfera de prueba se estableció en $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ y una humedad relativa del $60\% \pm 10\%$.

Procedimiento de amasado del mortero:

Se pesó una cantidad predeterminada de la solución polimérica acuosa, se añadió tal cual un polímero basado en un 10% en peso de agente antiespumante (MA-404 fabricado por Pozzolith Corp.), se añadió después a la misma 210 g de agua tratada mediante intercambio iónico y se disolvió homogéneamente.

Se instalaron batidoras de acero inoxidable (paleta de agitación) en un mezclador N-50 (fabricado por HOBART Corp.), después se cargó una cantidad predeterminada de cemento (C) y arena (S) en un recipiente de batido. Después de batir durante 15 segundos a una primera velocidad, se vertió una solución acuosa de la muestra (W) a una velocidad constante durante 15 segundos, mientras se agitaba. Posteriormente, después de batir a una segunda velocidad durante 30 segundos, se paró, y el mortero que estaba adherido a la pared del recipiente se despegó y se dejó reposar durante 45 segundos. El batido a la segunda velocidad durante 90 segundos terminó con el batido, el mortero en el recipiente de batido se trasladó a un recipiente de 1 litro realizado en polietileno.

Procedimiento de medición del flujo de mortero

- El mortero batido se agitó inmediatamente con una espátula 20 veces, después se cargó uniformemente en un recipiente de flujo de SUS 304 con diámetro interior de 55 mm y altura de 50 mm dispuesto en una placa plana de SUS 304, y se alisó la superficie. Se izó verticalmente el recipiente de flujo, tras haber terminado el flujo, un diámetro de mortero extendido se midió en 2 puntos en el sentido de la longitud y en el sentido del ancho, cuyo valor medio se definió como valor de fluidez. En este caso, se estableció que llevaba 5 minutos y medio o menos desde el inicio del batido hasta la medición del valor de fluidez.

Procedimiento de medición de la cantidad de aire del mortero

- Se cargaron aproximadamente 200 ml de mortero en un cilindro de vidrio de 500 ml, se empujó con una barra redonda que tenía un diámetro de 8 mm, después el cilindro se agitó para eliminar las burbujas gruesas. A continuación, se añadió al mismo aproximadamente 200 ml de mortero y se eliminaron las burbujas de la misma forma. Después, el peso y el volumen de estos morteros se midieron para calcular una cantidad de aire a partir del peso y las densidades de los materiales respectivos.

Resultados de la prueba del mortero

- Los resultados de la prueba del mortero para los Polímeros de la Invención y los Polímeros Comparativos se muestran en las Tablas 7 a 10.

Tabla 7

	Polímero utilizado	Medida GPC peso molecular		Prueba de mortero	
		Mw	Mw/Mn	Cantidad de agente añadido (% en peso / C)	Valor de fluidez (mm)
Ejemplo 1	Polímero de la Invención 1-3	22500	1,36	0,10	207
Ejemplo 2	Polímero de la Invención 1-4	15300	1,38	0,10	220
Ejemplos 3	Polímero de la Invención 1-5	14200	1,36	0,10	214
Ejemplo Comparativo 1	Polímero Comp. 1-1	24200	1,93	0,10	164
Ejemplo Comparativo 2	Polímero Comp. 1-2	22900	1,84	0,10	165
Ejemplo Comparativo 3	Polímero Comp. 1-3	15500	1,65	0,10	152
Ejemplo Comparativo 4	Polímero Comp. 1-4	13800	1,61	0,10	148

- La Tabla 7 muestra los resultados de la prueba de mortero para un polímero cuyo polialquilenglicol está unido a una cadena principal por medio de una unión éster. Cuando los valores de fluidez del mortero en una cantidad de adición del 0,1% en peso de los Polímeros de la Invención 1-3 a 1-5 se comparan con los Polímeros Comparativos 1-1 a 1-4 con casi el mismo peso molecular medio ponderado (Mw) que los Polímeros de la Invención, los Polímeros de la Invención tienen los valores de 207 mm a 220 mm mientras que los Polímeros Comparativos tienen los valores de 148 mm a 165 mm, lo que indica un mejor rendimiento de dispersión de los Polímeros de la Invención. Se supone que este hecho resulta de un grado de dispersión muy limitado (Mw/Mn) de 1,36-1,38 para los Polímeros de la Invención en comparación con el grado de dispersión de 1,57-1,93 para los Polímeros Comparativos.

Tabla 8

	Polímero utilizado	Medición GPC del peso molecular		Prueba de mortero	
		Mw	Mw/Mn	Cantidad de agente añadido (% en peso / C)	Valor de fluidez (mm)
Ejemplo 4	Polímero de la Invención 2-3	34200	1,35	0,10	193
Ejemplo 5	Polímero de la Invención 2-4	24200	1,31	0,10	214
Ejemplo 6	Polímero de la Invención 2-5	22100	1,35	0,10	185
Ejemplo Comparativo	Polímero Comparativo	36600	1,98	0,10	162

5	2-1				
Ejemplo Comparativo 6	Polímero Comparativo 2-2	33800	1,92	0,10	166
Ejemplo Comparativo 7	Polímero Comparativo 2-3	24100	1,69	0,10	170
Ejemplo Comparativo 8	Polímero Comparativo 2-4	22400	1,61	0,10	158

La Tabla 8 muestra los resultados de la prueba de mortero para un polímero cuya cadena de polialquilenglicol está unida a una cadena principal por medio de una unión éter. Cuando los valores de fluidez del mortero en una cantidad de adición del 0,1% en peso de los Polímeros de la Invención 2-3 a 2-5 se comparan con los Polímeros Comparativos 2-1 a 2-4 con casi el mismo peso molecular medio ponderado (Mw) que los Polímeros de la Invención, los Polímeros de la Invención tienen los valores de 185 mm a 214 mm mientras que los Polímeros Comparativos tienen los valores de 158 mm a 170 mm, lo que indica un mejor rendimiento de dispersión de los Polímeros de la Invención. Se supone que este hecho resulta de un grado de dispersión muy limitado (Mw/Mn) de 1,31-1,35 para los Polímeros de la Invención en comparación con el grado de dispersión de 1,54-1,93 para los Polímeros Comparativos. El resultado fue el mismo que para el polímero cuya cadena polialquilenglicol estaba unida a una cadena principal por medio de la unión éter que se muestra en la Tabla 7.

Tabla 9

	Polímero utilizado	Medición GPC del peso molecular		Prueba de mortero	
		Mw	Mw/Mn	Cantidad de agente añadido (% en peso / C)	Valor de fluidez (mm)
Ejemplo 7	Polímero de la Invención 3-3	36000	1,35	0,10	208
Ejemplo 8	Polímero de la Invención 3-4	25900	1,41	0,10	219
Ejemplo 9	Polímero de la Invención 3-5	22300	1,35	0,10	186
Ejemplo Comparativo 9	Polímero Comparativo 3-1	35000	1,86	0,10	174
Ejemplo Comp. 10	Polímero Comparativo 3-2	24900	1,71	0,10	170
Ejemplo Comp. 11	Polímero Comparativo 3-3	22400	1,64	0,10	154

La Tabla 9 muestra los resultados de la prueba de mortero para un polímero cuya cadena polialquilenglicol está unida a una cadena principal por medio de la unión éter de la misma forma que la que se describe más arriba. Al igual que para el resultado anterior, los Polímeros de la Invención con un grado de dispersión de 1,35-1,41 tienen valores de fluidez del mortero de 186 mm a 210 mm mientras que los Polímeros Comparativos con un grado de dispersión de 1,64-1,78 tienen valores de fluidez del mortero de 154 mm a 177 mm; los Polímeros de la Invención con una distribución de pesos moleculares más limitada poseen mejor rendimiento de dispersión del cemento.

Tabla 10

	Polímero utilizado	Medición GPC del peso molecular		MD	MD- PD	Prueba de mortero	
		Mw	Mw/Mn			Cantidad de agente añadido (% en peso / C)	Valor de fluidez (mm)
Ejemplo 10	Polím. de la Invención 4	35700	1,40	1,70	0,30	0,10	222
Ejemplo Comp. 12	Polímero Comp. 4	36400	1,74	1,72	-0,02	0,10	170

La Tabla 10 muestra los resultados de la prueba de mortero para el Polímero de la Invención 4 obtenido mediante polimerización radical viva y el Polímero Comparativo 4 obtenido mediante polimerización radical convencional. Cuando los valores de fluidez del mortero se comparan unos con otros con la misma cantidad de adición, el Polímero de la Invención 4 obtenido mediante la polimerización radical viva posee un valor de fluidez del mortero de 222 mm, mientras que el Polímero Comparativo 4 obtenido mediante polimerización radical convencional tiene un valor de fluidez del mortero de 170 mm, se sabe que el Polímero de la Invención obtenido por polimerización radical viva tiene un mejor rendimiento de dispersión del cemento. Asimismo, en la comparación del grado de dispersión, el Polímero de la Invención tiene 1,40 y el Polímero Comparativo tiene 1,66, el Polímero de la Invención posee una

distribución de pesos moleculares más limitada y se supone que este hecho resulta en un mejor rendimiento de la dispersión.

Ejemplo de Producción 38: Síntesis del Polímero de la Invención 6

Una mezcla de la solución acuosa del Catalizador A (1,098 g) preparada en el Ejemplo de Producción 33, la solución acuosa del Catalizador B (0,910 g) preparada en el Ejemplo de Producción 34, 2-bromoisobutirato de etilo (0,146 g) y agua tratada mediante intercambio iónico (17,062 g) se somete a desaireación bajo presión reducida a 100 mmHg, a 25°C, mientras se agita; después el interior del sistema se sustituye por nitrógeno y se retorna a presión ambiente para producir una solución acuosa del Catalizador C. Una mezcla de ácido metacrílico (2,30 g), monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (número de adición medio de EO de 25 moles; 20,20 g) y agua tratada por intercambio iónico (7,70 g) se somete a desaireación bajo presión reducida a 100 mmHg a 25°C mientras se agita, después el interior del sistema se sustituye por nitrógeno y se retorna a presión ambiente para producir una solución monomérica acuosa. Tras haber calentado a 50°C la solución monomérica acuosa durante 24 horas bajo atmósfera de nitrógeno, la solución acuosa del Catalizador C calentada a 50°C se añade a la misma para iniciar la reacción de polimerización, se mantiene a 50°C durante 24 horas mientras se agita para finalizar la reacción de polimerización, obteniéndose así el Polímero de la Invención 6. El polímero obtenido tiene un $M_w = 26.700$ y $M_w/M_n = 1,64$.

Ejemplo de Producción 39: Síntesis del Polímero de la Invención 7

Una mezcla de la solución acuosa del Catalizador A (0,878 g) preparada en el Ejemplo de Producción 33, la solución acuosa del Catalizador B (0,273 g) preparada en el Ejemplo de Producción 34, 2-bromoisobutirato de etilo (0,176 g) y agua tratada mediante intercambio iónico (9,90 g) se somete a desaireación bajo presión reducida a 100 mmHg, a 25°C, mientras se agita; después el interior del sistema se sustituye por nitrógeno y se retorna a presión ambiente para producir una solución acuosa del Catalizador C. Una mezcla de ácido metacrílico (2,24 g), monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (número de adición medio de EO de 25 moles; 11,26 g) y agua tratada por intercambio iónico (4,69 g) se somete a desaireación bajo presión reducida a 100 mmHg, a 25°C, mientras se agita; después el interior del sistema se sustituye por nitrógeno y se retorna a presión ambiente para producir una solución monomérica acuosa. Tras haber calentado a 50°C la solución monomérica acuosa bajo atmósfera de nitrógeno, la solución acuosa del Catalizador C calentada a 50°C se añade a la misma para iniciar la reacción de polimerización, se mantiene a 50°C durante 24 horas mientras se agita para finalizar la reacción de polimerización, obteniéndose así el Polímero de la Invención 7. El polímero obtenido tiene un $M_w = 19.000$ y $M_w/M_n = 1,55$.

Ejemplo de Producción 40: Síntesis del Polímero Comparativo 5

En un reactor de vidrio provisto de termómetro, agitador, goteo, tubo de introducción de nitrógeno y condensador de reflujo, se cargan 1.698 g de agua y se calientan a 80°C, mientras el interior del reactor se sustituye por nitrógeno a 100 ml/min bajo agitación a 200 r.p.m. Posteriormente, mientras se mantiene el reactor a 80°C, en el reactor, se añade una mezcla de 1.796 g de monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (número de adición medio de 25 moles de óxido de etileno), 204 g de ácido metacrílico y 16,7 g de ácido 3-mercaptopropiónico gota a gota a 500 g de agua tratada por intercambio iónico durante 4 horas, 230 g de una solución acuosa de persulfato de amonio al 10% se añade gota a gota durante 5 horas respectivamente a una velocidad constante. A la finalización de todas las adiciones, termina la reacción de polimerización manteniendo la temperatura a 80°C durante 1 hora más para producir el Polímero Comparativo 5. El polímero obtenido tiene $M_w = 22.500$ y $M_w/M_n = 1,83$.

Ejemplo de Producción 41: Síntesis del Polímero Comparativo 6

En un reactor de vidrio provisto de termómetro, agitador, goteo, tubo de introducción de nitrógeno y condensador de reflujo, se cargan 1.700 g de agua y se calientan a 80°C, mientras el interior del reactor se sustituye por nitrógeno a 100 ml/min bajo agitación a 200 r.p.m. Posteriormente, mientras se mantiene el reactor a 80°C, en el reactor, se añade una mezcla de 1.580 g de monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (número de adición medio de 25 moles de óxido de etileno), 420 g de ácido metacrílico y 14,5 g de ácido 3-mercaptopropiónico gota a gota a 500 g de agua tratada por intercambio iónico durante 4 horas, 230 g de una solución acuosa de persulfato de amonio al 10% se añade gota a gota durante 5 horas respectivamente a una velocidad constante. A la finalización de todas las adiciones, termina la reacción de polimerización manteniendo la temperatura a 80°C durante 1 hora más para producir el Polímero Comparativo 6. El polímero obtenido tiene $M_w = 25.200$ y $M_w/M_n = 1,89$.

Ejemplos 11 a 14 y Ejemplos Comparativos 13 a 14

De acuerdo con el método de la siguiente prueba de mortero 2, se realizó una prueba de mortero mediante la utilización del Polímero de la Invención 6 (Ejemplos 11 a 12), el Polímero de la Invención 7 (Ejemplos 13 a 14), el Polímero Comparativo 5 (Ejemplo Comparativo 13), el Polímero Comparativo 6 (Ejemplo Comparativo 14). Se muestran los resultados en las Tablas 11 a 12.

Prueba de mortero 2

Formulación del mortero:

La formulación del mortero se estableció en C/S/W = 550/1350/220 (g), en la que:

C: Cemento Portland corriente fabricado por Taiheiyou Cement Corporation;
S: Arena estándar ISO (fabricado por Japan Cement Association).
W: Solución de agua tratada por intercambio iónico de la muestra

Atmósfera de la prueba de mortero:

La atmósfera de prueba se estableció en 20°C ± 1°C y una humedad relativa del 60% ± 10%.

Preparación del mortero, medición del valor de fluidez del mortero:

Se pesó una cantidad predeterminada de la solución polimérica acuosa, se añadió tal cual un polímero basado en un 10% en peso de agente antiespumante (MA-404 fabricado por Pozzolith Corp.), se añadió después a la misma 220 g de agua tratada mediante intercambio iónico y se disolvió homogéneamente.

Para amasar el mortero, se utilizó un mezclador N-50 (fabricado por HOBART Corp.) con batidoras de acero inoxidable (paleta de agitación), y los procedimientos para amasar y medir los valores de fluidez del mortero cumplieron con JIS R5201 (1997). El período de tiempo desde el inicio del amasado hasta la medición del valor de fluidez se estableció en 6 minutos y 30 segundos.

Medición de la cantidad de aire del mortero

Se cargaron aproximadamente 200 ml de mortero en un cilindro de vidrio de 500 ml, se empujó con una barra redonda que tenía un diámetro de 8 mm, después el cilindro se agitó para eliminar las burbujas gruesas. A continuación, se añadió al mismo aproximadamente 200 ml de mortero, y se eliminaron las burbujas de la misma forma. Después, el peso y el volumen de estos morteros se midieron para calcular una cantidad de aire a partir del peso y las densidades de los materiales respectivos.

Resultados de la prueba del mortero

Los resultados de la prueba del mortero para los Polímeros de la Invención y los Polímeros Comparativos se muestran en las Tablas 11 a 12.

Tabla 11

	Polímero utilizado	Medición GPC del peso molecular		Prueba de mortero		
		Mw	Mw/Mn	Cantidad de agente añadido (% en peso / C)	Valor fluidez (mm)	Cantidad de aire (%)
Ejemplo 11	Pol. de la Invención 6	26700	1,64	0,12	220	2,47
Ejemplo 12	Pol. de la Invención 6	26700	1,64	0,14	245	2,84
Ejemplo Comp. 13	Polímero Comp. 6	22500	1,83	0,14	223	2,40

Cuando los valores de fluidez del mortero se comparan en cuanto al Polímero de la Invención 6 obtenido mediante polimerización radical viva con el Polímero Comparativo 5 obtenido mediante polimerización radical convencional, mientras el Polímero de la Invención 6 posee un valor de fluidez de 245 mm a una cantidad de adición del 0,14% en peso, el Polímero Comparativo 5 tiene 223 mm. Además, la cantidad de adición necesaria para obtener el mismo valor de fluidez que el Polímero Comparativo 5 es del 0,12% en peso, lo que permite una menor cantidad de adición que el Polímero Comparativo 5 en un 14%. De esta forma, se sabe que un polímero obtenido por polimerización radical viva de la presente invención posee mejor rendimiento de dispersión del cemento. Asimismo, en la comparación del Polímero de la Invención 6 con el Polímero Comparativo 5 en cuanto al grado de dispersión (Mw/Mn), mientras el Polímero de la Invención 6 tiene 1,64, el Polímero Comparativo 5 tiene 1,83; se sabe que el Polímero de la Invención 6 posee una distribución de pesos moleculares más limitada. El Polímero de la Invención 6 tiene una distribución de pesos moleculares limitada, las partes reducidas de alto peso molecular provocando la coagulación del cemento y las de bajo peso molecular no contribuyendo al rendimiento de la dispersión del cemento, y posee más partes del peso molecular contribuyendo al rendimiento de la dispersión del cemento que el Polímero Comparativo 5, lo que se considera resulta en un rendimiento mejorado de la dispersión del cemento.

Tabla 12

	Polímero utilizado	Medición GPC del peso molecular		Prueba de mortero		
		Mw	Mw/Mn	Cantidad de agente añadido (% en peso / C)	Valor de fluidez (mm)	Cantidad de aire (%)
Ejemplo 13	Polímero de la Invención 7	19000	1,55	0,08	217	3,30
Ejemplo 14	Polímero de la Invención 7	19000	1,55	0,10	252	2,85
Ejemplo Comp. 14	Polímero Comp. 6	25200	1,89	0,10	219	3,14

Cuando los valores de fluidez del mortero se comparan en cuanto al Polímero de la Invención 7 obtenido mediante polimerización radical viva con el Polímero Comparativo 6 obtenido mediante polimerización radical convencional, mientras el Polímero de la Invención 7 posee un valor de fluidez de 252 mm a una cantidad de adición del 0,1% en peso, el Polímero Comparativo 6 tiene 210 mm. Además, la cantidad de adición necesaria para obtener el mismo valor de fluidez que el Polímero Comparativo 6 es del 0,08% en peso, lo que permite una menor cantidad de adición que el Polímero Comparativo 6 en un 20%. De esta forma, se sabe que un polímero obtenido por polimerización radical viva de la presente invención posee mejor rendimiento de dispersión del cemento. Asimismo, en la comparación del Polímero de la Invención 7 con el Polímero Comparativo 6 en cuanto al grado de dispersión (Mw/Mn), mientras el Polímero de la Invención 7 tiene 1,55, el Polímero Comparativo 6 tiene 1,89; se sabe que el Polímero de la Invención 7 posee una distribución de pesos moleculares más limitada. El Polímero de la Invención 7 tiene una distribución de pesos moleculares limitada, las partes reducidas de alto peso molecular provocando la coagulación del cemento y las de bajo peso molecular no contribuyendo al rendimiento de la dispersión del cemento, y posee más partes del peso molecular contribuyendo al rendimiento de la dispersión del cemento que el Polímero Comparativo 6, lo que se considera resulta en un rendimiento mejorado de la dispersión del cemento.

Identificación del compuesto de ditelururo

El compuesto de ditelururo fue identificado por mediciones $^1\text{H-NMR}$ y MS.

$^1\text{H-NMR}$: 400 MHz-NMR fabricado por Varian Corp.
MS (HRMS): JMS-600 fabricado por JEOL Ltd.

Condición de la medición del peso molecular y de la distribución de los pesos moleculares del polímero

Las condiciones de medición del peso molecular y de la distribución de los pesos moleculares del polímero fueron las mismas que las de los Ejemplos de Producción 1 a 32, 35 a 41.

Valor ácido del polímero

El valor ácido del polímero se midió por titración utilizando un dispositivo de titración automático COMTITE-550 fabricado por Hiranuma Sangyo Co., Ltd. El valor ácido representa la cantidad de mg de hidróxido de potasio necesaria para neutralizar el ácido contenido en 1 g de polímero. En este caso, como la cantidad de ácido carboxílico se mide a partir de la curva de neutralización, el valor se indica específicamente como el valor total de ácido carboxílico (en adelante, se puede abreviar por "TCAV").

Ejemplo de Producción 42: Síntesis del compuesto de ditelururo

Se suspendieron 6,38 g (50 mmol) de telurio metálico en 50 ml de THF, 52,9 ml (55 mmol) de metililitio disuelto en dietil éter se añadieron lentamente a la suspensión a temperatura ambiente durante 10 minutos. La solución de reacción resultante se agitó hasta que desapareciera completamente el telurio metálico (20 minutos). A la solución de reacción se añadieron 11 g (60 mmol) de 1-bromo-1-feniletano a temperatura ambiente y se agitó durante 2 horas. Se destiló el disolvente bajo presión reducida, para producir un material aceitoso de color amarillo pálido. Se identificó como sustancia diana por MS(HRMS) y $^1\text{H-NMR}$.

Ejemplo de Producción 43: Síntesis del Polímero de la Invención 8

En una caja de manipulación con guantes cuyo interior se había sustituido por nitrógeno, se agitaron 0,04 mol de 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 0,04 mol del compuesto de telururo producido en el Ejemplo de Producción 42, 0,76 mol de monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (número de adición medio de 23 moles de óxido de etileno) y 1,558 mol de ácido metacrílico, a 80°C, durante 20 horas, para obtener el Polímero de la Invención 8. El polímero obtenido tenía Mw = 18.300 y Mw/Mn = 1,37. Asimismo, el valor ácido era de 107,4. Los resultados del análisis por GPC y TCAV se muestran en la Tabla 13.

Ejemplo de Producción 44: Síntesis del Polímero Comparativo 7

En un reactor de vidrio provisto de termómetro, agitador, goteo, tubo de introducción de nitrógeno y condensador de reflujo, se cargaron 126,0 g de agua, el interior del reactor se sustituyó por nitrógeno y se calentó a 80°C bajo atmósfera de nitrógeno. En el reactor, una mezcla monomérica de 139,4 g de monometacrilato de metoxipolietilenglicol (número de adición medio de 23 moles de óxido de etileno), 22,6 g de ácido metacrílico, 1,2 g de 3-mercaptopetanol y 40,5 g de agua se añadió gota a gota durante 4 horas, 31,5 g de una solución acuosa de persulfato de amonio al 5,9% en peso se añadió gota a gota durante 5 horas respectivamente a una velocidad constante. A la finalización de todas las adiciones, terminó la reacción de polimerización manteniendo una temperatura a 80°C durante 1 hora más para producir el Polímero Comparativo 7. El polímero obtenido tenía $M_w = 21.100$ y $M_w/M_n = 1,82$. Asimismo, el valor ácido era de 98,82. Los resultados del análisis por GPC y TCAV se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13

Polímero	Medición GPC del peso molecular		TCAV (KOHmg)	Contenido neto en polímero (%)
	M_w	M_w/M_n		
Polímero de la Invención 8	18300	1,37	102,92	92,3
Polímero Comp. 7	21100	1,82	98,82	97,4

Ejemplo 15 y Ejemplos Comparativos 15 a 16

De acuerdo con el método en la prueba de mortero 1 anterior, se realizó una prueba de mortero mediante la utilización de los Polímeros de la Invención 8 (Ejemplo 15), el Polímero Comparativo 7 (Ejemplo Comparativo 15), el Polímero Comparativo 7 (Ejemplo Comparativo 16). Se muestran los resultados en la Tabla 14.

Tabla 14

	Polímero utilizado	Cantidad añadida (% en peso)	Fluidez después de 5 minutos	Cantidad de aire (%)
Ejemplo 15	Polímero de la Invención 8	0,1	195	1,1
Ejemplo Comparativo 15	Polímero Comparativo 7	0,1	163	1,6
Ejemplo Comparativo 16	Polímero Comparativo 7	0,12	195	1,1

Cuando los valores de fluidez del mortero se comparan en cuanto al Polímero de la Invención 8 obtenido mediante polimerización radical viva con el Polímero Comparativo 7 obtenido mediante polimerización radical convencional, mientras el Polímero de la Invención 8 posee un valor de fluidez de 195 mm a una cantidad de adición del 0,1% en peso, el Polímero Comparativo 7 tiene 163 mm. Además, la cantidad de adición necesaria para obtener el mismo valor de fluidez que el Polímero de la Invención 8 es del 0,12% en peso, lo que requiere mayor cantidad de adición que el Polímero de la Invención 8 en un 20%. De esta forma, se sabe que el Polímero de la Invención 8 obtenido por polimerización radical viva de la presente invención posee mejor rendimiento de dispersión del cemento. Asimismo, en la comparación del Polímero de la Invención 8 con el Polímero Comparativo 7 en cuanto al grado de dispersión (M_w/M_n), mientras el Polímero de la Invención 8 tiene 1,35, el Polímero Comparativo 7 tiene 1,82; se sabe que el Polímero de la Invención 8 posee una distribución de pesos moleculares más limitada. El Polímero de la Invención 8 tiene una distribución de pesos moleculares limitada, las partes reducidas de alto peso molecular provocando la coagulación del cemento y las de bajo peso molecular no contribuyendo al rendimiento de la dispersión del cemento, y posee más partes del peso molecular contribuyendo al rendimiento de la dispersión del cemento que el Polímero Comparativo 7, lo que se considera resulta en un rendimiento mejorado de la dispersión del cemento.

Ejemplo de Producción 45: Síntesis del compuesto de ditelururo

Se suspendieron 6,38 g (50 mmol) de telurio metálico en 50 ml de THF, 50 ml (57 mmol) de metilitio disuelto en una solución de dietil éter 1,14M se añadieron lentamente a la suspensión a temperatura ambiente durante 10 minutos. La solución de reacción resultante se agitó hasta que desapareciera completamente el telurio metálico (20 minutos). A la solución de reacción, se añadieron 20 ml de una solución acuosa saturada de NH_4Cl bajo atmósfera ambiente y se agitó fuertemente a temperatura ambiente durante 10 horas. A la finalización de la reacción, se extrajo el producto diana con dietil éter, se destiló el disolvente por medio de un evaporador. El producto bruto obtenido se destiló para producir un compuesto diana de ditelururo de dimetilo. Se identificó como sustancia diana por ^1H-NMR .

Ejemplo de Producción 46: Síntesis del Polímero de la Invención 9

En una caja de manipulación con guantes cuyo interior se había sustituido por nitrógeno, 0,267 mmol de V-50, 0,534 mmol del compuesto producido en el Ejemplo de Síntesis 1, 0,534 mmol del compuesto producido en el Ejemplo de Síntesis 2, 11,27 mmol de monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (número de adición medio de 25 moles de óxido de etileno) y 30,85 mmol de ácido metacrílico se agitaron a 60°C durante 3 horas para obtener el Polímero de la Invención 9. Los resultados del análisis por GPC y TCAV se muestran en la Tabla 15.

Ejemplo de Producción 47: Síntesis del Polímero de la Invención 10

En una caja de manipulación con guantes cuyo interior se había sustituido por nitrógeno, 0,1594 mmol de V-50, 0,3097 mmol del compuesto producido en el Ejemplo de Síntesis 1, 0,3097 mmol del compuesto producido en el Ejemplo de Síntesis 2, 12,09 mmol de monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (número de adición medio de 25 moles de óxido de etileno) y 30,97 mmol de ácido metacrílico se agitaron a 60°C durante 3 horas para obtener el Polímero de la Invención 10. Los resultados del análisis por GPC y TCAV se muestran en la Tabla 15.

Ejemplo de Producción 48: Síntesis del Polímero Comparativo 8

En un reactor de vidrio provisto de termómetro, agitador, goteo, tubo de introducción de nitrógeno y condensador de reflujo, se cargaron 1.700 g de agua y se calentaron a 80°C, mientras el interior del reactor se sustituía por nitrógeno a 100 ml/min bajo agitación a 200 r.p.m. Posteriormente, mientras se mantenía el reactor a 80°C, en el reactor, se añadió una mezcla de 1.580 g de monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (número de adición medio de 25 moles de óxido de etileno), 420 g de ácido metacrílico y 14,5 g de ácido 3-mercaptopropiónico gota a gota durante 4 horas a 500 g de agua tratada mediante intercambio iónico, 230 g de una solución acuosa de persulfato de amonio al 10% se añadió gota a gota durante 5 horas respectivamente a una velocidad constante. A la finalización de todas las adiciones, terminó la reacción de polimerización manteniendo una temperatura a 80°C durante 1 hora más para producir el Polímero Comparativo 8. El polímero obtenido tenía $M_w = 25.200$ y $M_w/M_n = 1,89$.

Ejemplo de Producción 49: Síntesis del Polímero Comparativo 9

En un reactor de vidrio provisto de termómetro, agitador, goteo, tubo de introducción de nitrógeno y condensador de reflujo, se cargaron 1.698 g de agua y se calentaron a 80°C, mientras el interior del reactor se sustituía por nitrógeno en 100 ml/min bajo agitación a 200 r.p.m. Posteriormente, mientras se mantenía el reactor a 80°C, en el reactor, se añadió una mezcla de 1.796 g de monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (número de adición medio de 25 moles de óxido de etileno), 204 g de ácido metacrílico y 16,7 g de ácido 3-mercaptopropiónico gota a gota durante 4 horas a 500 g de agua tratada mediante intercambio iónico, 230 g de una solución acuosa de persulfato de amonio al 10% se añadió gota a gota durante 5 horas respectivamente a una velocidad constante. A la finalización de todas las adiciones, terminó la reacción de polimerización manteniendo una temperatura a 80°C durante 1 hora más para producir el Polímero Comparativo 9. El polímero obtenido tenía $M_w = 22.500$ y $M_w/M_n = 1,83$.

Tabla 15

Polímero	Medición GPC del peso molecular		TCAV (KOHmg)	Contenido neto en polímero (%)
	M_w	M_w/M_n		
Polímero de la Invención 9	26700	1,55	107,15	91,0
Polímero de la Invención 10	27300	1,62	64,4	94,0
Polímero Comparativo 8	25200	1,89	107,4	96,6
Polímero Comparativo 9	22500	1,83	66,05	95,7

Ejemplos 16 a 19 y Ejemplos Comparativos 17 a 18

De acuerdo con el método en la prueba de mortero 2 anterior, se realizó una prueba de mortero mediante la utilización del Polímero de la Invención 9 (Ejemplos 16 a 17), el Polímero de la Invención 10, (Ejemplos 18 a 19), el Polímero Comparativo 8 (Ejemplo Comparativo 17), el Polímero Comparativo 9 (Ejemplo Comparativo 18). Se muestran los resultados en las Tablas 16 a 17.

Tabla 16

		Medición GPC del peso molecular	Prueba de mortero
--	--	---------------------------------	-------------------

	Polímero utilizado	Mw	Mw/Mn	Cantidad agente añadido (% en peso / C)	Valor fluidez (mm)	Cant. de aire (%)
Ejemplo 16	Polím. de la Invención 9	26700	1,55	0,07	217	3,30
Ejemplo 17	Polím. de la Invención 9	26700	1,55	0,10	255	2,85
Ejemplo Comp. 17	Polímero Comp. 8	25200	1,89	0,10	219	3,14

Cuando los valores de fluidez del mortero se comparan en cuanto al Polímero de la Invención 9 obtenido mediante polimerización radical viva con el Polímero Comparativo 8 obtenido mediante polimerización radical convencional, mientras el Polímero de la Invención 9 posee un valor de fluidez de 225 mm a una cantidad de adición del 0,1% en peso, el Polímero Comparativo 8 tiene 219 mm. Además, la cantidad de adición necesaria para obtener el mismo valor de fluidez que el Polímero Comparativo 8 es del 0,07% en peso, lo que permite una menor cantidad de adición que el Polímero Comparativo 8 en un 30%. De esta forma, se sabe que un polímero obtenido por polimerización radical viva de la presente invención posee mejor rendimiento de dispersión del cemento. Asimismo, en la comparación del Polímero de la Invención 9 con el Polímero Comparativo 8 en cuanto al grado de dispersión (Mw/Mn), mientras el Polímero de la Invención 9 tiene 1,55, el Polímero Comparativo 8 tiene 1,89; se sabe que el Polímero de la Invención 9 posee una distribución de pesos moleculares más limitada. El Polímero de la Invención 9 tiene una distribución de pesos moleculares limitada, las partes reducidas de alto peso molecular provocando la coagulación del cemento y las de bajo peso molecular no contribuyendo al rendimiento de la dispersión del cemento, y posee más partes del peso molecular contribuyendo al rendimiento de la dispersión del cemento que el Polímero Comparativo 8, lo que se considera resulta en un rendimiento mejorado de la dispersión del cemento.

Tabla 17

	Polímero utilizado	Medición GPC del peso molecular		Prueba de mortero		
		Mw	Mw/Mn	Cantidad de agente añadido (% en peso / C)	Valor de fluidez (mm)	Cantidad de aire (%)
Ejemplo 18	Polím. de la Invención 10	27300	1,62	0,11	220	2,40
Ejemplo 19	Polím. de la Invención 10	27300	1,62	0,14	265	2,61
Ejemplo Comp. 18	Polímero Comp. 9	22500	1,83	0,14	223	2,40

Cuando los valores de fluidez del mortero se comparan en cuanto al Polímero de la Invención 10 obtenido mediante polimerización radical viva con el Polímero Comparativo 9 obtenido mediante polimerización radical convencional, mientras el Polímero de la Invención 10 posee un valor de fluidez de 265 mm a una cantidad de adición del 0,14% en peso, el Polímero Comparativo 9 tiene 223 mm. Además, la cantidad de adición necesaria para obtener el mismo valor de fluidez que el Polímero Comparativo 9 es del 0,11% en peso, lo que permite una menor cantidad de adición que el Polímero Comparativo 9 en un 21%. De esta forma, se sabe que un polímero obtenido por polimerización radical viva de la presente invención posee mejor rendimiento de dispersión del cemento. Asimismo, en la comparación del Polímero de la Invención 10 con el Polímero Comparativo 9 en cuanto al grado de dispersión (Mw/Mn), mientras el Polímero de la Invención 10 tiene 1,62, el Polímero Comparativo 9 tiene 1,83; se sabe que el Polímero de la Invención 10 posee una distribución de pesos moleculares más limitada. El Polímero de la Invención 10 tiene una distribución de pesos moleculares limitada, las partes reducidas de alto peso molecular provocando la coagulación del cemento y las de bajo peso molecular no contribuyendo al rendimiento de la dispersión del cemento, y posee más partes del peso molecular contribuyendo al rendimiento de la dispersión del cemento que el Polímero Comparativo 9, lo que se considera resulta en un rendimiento mejorado de la dispersión del cemento.

REIVINDICACIONES

1. Polímero (P) que contiene una unidad constitucional derivada de una cadena polioxialquileno y una unidad constitucional que tiene un sitio derivado de un grupo carboxilo, cumpliendo el polímero (P) con un rango de valores PD definidos mediante la siguiente Fórmula matemática 1

$$1 < PD < MD - 0,2 \quad (\text{Fórmula 1})$$

en la que $PD = Mw/Mn$, $MD = G(n) \times Mw + H(n)$, y $G(n) \times Mw$ se define mediante la siguiente Fórmula matemática 2:

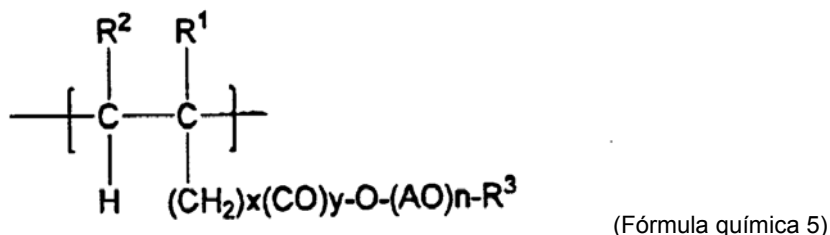
$$G(n) \times Mw = \{-0,985 \times \ln(n) + 5,802\} \times 10^{-5} \times Mw \quad (\text{Fórmula 2})$$

- 10 en la que Mw y Mn representan respectivamente el peso molecular medio ponderado y el peso molecular promedio en número del polímero (P) medido por cromatografía de permeabilidad en gel (GPC), y $H(n)$ se define mediante la siguiente Fórmula matemática 3

$$H(n) = 4,513 \times 10^{-5} \times n^2 - 6,041 \times 10^{-3} \times n + 1,351 \quad (\text{Fórmula 3})$$

donde el valor Mw es 100.000 o inferior,

- 15 donde la unidad constitucional derivada de la mencionada cadena polioxialquileno comprende una unidad constitucional (I) mostrada en la siguiente fórmula química 5:



- 20 en la que R^1 y R^2 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; AO representa en cada caso independientemente un tipo de grupos oxialquileno con 2 o más átomos de carbono, o una mezcla de 2 o más tipos de los mismos, la mezcla se puede añadir en un bloque o de forma aleatoria; x representa un número entero de 0 a 2, y representa 0 ó 1, n representa el número medio de adición de moles de grupos oxialquileno, que es de 1 a 300; y R^3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono y donde

la proporción entre los grupos oxialquileno con 2 átomos de carbono y el total de grupos oxialquileno es del 60 mol% o superior.

- 25 2. Polímero (P) que contiene una unidad constitucional derivada de una cadena polialquilenglicol según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero (P) se obtiene por polimerización de monómeros insaturados (M) que contienen un monómero basado en polialquilenglicol insaturado (I-M) utilizando una mezcla de un compuesto organometálico que se muestra en la siguiente Fórmula matemática 1:

$$(\text{M})_a (\text{L})_b (\text{X})_c \quad (\text{Fórmula química 1})$$

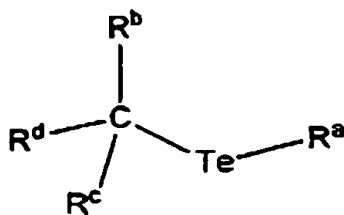
- 30 en la que M representa un elemento de transición que pertenece al cuarto período y L se representa mediante la siguiente Fórmula química 2:

$$(\text{Al})_d (\text{AO})_e (\text{AS})_f \quad (\text{Fórmula química 2})$$

- 35 en la que Al representa alquilenimina, AO representa óxido de alquileno y AS representa sulfuro de alquileno; X representa halógeno; y a , b , c , d , e y f representan cada uno independientemente un número no inferior a 0,

y un compuesto orgánico de halógeno.

- 40 3. Polímero (P) que contiene una unidad constitucional derivada de una cadena polialquilenglicol según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero (P) es un polímero obtenido mediante la polimerización de monómeros insaturados (M) que contienen un monómero basado en polialquilenglicol insaturado (I-M) mediante la utilización de un iniciador de polimerización radical y un compuesto de organotelurio que se muestra en la siguiente Fórmula química 3:



(Fórmula química 3)

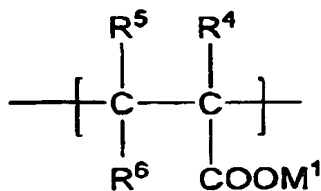
en la que R^a representa un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido o un grupo heterocíclico aromático; R^b y R^c representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, R^d representa un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo heterocíclico aromático, un grupo acilo, un grupo oxicarbonilo o un grupo ciano; y/o,

un compuesto de ditelururo que se muestra en la siguiente Fórmula química 4:



en la que R^f y R^g representan cada uno independientemente un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido o un grupo heterocíclico aromático.

- 10 4. Polímero según la reivindicación 1, caracterizado porque la unidad constitucional que tiene un sitio derivado de dicho grupo carboxilo comprende una unidad constitucional (II) representada por la siguiente Fórmula química 6:

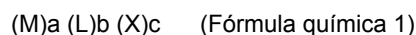


(Fórmula química 6)

en la que R^4 , R^5 y R^6 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, $-(CH_2)_zCOOM^2$, que puede ser un anhídrido compuesto de $COOM^1$ u otro $-(CH_2)_zCOOM^2$; z representa un número entero de 0 a 2; M^1 y M^2 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un elemento de metal alcalino, un elemento de metal alcalinotérreo, un grupo amonio o un grupo amina orgánico.

- 20 5. Método de producción de dicho polímero (P) según la reivindicación 1, que contiene una unidad constitucional derivada de una cadena polioxialquileo, el método de producción para la polimerización viva de monómeros insaturados (M) que contienen un monómero insaturado (I-M) que presenta una cadena polioxialquileo.

- 25 6. Método de producción según la reivindicación 5, para la polimerización viva de monómeros insaturados (M) que contienen un monómero basado en polialquilenglicol insaturado (I-M) que utiliza una mezcla de un compuesto organometálico y un compuesto de halógeno orgánico, presentando el compuesto organometálico la siguiente Fórmula química 1:

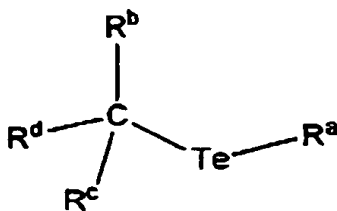


en la que M representa un elemento de transición que pertenece al cuarto período y L se representa mediante la siguiente Fórmula química 2:

- 30 (Al)d(AO)e(AS)f (Fórmula química 2)

en la que Al representa alquilenimina, AO representa óxido de alquileo y AS representa sulfuro de alquileo; X representa halógeno; y a, b, c, d, e y f representan cada uno independientemente un número no inferior a 0.

- 35 7. Método de producción según la reivindicación 5, para la polimerización viva de monómeros insaturados (M) que contienen un monómero basado en polialquilenglicol insaturado (I-M) por medio de un iniciador de polimerización radical y un compuesto de organoteluro que se muestra en la siguiente Fórmula química (3):



(Fórmula química 3)

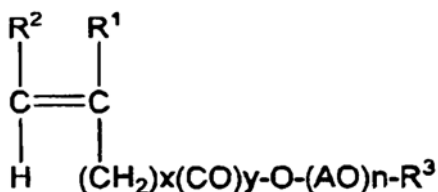
en la que R^a representa un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido o un grupo heterocíclico aromático; R^b y R^c representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, R^d representa un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo heterocíclico aromático, un grupo acilo, un grupo oxicarbonilo o un grupo ciano; y/o,

un compuesto de ditelururo que se muestra en la siguiente Fórmula química 4:



en la que R^f y R^g representan cada uno independientemente un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido o un grupo heterocíclico aromático.

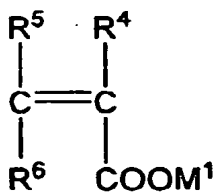
- 10 8. Método de producción según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque dicho monómero (M) comprende un monómero insaturado (II-M) que tiene un sitio derivado de un grupo carboxilo.
9. Método de producción según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado porque el monómero insaturado (I-M) que tiene dicha cadena polioxialquileno es un monómero insaturado representado por la siguiente Fórmula química 7:



(Fórmula química 7)

en la que R^1 y R^2 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; AO representa cada uno independientemente un tipo de grupos oxialquileno con 2 o más átomos de carbono, o una mezcla de 2 o más tipos de los mismos, la mezcla se puede añadir en un bloque o de forma aleatoria; x representa un número entero de 0 a 2, y representa 0 ó 1, n representa el número de adición medio de moles de grupos oxialquileno, de 1 a 300; y R^3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono.

10. Método de producción según la reivindicación 8, caracterizado porque el monómero insaturado (II-M) que tiene un sitio derivado de dicho grupo carboxilo es un monómero insaturado representado por la siguiente Fórmula química 8:



(Fórmula química 8)

en la que R^4 , R^5 y R^6 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, $-(CH_2)_z\text{COOM}^2$, que puede ser un anhídrido compuesto de COOM^1 u otro $-(CH_2)_z\text{COOM}^2$; z representa un número entero de 0 a 2; M^1 y M^2 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un elemento de metal alcalino, un elemento de metal alcalinotérreo, un grupo amonio o un grupo amina orgánico, un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo sililo que posee un grupo hidrocarburo de 3 a 18 átomos de carbono.

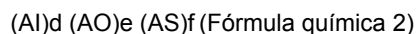
11. Mezcla de cemento que comprende el polímero, como compuesto esencial, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

12. Mezcla de cemento que comprende un polímero (P) como componente esencial, polímero (P) que se produce mediante el método de producción según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10.

13. Utilización de un catalizador que es una mezcla de un compuesto organometálico y un compuesto orgánico de halógeno, presentando el compuesto organometálico la siguiente Fórmula química 1:

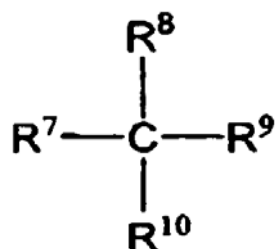


en la que M representa un elemento de transición que pertenece al cuarto período y L se representa mediante la siguiente Fórmula química 2:



10 en la que Al representa alquilenimina, AO representa óxido de alquileo y AS representa sulfuro de alquileo; X representa halógeno; y a, b, c, d, e y f representan cada uno independientemente un número no inferior a 0,

estando representado el compuesto orgánico de halógeno por la siguiente fórmula química 9:



(Fórmula química 9)

15 en la que R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo o un átomo de halógeno, pudiendo el grupo hidrocarburo contener uno o más átomos de halógeno o heteroátomos y donde el catalizador se utiliza para la polimerización viva de monómeros insaturados (M) que contienen un monómero insaturado (I-M) que tiene una cadena polioxialquileo, para producir el polímero (P) que contiene la unidad constitucional derivada de una cadena polioxialquileo según la reivindicación 1.