

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 460 944**

51 Int. Cl.:

C08F 2/20 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

C08F 2/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2011** **E 11700538 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014** **EP 2526124**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de polímero**

30 Prioridad:

20.01.2010 EP 10151203

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

16.05.2014

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

SCHÖNFELDER, DANIEL;
AL-HELLANI, RABIE;
SCHROEDER, MARC;
HABERECHT, MONIKA;
CRISTADORO, ANNA;
BRUCHMANN, BERND y
VENKATESH, RAJAN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 460 944 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de polímero

Es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de partículas de polímero con un diámetro de partícula promedio en número ≤ 100 nm mediante polimerización iniciada por radicales de al menos un monómero etilénicamente insaturado M en presencia de al menos un iniciador de radicales y al menos un polímero altamente ramificado en un medio de polimerización acuoso, en el que para la polimerización se utiliza ≤ 1 % en peso de al menos un coadyuvante de dispersión y ≥ 5 y ≤ 60 % en peso del al menos un polímero altamente ramificado, con respecto a la cantidad total del al menos un monómero etilénicamente insaturado M (cantidad de monómero total), en el que el al menos un polímero altamente ramificado está caracterizado por un grado de ramificación DB del 10 al 100 % y en el que el al menos un polímero altamente ramificado presenta $\geq 0,3$ mmol de grupos ácido por gramo de polímero altamente ramificado, que se caracteriza porque en el medio de polimerización acuoso se dispone en primer lugar únicamente

≥ 10 % en peso de la cantidad total del al menos un polímero altamente ramificado y eventualmente ≤ 50 % en peso de la cantidad total del al menos un monómero etilénicamente insaturado M

y a continuación de esto en condiciones de polimerización se añade la cantidad restante que queda eventualmente del al menos un polímero altamente ramificado y se añade la cantidad total o la cantidad restante que queda eventualmente del al menos un monómero etilénicamente insaturado M y se polimeriza hasta una conversión de monómero de ≥ 80 % en peso.

Así mismo, son objeto de esta invención las dispersiones acuosas de polímero accesibles de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, los polvos de polímero que pueden obtenerse a partir de las mismas así como el uso de las dispersiones acuosas de polímero o de los polvos de polímero.

Para la preparación de dispersiones acuosas de polímero con el uso de polímeros altamente ramificados ha de partirse del siguiente estado de la técnica.

Así, el documento WO 2004/072125 da a conocer la preparación de dispersiones acuosas de copolímero de etileno/éster vinílico a presión, añadiéndose a la fase acuosa, además de una gran cantidad de coadyuvante de dispersión, pequeñas cantidades de polímeros dendríticos. Los polímeros dendríticos preferidos presentan al menos 6 grupos hidroxilo.

En el documento US-B 7.109.247 se dan a conocer dispersiones acuosas de partículas sólidas inorgánicas u orgánicas, utilizándose para su dispersión en fase acuosa poli(óxidos de etileno) ramificados o hiper-ramificados.

De acuerdo con el documento US-A 2007/202071 se dan a conocer polímeros dendríticos muy en general, contruidos por elementos estructurales hidrófobos e hidrófilos como coadyuvante de dispersión en sistemas acuosos. Entre una multiplicidad de aplicaciones se encuentra también el indicio general de que los polímeros dendríticos contruidos a partir de elementos estructurales hidrófobos e hidrófilos también pueden utilizarse como coadyuvantes de dispersión en la polimerización en emulsión acuosa.

El documento WO 2008/071801 da a conocer una dispersión acuosa de polímero, que contiene un polímero en emulsión de al menos un monómero α,β -etilénicamente insaturado y al menos un policarbonato altamente ramificado. El policarbonato altamente ramificado tiene un diámetro de partícula < 150 nm.

Ante estos antecedentes del estado de la técnica, el objetivo de la presente invención consistía en un procedimiento específico para la preparación de dispersiones acuosas de polímero cuyas partículas de polímero presentarían un diámetro de partícula promedio en número de ≤ 100 nm.

El objetivo se alcanzó mediante la provisión del procedimiento definido al principio.

Para la preparación de la dispersión acuosa de partículas de polímero con un diámetro de partícula promedio en número de ≤ 100 nm (dispersión de polímero) se usa agua clara, preferentemente agua desionizada, cuya cantidad total se dimensiona de modo que ascienda a del 30 al 95 % en peso y de manera ventajosa del 50 al 85 % en peso, en cada caso con respecto a la dispersión acuosa de polímero. De acuerdo con la invención se dispone previamente a este respecto al menos una cantidad parcial del agua en un recipiente de polimerización como medio de polimerización acuoso. La cantidad restante que queda eventualmente de agua puede alimentarse al medio de polimerización entonces en condiciones de polimerización de manera discontinua en una o varias porciones o de manera continua con flujos de masas constantes o variables. De manera ventajosa, las cantidades restantes que quedan eventualmente de agua se dosifican junto con los monómeros etilénicamente insaturados M y/o los iniciadores de radicales al medio de polimerización acuoso en condiciones de polimerización, dosificándose preferentemente las cantidades restantes que quedan de agua junto con los iniciadores de radicales.

De acuerdo con la invención pueden utilizarse como monómeros etilénicamente insaturados M todos aquellos monómeros etilénicamente insaturados que se utilizan habitualmente en la polimerización en emulsión acuosa

5 iniciada por radicales conocida por el experto. Como monómeros M se tienen en cuenta todos aquellos monómeros etilénicamente insaturados que a 20 °C y 1 atm (absoluta) presentan una solubilidad de < 100 g, preferentemente < 60 g y en particular preferentemente < 20 g por 1000 g de agua desionizada, tal como por ejemplo olefinas, tales como etileno o propileno, monómeros aromáticos de vinilo, tales como estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno o
 10 viniltolueno, halogenuros de vinilo, tales como cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, ésteres de alcohol vinílico y ácidos monocarboxílicos que presentan de 1 a 18 átomos de C, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α , β -monoetilénicamente insaturados que presentan preferentemente de 3 a 6 átomos de C, tales como en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, con en general alcoholes que
 15 presentan de 1 a 12, preferentemente de 1 a 8 y en particular de 1 a 4 átomos de C, tales como especialmente éster metil-, -etil-, -n-butil-, -iso-butil-, pentil-, -hexil-, -heptil-, -octil-, -nonil-, -decil- y -2-etilhexílico del ácido acrílico- y ácido metacrílico, éster dimetilico o éster di-n-butílico del ácido fumárico y ácido maleico, nitrilos de ácidos carboxílicos α , β -monoetilénicamente insaturados, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, dinitrilo de ácido fumárico, dinitrilo de ácido maleico así como dienos conjugados C4-8, tales como 1,3-butadieno (butadieno) e isopreno. Los monómeros mencionados forman por regla general los monómeros principales, que, con respecto a la cantidad total de monómeros M, reúnen un porcentaje de ≥ 30 % en peso, frecuentemente ≥ 50 % en peso y con frecuencia ≥ 80 % en peso.

20 Como monómeros M se tienen en cuenta también todos aquellos monómeros etilénicamente insaturados que a 20 °C y 1 atm (absoluta) presentan una solubilidad de ≥ 200 g, preferentemente de ≥ 300 g y en particular preferentemente de ≥ 500 g por 1000 g de agua desionizada. Los monómeros M que presentan una solubilidad en agua de elevada de este tipo portan con frecuencia al menos un grupo ácido, en particular un grupo ácido carboxílico o grupo ácido sulfónico, un grupo hidroxialquilo, un grupo amida, un grupo etilenurea, un grupo acetoacetoxilo, tal como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metil-propansulfónico (AMPS), ácido vinilsulfónico, acrilamida, metacrilamida, N-(2-metacrililoioxietil)etilenurea (UMA), N-(2-acrililoioxietil)etilenurea, acrilato de 2-acetoacetoxietilo, metacrilato de 2-acetoacetoxietilo (AAEM), diacetonaacrilamida (DAAM), acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo. En particular se prefieren ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida y/o AMPS. Naturalmente estarán comprendidas de acuerdo con la invención también las sales de metal alcalino o de amonio de los monómeros mencionados anteriormente con un grupo ácido, en particular un grupo ácido carboxílico o grupo
 30 ácido sulfónico. La cantidad de estos monómeros solubles en agua M asciende por regla general a ≤ 10 % en peso, de manera ventajosa $\geq 0,5$ y ≤ 5 % en peso y en particular de manera ventajosa ≥ 1 y ≤ 3 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de los monómeros M.

35 Los monómeros M que habitualmente aumentan la resistencia interna de los revestimientos de película de una matriz polimérica presentan normalmente al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados. Ejemplos de ello son monómeros que presentan dos restos vinilo, monómeros que presentan dos restos vinilideno así como monómeros que presentan dos restos alqueno. Especialmente son ventajosos a este respecto los di-ésteres de alcoholes dihidroxilados con ácidos monocarboxílicos α , β -monoetilénicamente insaturados entre los que se prefieren ácido acrílico y ácido metacrílico. Ejemplos de monómeros que presentan dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados de este tipo son diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilatos de 1,4-butilenglicol y dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol así como divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, acrilato de ciclopentadienilo, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo. La cantidad de estos denominados monómeros M de
 40 reticulación asciende por regla general a $\geq 0,01$ y ≤ 60 % en peso, de manera ventajosa $\geq 0,5$ y ≤ 50 % en peso y en particular de manera ventajosa ≥ 1 y ≤ 30 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de los monómeros M.

Naturalmente, de acuerdo con la invención pueden utilizarse también mezclas de distintos monómeros M.

50 De manera ventajosa, de acuerdo con la invención pueden utilizarse de manera ventajosa aquellas mezclas de monómeros M que contienen

- | | |
|-----------------------------|--|
| del 30 al 99,9 % en peso | de éster del ácido acrílico y/o ácido metacrílico con alcoholes que presentan de 1 a 12 átomos de C y/o estireno, o |
| del 30 al 99,9 % en peso | de estireno y/o butadieno, o |
| del 30 al 99,9 % en peso | de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, o |
| 55 del 30 al 99,9 % en peso | de acetato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico del ácido versático, éster vinílico de ácidos grasos de cadena larga y o etileno. |

En particular de manera ventajosa pueden utilizarse de acuerdo con la invención aquellas mezclas de monómeros M que contienen

- 5 o
- del 0,1 al 5 % en peso de al menos un ácido mono- y/o dicarboxílico α,β -monoetilénicamente insaturado que presentan de 3 a 6 átomos de C y/o su amida y
 - del 30 al 99,9 % en peso de al menos un éster del ácido acrílico y/o metacrílico con alcoholes que presentan 1 a 12 átomos de C y/o estireno,
 - del 0,1 al 5 % en peso de al menos un ácido mono- y/o dicarboxílico α,β -monoetilénicamente insaturado que presenta de 3 a 6 átomos de C y/o su amida y
 - del 30 al 99,9 % en peso de estireno y/o butadieno, o
 - del 0,1 al 5 % en peso de al menos un ácido mono- y/o dicarboxílico α,β -monoetilénicamente insaturado que presenta de 3 a 6 átomos de C y/o su amida y
 - del 30 al 99,9 % en peso de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, o
 - del 0,1 al 5 % en peso al menos un ácido mono- y/o dicarboxílico α,β -monoetilénicamente insaturado que presenta de 3 a 6 átomos de C y/o su amida y
 - del 30 al 99,9 % en peso de acetato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico del ácido versático, éster vinílico de ácidos grasos de cadena larga y/o etileno.

- 20 De acuerdo con la invención se utilizan preferentemente aquellas mezclas de monómeros M cuyo polímero que puede obtenerse mediante polimerización presenta una temperatura de transición vítrea ≥ -50 y ≤ 180 °C, en particular ≥ -10 y ≤ 120 °C y de manera ventajosa ≥ 0 y ≤ 100 °C. A este respecto es posible para el experto, mediante la elección dirigida del tipo y la cantidad de monómeros M ajustar la temperatura de transición vítrea del polímero que puede obtenerse de acuerdo con la invención. La temperatura de transición vítrea (Tg) significa el valor límite de la temperatura de transición vítrea al que tiende la misma de acuerdo con G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, vol. 190, página 1, ecuación 1) con peso molecular creciente. La temperatura de transición vítrea se determina de acuerdo con el procedimiento de DSC (calorimetría diferencial de barrido (*Differential Scanning Calorimetry*), 20 K/min, medición del punto medio, norma DIN 53 765).
- 25 De acuerdo con Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y de acuerdo con Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, vol. 19, página 18, 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) es válido para la temperatura de transición vítrea de polímeros mixtos como máximo débilmente reticulados con buena aproximación:

$$1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots x_n/T_{gn},$$

- 30 en la que $x_1, x_2, \dots x_n$ significan las fracciones en masa de los monómeros 1, 2, ..., n y T_{g1}, T_{g2}, T_{gn} las temperaturas de transición vítrea de los polímeros construidos en cada caso sólo por uno de los monómeros 1, 2, n en grados Kelvin. Los valores de Tg para los homopolímeros de la mayoría de los monómeros se conocen y se exponen por ejemplo en Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, vol. A21, página 169, Verlag Chemie, Weinheim, 1992; otras fuentes para temperaturas de transición vítrea de homopolímeros la constituyen por ejemplo J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª Ed., J. Wiley, Nueva York, 1966; 2ª Ed. J. Wiley, Nueva York, 1975 y 3ª Ed. J. Wiley, Nueva York, 1989.

- 40 Con especial ventaja se seleccionan los monómeros principales M del grupo que comprende acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-propilheptilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-propilheptilo, estireno, viniltolueno, 2-metilestireno, 4-metilestireno, 2-n-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, acrilonitrilo, y metacrilonitrilo.

- 45 De acuerdo con la invención, en el contexto del presente procedimiento puede usarse conjuntamente ≤ 1 % en peso de al menos un coadyuvante de dispersión, con respecto a la cantidad de monómero total. Como coadyuvante de dispersión se tienen en cuenta tanto los coloides protectores utilizados para la realización de polimerizaciones en emulsión acuosas por radicales como emulsionantes. Ambas clases de sustancias son conocidas por el experto.

- 50 Coloides protectores adecuados son por ejemplo copolímeros que contienen poli(alcoholes vinílicos), polialquilenglicoles, sales de metal alcalino de poli(ácidos acrílicos) y poli(ácidos metacrílicos), derivados de gelatina o ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido de ácido maleico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y/o ácido 4-estirenosulfónico y sus sales de metal alcalino pero también homo- y copolímeros que contienen N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acrilamida, metacrilamida, acrilatos que portan grupos amina, metacrilatos, acrilamidas y/o metacrilamidas. Una descripción detallada de otros coloides protectores adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen

Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420.

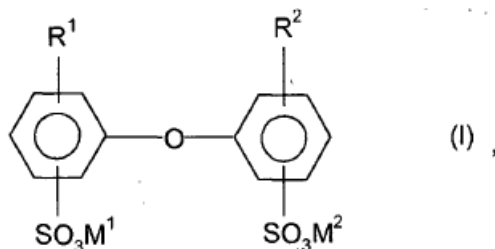
Naturalmente pueden utilizarse también mezclas de coloides protectores y/o emulsionantes. Con frecuencia se utilizan como agente de dispersión exclusivamente emulsionantes cuyos pesos moleculares relativos, a diferencia de los coloides protectores, se encuentran habitualmente por debajo de 1000. Pueden ser de naturaleza tanto iónica, catiónica como no iónica. Naturalmente, en el caso del uso de mezclas de sustancias tensioactivas deberán ser compatibles entre sí los componentes individuales, lo que en caso de duda puede comprobarse por medio de algunos ensayos previos. En general los emulsionantes aniónicos son compatibles entre sí y con emulsionantes no iónicos. Esto mismo es válido también para emulsionantes catiónicos, mientras que los emulsionantes aniónicos y catiónicos, en la mayoría de los casos, no son compatibles entre sí. Una visión general de emulsionantes adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

De acuerdo con la invención se utilizan como agentes de dispersión sin embargo en particular emulsionantes.

Emulsionantes no iónicos corrientes son por ejemplo mono-, di- y tri-alkilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C4 a C12) así como alcoholes grasos etoxilados (grado de OE: 3 a 80; resto alquilo: C8 a C36). Ejemplos de ello son las marcas Lutensol® A (etoxilatos de alcohol graso C12C14, grado de OE: 3 a 8), marcas Lutensol® AO (etoxilatos de oxoalcohol C13C15, grado de OE: 3 a 30), marcas Lutensol® AT (etoxilatos de alcohol graso C16C18, grado de OE: 11 a 80), marcas Lutensol® ON (etoxilatos de oxoalcohol C10, grado de OE: 3 a 11) y las marcas Lutensol® TO etoxilatos de oxoalcohol (C13, grado de OE: 3 a 20) de la empresa BASF AG.

Emulsionantes aniónicos habituales son por ejemplo sales de metal alcalino y sales de amonio de sulfatos de alquilo (resto alquilo: C8 a C12), de hemiésteres de ácido sulfúrico de alcanos etoxilados (grado de OE: 4 a 30, resto alquilo: C12 a C18) y alquilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C4 a C12), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C12 a C18) y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: C9 a C18).

Como emulsionantes aniónicos adicionales han resultado adecuados además compuestos de fórmula general (I)



en la que R^1 y R^2 son átomos de H o alquilo C4 a C24 y no son al mismo tiempo átomos de H, y M^1 y M^2 pueden ser iones de metal alcalino y/o iones amonio. En la fórmula general (I), R^1 y R^2 significan preferentemente restos alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de C, en particular con 6, 12 y 16 átomos de C o hidrógeno, no siendo R^1 y R^2 al mismo tiempo dos átomos de H. M^1 y M^2 son preferentemente sodio, potasio o amonio, prefiriéndose especialmente sodio. Especialmente son ventajosos compuestos (I), en los que M^1 y M^2 son sodio, R^1 es un resto alquilo ramificado con 12 átomos de C y R^2 es un átomo de H o R^1 . Con frecuencia se usan mezclas técnicas que presentan un porcentaje del 50 al 90 % en peso del producto monoalquilado, tal como por ejemplo Dowfax® 2A1 (marca de Dow Chemical Company). Los Compuestos (I) se conocen en general, por ejemplo por el documento USA 4269749, pueden obtenerse en el mercado.

Emulsionantes activos catiónicos adecuados son sales de amonio primario, secundario, terciario o cuaternario, sales de alcanolamónio, sales de piridinio, sales de imidazolinio, sales de oxazolinio, sales de morfolinio, sales de tiazolinio así como sales de óxidos de amino, sales de quinolinio, sales de isoquinolinio, sales de tropilio, sales de sulfonio y sales de fosfonio que presentan regla general un resto alquilo, alquilarilo o heterocíclico C6 a C18. A modo de ejemplo se mencionan acetato de dodecilamónio o el sulfato correspondiente, los sulfatos o acetatos de los distintos ésteres de 2-(N,N,N-trimetil-amónio)etilparafina, sulfato de N-cetilpiridinio, sulfato de N-laurilpiridinio así como sulfato de N-cetil-N,N,N-trimetilamónio, sulfato de N-dodecil-N,N,N-trimetilamónio, sulfato de N-octil-N,N,N-trimetilamónio, sulfato de N,N-diesteril-N,N-dimetilamónio así como el tensioactivo Gemini disulfato de N,N'-(laurildimetil)etilendiamina, sulfato de alquil-N-metilamónio de grasa de sebo etoxilado y oleilamina etoxilado (por ejemplo Uniperol® AC de la empresa BASF SE, aproximadamente 12 unidades de óxido de etileno). Numerosos ejemplos adicionales se encuentran en H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, Múnich, Viena, 1981 y en McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989. Es favorable que los grupos opuestos aniónicos sean lo menos nucleófilos posible, tal como por ejemplo perclorato, sulfato, fosfato, nitrato y carboxilatos, tales como por ejemplo acetato, trifluoroacetato, tricloracetato, propionato, oxalato, citrato, benzoato, así como aniones conjugados de ácidos organosulfónicos, tales como por ejemplo metilsulfonato, trifluorometilsulfonato y para-toluenosulfonato, además tetrafluoroborato, tetrafenilborato, tetraquis(pentafluorofenil) borato, tetraquis[bis(3,5-trifluorometil)fenil]borato, hexafluorofosfato, hexafluoroarseniato o hexafluoroantimoniato.

La cantidad total de los emulsionantes utilizados como coadyuvante de dispersión y/o coloides protectores asciende a $\leq 1\%$ en peso, de manera ventajosa $\leq 0,5\%$ en peso y en particular de manera ventajosa $\leq 0,1\%$ en peso, en cada caso con respecto a la cantidad de monómero total. Con frecuencia no se utiliza ningún coadyuvante de dispersión.

Sin embargo, si se usan coadyuvantes de dispersión, entonces es posible disponer al menos una cantidad parcial del al menos un coadyuvante de dispersión y alimentar la cantidad restante que queda eventualmente al medio de polimerización acuoso en condiciones de polimerización. Naturalmente es también posible dosificar la cantidad total del al menos un coadyuvante de dispersión en condiciones de polimerización. A este respecto, la dosificación respectiva del coadyuvante de dispersión puede realizarse en condiciones de polimerización de manera discontinua en una o varias porciones o de manera continua con flujos de masas variables o constantes.

La reacción de polimerización de los monómeros etilénicamente insaturados M en el medio de polimerización acuoso se inicia mediante al menos un iniciador de radicales. A este respecto, de acuerdo con la invención pueden utilizarse todos aquellos iniciadores de radicales que son conocidos por el experto de la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales. En este caso puede tratarse en principio tanto de peróxidos como de azocompuestos. Naturalmente se tienen en cuenta también sistemas de iniciador redox. Como peróxidos pueden utilizarse en principio peróxidos inorgánicos, tales como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos, tales como las sales de mono- o di-metal alcalino o amonio del ácido peroxodisulfúrico, tal como por ejemplo sus sales de mono- y di-sodio-, -potasio- o amonio o peróxidos orgánicos, tales como alquilhidroperóxidos, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo, p-mentilo o cumilo, así como peróxidos de dialquilo o diarilo, tales como peróxido de di-terc-butilo o di-cumilo. Como azocompuesto se usan esencialmente 2,2'-azobis(isobutironitril), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y diclorhidrato de 2,2'-azobis(amidinopropilo) (AIBA, corresponde a V-50 de Wako Chemicals). Como agente de oxidación para sistemas de iniciador redox se tienen en cuenta esencialmente los peróxidos mencionados anteriormente. Como agentes de reducción correspondientes pueden utilizarse compuestos de azufre con bajo estado de oxidación, tales como sulfitos alcalinos, por ejemplo sulfito de potasio y/o sulfito de sodio, hidrogenosulfitos alcalinos, por ejemplo hidrogenosulfito de potasio y/o de sodio, metabisulfitos alcalinos, por ejemplo metabisulfito de potasio y/o de sodio, sulfoxilatos de formaldehído, por ejemplo sulfoxilato de potasio- y/o sodio-formaldehído, sales alcalinas, en especial sales de potasio y/o de sodio ácidos sulfínicos alifáticos y hidrogenosulfuros de metal alcalino, tales como por ejemplo hidrogenosulfuro de potasio y/o de sodio, sales de metales polivalentes, tales como sulfato de hierro (II), sulfato de hierro (II)-amonio, fosfato de hierro (II), endioles, tales como ácido dihidroximaleico, benzoína y/o ácido ascórbico así como sacáridos reductores, tales como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona. Por regla general la cantidad del iniciador de radicales utilizado, con respecto a la cantidad de monómero total, asciende a $\geq 0,01\%$ y $\leq 5\%$ en peso, preferentemente $\geq 0,1\%$ y $\leq 3\%$ en peso y en particular preferentemente $\geq 0,2\%$ y $\leq 1,5\%$ en peso.

De acuerdo con la invención la cantidad total del iniciador de radicales se dispone previamente en el medio de polimerización acuoso antes de la iniciación de la reacción de polimerización. En cambio, es también posible eventualmente disponer únicamente una cantidad parcial del iniciador de radicales en el medio de polimerización acuoso antes de la iniciación de la reacción de polimerización y entonces añadir de manera continua o de manera discontinua en condiciones de polimerización durante la reacción de polimerización por radicales de acuerdo con la invención la cantidad total o la cantidad restante que queda eventualmente a medida del consumo.

Por polímeros altamente ramificados se entiende en el contexto de esta invención muy en general polímeros que se caracterizan por una estructura altamente ramificada y una alta funcionalidad. Para la definición general de polímeros altamente ramificados se hace referencia también a P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, páginas 2718 a 2723, y H. Frey y col., Chem. Eur. J. 2000, 6, Nº 14, páginas 2499 a 2506 (en ese documento se denominan de manera diferente a la definición elegida en este caso como "polímeros hiper-ramificados" (*hyperbranched polymers*)).

Entre los polímeros altamente ramificados en el sentido de la invención figuran en especial polímeros dendríticos, que se componen de los grupos de los dendrímeros y de los polímeros hiper-ramificados.

Los dendrímeros se derivan estructuralmente de polímeros de estrella, estando ramificadas sin embargo las cadenas individuales en cada caso por su parte en forma de estrella y siendo idénticas entre sí, de modo que se genera una estructura altamente simétrica. Los dendrímeros se generan a partir de pequeñas moléculas a las que se añaden monómeros que portan unidades de reticulación a través de una sucesión de reacciones definida que se repite continuamente. De este modo con cada etapa de reacción crece exponencialmente el número de los grupos terminales de monómero, generándose al final una estructura de árbol, idealmente en forma de esfera. Debido a su estructura unitaria (idealmente todas las ramas contienen exactamente el mismo número de unidades monoméricas), los dendrímeros son esencialmente monodispersados, es decir, presentan por regla general un peso molecular definido.

Los polímeros altamente ramificados tanto molecular como estructuralmente unitarios se denominan en lo sucesivo también unitariamente como dendrímeros.

Por polímeros hiper-ramificados se entenderá en el contexto de esta invención polímeros altamente ramificados que,

a diferencia de los dendrímeros mencionados anteriormente, son tanto molecular como estructuralmente no unitarios. Presentan cadenas laterales y/o ramas laterales de diferente longitud y ramificación así como una distribución del peso molecular (polidispersidad).

Los polímeros altamente ramificados pueden caracterizarse por su grado de ramificación (*Degree of Branching*, DB).

5 El grado de ramificación DB se define a este respecto como

$$DB (\%) = (T + Z) / (T + Z + L) \times 100,$$

con

- 10 T número medio de las unidades monoméricas unidas de forma terminal,
Z número medio de las unidades monoméricas que forman ramificaciones,
L número medio de las unidades monoméricas unidas de forma lineal.

Los polímeros altamente ramificados en el contexto de esta invención presentan un grado de ramificación DB del 10 al 100 %, preferentemente del 10 al 90 % y en particular preferentemente del 10 al 80 %.

Los dendrímeros presentan en general un grado de ramificación DB de al menos el 99 %, en particular del 99,9 al 100 %.

15 Los polímeros hiper-ramificados presentan un grado de ramificación DB del 10 al 95 %, preferentemente del 25 al 90 % y en particular preferentemente del 30 al 80 %.

En el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de una dispersión acuosa de partículas de polímero pueden utilizarse en principio tanto los dendrímeros estructural y molecularmente unitarios como los polímeros hiper-ramificados molecular y estructuralmente no unitarios.

20 Los polímeros hiper-ramificados son por regla general más fáciles de preparar y por lo tanto más económicos de preparar que los dendrímeros. De este modo se hace más complicada por ejemplo la preparación de los dendrímeros monodispersados porque en cada etapa de enlace se introducen grupos protectores y tienen que eliminarse de nuevo. A diferencia de esto, la síntesis de polímeros hiper-ramificados puede realizarse en muchos casos en una reacción en un solo recipiente. Distintos planteamientos sintéticos para la preparación de polímeros hiper-ramificados se describen por ejemplo en C. Gao, D. Yan, Prog. Polym. Sci. 29 (2004), páginas 183 a 275.

25 Polímeros altamente ramificados adecuados de acuerdo con la invención son accesibles en principio mediante policondensación o poliadición. Por policondensación se entiende a este respecto la reacción química repetida de compuestos funcionales con compuestos reactivos adecuados con la escisión de compuestos de bajo peso molecular, tales como por ejemplo agua, alcohol o HCl. Por poliadición se entiende a este respecto la reacción química repetida de compuestos funcionales con compuestos reactivos adecuados sin escisión de compuestos de bajo peso molecular.

De acuerdo con la invención son adecuados polímeros altamente ramificados que presentan grupos generados por poliadición o policondensación que se seleccionan preferentemente entre grupos éter, grupos éster, grupos carbonato, grupos amina, grupos amida, grupos uretano y grupos urea.

35 De acuerdo con la invención son adecuados polímeros altamente ramificados que presentan además grupos funcionales que se seleccionan preferentemente de grupos hidroxilo, así como de grupos ácido carboxílico, grupos ácido sulfónico o grupos ácido fosfónico.

40 En particular pueden utilizarse como polímeros altamente ramificados policarbonatos, poliésteres, poliéteres, poliuretanos, poliureas, poliamidas, así como sus formas mixtas, tales como por ejemplo poli(ureauretanos), poli(eteraminas), poli(esteraminas), poli(eteramidas), poli(esteramidas), poli(amidoaminas), poli(estercarbonatos), poli(etercarbonatos), poli(eterésteres), poli(eterestercarbonatos) etc.

La preparación de polímeros altamente ramificados se describe en particular en los siguientes documentos:

- documento WO-A 2005/026234 (policarbonatos altamente ramificados y en especial policarbonatos hiper-ramificados),
- 45 - documentos WO-A 01/46296, DE-A 10163163, DE-A 10219508 y DE-A 10240817 (poliésteres hiper-ramificados),
- documentos WO-A 09/101141, WO-A 03/062306, WO-A 00/56802, DE-A 10211664 y DE-A 19947631 (poliéteres hiper-ramificados),
- documento WO-A 06/087227 [polímeros que contienen átomos de nitrógeno hiper-ramificados, en especial poliuretanos, poliureas, poliamidas, poli(esteramidas), poli(esteraminas)],
- 50 - documentos WO-A 97/02304 y DE-A 19904444 [poliuretanos hiper-ramificados y poli(ureauretanos) hiper-ramificados],
- documentos WO-A 03/066702, WO-A 05/044897 y WO-A 05/075541 (poliureas hiper-ramificadas),

- documento WO-A 05/007726 [polímeros que contienen grupos amino hiper-ramificados, en especial poli(esteraminas)],
- documentos WO-A 99/16810 y EP-A 1036106 [poli(esteramidas) hiper-ramificadas],
- documento WO-A 06/018125 (poliamidas hiper-ramificadas) y
- documento WO-A 06/089940 [poli(estercarbonatos) hiper-ramificados].

De acuerdo con la invención se utilizan polímeros altamente ramificados que presentan $\geq 0,3$ mmol, de manera ventajosa $\geq 0,5$ y ≤ 20 mmolmmol y preferentemente $\geq 0,5$ y ≤ 15 mmol de grupos ácido por gramo de polímero altamente ramificado. En el contexto de la presente invención, por grupos ácido se entienden todos aquellos grupos funcionales que a 20 °C en agua desionizada con un valor de pH de ≥ 2 y ≤ 10 pueden convertirse en su forma ionizada mediante la cesión de protones. A este respecto, los grupos ácido se seleccionan de manera ventajosa de grupos ácido carboxílico ($-\text{CO}_2\text{H}$), grupos ácido sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$) y/o grupos ácido fosfónico ($-\text{PO}_3\text{H}_2$), prefiriéndose en particular los grupos ácido carboxílico. Naturalmente estarán comprendidas de acuerdo con la invención también las sales de los ácidos mencionados anteriormente, en particular sus sales de metal alcalino y de amonio.

La preparación de los polímeros altamente ramificados que contienen grupos ácido es conocida por el experto.

De este modo, los polímeros altamente ramificados que contienen grupos ácido carboxílico pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de tales polímeros altamente ramificados, que contienen grupos hidroxilo y/o amino primario y secundario con cloruros de ácido carboxílico o anhídridos de ácido carboxílico cíclicos, tal como se da a conocer por ejemplo en el documento WO 2006/089940 en el ejemplo de policarbonatos altamente ramificados. A este respecto el contenido en grupos ácido carboxílico en mg de KOH por gramo de polímero altamente ramificado puede determinarse de manera analítica mediante determinación del índice de acidez de acuerdo con la norma DIN 53402 y convertirse de manera correspondiente mmol de grupos ácido carboxílico por gramo de polímero.

Los polímeros altamente ramificados que contienen grupos ácido sulfónico pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de alcoholes al menos trifuncionales con isocianatos al menos difuncionales para dar un poliuretano altamente ramificado y posterior reacción de los grupos isocianato que quedan en el poliuretano con 2-aminoetanosulfonato de sodio. La síntesis de poliuretanos hiper-ramificados se describe por ejemplo en el documento WO 2004/101624. A diferencia de este documento, los alcoholes al menos trifuncionales utilizados preferentemente en el contexto de esta invención son alcóxidos de glicerol o trimetilolpropano, que se hicieron reaccionar con un exceso de 1 a 20 molar de óxido de etileno, óxido de propileno o una mezcla de ambos. A este respecto el contenido en grupos ácido sulfónico en mmol por gramo de polímero altamente ramificado puede determinarse mediante la determinación del contenido en azufre del polímero hiper-ramificado de acuerdo con la invención con grupos ácido sulfónico a través de análisis elemental.

Preferentemente los polímeros altamente ramificados que contienen grupos ácido además de los grupos ácido presentan también grupos hidroxilo y/o amino. Tales grupos están contenidos por ejemplo en el polímero altamente ramificado, cuando en el caso del polímero altamente ramificado se trata de un policarbonato, poliéster, poliéter, poliuretano, poliurea, poliamida, así como de una de sus formas mixtas, tal como por ejemplo poli(ureauretanos), poli(eteraminas), poli(esteraminas), poli(eteramidas), poli(esteramidas), poli(amidoaminas), poli(estercarbonatos), poli(etercarbonatos), poli(eterésteres), poli(eterestercarbonatos).

Así mismo es ventajoso cuando los polímeros altamente ramificados que contienen grupos ácido o los polímeros que contienen grupos ácido que presentan grupos hidroxilo y/o grupos amino contienen adicionalmente también dobles enlaces etilénicamente insaturados. Tales grupos están contenidos por ejemplo en el polímero altamente ramificado cuando el polímero altamente ramificado es un poliéster que se obtiene mediante reacción de al menos un alcohol al menos trifuncional con un ácido carboxílico al menos difuncional, seleccionándose al menos el 25 % en peso de ácido carboxílico al menos difuncional de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico o sus derivados tales como por ejemplo anhídridos o mono- y dialquilésteres, y este poliéster se dota de grupos ácido carboxílico adicionales durante o después de su síntesis mediante reacción con cloruros de ácido carboxílico o anhídridos de ácido carboxílico cíclicos.

Además, tales grupos etilénicamente insaturados están contenidos por ejemplo en policarbonatos hiper-ramificados que se obtienen mediante reacción de un alcohol al menos trifuncional con al menos un carbonato orgánico, pudiendo modificarse durante o después de la síntesis con tales compuestos, que tienen dobles enlaces etilénicamente insaturados así como grupos funcionales reactivos frente a grupos hidroxilo y/o carbonato. Compuestos adecuados son por ejemplo isoprenol, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico o sus derivados tales como por ejemplo anhídridos o mono- o dialquilésteres.

Los polímeros altamente ramificados que contienen grupos ácido que pueden utilizarse de acuerdo con la invención presentan por regla general un peso molecular promedio en número de ≥ 700 y ≤ 100000 g/mol, de manera ventajosa ≥ 1000 y ≤ 50000 g/mol. La determinación del peso molecular promedio en número es conocida por el experto y se realiza preferentemente mediante cromatografía de permeación en gel, usándose poli(metacrilato de metilo) como patrón y tetrahidrofurano o dimetilacetamida, en función de en qué disolvente sea más soluble la muestra, como eluyente. El método se describe en Analytiker Taschenbuch vol. 4, páginas 433 a 442, Berlín 1984.

La cantidad utilizada de acuerdo con la invención de polímeros altamente ramificados asciende a ≥ 5 y ≤ 60 % en peso, preferentemente ≥ 5 y ≤ 30 % en peso y en particular preferentemente ≥ 5 y ≤ 25 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad de monómero total.

Es esencial para la invención que en el medio de polimerización acuoso se disponga en primer lugar únicamente

- 5 ≥ 10 % en peso de la cantidad total del al menos un polímero altamente ramificado y eventualmente
 ≤ 50 % en peso de la cantidad total del al menos un monómero etilénicamente insaturado M

y a continuación de esto en condiciones de polimerización se añade la cantidad restante que queda eventualmente del al menos un polímero altamente ramificado y se añade la cantidad total o la cantidad restante que queda eventualmente del al menos un monómero etilénicamente insaturado M y se polimeriza hasta una conversión de monómero de ≥ 80 % en peso.

De acuerdo con la invención se disponen previamente ≥ 10 % en peso, de manera ventajosa ≥ 50 % en peso, preferentemente ≥ 90 % en peso de la cantidad total del al menos un polímero altamente ramificado en el medio de polimerización acuoso antes del inicio de la polimerización. Con especial ventaja, la cantidad total del al menos un polímero altamente ramificado se dispone previamente en el medio de polimerización acuoso. Las cantidades restantes que quedan eventualmente del polímero altamente ramificado pueden dosificarse al medio de polimerización acuoso en condiciones de polimerización de manera discontinua en una o varias porciones o de manera continua con flujos de masas constantes o variables.

Es esencial para la invención que ≤ 50 % en peso de la cantidad de monómero total se disponga previamente en el medio de polimerización acuoso. Con frecuencia se disponen previamente ≤ 20 % en peso o ≤ 10 % en peso en el medio de polimerización acuoso. Sin embargo es también posible no disponer en el medio de polimerización acuoso monómero M alguno. La cantidad total o la cantidad restante que queda eventualmente del monómero M puede entonces dosificarse al medio de polimerización acuoso en condiciones de polimerización de manera discontinua en una o varias porciones o de manera continua con flujos de masas constantes o variables. También es posible que cambie la composición de los monómeros M durante la dosificación (por ejemplo modo escalonado o en gradiente).

Si se dispone previamente una cantidad parcial de los monómeros M, entonces la disposición se realiza en condiciones que no son adecuadas para polimerizar los monómeros M. Por ejemplo si no se dispone previamente ningún iniciador de radicales o si el iniciador de radicales se dispone previamente, entonces en condiciones de temperatura y/o de presión que no son adecuadas para iniciar la descomposición del iniciador de radicales.

Con especial ventaja, la adición de los monómeros M se realiza en condiciones de polimerización de manera continua con flujos de masas constantes. De manera ventajosa los monómeros M se añaden en sustancia. De acuerdo con la invención de manera ventajosa la adición de los monómeros M se realiza en condiciones de polimerización de tal manera que en cada instante de la adición están polimerizados ≥ 80 % en peso, de manera ventajosa ≥ 90 % en peso de los monómeros M ya añadidos en total. Las medidas correspondientes para ello son conocidas por el experto (por ejemplo uso de un calorímetro de reacción).

En el contexto de la presente invención, por condiciones de polimerización se entiende en general aquellas temperaturas y presiones a las que discurre la reacción de polimerización iniciada por radicales con velocidad de polimerización suficiente. Las condiciones de polimerización dependen en particular del iniciador de radicales usado. De manera ventajosa se seleccionan el tipo y la cantidad del iniciador de radicales, temperatura de polimerización y presión de polimerización de modo que siempre se encuentran disponibles radicales iniciadores de manera suficiente para iniciar o mantener la reacción de polimerización. En particular la temperatura de polimerización y la presión de polimerización se seleccionan de modo que el periodo de semidesintegración del iniciador de radicales utilizado asciende a ≤ 3 horas, de manera ventajosa ≤ 1 hora y en particular de manera ventajosa ≤ 30 minutos.

Como temperatura de reacción para el procedimiento de acuerdo con la invención se tiene en cuenta el intervalo completo desde 0 hasta 170 °C. A este respecto se emplean por regla general temperaturas de 50 a 120 °C, con frecuencia de 60 a 110 °C y frecuentemente de 70 a 100 °C. El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a una presión menor, igual o mayor que 1 atm [1,013 bar (0,1013 MPa) (absoluta) de presión atmosférica], de modo que la temperatura de polimerización puede superar los 100 °C y ascender hasta 170 °C. Preferentemente se polimerizan monómeros volátiles, tales como por ejemplo etileno, butadieno o cloruro de vinilo a presión elevada. A este respecto la presión puede adoptar valores de 0,12, 0,15, 0,2, 0,5, 1, 1,5 MPa (absoluta) o valores aún superiores. Si las reacciones de polimerización se llevan a cabo en subpresión, se ajustan presiones de 95 kPa, con frecuencia de 90 kPa y con frecuencia de 85 kPa (absoluta). De manera ventajosa el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo a 1 atm con exclusión de oxígeno, por ejemplo bajo atmósfera de gas inerte, tal como por ejemplo bajo nitrógeno o argón.

El medio de polimerización acuoso puede contener eventualmente de manera adicional aún pequeñas cantidades, por regla general ≤ 10 % en peso, con frecuencia ≤ 5 % en peso y frecuentemente ≤ 1 % en peso de un disolvente orgánico soluble en agua con una solubilidad ≥ 200 g por 1000 g de agua desionizada a 20 °C y 1 atm (absoluta), con respecto a la cantidad de agua total de la dispersión acuosa de polímero. A modo de ejemplo se mencionan alcoholes C1 a C5 alifáticos, tales como metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol así como sus

compuestos isoméricos, n-pentanol así como sus compuestos isoméricos etc., cetonas C3 a C4 alifáticas, tales como acetona o etilmetilcetona así como éteres cíclicos, tales como tetrahidrofurano o dioxano. De manera ventajosa de acuerdo con la invención no se usa ningún disolvente orgánico.

- De acuerdo con la invención de manera ventajosa el medio de polimerización acuoso presenta un valor de pH en el intervalo de ≥ 2 y ≤ 10 , preferentemente ≥ 5 y ≤ 9 y en particular preferentemente ≥ 7 y $\leq 8,5$. El ajuste del valor de pH es conocido por el experto y se realiza de manera ventajosa con ácidos inorgánicos u orgánicos, tales como por ejemplo ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido acético, bases inorgánicas, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de amonio o mezclas tampón habituales. Se mide el valor de pH del medio de polimerización acuoso a temperatura ambiente por medio de un medidor de pH comercialmente disponible calibrado.
- Con especial ventaja el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza de tal manera que los monómeros M se hacen reaccionar en condiciones de polimerización hasta una conversión de ≥ 80 % en peso, de manera ventajosa ≥ 95 % en peso y en particular de manera ventajosa ≥ 99 % en peso. Con frecuencia es ventajoso que la dispersión acuosa de polímero obtenida después de la finalización de la polimerización se someta a un tratamiento posterior para la reducción del contenido en monómero residual. A este respecto el tratamiento posterior se realiza o bien de manera química, por ejemplo mediante compleción de la reacción de polimerización mediante el uso de un sistema de iniciador de radicales más efectivo (denominada polimerización posterior) y/o bien de manera física, por ejemplo mediante separación de la dispersión acuosa de polímero con vapor de agua o gas inerte. Los métodos químicos y/o físicos correspondientes son conocidos por el experto [véanse por ejemplo los documentos EP-A 771328, DE-A 19624299, DE-A 19621027, DE-A 19741184, DE-A 19741187, DE-A 19805122, DE-A 19828183, DE-A 19839199, DE-A 19840586 y 19847115]. A este respecto, la combinación de tratamiento posterior químico y físico ofrece la ventaja de que además de los monómeros M sin reaccionar se eliminan de la dispersión acuosa de polímero también otros constituyentes orgánicos volátiles perturbadores (los denominados VOC [compuestos orgánicos volátiles (*volatile organic compounds*)]).

- Las partículas de polímero que pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención presentan un diámetro de partícula promedio en número (*cumulant z-average*) determinado a través de una dispersión de luz cuasielástica (norma ISO 13 321) de > 0 y ≤ 100 nm. De manera ventajosa el diámetro de partícula promedio en número asciende a ≥ 5 y ≤ 90 nm y en particular de manera ventajosa ≥ 10 y ≤ 70 nm.

Las dispersiones acuosas de polímero accesibles de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención presentan partículas de polímero que presentan por regla general una estrecha distribución de tamaño de partícula.

- Por estrecha distribución de tamaño de partícula se entenderá en el contexto de este documento cuando la relación del diámetro de partícula promedio en peso $Dw50$ determinado de acuerdo con el método de la ultracentrífuga analítica (véase para ello S.E. Harding y col., *Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Gran Bretaña 1992, capítulo 10, *Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques*, W. Mächtle, páginas 147 a 175) y diámetro de partícula promedio en número $DN50$ [$Dw50/DN50$] es $\leq 2,0$, preferentemente $\leq 1,5$ y en particular preferentemente $\leq 1,2$ o $\leq 1,1$.

Las dispersiones acuosas de polímero obtenidas de acuerdo con la invención presentan habitualmente contenidos en sólidos de ≥ 5 y ≤ 70 % en peso, con frecuencia de ≥ 10 y ≤ 50 % en peso y frecuentemente ≥ 15 y ≤ 40 % en peso, en cada caso con respecto a la dispersión acuosa de polímero.

- Es esencial que la dispersión acuosa de polímero de acuerdo con la invención puede contener eventualmente también otros adyuvantes conocidos por el experto, tales como por ejemplo los denominados espesantes, antiespumantes, agentes de neutralización, sustancias tampón y/o agentes conservantes.

- Las dispersiones acuosas de polímero de acuerdo con la invención son adecuadas de manera ventajosa para la preparación de adhesivos, pastas obturadoras, revoques sintéticos, masas de estucado de papel, telas no tejidas de fibras, agentes de recubrimiento, formulaciones cosméticas y espumas así como para la modificación de aglutinantes minerales y plásticos.

- Así mismo, a partir de las dispersiones acuosas de polímero de acuerdo con la invención se encuentran accesibles de manera sencilla (por ejemplo por liofilización o secado por pulverización) los polvos de polímero correspondientes. Estos polvos de polímero accesibles de acuerdo con la invención pueden utilizarse así mismo para la preparación de adhesivos, pastas obturadoras, revoques sintéticos, masas de estucado de papel, telas no tejidas de fibras, agentes de recubrimiento, formulaciones cosméticas y espumas así como para la modificación de aglutinantes minerales y plásticos.

La invención se explicará seguidamente por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

- Poliol 1: Polieterol a base de trimetilolpropano (TMP) que se hizo reaccionar por mol estadísticamente con 5,2 moles de óxido de propileno.

Poliol 2: Polieterol a base de trimetilolpropano (TMP) que se hizo reaccionar por mol estadísticamente con 15,6 moles de óxido de propileno.

DBTL es la abreviatura para el catalizador dilaurato de di-n-butilestaño.

5 Los polímeros altamente ramificados se analizaron por cromatografía de permeación en gel con un refractómetro como detector. Como fase móvil se usó tetrahidrofurano (THF) o dimetilacetamida (DMAc), como patrón para la determinación del peso molecular se utilizó poli(metacrilato de metilo) (PMMA). La determinación del índice de OH se realizó de acuerdo con la norma DIN 53240, parte 2. La determinación del índice de acidez se realizó de acuerdo con la norma DIN 53402.

La determinación del contenido en NCO se realizó de acuerdo con la norma DIN EN ISO 11909.

10 a) Preparación de los polímeros altamente ramificados

Ejemplo 1: Polímeros altamente ramificados 1 (HVP1)

En un matraz de vidrio de 4 l, que estaba equipado con agitador, termómetro interno y refrigerante de reflujo, se dispusieron a temperatura ambiente 2150 g de polioliol 1, 709 g de carbonato de dietilo así como 0,9 g de hidróxido de potasio sólido. La mezcla de reacción se calentó con agitación hasta 140 °C y se mantuvo en ebullición hasta que la temperatura de la mezcla de reacción hubo caído mediante la refrigeración por evaporación del etanol que se libera hasta una temperatura constante de aproximadamente 110 °C. Entonces se sustituyó el refrigerante de reflujo por un refrigerante descendente con recipiente colector y se eliminó el destilado generado durante la reacción, aumentándose la temperatura de la mezcla de reacción hasta 220 °C. El destilado se recogió en un matraz redondo enfriado, se pesó y se determinó así la conversión con respecto a la conversión completa teóricamente posible de forma porcentual. Después de alcanzar una conversión del 94 % se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y mediante adición de ácido fosfórico acuoso al 85 % en peso se llevó a un valor de pH de 7. A continuación se calentó la mezcla de reacción de nuevo y a una temperatura de 200 °C se condujo a su través nitrógeno seco durante 4 horas, para eliminar cantidades restantes aún presentes de constituyentes volátiles. Después se finalizó la reacción mediante enfriamiento hasta temperatura ambiente. El polímero de acuerdo con la invención 1 (etapa previa) se obtuvo como aceite de color amarillo claro.

A continuación se mezclaron 830 g de la etapa previa de polímero altamente ramificado mencionado anteriormente a temperatura ambiente con 215 g de anhídrido de ácido succínico, se calentó con agitación hasta 100 °C y se agitó durante 5 horas a esta temperatura. A continuación de esto se finalizó la reacción mediante enfriamiento hasta temperatura ambiente. HVP 1 se obtuvo como aceite amarillo (GPC (THF): Mn = 1540 g/mol, Mw = 15210 g/mol; índice de OH = 18 mg de KOH por gramo de HVP1; índice de acidez = 122 mg de KOH por gramo de HVP1)

Ejemplo 2: Polímero altamente ramificado 2 (HVP2)

En un matraz de vidrio de 4 l, que estaba equipado con agitador, termómetro interno y refrigerante de reflujo, se dispusieron a temperatura ambiente 435 g de 2,4-toluilendiisocianato. A lo largo de un periodo de tiempo de 50 minutos se añadieron entonces con agitación 1075 g de polioliol 1 de modo que la temperatura interna en el matraz de reacción no aumente por encima de 40 °C. Después de realizada la adición se agitó la mezcla de reacción durante 0,5 horas a 35 °C, hasta que se haya alcanzado un contenido en NCO del 7,6 % en peso. A continuación de esto se añadieron 1175 g más de polioliol 1 y la mezcla de reacción se agitó durante 16 horas a temperatura ambiente, cayendo el contenido en NCO hasta el 0 % en peso. Se obtuvieron 2300 g de polímero altamente ramificado 2 (etapa previa).

40 A continuación se mezclaron a temperatura ambiente 1000 g de la etapa previa de polímero altamente ramificado mencionado anteriormente con 250 g de anhídrido de ácido succínico, se calentó con agitación hasta 110 °C y se agitó durante 6 horas a esta temperatura. A continuación de esto se finalizó la reacción mediante enfriamiento hasta temperatura ambiente. HVP 2 se obtuvo como aceite amarillo (GPC (THF): Mn = 1380 g/mol, Mw = 5330 g/mol; índice de OH = 74 mg de KOH por gramo de HVP2; índice de acidez = 115 mg de KOH por gramo de HVP2).

Ejemplo 3: Polímero altamente ramificado 3 (HVP3)

En un matraz de cuatro bocas de 5 l, que estaba equipado con agitador, termómetro interno y refrigerante de reflujo, se dispusieron a temperatura ambiente 3010 g de polioliol 1, 1034 g de carbonato de dietilo así como 0,9 g de hidróxido de potasio sólido. La mezcla de reacción se calentó con agitación hasta ebullición y se mantuvo en ebullición hasta que la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción hubo caído mediante la refrigeración por evaporación del etanol que se libera hasta una temperatura constante (aproximadamente 126 °C). A continuación de esto se sustituyó el refrigerante de reflujo por un refrigerante descendente con recipiente colector y se eliminó el destilado generado aumentándose la temperatura de la mezcla de reacción hasta 190°C. Cuando ya no se producía nada de destilado adicional, se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se llevó mediante adición de ácido fosfórico acuoso al 85 % en peso hasta un valor de pH de 7. A continuación se eliminaron los constituyentes volátiles restantes, calentándose la mezcla de reacción con agitación y se practicó el vacío y a continuación se mantuvo durante 30 minutos a una temperatura de 140°C a 10 kPa (absoluta). A continuación se

enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente. El polímero 3 (etapa previa) se obtuvo como aceite de color amarillo claro.

A continuación se mezclaron a temperatura ambiente 700 g de la etapa previa de polímero altamente ramificado mencionado anteriormente con 142 g de anhídrido de ácido succínico, se calentó hasta 130 °C y se agitó durante 2 horas a esta temperatura. Después se enfrió la mezcla de reacción hasta 60 °C y se alimentó el anhídrido de ácido succínico sublimado en el refrigerante de reflujo mediante lavado con 5 ml de acetona de nuevo a la mezcla de reacción. Con la separación por destilación de la acetona se calentó la mezcla de reacción en el transcurso de 1 hora de nuevo hasta 130 °C y se agitó durante 30 minutos más a esta temperatura. A continuación de esto se finalizó la reacción mediante enfriamiento hasta temperatura ambiente. HVP3 se obtuvo como aceite amarillo (GPC (DMAc): Mn = 2200 g/mol, Mw = 21500 g/mol; índice de OH = 54 mg de KOH por gramo de HVP3; índice de acidez = 102 mg de KOH por gramo de HVP3).

Ejemplo 4: Polímero altamente ramificado 4 (HVP 4)

En un matraz de vidrio de 4 l, que estaba equipado con agitador, termómetro interno y refrigerante descendente con recipiente colector, se dispusieron a temperatura ambiente 2048 g de poliol 2, 174 g de anhídrido de ácido maleico así como 0,1 g de DBTL. La mezcla de reacción se calentó con agitación hasta 180 °C y se mantuvo a esta temperatura hasta que el índice de acidez de la mezcla de reacción hubo caído hasta 43 mg de KOH por gramo de polímero. Entonces se finalizó la reacción mediante enfriamiento hasta temperatura ambiente. A continuación se mezcló la mezcla de reacción a temperatura ambiente con 275 g de anhídrido de ácido succínico, se calentó con agitación hasta 130 °C y se agitó durante 2 horas a esta temperatura. A continuación de esto se finalizó la reacción mediante enfriamiento hasta temperatura ambiente. HVP4 se obtuvo como aceite amarillo (GPC (DMAc): Mn = 1700 g/mol, Mw = 3600 g/mol, índice de OH = 59 mg de KOH por gramo de HVP4; índice de acidez = 104 mg de KOH por gramo de HVP4).

Ejemplo 5: Polímero altamente ramificado 5 (HVP5)

En un matraz de cuatro bocas de 2 l, que estaba equipado con agitador, termómetro interno y refrigerante de reflujo, se dispusieron a temperatura ambiente 200 g de hexametildiisocianato. A lo largo de un periodo de tiempo de 5 minutos se mezclaron entonces con agitación 1236 g de poliol 2 con 0,1 g de cloruro de benzoilo de modo que la temperatura interna en el matraz de reacción no aumentara por encima de 40 °C. Después de realizada la adición se agitó la mezcla de reacción durante 2,5 horas a 50 - 60 °C. La mezcla de reacción obtenida presentaba un contenido en NCO del 4,7 % en peso. A continuación de esto se mezcló la mezcla de reacción con 0,2 g de DBTL y se agitó adicionalmente a 60 °C hasta que se hubo alcanzado un contenido en NCO del 3,6 % en peso. A continuación de esto se detuvo la reacción mediante adición de una disolución de 160 g de ácido 2-aminopropanosulfónico y 51 g de hidróxido de sodio en 1200 g de agua desionizada y se enfrió hasta temperatura ambiente. HVP5 se obtuvo como masa viscosa, incolora (GPC (DMAc): Mn = 2395 g/mol, Mw = 30900 g/mol).

b) Preparación de las dispersiones acuosas de polímero

Ejemplo 6:

En un matraz de vidrio de 2 l, equipado con un agitador y 4 dispositivos de dosificación se dispusieron a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 642 g de agua desionizada, 9,2 g de una disolución acuosa al 25 % en peso de hidróxido de amonio, y 30 g de HVP1. La mezcla se agitó durante dos horas a temperatura ambiente y a continuación se calentó. Al alcanzarse una temperatura de 95 °C se dosificaron empezando simultáneamente la alimentación 1 a lo largo de un periodo de tiempo de 2 horas y la alimentación 2 a lo largo de un periodo de tiempo de 3 horas con flujos de masas constantes. A continuación se dejó polimerizar posteriormente la mezcla de polimerización durante 1,5 horas más a 90 °C, antes de empezar simultáneamente la alimentación 3 y la alimentación 4 a lo largo de un periodo de tiempo de 1 hora con flujos de masas constantes. Después de realizada la adición se enfrió el contenido del reactor hasta temperatura ambiente y se filtró a través de un tamiz de 100 µm.

Alimentación 1:

107 g de estireno
1,2 g de ácido metacrílico
12 g de 1,4-divinilbenceno

Alimentación 2:

109 g de agua desionizada
1,2 g de persulfato de amonio

Alimentación 3:

48 g de agua desionizada
2,4 g de hidróperóxido de terc-butilo

Alimentación 4:

48 g de agua desionizada
0,24 g de bisulfito de sodio
0,16 g de acetona

- 5 La dispersión acuosa de polímero obtenida presentaba un contenido en sólidos del 14,7 % en peso con respecto al peso total de la dispersión acuosa. La temperatura de transición vítrea de las partículas de polímero se determinó en 122 °C y el diámetro de partícula promedio en número en 27 nm.

10 Los contenidos en sólido se determinaron en general secando una cantidad definida de la dispersión acuosa de polímero (aproximadamente 0,8 g) con ayuda del aparato de determinación de humedad HR73 de la empresa Mettler Toledo a una temperatura de 130 °C hasta peso constante (aproximadamente 2 horas). Se llevaron a cabo en cada caso dos mediciones. El valor indicado en cada caso representa el valor medio de estas mediciones.

15 Los diámetros de partícula promedio en número de las partículas de polímero se determinaron en general mediante dispersión de luz dinámica en una dispersión acuosa de polímero del 0,005 al 0,01 por ciento en peso a 23 °C por medio de un aparato Autosizer IIC de la empresa Malvern Instruments, Inglaterra. Se indica el diámetro medio de la evaluación acumulativa (*cumulant z average*) la función de autocorrelación medida (norma ISO 13321).

La temperatura de transición vítrea se determinó en general de acuerdo con el procedimiento de DSC por medio de calorímetro diferencial de barrido de la empresa Mettler Toledo (*Differential Scanning Calorimetry*, 20 K/min, medición del punto medio, norma DIN 53 765).

Ejemplo 7:

- 20 En un matraz de vidrio de 2 l, equipado con un agitador y 4 dispositivos de dosificación se dispusieron a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 600 g de agua desionizada, 11,5 g de una disolución acuosa al 25 % en peso de hidróxido de amonio, y 30 g de HVP2. La mezcla se agitó durante dos horas a temperatura ambiente y a continuación se calentó. Al alcanzarse una temperatura de 95 °C se dosificaron empezando simultáneamente la alimentación 1 a lo largo de un periodo de tiempo de 2 horas y la alimentación 2 a lo largo de un periodo de tiempo de 3 horas con flujos de masas constantes. A continuación se dejó polimerizar posteriormente la mezcla de polimerización durante 1,5 horas más a 90 °C. Después se enfrió entonces la mezcla de polimerización hasta temperatura ambiente y se filtró a través de un tamiz de 100 µm.

Alimentación 1:

- 30 112 g de estireno
48 g de 1,4-divinilbenceno

Alimentación 2:

208 g de agua desionizada
1,6 g de persulfato de amonio

- 35 La dispersión acuosa de polímero obtenida presentaba un contenido en sólidos del 19,6 % en peso con respecto al peso total de la dispersión acuosa. La temperatura de transición vítrea de las partículas de polímero se determinó en 185 °C y el diámetro de partícula promedio en número en 43 nm.

Ejemplo 8:

- 40 En un matraz de vidrio de 2 l, equipado con un agitador y 4 dispositivos de dosificación se dispusieron previamente a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 460 g de agua desionizada, 0,5 g de una disolución acuosa al 25 % en peso de hidróxido de amonio, 3 g de HVP3 y 10 g de la alimentación 1. La mezcla se agitó durante dos horas a temperatura ambiente y a continuación se calentó. Al alcanzarse una temperatura de 95 °C se dosificaron empezando simultáneamente la cantidad restante de alimentación 1 y la cantidad total de alimentación 3 a lo largo de un periodo de tiempo de 2 horas y la alimentación 2 a lo largo de un periodo de tiempo de 3 horas con flujos de masas constantes. A continuación se dejó polimerizar posteriormente la mezcla de polimerización durante 1,5 horas más a 90 °C. Después se enfrió entonces la mezcla de polimerización hasta temperatura ambiente y se filtró a través de un tamiz de 100 µm.

Alimentación 1:

- 50 89 g de estireno
1,0 g de ácido metacrílico
10 g de 1,4-divinilbenceno

Alimentación 2:

130 g de agua desionizada
1,0 g de persulfato de amonio

Alimentación 3:

- 5 300 g de agua desionizada
17 g de HVP3
4,6 g de disolución acuosa al 25 % en peso de amoniaco

La dispersión acuosa de polímero obtenida presentaba un contenido en sólidos del 11,7 % en peso con respecto al peso total de la dispersión acuosa. La temperatura de transición vítrea de las partículas de polímero se determinó en 122 °C y el diámetro de partícula promedio en número en 51 nm.

10 **Ejemplo 9:**

- 15 En un matraz de vidrio de 2 l, equipado con un agitador y 4 dispositivos de dosificación se dispusieron a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 288 g de agua desionizada, 12,3 g de una disolución acuosa al 25 % en peso de hidróxido de amonio, y 80 g de HVP4. La mezcla se agitó durante dos horas a temperatura ambiente y a continuación se calentó. Al alcanzarse una temperatura de 95 °C se dosificaron empezando simultáneamente la alimentación 1 a lo largo de un periodo de tiempo de 3 horas y la alimentación 2 a lo largo de un periodo de tiempo de 3,5 horas con flujos de masas constantes. A continuación se dejó polimerizar posteriormente la mezcla de polimerización durante 1,5 horas más a 90 °C. Después se enfrió entonces la mezcla de polimerización hasta temperatura ambiente y se filtró a través de un tamiz de 100 µm.

Alimentación 1:

- 20 320 g de estireno

Alimentación 2:

200 g de agua desionizada
4,0 g de persulfato de amonio

- 25 La dispersión acuosa de polímero obtenida presentaba un contenido en sólidos del 44,3 % en peso con respecto al peso total de la dispersión acuosa. La temperatura de transición vítrea de las partículas de polímero se determinó en 105 °C y el diámetro de partícula promedio en número en 55 nm.

Ejemplo 10:

- 30 En un matraz de vidrio de 2 l, equipado con un agitador y 4 dispositivos de dosificación se dispusieron a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 624 g de agua desionizada, 12,3 g de una disolución acuosa al 25 % en peso de hidróxido de amonio, y 80 g de HVP5. La mezcla se agitó durante dos horas a temperatura ambiente y a continuación se calentó. Al alcanzarse una temperatura de 95 °C se dosificaron empezando simultáneamente la alimentación 1 a lo largo de un periodo de tiempo de 2 horas y la alimentación 2 a lo largo de un periodo de tiempo de 3 horas con flujos de masas constantes. A continuación se dejó polimerizar posteriormente la mezcla de polimerización durante 1 hora más a 90 °C. Después se enfrió entonces la mezcla de polimerización hasta temperatura ambiente y se filtró a través de un tamiz de 100 µm.

Alimentación 1:

112 g de metacrilato de metilo
48 g de acrilato de n-butilo

Alimentación 2:

- 40 96 g de agua desionizada
1,6 g de persulfato de amonio

La dispersión acuosa de polímero obtenida presentaba un contenido en sólidos del 20,3 % en peso con respecto al peso total de la dispersión acuosa. La temperatura de transición vítrea de las partículas de polímero se determinó en 39,8 °C y el diámetro de partícula promedio en número en 47 nm.

45 **Ejemplo 11 (comparativo):**

La preparación del ejemplo comparativo 11 se realizó con un 5 % en peso de HVP con respecto a la cantidad total de los monómeros. De esta cantidad de HVP se dispuso previamente el 5% y el 95% se dosificó.

En un matraz de vidrio de 2 l, equipado con un agitador y 4 dispositivos de dosificación se dispusieron a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 550 g de agua desionizada y 5 g de la alimentación 3. La mezcla se agitó

durante dos horas a temperatura ambiente y a continuación se calentó. Al alcanzarse una temperatura de 95 °C se dosificaron empezando simultáneamente la alimentación 1 y la cantidad restante de alimentación 3 a lo largo de un periodo de tiempo de 3 horas y la alimentación 2 a lo largo de un periodo de tiempo de 3,5 horas con flujos de masas constantes. A continuación se dejó polimerizar posteriormente la mezcla de polimerización durante 1,5 horas más a 90 °C. Después se enfrió entonces la mezcla de polimerización hasta temperatura ambiente y se filtró a través de un tamiz de 100 µm.

Alimentación 1:

98 g de estireno
2,0 g de 1,4-divinilbenceno

Alimentación 2:

130 g de agua desionizada
1,0 g de persulfato de amonio

Alimentación 3:

100 g de agua desionizada
5 g de HVP3
1,2 g de disolución acuosa al 25 % en peso de amoniaco

La dispersión acuosa de polímero obtenida presentaba un contenido en sólidos del 11,6 % en peso con respecto al peso total de la dispersión acuosa. La temperatura de transición vítrea de las partículas de polímero se determinó en 110 °C y el diámetro de partícula promedio en número en 117 nm.

Ejemplo 12 (comparativo)

La preparación del ejemplo comparativo 12 se realizó con un 1 % en peso de HVP con respecto a la cantidad total de los monómeros. La cantidad completa del HVP se dispuso previamente.

En un matraz de vidrio de 2 l, equipado con un agitador y 4 dispositivos de dosificación se dispusieron previamente a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 744 g de agua desionizada, 0,2 g de una disolución acuosa al 25 % en peso de hidróxido de amonio, y 1,20 g de HVP2. La mezcla se agitó durante dos horas a temperatura ambiente y a continuación se calentó. Al alcanzarse una temperatura de 95 °C se dosificaron empezando simultáneamente la alimentación 1 a lo largo de un periodo de tiempo de 2 horas y la alimentación 2 a lo largo de un periodo de tiempo de 3 horas con flujos de masas constantes. Aproximadamente 40 minutos después del comienzo de las alimentaciones 1 y 2 se produjeron floculaciones intensas, de modo que tuvo que interrumpirse el ensayo.

Alimentación 1:

94,8 g de estireno
24 g de 1,4-divinilbenceno
1,2 g de ácido metacrílico

Alimentación 2:

156 g de agua desionizada
1,2 g de persulfato de amonio.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de partículas de polímero con un diámetro de partícula promedio en número ≤ 100 nm mediante polimerización iniciada por radicales de al menos un monómero etilénicamente insaturado M en presencia de al menos un iniciador de radicales y de al menos un polímero altamente ramificado en un medio de polimerización acuoso, en el que para la polimerización se utiliza ≤ 1 % en peso de al menos un coadyuvante de dispersión y ≥ 5 y ≤ 60 % en peso del al menos un polímero altamente ramificado, con respecto a la cantidad total del al menos un monómero etilénicamente insaturado M (cantidad de monómero total), en el que el al menos un polímero altamente ramificado está caracterizado por un grado de ramificación DB del 10 al 100 % y en el que el al menos un polímero altamente ramificado presenta $\geq 0,3$ mmol de grupos ácido por gramo de polímero altamente ramificado, **caracterizado porque** en el medio de polimerización acuoso se dispone en primer lugar únicamente
 - ≥ 10 % en peso de la cantidad total del al menos un polímero altamente ramificado y eventualmente
 - ≤ 50 % en peso de la cantidad total del al menos un monómero etilénicamente insaturado M
- y a continuación de esto en condiciones de polimerización se añade la cantidad restante que queda eventualmente del al menos un polímero altamente ramificado y se añade la cantidad total o la cantidad restante que queda eventualmente del al menos un monómero etilénicamente insaturado M y se polimeriza hasta una conversión de monómero de ≥ 80 % en peso.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el al menos un polímero altamente ramificado presenta $\geq 0,5$ y ≤ 20 mmol de grupos ácido por gramo de polímero altamente ramificado.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** los grupos ácido del al menos un polímero altamente ramificado se seleccionan de grupos ácido carboxílico ($-\text{CO}_2\text{H}$), grupos ácido sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$) y/o grupos ácido fosfónico ($-\text{PO}_3\text{H}_2$).
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el al menos un polímero altamente ramificado es un polímero dendrítico.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el al menos un polímero altamente ramificado presenta un peso molecular promedio en número ≥ 700 y ≤ 50000 g/mol.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la cantidad total del al menos un polímero altamente ramificado asciende a ≥ 5 y ≤ 30 % en peso, con respecto a la cantidad de monómero total.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la cantidad total del al menos un polímero altamente ramificado se dispone previamente.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la cantidad total del al menos un monómero etilénicamente insaturado M contiene $\geq 0,01$ y ≤ 60 % en peso de al menos un monómero M que presenta al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el al menos un monómero etilénicamente insaturado M se añade en condiciones de polimerización en sustancia.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el medio de polimerización acuoso presenta un valor de pH en el intervalo de ≥ 2 y ≤ 10 .
11. Dispersión acuosa de polímero que puede obtenerse de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Polvo de polímero que puede obtenerse mediante secado de una dispersión acuosa de polímero de acuerdo con la reivindicación 11.
13. Uso de una dispersión acuosa de polímero de acuerdo con la reivindicación 11 o de un polvo de polímero de acuerdo con la reivindicación 12 para la preparación de adhesivos, pastas obturadoras, revoques sintéticos, masas de estucado de papel, telas no tejidas de fibras, agentes de recubrimiento, formulaciones cosméticas y espumas así como para la modificación de aglutinantes minerales y plásticos.