

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 974 272**

51 Int. Cl.:

C09D 7/00 (2008.01)
C08F 265/06 (2006.01)
C09D 151/06 (2006.01)
C09D 151/00 (2006.01)
C08F 265/04 (2006.01)
C08F 2/22 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.08.2014 PCT/EP2014/067522**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.02.2015 WO15024882**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.08.2014 E 14752332 (8)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2024 EP 3036293**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de partículas orgánicas huecas**

30 Prioridad:

22.08.2013 EP 13181399

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.06.2024

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
 Carl-Bosch-Strasse 38
 67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**KEHRLÖSSER, DANIEL;
 LESWIN, JOOST;
 SPECKER, DANIEL;
 ROSCHMANN, KONRAD;
 GERST, MATTHIAS y
 WIESE, HARM**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 974 272 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 partículas orgánicas huecas

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de partículas orgánicas huecas que tienen una estructura de núcleo-cubierta, en el que la relación en peso de la semilla de hinchamiento (ii) con respecto al polímero de semilla (i) es de 10:1 a 150:1, la relación en peso del polímero de núcleo-cubierta con respecto a la primera cubierta (iii) es de 21 a 1:5, y la relación en peso de la tercera cubierta (vii) con respecto a la segunda cubierta (iv) es de 1:2 a 1:10, y su uso en pinturas, revestimientos de papel, espumas, productos fitosanitarios, tintas y productos cosméticos.

10 Las partículas orgánicas huecas son un tipo especial de partículas con núcleo y cubierta que, en forma seca, consisten en una cavidad llena de aire rodeada por una cubierta dura. Debido a esta estructura, tienen la propiedad especial de dispersar la luz, por lo que se utilizan como pigmentos blancos en pinturas, revestimientos de papel y productos cosméticos como cremas solares. Allí sustituyen parcialmente al pigmento blanco inorgánico dióxido de titanio y refuerzan adicionalmente el efecto del TiO_2 restante.

15 C. J. McDonald y M. J. Devon describen en *Advances in Colloid and Interface Science* 2002, 99, 181-213 describen una serie de posibilidades para producir estas partículas huecas, incluido el hinchamiento con disolventes orgánicos o agentes espumantes, la encapsulación de hidrocarburos o enfoques basados en emulsiones W/O/W. Sin embargo, el procedimiento preferente, tanto por razones ecológicas como económicas, es el hinchamiento osmótico de partículas especiales con núcleo.

20 Los documentos EP 1 904 544 y WO-A-2011/009875 describen fundamentalmente este procedimiento, aunque las relaciones de peso de las cubiertas difieren del procedimiento según la invención. Los polímeros producidos por el procedimiento según la invención tienen una eficacia de dispersión significativamente mejorada. Esto se debe al hecho de que, en comparación con el PE 1 904 544 y en el WO-A-2011/009875 el procedimiento según la invención genera más cavidad en relación con el sólido polimérico. El tamaño de la cavidad total de los polímeros causada por las partículas de núcleo-cubierta puede determinarse con ayuda de un procedimiento de RMN, también descrito en la solicitud, sobre la base del contenido interno de agua medido de los polímeros. Los polímeros producidos por el procedimiento según la invención tienen un contenido interno de agua del 20% o más en relación con el contenido total de agua de la dispersión. Esto conduce a un grado significativamente mayor de blancura.

30 El documento EP 1 904 544 demostró la ventaja del hinchamiento sin detener el flujo radical en comparación con el documento EP 0 915 108, así como en comparación con el documento EP 1 193 276 en el que el flujo radical se detiene esperando hasta que el iniciador radical añadido haya reaccionado completamente, enfriando la solución de reacción o añadiendo inhibidores de polimerización o agentes reductores. El procedimiento descrito según la invención también garantiza que tanto el flujo radical como una concentración de monómero suficiente para el hinchamiento estén presentes en el momento del hinchamiento.

35 El documento US 8.013.081 también describe un procedimiento para la producción de partículas orgánicas huecas. Sin embargo, el procedimiento descrito según la invención también difiere aquí en que las proporciones de peso de las cubiertas entre sí son fundamentalmente diferentes. Los polímeros producidos por el procedimiento según la invención tienen una eficacia de dispersión significativamente mejorada. Esto se debe al hecho de que, en comparación con el US 8 013 081 se genera más cavidad con el procedimiento según la invención. El tamaño de la cavidad total de los polímeros causada por las partículas de núcleo-cubierta puede determinarse mediante un procedimiento de RMN, también descrito en la solicitud, en base al contenido interno de agua medido de los polímeros.

40 En el documento EP 2 511 312 se describe un procedimiento que prescinde del uso de inhibidores de la polimerización o agentes reductores y, mediante el uso de pequeñas cantidades de iniciadores radicales al principio de la primera cubierta (análogo a la cubierta iii descrita en el procedimiento según la invención), permite el hinchamiento por plastificación con un sistema monómero-disolvente que comprende del 5 al 50% en peso de un monómero del sistema monómero de la segunda cubierta (análogo a la cubierta iv descrita en el procedimiento según la invención). Los polímeros producidos por el procedimiento según la invención se diferencian, por tanto, fundamentalmente en que durante el hinchamiento, descrito por las etapas v) y vi), no se utiliza ningún monómero de la segunda cubierta iv) para la plastificación, sino un monómero plastificante con una temperatura límite inferior a 181°C, preferentemente inferior a 95°C.

45 El objeto de la presente invención, el desarrollo de un procedimiento de fabricación de partículas orgánicas huecas que tengan un grado de blancura mejorado en comparación con la técnica anterior, se resolvió según la invención de la siguiente manera:

55 Procedimiento para la preparación de partículas orgánicas huecas mediante la preparación de un polímero en emulsión multietapa por

- i) polimerización secuencial de una semilla,

- ii) reacción posterior con una semilla de hinchamiento que contiene del 55 al 99,9% en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado no iónico y del 0,1 al 45% en peso de al menos un monómero hidrófilo etilénicamente insaturado, en cada caso en base al peso total del polímero de fase de núcleo, que comprende tanto la semilla como la semilla de hinchamiento,
- 5 iii) polimerización posterior de una primera cubierta que contiene del 85 al 99,9 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado no iónico y del 0,1 al 15 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado hidrófilo,
- iv) polimerización posterior de una segunda cubierta que contiene del 85 al 99,9 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado no iónico y del 0,1 al 15 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado hidrófilo,
- 10 v) adición posterior de al menos un monómero plastificante con una temperatura límite inferior a 181°C, preferentemente inferior a 95°C,
- vi) Neutralización hasta un pH de al menos 7,5 de las partículas así formadas con una base,
- 15 vii) polimerización posterior de una tercera cubierta que contiene del 90 al 99,9 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado no iónico y del 0,1 al 10 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado hidrófilo,
- viii) y opcionalmente polimerización de una o más cubiertas adicionales que contienen al menos un monómero etilénicamente insaturado no iónico y al menos un monómero etilénicamente insaturado hidrófilo, en las que
- 20 la relación en peso entre la semilla de hinchamiento (ii) y el polímero de semilla (i) es de 10:1 a 150:1, la relación en peso entre el polímero de fase de núcleo y la primera cubierta (iii) es de 2:1 a 1:5, y
- la relación en peso de la tercera cubierta (vii) y la segunda cubierta (iv) es de 1:2 a 1:10.
- Otro objeto de la invención es el uso de las partículas orgánicas huecas obtenibles según la invención en pinturas, revestimientos de papel, espumas, agentes de protección de plantas, tintas o agentes cosméticos, así como
- 25 pinturas, papel, espumas, agentes de protección de plantas, tintas o agentes cosméticos que contienen las partículas orgánicas huecas producidas según la invención.
- Una ventaja de la invención reside en el hecho de que el cambio descrito en las relaciones de peso entre la semilla fuente (ii) y el polímero de semilla (i), el polímero de fase de núcleo y la primera cubierta (iii) y, en particular, la
- 30 tercera cubierta (vii) y la segunda cubierta (iv) aumenta la cavidad total de los polímeros en comparación con la técnica anterior, lo que conduce a una mejora significativa en el grado de blancura y, por lo tanto, elude esta desventaja de la técnica anterior.
- Los polímeros producidos mediante el procedimiento según la invención tienen un contenido interno de agua del 20% al 40% o más, en base al contenido total de agua de la dispersión. Esto conduce a un grado significativamente mayor de blancura.
- 35 La invención descrita implica una polimerización en emulsión secuencial multietapa. Secuencial se refiere a la ejecución de las etapas individuales, por lo que cada etapa individual también puede estar formada por varias etapas secuenciales.
- El término "semilla" se refiere a una dispersión polimérica acuosa que se utiliza al principio de la polimerización multietapa y que es el producto de una polimerización en emulsión, o a una dispersión polimérica acuosa que está
- 40 presente al final de una de las etapas de polimerización para producir la dispersión de partículas huecas, con excepción de la última etapa.
- La semilla, que se utiliza al principio de la polimerización de la primera etapa, también puede prepararse in situ y contiene preferentemente estireno, ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico o mezclas de los mismos como componentes monómeros.
- 45 El tamaño medio de las partículas del polímero de semilla en estado no hinchado es de 20 a 100 nm.
- La semilla de hinchamiento contiene 55 a 99,9 % en peso, preferentemente 60 a 80 % en peso, de un monómero etilénicamente insaturado no iónico y 0,1 a 45 % en peso, preferentemente 20 a 40 % en peso, de un monómero hidrófilo etilénicamente insaturado.
- 50 La relación en peso de la semilla de hinchamiento (ii) y el polímero de semilla (i) es de 10:1 a 150:1 El tamaño medio de las partículas en estado no hinchado del polímero de fase de núcleo, compuesto por la semilla (i) y la semilla de hinchamiento (ii), es de 50 a 300 nm, preferentemente de 50 a 200 nm.

La temperatura de transición vítrea, determinada según la ecuación de Fox (John Wiley & Sons Ltd., Baffins Lane, Chichester, Inglaterra, 1997), del polímero de fase de núcleo se sitúa entre -20°C y 150°C en el estado protonado.

5 Por monómeros etilénicamente insaturados no iónicos se entiende, por ejemplo, estireno, vinil tolueno, etileno, butadieno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, acrilamida, Metacrilamida, éster de alquilo (C₁-C₂₀) o alqueno (C₃-C₂₀) de ácido acrílico o metacrílico, metacrilato, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, acrilato de oleilo, metacrilato de oleilo, acrilato de palmito, metacrilato de palmito, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, Monómeros que contienen grupos hidroxilo, en particular (me)acrilatos de hidroxialquilo C₁-C₁₀, como (me)acrilato de hidroxietilo, (me)acrilato de hidroxipropilo, (me)acrilato de glicidilo, preferentemente metacrilato de metilo.

10 Por monómeros hidrófilos etilénicamente insaturados se entiende, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido acriloxipropiónico, ácido metacriloxipropiónico, ácido acriloxiacético, ácido metacriloxiacético, ácido crotónico, ácido aconítico, ácido itacónico, maleato de monometilo, ácido maleico, itaconato de monometilo, anhídrido maleico, ácido fumárico, fumarato de monometilo, anhídrido itacónico, así como ácidos grasos de aceite de linaza como ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico, así como otros ácidos grasos como ácido ricinoleico, ácido palmitoleico, ácido elaídico, ácido vaccénico, ácido icosénico, ácido cetoleico, ácido erúxico, ácido nervónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico, preferentemente ácido acrílico y ácido metacrílico.

15 La primera cubierta (iii) contiene de 85 a 99,9% en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado no iónico, preferentemente de 90 a 99,9% en peso, y de 0,1 a 15% en peso, preferentemente de 0,1 a 10% en peso, de al menos un monómero etilénicamente insaturado hidrófilo. Los monómeros etilénicamente insaturados no iónicos incluyen, por ejemplo, estireno, vinil tolueno, etileno, butadieno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, éster de alquilo (C₁-C₂₀) o alqueno (C₃-C₂₀) de ácido acrílico o metacrílico, metacrilato, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de laurilo, Metacrilato de laurilo, acrilato de oleilo, metacrilato de oleilo, acrilato de palmito, metacrilato de palmito, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, monómeros que contienen grupos hidroxilo, en particular (me)acrilatos de hidroxialquilo C₁-C₁₀, como el (me)acrilato de hidroxietilo, (me)acrilato de hidroxipropilo, (me)acrilato de glicidilo, preferentemente estireno, acrilonitrilo, metacrilamida, metacrilato, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo.

20 Se entiende por monómeros hidrófilos etilénicamente insaturados, por ejemplo, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido acriloxipropiónico, el ácido metacriloxipropiónico, el ácido acriloxiacético, el ácido metacriloxiacético, el ácido crotónico, el ácido aconítico, el ácido itacónico, el monometil maleato, el ácido maleico, el monometilitaconato, el anhídrido maleico, el ácido fumárico, el monometil fumarato y los ácidos grasos del aceite de linaza, como el ácido oleico, el ácido linoleico y el ácido linolénico, así como otros ácidos grasos como el ácido ricinoleico, el ácido palmitoleico, el ácido elaídico, el ácido vaccénico, el ácido icosenoico, el ácido cetoleico, el ácido erúxico, el ácido nervónico, el ácido araquidónico, el ácido timnodónico, el ácido clupanodónico, preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, éster monometílico de ácido itacónico.

25 La primera cubierta (iii) encierra el polímero de fase de núcleo. La relación en peso entre el polímero de fase de núcleo y la primera cubierta (iii) es de 2:1 a 1:5, preferentemente de 2:1 a 1:3, y el polímero de la cubierta tiene una temperatura de transición vítrea, determinada según la ecuación de Fox, de entre -60°C y 120°C en estado protonado.

El tamaño de las partículas de esta etapa compuesta por el polímero de fase de núcleo y la primera cubierta (iii) es de 60 nm a 500 nm en estado no hinchado, preferentemente de 60 nm a 300 nm.

30 La segunda cubierta (iv) contiene de 85 a 99,9 % en peso, preferentemente de 90 a 99,9 % en peso, de al menos un monómero etilénicamente insaturado no iónico y de 0,1 a 15 % en peso, preferentemente de 0,1 a 10 % en peso, de al menos un monómero etilénicamente insaturado hidrófilo.

35 Los monómeros etilénicamente insaturados no iónicos incluyen, por ejemplo, estireno, p-metilestireno, t-butilestireno, viniltolueno, etileno, butadieno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, éster de alquilo (C₁-C₂₀) o alqueno (C₃-C₂₀) de ácido acrílico o metacrílico, metacrilato, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de bencilo, acrilato de becilmétilo, Acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, acrilato de oleilo, metacrilato de oleilo, acrilato de palmito, metacrilato de palmito, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, monómeros que contienen grupos hidroxilo, en particular (me)acrilatos de hidroxialquilo C₁-C₁₀, como el (me)acrilato de hidroxietilo (me)acrilato de hidroxipropilo, (me)acrilato de glicidilo, preferentemente estireno, acrilonitrilo, metacrilamida, metacrilato, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo.

Se entiende por monómeros hidrófilos etilénicamente insaturados, por ejemplo, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido acriloxipropiónico, el ácido metacriloxipropiónico, el ácido acriloxiacético, el ácido metacriloxiacético, el ácido

5 crotónico, el ácido aconítico, el ácido itacónico, el monometil maleato, el ácido maleico, el monometilitaconato, el anhídrido maleico, el ácido fumárico, el monometil fumarato y los ácidos grasos del aceite de linaza, como el ácido oleico, el ácido linoleico y el ácido linolénico, así como otros ácidos grasos ácido ricinoleico, ácido palmitoleico, ácido elaídico, ácido vaccénico, ácido icosenoico, ácido cetoleico, ácido erúcico, ácido nervónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico, preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, éster monometílico de ácido itacónico y ácidos grasos de aceite de linaza.

La primera cubierta está envuelta por la segunda cubierta y la relación en peso entre la primera cubierta (iii) y la segunda cubierta (iv) es de 1:1 a 1:30, y el polímero de la cubierta tiene una temperatura de transición vítrea Fox de 50 a 120°C en estado protonado.

10 El tamaño medio de las partículas de esta etapa, constituida por el polímero de fase de núcleo, la primera cubierta (iii) y la segunda cubierta (iv), es de 70 a 1000 nm en estado no hinchado,

15 Por monómero plastificante enumerado en (v) se entiende, por ejemplo, α -metilestireno, ésteres de ácido 2-fenilacrílico / ácido atropáico (por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo), 2-metil-2-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno, 1,1-difeniletileno o acrilato de metilo y 2-terc-butilo, así como otros mencionados en J. Brandrup, E.H. Immergut, Manual de polímeros 3ª edición monómeros de la lista II/316ff. Preferentemente, se utiliza α -metilestireno como monómero plastificante.

20 Si la polimerización se lleva a cabo en solución acuosa o dilución, los monómeros pueden neutralizarse total o parcialmente mediante bases antes o durante la polimerización. Pueden utilizarse como bases compuestos alcalinos o alcalinotérreos, como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, óxido de magnesio, carbonato de sodio; amoníaco; aminas primarias, secundarias y terciarias, como etilamina, propilamina, monoisopropilamina, monobutilamina, hexilamina, etanolamina, dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, tributilamina, trietanolamina, dimetoxietilamina, 2etoxietilamina, 3etoxipropilamina, dimetiletanolamina, Diisopropanolamina, morfolina, etilendiamina, 2-dietilaminametilamina, 2,3-diaminopropano, 1,2-propilendiamina, dimetilaminopropilamina, neopentanodiamina, hexametilendiamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, polietilenimina, polivinilamina o mezclas de las anteriores.

25 Preferentemente, los monómeros hidrófilos etilénicamente insaturados utilizados en (i) - (v) no se neutralizan antes o durante la polimerización.

La neutralización mencionada en (vi) se lleva a cabo con una o más de las bases mencionadas, por ejemplo, para hinchar el núcleo y, de este modo, conduce a la formación de la partícula orgánica hueca tras el secado.

30 Para la neutralización indicada en (vi) se utilizan preferentemente hidróxido de sodio, amoníaco, trietanolamina y dietanolamina.

Los monómeros hidrófilos etilénicamente insaturados utilizados según (vi) se neutralizan preferentemente durante la polimerización.

35 La tercera cubierta (vii) contiene de 90 a 99,9, preferentemente de 95 a 99,9 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado no iónico y de 0,1 a 10, preferentemente de 0,1 a 5 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado hidrófilo.

40 Los monómeros etilénicamente insaturados no iónicos incluyen, por ejemplo, estireno, etilvinilbenceno, viniltolueno, etileno, butadieno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, éster de alquilo (C₁-C₂₀) o alqueno (C₃-C₂₀) de ácido acrílico o metacrílico, metacrilato, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de bencilo, acrilato de becilmétilo, Acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, acrilato de oleilo, metacrilato de oleilo, acrilato de palmito, metacrilato de palmito, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, monómeros que contienen grupos hidroxilo, en particular (me)acrilatos de hidroxialquilo C₁-C₁₀, como el (me)acrilato de hidroxietilo (me)acrilato de hidroxipropilo, (me)acrilato de glicidilo, preferentemente estireno, acrilonitrilo, metacrilamida, metacrilato, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo.

45 Los monómeros hidrófilos etilénicamente insaturados incluyen, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido acriloxipropiónico, ácido metacriloxipropiónico, ácido acriloxiacético, ácido metacriloxiacético, ácido crotónico, ácido aconítico, ácido itacónico, monometil maleato, ácido maleico, monometilitaconato, anhídrido maleico, ácido fumárico, monometil fumarato y ácidos grasos de aceite de linaza, como el ácido oleico, el ácido linoleico y el ácido linolénico, así como otros ácidos grasos como el ácido ricinoleico, el ácido palmitoleico, el ácido elaídico, el ácido vaccénico, el ácido icosenoico, el ácido cetoleico, el ácido erúcico, el ácido nervónico, el ácido araquidónico, el ácido timnodónico, el ácido clupanodónico, preferentemente el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido itacónico, el anhídrido del ácido itacónico, el éster monometílico del ácido itacónico y los ácidos grasos del aceite de linaza.

55 La relación en peso entre la tercera y la segunda cubierta es de 1:2 a 1:10, y el polímero de la cubierta tiene una temperatura de transición vítrea Fox de 50 a 120°C.

Si los polímeros obtenibles según la invención se utilizan para el revestimiento, el tamaño medio final de las partículas debe ser de 100 a 600 nm, para su uso en papel y cosméticos de 200 a 2500 nm y para espumas de 300 a 800 nm.

5 En el revestimiento, los pigmentos utilizados, especialmente TiO₂, pueden sustituirse total o parcialmente por la dispersión polimérica aquí descrita. Normalmente, estas pinturas contienen agua, espesantes, sosa cáustica, dispersantes de pigmentos, espesantes asociativos, antiespumantes, biocidas, aglutinantes y agentes filmógenos.

10 La dispersión de partículas huecas también puede utilizarse para aplicaciones similares en otros revestimientos consistentes en productos de condensación resinosa, como fenolatos y aminoplastos basados en urea formaldehído y melamina formaldehído. También puede utilizarse en otros revestimientos a base de alquidos dispersables en agua, poliuretanos, poliésteres, etilvinilacetatos y estireno-butadieno.

15 El uso de los pigmentos orgánicos obtenibles por el procedimiento según la invención en revestimientos de papel conduce a un aumento del brillo del papel. Esto se debe a que, a diferencia de los pigmentos inorgánicos, el revestimiento puede moldearse a presión. También se ha mejorado la calidad de impresión del papel. La sustitución de pigmentos inorgánicos por los pigmentos orgánicos aquí descritos conduce a una reducción de la densidad del revestimiento y, por tanto, a un papel más ligero.

En cosmética, los pigmentos orgánicos obtenibles por el procedimiento según la invención pueden utilizarse, por ejemplo, en cremas de protección solar para aumentar la protección contra la luz. Las excepcionales propiedades de dispersión de la luz aumentan la probabilidad de que la radiación UV sea absorbida por las sustancias UV activas de la crema solar.

20 Los pigmentos orgánicos obtenibles por el procedimiento según la invención pueden utilizarse además en espumas, agentes fitosanitarios, compuestos de moldeo termoplásticos y tintas.

25 Los polímeros pueden prepararse mediante procedimientos convencionales de polimerización en emulsión. El trabajo se realiza preferentemente en ausencia de oxígeno, preferentemente en una corriente de nitrógeno. Para el procedimiento de polimerización se utiliza el equipo habitual, por ejemplo, tanques agitados, cascadas de tanques agitados, autoclaves, reactores tubulares y amasadoras. La polimerización puede llevarse a cabo en disolventes o diluyentes tales como tolueno, o-xileno, p-xileno, cumeno, clorobenceno, etilbenceno, mezclas técnicas de alquilaromáticos, ciclohexano, mezclas técnicas de alifáticos, acetona, ciclohexanona, tetrahidrofurano, dioxano, glicoles y derivados de glicoles, polialquilenglicoles y sus derivados, éter dietílico, tertButil metil éter, acetato de metilo, isopropanol, etanol, agua o mezclas como las mezclas isopropanol/agua.

30 La polimerización puede llevarse a cabo a temperaturas de 20 a 300, preferentemente de 50 a 200°C.

35 La polimerización se realiza preferentemente en presencia de compuestos formadores de radicales. Se requieren hasta 30, preferentemente de 0,05 a 15, particularmente preferentemente de 0,2 a 8% en peso de estos compuestos, basándose en los monómeros utilizados en la polimerización. En el caso de los sistemas de iniciadores multicomponentes (por ejemplo, los sistemas de iniciadores RedOx), las especificaciones de peso anteriores se refieren a la suma de los componentes.

40 Los iniciadores de polimerización adecuados son, por ejemplo, peróxidos, hidroperóxidos, peroxodisulfatos, percarbonatos, peroxiésteres, peróxido de hidrógeno y compuestos azoicos. Ejemplos de iniciadores que pueden ser solubles o insolubles en agua son peróxido de hidrógeno, peróxido de dibenzoilo, peroxidicarbonato de dicitlohexilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de metiletilcetona, peróxido de diterc-butilo, peróxido de acetilacetona, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, terc-butilo. perneodecanoato, perpivalato de terc-amilo, perpivalato de terc-butilo, perneohexanoato de terc-butilo, per-2-etilhexanoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, peroxodisulfato de litio, sodio, potasio y amonio, azodiisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2) -amidinopropano), diclorhidrato de 2-(carbamoilazo)isobutironitrilo y ácido 4,4-azobis(4-cianovalérico).

45 Los iniciadores pueden utilizarse solos o mezclados entre sí, por ejemplo, mezclas de peróxido de hidrógeno y peroxodisulfato sódico. Se prefieren los iniciadores solubles en agua para la polimerización en medio acuoso.

50 Los sistemas iniciadores RedOx conocidos también pueden utilizarse como iniciadores de polimerización. Estos sistemas iniciadores RedOx contienen al menos un compuesto que contiene peróxido en combinación con un iniciador RedOx, por ejemplo, compuestos de azufre con efecto reductor, como bisulfitos, sulfitos, sulfatos, tiosulfatos, ditionitos y tetracionatos de metales alcalinos y compuestos de amonio y sus aductos, como hidroximetilsulfatos de sodio y bisulfitos de acetona, así como ácido ascórbico, ácido isoascórbico y eritorbato de sodio. Pueden utilizarse combinaciones de peroxodisulfatos con sulfitos de hidrógeno de metales alcalinos o de amonio, por ejemplo, peroxodisulfato de amonio y disulfito de amonio. La cantidad de compuesto que contiene peróxido respecto al coiniciador RedOx es de 30:1 a 0,05:1.

55 En combinación con los iniciadores o los sistemas iniciadores RedOx, pueden utilizarse catalizadores de metales de transición adicionales, por ejemplo, sales de hierro, cobalto, níquel, cobre, vanadio y manganeso. Las sales adecuadas son, por ejemplo, sulfato de hierro-II, cloruro de cobalto-II, sulfato de níquel-II, cloruro de cobre-I o

complejos de quelato de hierro solubles en agua como $K[Fe-III-EDTA]$ o $Na[Fe-III-EDTA]$. En relación con los monómeros, la sal reductora de metal de transición se utiliza en una concentración de 0,1 ppm a 1.000 ppm. Pueden utilizarse combinaciones de peróxido de hidrógeno con sales de hierro II, como por ejemplo de 0,5 a 30% de peróxido de hidrógeno y de 0,1 a 500 ppm de sal de Mohr.

- 5 Los iniciadores RedOx y/o los catalizadores de metales de transición también pueden utilizarse en combinación con los iniciadores antes mencionados durante la polimerización en disolventes orgánicos, por ejemplo, benzoína, dimetilaminilina, ácido ascórbico y complejos orgánicamente solubles de metales pesados como cobre, cobalto, hierro, manganeso, níquel y cromo. Las cantidades de iniciadores RedOx o catalizadores de metales de transición que se utilizan normalmente en este caso suelen rondar entre 0,1 y 1.000 ppm, en función de las cantidades de monómeros
10 utilizadas.

Si la mezcla de reacción se polimeriza en el límite inferior del intervalo de temperaturas considerado para la polimerización y luego se polimeriza a una temperatura superior, es conveniente utilizar al menos dos iniciadores diferentes que se descompongan a temperaturas diferentes, de modo que en cada intervalo de temperatura se disponga de una concentración suficiente de radicales o utilizar un sistema iniciador RedOx en el que el componente
15 que contiene peróxido se active inicialmente mediante un iniciador a baja temperatura y se descomponga térmicamente a una temperatura más alta sin necesidad de más iniciadores.

El iniciador también puede añadirse por etapas, o la velocidad de adición del iniciador puede variar con el tiempo.

Para producir polímeros con un peso molecular medio bajo, a menudo es aconsejable llevar a cabo la copolimerización en presencia de reguladores. Para ello se pueden utilizar reguladores habituales, como
20 compuestos que contienen grupos SH orgánicos, como 2-mercaptoetanol, 2-mercaptopropanol, ácido mercaptoacético, terc-butilmercaptano, n-octilmercaptano, n-dodecilmercaptano y terc-dodecilmercaptano, aldehídos C1 a C4, tales como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, sales de hidroxilamonio tales como sulfato de hidroxilamonio, ácido fórmico, bisulfito de sodio, ácido hipofosforoso o sus sales o isopropanol. Los reguladores de polimerización se emplean generalmente en cantidades de 0,1 a 20% en peso, referido a los monómeros. El peso
25 molecular medio también puede verse influido eligiendo el disolvente adecuado. La polimerización se realiza en presencia de diluyentes con átomos de H bencílico o en presencia de alcoholes secundarios como, por ejemplo. B. El isopropanol conduce a una reducción del peso molecular medio mediante la transferencia de cadena.

Los polímeros con un peso molecular bajo o inferior también pueden obtenerse por: Variación de la temperatura y/o de la concentración del iniciador y/o de la velocidad de alimentación de los monómeros.

30 Para producir copolímeros de mayor peso molecular, a menudo es conveniente trabajar en presencia de reticulantes durante la polimerización. Tales reticulantes son compuestos con dos o más grupos etilénicamente insaturados, como diacrilatos o dimetacrilatos de alcoholes saturados al menos dihídricos, por ejemplo Diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, 1,4-diacrilato de butanodiol, 1,4-dimetacrilato de butanodiol, Diacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, diacrilato de neopentilglicol, dimetacrilato de neopentilglicol, diacrilato de 3-metilpentanodiol y dimetacrilato de 3-metilpentanodiol.
35 Los ésteres de ácido acrílico y de ácido metacrílico de alcoholes con más de 2 grupos OH también pueden utilizarse como reticulantes, por ejemplo, el triacrilato de trimetilolpropano o el trimetacrilato de trimetilolpropano. Otra clase de reticulantes son los diacrilatos o dimetacrilatos de polietilenglicoles o polipropilenglicoles, cada uno de ellos con pesos moleculares de 200 a 9.000. Los polietilenglicoles o polipropilenglicoles, que se utilizan para la producción de diacrilatos o dimetacrilatos, tienen preferentemente un peso molecular de 400 a 2.000 cada uno. Además de los homopolímeros de óxido de etileno u óxido de propileno, también pueden utilizarse copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno o copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, que contienen las unidades de óxido de etileno y óxido de propileno en una distribución aleatoria. Los oligómeros de óxido de etileno o de óxido de propileno también son adecuados para la producción de reticulantes, por ejemplo, diacrilato de dietilenglicol,
40 dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol y/o dimetacrilato de tetraetilenglicol.

Otros agentes reticulantes adecuados son acrilato de vinilo, metacrilato de vinilo, vinilitaconato, éster divinílico de ácido adípico, éter divinílico de butanodiol, éter trivinílico de trimetilolpropano, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, metacrilato de metililo, ftalato de dialilo, isocianurato de trialilo, Trialil éter de pentaeritritol, triailisacarosa, pentaailisacarosa, pentaailisacarosa, metileno-bis(me)acrilamida, diviniletilenurea, divinilpropilenurea, divinilbenceno, divinildioxano, trialilcianurato, tetraailisilano, tetravinilsilano y bis- o poli(acrilil)siloxanos (por ej., Tegomere® de Evonik Industries AG).
50

Los reticulantes se utilizan preferentemente en cantidades del 0,1 al 70% en peso, en base a los monómeros a polimerizar en una etapa. Los reticulantes pueden añadirse en cualquier fase.

55 Además, puede ser ventajoso estabilizar las gotitas de monómero o las partículas de polímero mediante aditivos tensoactivos. Para ello se suelen utilizar emulsionantes o coloides protectores. Pueden utilizarse emulgentes aniónicos, no iónicos, catiónicos y anfóteros. Los emulsionantes aniónicos son, por ejemplo, ácidos alquilbencilsulfónicos, alquilbencenosulfonatos alcalinotérreos, ácidos grasos sulfonados, olefinas sulfonadas, éteres

5 difenílicos sulfonados, sulfosuccinatos, sulfatos de alcoholes grasos, Sulfatos de alquilfenol, sulfatos de éter de alquilpoliglicol, sulfatos de éter de alcohol graso, fosfatos de alcohol graso, fosfatos de alquilfenol, fosfatos de éter de alquilpoliglicol, fosfatos de óxido de alquilalquileño y fosfatos de éter de alcohol graso. Entre los emulsionantes no iónicos que pueden utilizarse se encuentran los etoxilatos de alquilfenol, los copolímeros de polialquileño óxido de polisiloxano, los etoxilatos de alcohol primario, los etoxilatos de ácidos grasos, los etoxilatos de alcanolamida, los etoxilatos de amina grasa, los copolímeros en bloque de EO/PO y los alquilpoliglucósidos. Se utilizan, por ejemplo, emulgentes catiónicos o anfóteros: Alcoxilatos de aminas cuaternizadas, alquil betainas, alquil amidobetainas y sulfobetainas.

10 Los coloides protectores típicos son, por ejemplo, derivados de la celulosa, polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímeros de etilenglicol y propilenglicol, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, éter polivinílico, almidón y derivados del almidón, Dextrano, polivinilpirrolidona, polivinilpiridina, polietilenimina, polivinilimidazol, polivinilsuccinimida, polivinil-2-metilsuccinimida, polivinil-1,3-oxazolidona-2, polivinil-2-metilimidazolina y ácido maleico o anhídrido maleico. Copolímeros que contienen ácido maleico o anhídrido maleico, tal como se describen, por ejemplo, en el documento DE 2 501 123 .

15 Preferentemente, se utilizan alquibencenosulfonatos alcalinotérreos, poliglicol éter sulfatos alquílicos y copolímeros de polisiloxano y óxido de polialquileño.

20 En base al peso del polímero de fase de núcleo, los emulsionantes o coloides protectores se utilizan normalmente en concentraciones de 0,05 a 20 % en peso, preferentemente en concentraciones de 0,1 a 5 % en peso. En las otras cubiertas, los emulsionantes o coloides protectores se utilizan generalmente en concentraciones de 0,05 a 20% en peso, preferentemente en concentraciones de 0,1 a 5% en peso, en base a los monómeros a polimerizar en esta etapa.

25 La polimerización puede realizarse de forma continua o discontinua según un gran número de variantes. Normalmente, algunos de los monómeros se colocan en un diluyente o disolvente adecuado y, si es necesario, en presencia de un emulsionante, un coloide protector u otros aditivos, se inertizan y se aumenta la temperatura hasta alcanzar la temperatura de polimerización deseada. No obstante, también puede suministrarse un diluyente adecuado. En un período de tiempo definido, se añaden en un diluyente, si es necesario, el iniciador radical, otros monómeros y otros aditivos, como reguladores o reticulantes.

Los tiempos de avance pueden ajustarse a diferentes longitudes. Por ejemplo, se puede seleccionar un tiempo de alimentación más largo para la alimentación del iniciador que para la alimentación del monómero.

30 Si el polímero se prepara en un disolvente o mezcla de disolventes volátiles en vapor de agua, el disolvente puede separarse introduciendo vapor de agua para obtener una solución o dispersión acuosa. El polimerizado también puede separarse del diluyente orgánico mediante un procedimiento de secado.

35 El procedimiento según la invención da como resultado una eficacia de dispersión significativamente mayor en las composiciones de revestimiento y, por tanto, una mejora significativa del grado de blancura, y también se obtienen partículas con una cavidad significativamente mayor (agua interior). El grado de blancura de las partículas de núcleo-cubierta producidas según el procedimiento de la invención es ≥ 78 . La proporción de agua interna oscila entre el 20% y el 40%.

40 Otro objeto de la invención es también el uso de las dispersiones poliméricas obtenibles según la invención en pinturas, revestimientos de papel, espumas, agentes fitosanitarios, tintas, composiciones de moldeo termoplásticas y agentes cosméticos, preferentemente en pinturas.

Otro objeto de la invención es una composición de revestimiento en forma de composición acuosa que contiene

- al menos una partícula orgánica hueca según la invención, tal como se ha definido anteriormente,
- al menos un polímero formador de película
- opcionalmente relleno (in)orgánico y/o opcionalmente otros pigmentos (in)orgánicos,
- 45 - en su caso, al menos una ayuda habitual, y
- Agua.

50 Los polímeros formadores de película adecuados pueden ser polímeros de emulsión acuosa basados en polímeros de acrilato puro o polímeros de acrilato de estireno, así como todos los demás polímeros formadores de película para revestimientos consistentes en productos de condensación resinosa que contienen fenolatos y aminoplastos y que contienen urea formaldehído y melamina formaldehído. También es posible utilizar otros polímeros basados en alquidos dispersables en agua, poliuretanos, poliésteres, etilvinilacetatos y estireno-butadieno.

Las partículas orgánicas huecas según la invención se utilizan preferentemente en composiciones acuosas de revestimiento. Los rellenos adecuados en los sistemas de capa transparente son, por ejemplo, los agentes

mateantes, que alteran fuertemente el brillo deseado. Los agentes mateantes suelen ser transparentes y pueden ser orgánicos o inorgánicos. Los rellenos inorgánicos a base de sílice son los más adecuados y están ampliamente disponibles en el mercado. Algunos ejemplos son las marcas Syloid® de W.R. Grace & Company y las marcas Acematt® de Evonik Industries AG. Los agentes mateantes orgánicos están disponibles, por ejemplo, en BYK-Chemie GmbH con las marcas Ceraflour® y Ceramat® y en Deuteron GmbH con la marca DeuteronMK®. Otras cargas adecuadas para las pinturas de emulsión son los aluminosilicatos, como los feldespatos, los silicatos, como el caolín, el talco, la mica, la magnesita, los carbonatos alcalinotérreos, como el carbonato de calcio, por ejemplo en forma de calcita o creta, el carbonato de magnesio, la dolomita, los sulfatos alcalinotérreos, como el sulfato de calcio, el dióxido de silicio, etc. Las cargas de partículas finas son naturalmente las preferentes en las pinturas. Los rellenos pueden utilizarse como componentes individuales. En la práctica, sin embargo, las mezclas de relleno han demostrado ser particularmente exitosas, por ejemplo, carbonato de calcio/caolín, carbonato de calcio/talco. Las pinturas brillantes suelen contener sólo pequeñas cantidades de cargas muy finas o ninguna.

También pueden utilizarse cargas finamente divididas para aumentar la opacidad y/o ahorrar pigmentos blancos. Para ajustar la opacidad del tono y la profundidad del color se utilizan preferentemente mezclas de pigmentos de color y cargas.

Los pigmentos adecuados son, por ejemplo, pigmentos blancos inorgánicos como el dióxido de titanio, preferentemente en forma de rutilo, sulfato de bario, óxido de cinc, sulfuro de cinc, carbonato básico de plomo, trióxido de antimonio, litoponas (sulfuro de cinc + sulfato de bario) o pigmentos coloreados, por ejemplo óxidos de hierro, negro de humo, grafito, amarillo de cinc, verde de cinc, ultramarino, negro de manganeso, negro de antimonio, violeta de manganeso, azul de París o verde de Schweinfurt. Además de los pigmentos inorgánicos, las pinturas en emulsión según la invención también pueden contener pigmentos de color orgánicos, por ejemplo, sepia, goma de mascar, marrón de Kassel, rojo de toluidina, pararoteno, amarillo de Hansa, índigo, colorantes azoicos, antraquinoides e indigoides, así como dioxazina, quinacridona, ftalocianina, isoindolinona y pigmentos de complejos metálicos. También son adecuadas las marcas Luconyl® de BASF SE, como Lyconyl® amarillo, Luconyl® marrón y Luconyl® rojo, especialmente las variantes transparentes.

Además de la dispersión polimérica, la composición de revestimiento según la invención (composición de revestimiento acuosa) puede contener polímeros formadores de película adicionales, pigmento y otros auxiliares.

Los auxiliares habituales incluyen agentes humectantes o dispersantes, como polifosfatos de sodio, potasio o amonio, sales de metales alcalinos y amonio de copolímeros de ácido acrílico o anhídrido maleico, polifosfonatos, como sales de sodio de ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico y de ácido naftaleno sulfónico, en particular sus sales de sodio.

Más importantes son los coadyuvantes de formación de película, los espesantes y los antiespumantes. Los agentes formadores de película adecuados son, por ejemplo, el Texanol® de Eastman Chemicals y los éteres y ésteres de glicol, por ejemplo, disponibles comercialmente en BASF SE con los nombres Solvenon® y Lusolvan®, y en Dow Chemicals con el nombre comercial Dowanol®. La cantidad es preferentemente <10% en peso y particularmente preferente <5% en peso de la formulación total. También es posible formular completamente sin disolventes.

Otros aditivos adecuados son los agentes niveladores, antiespumantes, biocidas y espesantes. Entre los espesantes adecuados se encuentran los espesantes asociativos, como los espesantes de poliuretano. La cantidad de espesante es preferentemente inferior al 2,5 % en peso, particularmente preferentemente inferior al 1,5 % en peso de espesante, sobre la base del contenido en sólidos de la composición de revestimiento. En "acrilatos al agua para revestimientos decorativos" de los autores M. Schwartz y R. Baumstark, ISBN 3-87870-726-6.

Las composiciones de revestimiento según la invención se preparan de manera conocida mezclando los componentes en dispositivos de mezcla convencionales. Ha resultado útil preparar una pasta o dispersión acuosa a partir de los pigmentos, el agua y, en caso necesario, los auxiliares, y mezclar después el aglutinante polimérico, es decir, normalmente la dispersión acuosa del polímero, con la pasta o dispersión de pigmentos.

La composición de revestimiento según la invención puede aplicarse a los sustratos de la forma habitual, por ejemplo, mediante cepillado, pulverización, inmersión, rodillo o rasqueta.

Las composiciones de revestimiento según la invención se caracterizan por un fácil manejo y buenas propiedades de procesamiento, así como por un alto grado de blancura. Las pinturas son bajas en sustancias nocivas. Tienen buenas propiedades de aplicación, por ejemplo, buena resistencia al agua, buena adherencia en húmedo y buena resistencia al bloqueo, buena capacidad de repintado y muestran una buena nivelación durante la aplicación. La herramienta utilizada puede limpiarse fácilmente con agua.

La invención se explicará con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

Procedimientos experimentales

55 Determinación de la temperatura de transición vítrea

[0084] Las temperaturas de transición vítrea se calcularon teóricamente mediante la ecuación de Ecuación de Fox (John Wiley & Sons Ltd., Baffins Lane, Chichester, Inglaterra, 1997), según la cual se asume el valor del estado protonado del ácido para la temperatura de transición vítrea de los monómeros con función de ácido carboxílico.

$$1/T_g = W_a/T_{ga} + W_b/T_{gb}$$

5 en donde

T_{ga} y T_{gb} = temperatura de transición vítrea del polímero "a" y "b"

W_a y W_b = relación en peso del polímero "a" y "b"

Medición del tamaño de las partículas

10 El tamaño de las partículas se determinó mediante fraccionamiento hidrodinámico con un PSDA (Particle Size Distribution Analyser) de Polymer Labs. La columna de cartuchos PL0850-1020 utilizada funcionó a un caudal de $2\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Las muestras se diluyeron con la solución eluyente hasta una absorbancia de $0,03\text{ AU}\cdot\mu\text{l}^{-1}$.

15 La muestra se eluye utilizando el principio de exclusión por tamaño en función del diámetro hidrodinámico. El eluyente contiene 0,2% en peso de dodecil poli(etilenglicol éter)₂₃, 0,05% en peso de dodecil sulfonato sódico, 0,02% en peso de dihidrogenofosfato sódico y 0,02% en peso de azida sódica en agua desionizada. El pH es de 5,8. El tiempo de elución se calibra con calibradores de poliestireno. Las mediciones se realizan en el intervalo de 20 nm a 1200 nm. La detección se lleva a cabo con un detector UV a una longitud de onda de 254 nm.

El tamaño de partícula también puede determinarse utilizando un Coulter M4+ (Particle Analyser) o utilizando espectroscopia de correlación de fotones, también conocida como dispersión de luz cuasielástica o control dinámico de luz (DIN ISO 13321:2004-10) con un HPPS (High Performance Particle Sizer) de Malvern.

20 Realización de la medición de la blancura

Se pesan 6 g de la pasta colorante descrita a continuación y 0,312 g basados en el sólido de la dispersión de partículas huecas en un recipiente, se homogeneiza la mezcla sin agitación en aire. Utilizando una raqueta de 200 μm , se aplica una película de esta mezcla a una velocidad de 0,9 cm/seg sobre una película de plástico negro (versión mate, artículo nº 13.41 EG 870934001, Bernd Schwegmann GmbH & Co. KG, D). Las muestras se secan a 23°C y a una humedad relativa del 40-50% durante 24 horas. A continuación, se mide la blancura (valor L del espacio de color L a b según la norma EN ISO 11664-4:2012-06) en tres puntos diferentes utilizando un espectrofotómetro "Minolta CM-508i". Los puntos de medición se marcan para determinar posteriormente los grosores de capa correspondientes de la película coloreada midiendo la diferencia con respecto a la película de plástico sin revestir mediante un tornillo micrométrico. Tras calcular el espesor medio del revestimiento y el grado medio de blancura a partir de las tres mediciones individuales, el grado de blancura resultante se normaliza finalmente a un espesor de película seca de 50 μm mediante extrapolación lineal. La calibración necesaria para ello se llevó a cabo midiendo la blancura de una dispersión estándar de partículas huecas en un intervalo de espesor de película seca de aproximadamente 30-60 μm .

Producción de la pasta de color

35 Se colocan 185 g de agua en un recipiente y a continuación se añaden los siguientes materiales de partida en el orden especificado bajo un disolventor a aprox. 1000 rpm y se agita durante un total de aprox. 15 minutos hasta que esté homogéneo: 2 g de solución de hidróxido sódico al 20 % en peso, 12 g de Pigmentverteiler® MD 20 (copolímero de ácido maleico y diisobutileno de BASF SE), 6 g de Agitan® E 255 (antiespumante de siloxano de Münzing Chemie GmbH), 725 g de Acronal® A 684 (aglutinante, dispersión al 50 % en peso de BASF SE), 40 g de Texanol® (agente filmógeno de Eastman Chemical Company), 4 g de Agitan® E 255 (antiespumante de siloxano de Münzing Chemie GmbH)% de dispersión de BASF SE), 40 g de Texanol® (ayuda para la formación de películas de Eastman Chemical Company), 4 g de Agitan® E 255 (antiespumante de siloxano de Münzing Chemie GmbH), 25 g de DSX 3000 (30 % en peso, espesante asociativo: poliéter modificado hidrófobo (HMPE)) y 2 g de DSX 3801 (45 % en peso, espesante asociativo: uretano etoxilado modificado hidrófobo (HEUR))

45 Determinación del contenido interno de agua

El contenido relativo de agua interna, es decir, la proporción de la población de agua dentro de las partículas de núcleo-cubierta en relación con el contenido total de agua de la muestra, puede describirse mediante un experimento de RMN de 1H con gradiente de campo pulsado (resonancia magnética nuclear con gradiente de campo pulsado, RMN PFG). En un sistema en el que las poblaciones de agua interior y exterior están sujetas a un intercambio difusivo, se puede realizar una determinación exacta variando los tiempos de difusión según Kärger (Anales de Física, 7ª ed. Folge, volumen 27, número 1, 1971, pp. 107-109). Una aproximación lineal de este modelo de intercambio es posible en el intervalo para el que el tiempo de difusión efectivo Δ de la atenuación de la señal PFG-NMR es mucho menor que el tiempo de intercambio entre los depósitos. En el sistema descrito, este es el

caso, por ejemplo, de una variación de Δ entre 7 y 10 ms, con lo que el contenido real de agua interna puede determinarse a partir de la extrapolación a 0 ms. Un requisito previo es que se disponga de campos de gradiente suficientemente fuertes. En el caso de tiempos de intercambio similares, también se puede aproximar una comparación del contenido interno de agua comparando las mediciones en un único tiempo de difusión corto. En el presente caso, las comparaciones entre polímeros similares con un tiempo de difusión de $\Delta = 7$ ms se realizaron variando las intensidades del campo de gradiente g a 800G/cm con una duración efectiva del pulso de gradiente $\delta = 1$ ms utilizando una secuencia de pulsos de eco de gradiente estimulado (Stejskal & Tanner, J. Chem. Phys., 1965, Vol. 42, p. 288ff) en un sistema comercial de RMN de alto campo (Bruker Biospin, Rheinstetten/Alemania). La señal de agua se integró de 5,8 a 3,7 ppm en relación con el máximo referenciado internamente de la señal de agua a 4,7 ppm. Los componentes relativos de la señal del agua interior y exterior se obtuvieron a partir de los prefactores de un ajuste biexponencial del decaimiento de la señal PFG-RMN dependiente del gradiente, normalizando la suma de los dos prefactores. Los coeficientes de difusión efectivos ajustados en nuestro ejemplo eran del orden de $2 \cdot 10^{-9}$ m²/s para el agua externa y de $5 \cdot 10^{-12}$ m²/s para el agua interna. El error en la determinación del contenido interno de agua fue de alrededor del 1% en relación con el 100% del contenido total de agua.

15 Ejemplos

Producción de las piezas de núcleo y cubierta:

Todas las materias primas orgánicas que no estaban presentes como solución acuosa se purificaron por destilación antes de la síntesis.

Ejemplo 1:

20 Dispersión de semillas A1:

Se preparó una preemulsión a partir de 123,85 g de agua 0,88 g de Disponil® LDBS 20 (dodecilbencenosulfonato de sodio (20%)), 182 g de acrilato de n-butilo, 163,45 g de metacrilato de metilo y 4,55 g de ácido metacrílico. El material de partida, consistente en 1172,5 g de agua, 70 g de Disponil® LDBS 20 y 22,19 g de la preemulsión, se calentó a una temperatura de 80°C en atmósfera de nitrógeno en un recipiente de polimerización equipado con un agitador de anclaje, un enfriador de flujo de tirón y dos recipientes de alimentación, y se polimerizó durante 15 min tras la adición de 67,2 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5 % en peso. A continuación, se añadió el resto de la preemulsión en 60 min a 80°C. Posteriormente, se continuó la polimerización durante 15 min y se enfrió a 55°C en 20 min. Para eliminar los monómeros residuales, se añadieron 3,5 g de una solución acuosa de hidroperóxido de terc-butilo al 10 % en peso y 2,19 g de una solución acuosa de Rongalit® C (hidroximetil sulfonato sódico) al 10 % en peso a la mezcla de reacción, se enfrió a 30°C tras una hora de agitación y se ajustó el pH de la dispersión añadiendo 4,38 g de solución acuosa de amoníaco al 25 % en peso.

Contenido en sólidos: 19,8%

Tamaño de las partículas (PSDA, volumen medio): 34 nm

Dispersión B1 (núcleo fuente)

35 El material de partida, consistente en 1958,8 g de agua y 14,54 g de la dispersión de semillas A1, se calentó a una temperatura de 82°C en una atmósfera de nitrógeno en un recipiente de polimerización equipado con un agitador de áncora, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación. Dos minutos después de la adición de 26,68 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 7 % en peso, se añadieron paralelamente en 90 min una mezcla de 0,62 g de metacrilato de alilo y 217,34 g de metacrilato de metilo y una solución de 9,34 g de Lutensit® A-EP A (fosfatos de alquil polialquilenos óxido (20%)), 9,34 g de Disponil® LDBS 20 y 166 g de ácido metacrílico en 562 g de agua. Diez minutos después del final de la adición, se añadieron en paralelo durante 75 min 92,55 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 1,5% en peso, una mezcla de 62 g de metacrilato de n-butilo y 345,86 g de metacrilato de metilo y una solución de 2,49 g de Disponil® LDBS 20 y 8,38 g de ácido metacrílico en 276,89 g de agua. Por último, el recipiente de alimentación se enjuagó con 33 g de agua y se polimerizó durante otros 30 min.

45 Contenido en sólidos: 21,8%

Valor del pH: 3,5

Tamaño de las partículas (PSDA, volumen medio): 186 nm

Dispersión C1

50 El material de partida, consistente en 261 g de agua y 273,21 g de dispersión B1, se calentó a una temperatura de 81°C en una atmósfera de nitrógeno en un recipiente de polimerización equipado con un agitador de áncora, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación. Después de añadir 25,2 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 1,4 % en peso, se añadió la preemulsión 1, compuesta por 132 g de agua, 13,6 g de Disponil® LDBS 20, 4,08 g de ácido metacrílico, 17,2 g de metacrilato de metilo, 10,88 g de acrilonitrilo, 3,4 g de metacrilato de alilo y 202,84 g de estireno, junto con 24,32 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5 % en

5 peso en un plazo de 120 min% de solución de peroxodisulfato sódico en 120 min. Al final de las adiciones, se añadieron 3,36 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5 % en peso y se elevó la temperatura interna a 92 °C durante 40 min. Posteriormente, se añadieron 23,76 g de α-metilestireno en 10 min y se enjuagó la entrada con 40,5 g de agua. Tras agitar durante otros 20 min, se añadieron 32 g de una solución de amoníaco al 10 % en peso en 5 min y se agitó durante 5 min. A continuación, se añadió durante 15 minutos la preemulsión 2, compuesta por 98,44 g de agua, 7 g de Disponil® LDBS 20, 0,28 g de ácido metacrílico y 78 g de divinilbenceno (65% en etilvinilbenceno). Cinco minutos después del final de la adición, se añadieron 5,64 g de una solución acuosa al 10 % en peso de *hidroperóxido de terc-butilo* y 31 g de una solución acuosa al 3 % en peso de Rongalit-C durante 20 min. 10 30 minutos después del final de la adición, se añadieron de nuevo en paralelo 9,16 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo y 8,52 g de una solución acuosa al 5,1 % en peso de Rongalit-C® durante 60 min.

Contenido en sólidos: 29,7%

Valor del pH: 9,5

Tamaño de las partículas (PSDA, volumen medio): 389 nm

15 Blancura: 79

Agua interior: 24%

Ejemplo 2:

Dispersión B2 (núcleo fuente)

20 El material de partida, consistente en 526 g de agua, se calentó a una temperatura de 82°C en una atmósfera de nitrógeno en un recipiente de polimerización equipado con un agitador de áncora, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación. Después de añadir una solución de 76 g de agua, 1,41 g de Disponil® FES 993 (alquil poliglicol éter sulfatos (30%)) y 10,96 de EFKA®3031 (copolímeros de polisiloxano y óxido de polialquileño), esperar hasta que la temperatura de la solución haya alcanzado de nuevo los 82 °C. A continuación, se añadieron sucesivamente la preemulsión 1, compuesta por 15,62 g de agua, 0,28 g de Disponil® FES 993, 28,66 g de metacrilato de metilo y 0,34 g de ácido metacrílico, y 11,43 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 10 % en peso, y se polimerizó durante 30 min, ajustándose la temperatura en el interior del recipiente de polimerización a 85°C. Posteriormente, se añadió la preemulsión 2, compuesta por 236 g de agua, 18,63 g de Disponil® FES 993, 250 g de metacrilato de metilo y 144,31 g de ácido metacrílico, a 85°C durante 120 min. Por último, el recipiente de alimentación se enjuagó con 10 g de agua y se polimerizó durante otros 15 min.

30 Contenido en sólidos: 33,2%

Valor del pH: 3,6

Tamaño de las partículas (PSDA, volumen medio): 130 nm

Dispersión C2

35 El material de partida, consistente en 429 g de agua y 80,13 g de dispersión B2, se calentó en un recipiente de polimerización equipado con un agitador de áncora, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación hasta una temperatura de 78°C en atmósfera de nitrógeno y se polimerizó durante 5 min tras la adición de 18 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5 % en peso. A continuación, se añadió la preemulsión 1, compuesta por 30 g de agua, 3 g de Disponil® LDBS 20, 2,7 g de ácido metacrílico, 23,8 g de metacrilato de metilo y 34 g de estireno, junto con 36 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5 % en peso, en un plazo de 60 min, comenzando a 78°C, y durante la adición se aumentó la temperatura interna a 80°C. Una vez finalizadas las adiciones, se añadió la preemulsión 2 consistente en 118 g de agua, 7 g de Disponil® LDBS 20, 2 g de ácidos grasos de aceite de linaza, 0,9 g de metacrilato de alilo y 296,1 g de estireno, junto con 9 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5 % en peso, en un plazo de 75 min comenzando a 80°C, durante la adición se aumentó la temperatura interna a 82°C. Al final de las adiciones, se aumentó la temperatura interna a 93 °C y se agitó durante 45 15 min antes de añadir 18 g de α-metilestireno. Tras otros 40 minutos de agitación, se bajó la temperatura a 87 °C. Una vez alcanzada la temperatura, se continuó agitando durante 15 minutos antes de añadir 228 g de una solución de amoníaco al 1,7% en peso a lo largo de 30 minutos. Tras agitar de nuevo durante 15 minutos, se añadió durante 30 minutos la preemulsión 3 compuesta por 51 g de agua, 1,2 g de Disponil LDBS 20, 0,2 g de ácido metacrílico y 41,8 g de divinilbenceno. Cinco minutos después del final de la adición, se añadieron 6 g de una solución acuosa al 10 % en peso de *hidroperóxido de terc-butilo* junto con 25 g de agua y 31 g de una solución acuosa al 3,3 % en peso de Rongalit-C® durante 60 min.

50 Contenido en sólidos: 28,9%

Valor del pH: 10,2

Tamaño de las partículas (PSDA, volumen medio): 387 nm

Blancura: 80

Agua interior: 25%

Ejemplo comparativo:

5 Dispersión BV1 (núcleo fuente)

El material de partida, consistente en 986 g de agua y 28,2 g de Acronal® A508, se calentó a una temperatura de 82°C en una atmósfera de nitrógeno en un recipiente de polimerización equipado con un agitador de anclaje, un enfriador de flujo y dos recipientes de alimentación, y se polimerizó durante 5 min tras la adición de 20,9 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5%. A continuación, se añadió la preemulsión 1, compuesta por 161 g de agua, 2,20 g de Disponil® LDBS 20, 13,70 g de Lutensit® A-EP A, 0,07 g de *terc-dodecilmercaptano*, 136,3 g de metacrilato de metilo, 0,66 g de metacrilato de alilo y 68,3 g de ácido metacrílico, a 82°C durante 70 min. Al final de la adición, se añadieron 2,9 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5% y se agitó durante 5 min. Posteriormente, se añadió la preemulsión 2, compuesta por 167 g de agua, 1,76 g de Disponil® LDBS 20, 110 g de metacrilato de metilo, 13,5 g de acrilato de n-butilo y 1,35 g de ácido metacrílico, junto con 12 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5% a 82°C durante 70 min. Por último, se llevó a cabo la postpolimerización durante 30 minutos más.

Contenido en sólidos: 19,7%

Valor del pH: 4,3

Tamaño de las partículas (PSDA, volumen medio): 213 nm

20 Dispersión CV1

El material de partida, consistente en 458 g de agua y 154,5 g de dispersión BV1, se calentó en un recipiente de polimerización equipado con un agitador de áncora, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación hasta una temperatura de 82°C en atmósfera de nitrógeno y se polimerizó durante 5 min tras la adición de 12,8 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5%. A continuación, se añadió la preemulsión 1, compuesta por 159 g de agua, 6,7 g de Disponil® LDBS 20, 9,8 g de ácido metacrílico y 156 g de estireno, junto con 16,8 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5% a 82°C durante 90 min. Tras el final de ambas alimentaciones, se aumentó la temperatura interna a 92°C en 30 min y, a continuación, se añadió la preemulsión 2, formada por 14 g de agua, 0,5 g de arilsulfonato (15%) y 13,6 g de α -metilestireno, y se agitó durante 5 min, seguida de la adición de 26 g de amoniaco-agua al 10%; la mezcla de reacción se agitó durante 15 min más a 92°C. Posteriormente, se añadieron 3,6 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5% en 3 min. La preemulsión 3, compuesta por 157 g de agua, 5,9 g de Disponil® LDBS 20, 0,2 g de ácido metacrílico, 20 g de divinilbenceno y 198 g de estireno, junto con 23,7 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5% se añadieron a 92°C durante 100 min. Por último, se llevó a cabo la postpolimerización durante 30 minutos más. Por último, se llevó a cabo una desodorización química para reducir los monómeros residuales. Para ello, se añadieron en paralelo 12,0 g de una *solución de hidroperóxido de terc-butiloal* 10 % y 12,0 g de una solución de ácido ascórbico al 10 % a la mezcla de reacción a 92°C durante 60 min.

Contenido en sólidos: 29,3%

Valor del pH: 8,6

Tamaño de las partículas (PSDA, volumen medio): 480 nm

Blancura: 76

40 Agua interior: 14 %

Ejemplo 3

Dispersión de semillas A2:

Se preparó una preemulsión a partir de 123,85 g de agua 0,35 g de Disponil® FES 993, 182 g de acrilato de n-butilo, 163,45 g de metacrilato de metilo y 4,55 g de ácido metacrílico. El material de partida, consistente en 1190,9 g de agua, 24,97 g de Disponil® FES 993 y 22,19 g de la preemulsión, se calentó a una temperatura de 80°C en atmósfera de nitrógeno en un recipiente de polimerización equipado con un agitador de anclaje, un enfriador de flujo y dos recipientes de alimentación, y se polimerizó durante 15 min tras la adición de 67,2 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5 % en peso. A continuación, se añadió el resto de la preemulsión en 60 min a 80°C. Posteriormente, se continuó la polimerización durante 15 min y se enfrió a 55°C en 20 min. Para agotar los monómeros residuales, se añadieron 3,5 g de una solución acuosa de *hidroperóxido de terc-butiloal* 10 % en peso y 2,19 g de una solución acuosa de Rongalit® al 10 % en peso a la mezcla de reacción, se enfrió a 30°C tras una

hora de agitación y se ajustó el pH de la dispersión añadiendo 4,38 g de solución acuosa de amoníaco al 25 % en peso.

Contenido en sólidos: 19,9%

Tamaño de las partículas (PSDA, volumen medio): 50 nm

5 **Dispersión B3 (núcleo fuente)**

El material de partida, consistente en 1822,6 g de agua y 169 g de dispersión de semillas A2, se calentó a una temperatura de 82°C en una atmósfera de nitrógeno en un recipiente de polimerización equipado con un agitador de áncora, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación. Dos minutos después de la adición de 26,68 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 7 % en peso, se añadieron paralelamente en 90 min una mezcla de 0,62 g de metacrilato de alilo y 217,34 g de metacrilato de metilo y una solución de 9,34 g de Lutensit® A-EP A, 9,34 g de Disponil® LDBS 20 y 166 g de ácido metacrílico en 562 g de agua. Diez minutos después del final de la adición, se añadieron en paralelo durante 75 min 92,55 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 1,5 % en peso, una mezcla de 62 g de metacrilato de n-butilo y 345,86 g de metacrilato de metilo y una solución de 2,49 g de Disponil® LDBS 20 y 8,38 g de ácido metacrílico en 276,89 g de agua. Por último, el recipiente de alimentación se enjuagó con 33 g de agua y se polimerizó durante otros 30 min.

Contenido en sólidos: 21,9%

Valor del pH: 3,5

Tamaño de las partículas (PSDA, volumen medio): 190 nm

Dispersión C3

El material de partida, consistente en 261 g de agua y 273,21 g de dispersión B3, se calentó a una temperatura de 81°C en una atmósfera de nitrógeno en un recipiente de polimerización equipado con un agitador de áncora, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación. Después de añadir 25,2 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 1,4 % en peso, se añadió la preemulsión 1, compuesta por 132 g de agua, 13,6 g de Disponil® LDBS 20, 4,08 g de ácido metacrílico, 17,2 g de metacrilato de metilo, 10,88 g de acrilonitrilo, 3,4 g de metacrilato de alilo y 202,84 g de estireno, junto con 24,32 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5 % en peso en un plazo de 120 min% de solución de peroxodisulfato sódico en 120 min. Al final de las adiciones, se añadieron 3,36 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5 % en peso y se elevó la temperatura interna a 92 °C durante 40 min. Posteriormente, se añadieron 23,76 g de α -metilestireno en 10 min y se enjuagó la entrada con 40,5 g de agua. Tras agitar durante otros 20 min, se añadieron 32 g de una solución de amoníaco al 10 % en peso en 5 min y se agitó durante 5 min. Posteriormente, se añadió la preemulsión 2 consistente en 98,44 g de agua, 7 g de Disponil® LDBS 20, 0,28 g de ácido metacrílico y 78 g de divinilbenceno durante 15 min. Cinco minutos después del final de la adición, se añadieron 5,64 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo y 31 g de una solución acuosa al 3 % en peso de Rongalit-C® a lo largo de 20 min. 30 minutos después del final de la adición, se añadieron de nuevo en paralelo 9,16 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo y 8,52 g de una solución acuosa al 5,1 % en peso de Rongalit-C® durante 60 min.

Contenido en sólidos: 29,7%

Valor del pH: 9,5

Tamaño de las partículas (PSDA, volumen medio): 394 nm

Blancura: 80

40 Agua interior: 25%

Ejemplo 4:

Dispersión de semillas:

Ejemplo análogo 3

Dispersión (núcleo fuente)

45 Ejemplo análogo 3

Dispersión C4

El material de partida, consistente en 261 g de agua y 273,21 g de dispersión B3, se calentó a una temperatura de 81°C en una atmósfera de nitrógeno en un recipiente de polimerización equipado con un agitador de áncora, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación. Después de añadir 25,2 g de una solución de

5 peroxodisulfato sódico al 1,4 % en peso, se añadió la preemulsión 1, compuesta por 132 g de agua, 13,6 g de Disponil® LDBS 20, 4,08 g de ácido metacrílico, 17,2 g de metacrilato de metilo, 3,4 g de metacrilato de alilo y 213,72 g de estireno, junto con 24,32 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5 % en peso, en 120 min. Al final de las adiciones, se añadieron 3,36 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5 % en peso y se elevó la temperatura interna a 92 °C durante 40 min. Posteriormente, se añadieron 23,76 g de α-metilestireno en 10 min y se enjuagó la entrada con 40,5 g de agua. Tras agitar durante otros 20 min, se añadieron 32 g de una solución de amoníaco al 10 % en peso en 5 min y se agitó durante 5 min. Posteriormente, se añadió la preemulsión 2 consistente en 98,44 g de agua, 7 g de Disponil® LDBS 20, 0,28 g de ácido metacrílico y 78 g de divinilbenceno durante 15 min. Cinco minutos después del final de la adición, se añadieron 5,64 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo y 31 g de una solución acuosa al 3 % en peso de Rongalit-C® a lo largo de 10 20 min. 30 minutos después del final de la adición, se añadieron de nuevo en paralelo 9,16 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo y 8,52 g de una solución acuosa al 5,1 % en peso de Rongalit-C® durante 60 min.

Contenido en sólidos: 29,7%

15 Valor del pH: 9,5

Tamaño de las partículas (PSDA, volumen medio): 390 nm

Blancura: 80

Agua interior: 25%

Ejemplo 5:

20 Ejemplo análogo 3

Dispersión (núcleo fuente)

Ejemplo análogo 3

Dispersión C5

25 El material de partida, consistente en 261 g de agua y 273,21 g de dispersión B3, se calentó a una temperatura de 81°C en una atmósfera de nitrógeno en un recipiente de polimerización equipado con un agitador de áncora, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación. Después de añadir 25,2 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 1,4 % en peso, se añadió la preemulsión 1, compuesta por 102 g de agua, 13,6 g de Disponil® LDBS 20, 2 g de ácidos grasos de aceite de linaza, 17,2 g de metacrilato de metilo, 3,4 g de metacrilato de alilo y 217,8 g de estireno, junto con 24,32 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5 % en peso, en 120 30 min. Al final de las adiciones, se añadieron 3,36 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5 % en peso y se elevó la temperatura interna a 92 °C durante 40 min. Posteriormente, se añadieron 23,76 g de α-metilestireno en 10 min. Tras agitar otros 20 min, se añadieron 219,28 g de una solución de hidróxido de sodio al 3 % en peso y se agitó durante 5 min. Posteriormente, se añadió durante 15 min la preemulsión 2 consistente en 40,44 g de agua, 7 g de Disponil® LDBS 20, 0,28 g de ácido metacrílico y 78 g de divinilbenceno. Cinco minutos después del final de la 35 adición, se añadieron 5,64 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo y 31 g de una solución acuosa al 3 % en peso de Rongalit-C durante 20 min. 30 minutos después del final de la adición, se añadieron de nuevo en paralelo 9,16 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo y 8,52 g de una solución acuosa al 5,1 % en peso de Rongalit-C® durante 60 min.

Contenido en sólidos: 30 %

40 Valor del pH: 8,3

Tamaño de las partículas (PSDA, volumen medio): 400 nm

Blancura: 79

Agua interior: 24%

Ejemplo 6:

45 Dispersión de semillas:

Ejemplo análogo 3

Dispersión (núcleo fuente)

Ejemplo análogo 3

Dispersión C6

El material de partida, consistente en 261 g de agua y 273,21 g de dispersión B3, se calentó a una temperatura de 81°C en una atmósfera de nitrógeno en un recipiente de polimerización equipado con un agitador de áncora, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación. Después de añadir 25,2 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 1,4 % en peso, se añadió la preemulsión 1, compuesta por 102 g de agua, 13,6 g de Disponil® LDBS 20, 2 g de ácidos grasos de aceite de linaza, 17,2 g de metacrilato de metilo, 3,4 g de metacrilato de alilo y 217,8 g de estireno, junto con 24,32 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5 % en peso, en 120 min. Al final de las adiciones, se añadieron 3,36 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5 % en peso y se elevó la temperatura interna a 92 °C durante 40 min. Posteriormente, se añadieron 23,76 g de α-metilestireno en 10 min. Tras agitar durante otros 20 min, se añadieron 243,64 g de una solución de hidrogenocarbonato sódico al 6 % en peso y se agitó durante 5 min. A continuación, se añadió durante 15 minutos la preemulsión 2, compuesta por 40 g de agua, 7 g de Disponil® LDBS 20, 0,28 g de ácido metacrílico y 78 g de divinilbenceno. Cinco minutos después del final de la adición, se añadieron 5,64 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo y 31 g de una solución acuosa al 3 % en peso de Rongalit-C® a lo largo de 20 min. 30 minutos después del final de la adición, se añadieron de nuevo en paralelo 9,16 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo y 8,52 g de una solución acuosa al 5,1 % en peso de Rongalit-C® durante 60 min.

Contenido en sólidos: 30 %

Valor del pH: 7,5

Tamaño de las partículas (PSDA, volumen medio): 385 nm

Blancura: 79

Agua interior: 24%

Ejemplo 7:

Dispersión de semillas:

Ejemplo análogo 3

Dispersión (núcleo fuente) B4

El material de partida, consistente en 1958,8 g de agua y 14,54 g de dispersión de semillas A2, se calentó a una temperatura de 82°C en una atmósfera de nitrógeno en un recipiente de polimerización equipado con un agitador de áncora, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación. Dos minutos después de la adición de 26,68 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 7 % en peso, se añadieron en paralelo 217,96 g de metacrilato de metilo y una solución de 9,34 g de Lutensit® A-EP A, 9,34 g de Disponil® LDBS 20 y 166 g de ácido metacrílico en 562 g de agua en 90 min. Diez minutos después del final de la adición, se añadieron en paralelo durante 75 min 92,55 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 1,5 % en peso, una mezcla de 62 g de metacrilato de n-butilo y 345,86 g de metacrilato de metilo y una solución de 2,49 g de Disponil® LDBS 20 y 8,38 g de ácido metacrílico en 276,89 g de agua. Por último, el recipiente de alimentación se enjuagó con 33 g de agua y se polimerizó durante otros 30 min.

Contenido en sólidos: 22%

Valor del pH: 3,5

Tamaño de las partículas (PSDA, volumen medio): 185 nm

Dispersión C7

El material de partida, consistente en 261 g de agua y 273,21 g de dispersión B4, se calentó a una temperatura de 81°C en una atmósfera de nitrógeno en un recipiente de polimerización equipado con un agitador de áncora, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación. Después de añadir 25,2 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 1,4 % en peso, se añadió la preemulsión 1, compuesta por 132 g de agua, 13,6 g de Disponil® LDBS 20, 2 g de ácidos grasos de aceite de linaza, 17,2 g de metacrilato de metilo, 3,4 g de metacrilato de alilo y 217,8 g de estireno, junto con 24,32 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5 % en peso, en 120 min. Al final de las adiciones, se añadieron 3,36 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5 % en peso y se elevó la temperatura interna a 92 °C durante 40 min. Posteriormente, se añadieron 23,76 g de α-metilestireno en 10 min y se enjuagó la entrada con 40,5 g de agua. Tras agitar durante otros 20 min, se añadieron 32 g de una solución de amoníaco al 10 % en peso en 5 min y se agitó durante 5 min. Posteriormente, se añadió la preemulsión 2 consistente en 98,44 g de agua, 7 g de Disponil® LDBS 20, 0,28 g de ácido metacrílico y 78 g de divinilbenceno durante 15 min. Cinco minutos después del final de la adición, se añadieron 5,64 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo y 31 g de una solución acuosa al 3 % en peso de Rongalit-C® a lo largo de 20 min. 30 minutos después del final de la adición, se añadieron de nuevo en paralelo 9,16 g de una solución acuosa

al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo y 8,52 g de una solución acuosa al 5,1 % en peso de Rongalit-C® durante 60 min.

Contenido en sólidos: 30 %

Valor del pH: 7,5

5 Tamaño de las partículas (PSDA, volumen medio): 385 nm

Blancura: 79

Agua interior: 24%

Ejemplo 8:

Dispersión de semillas:

10 Ejemplo análogo 1

Dispersión (núcleo fuente) B5

El material de partida, consistente en 1958,8 g de agua y 14,54 g de dispersión de semillas A1, se calentó a una temperatura de 82°C en una atmósfera de nitrógeno en un recipiente de polimerización equipado con un agitador de áncora, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación. Dos minutos después de la adición de 26,68 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 7 % en peso, se añadieron paralelamente en 90 min una mezcla de 3,84 g de tioglicolato de 2-etilhexilo y 217,34 g de metacrilato de metilo y una solución de 9,34 g de Lutensit® A-EP A, 9,34 g de Disponil® LDBS 20 y 166 g de ácido metacrílico en 562 g de agua. Diez minutos después del final de la adición, se añadieron en paralelo durante 75 min 92,55 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 1,5 % en peso, una mezcla de 62 g de metacrilato de n-butilo y 345,86 g de metacrilato de metilo y una solución de 2,49 g de Disponil® LDBS 20 y 8,38 g de ácido metacrílico en 276,89 g de agua. Por último, el recipiente de alimentación se enjuagó con 33 g de agua y se polimerizó durante otros 30 min.

Contenido en sólidos: 21,9%

Valor del pH: 3,7

Tamaño de las partículas (PSDA, volumen medio): 187 nm

25 Dispersión C8

El material de partida, consistente en 261 g de agua y 273,21 g de dispersión B5, se calentó a una temperatura de 81°C en una atmósfera de nitrógeno en un recipiente de polimerización equipado con un agitador de áncora, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación. Después de añadir 25,2 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 1,4 % en peso, se añadió la preemulsión 1, compuesta por 132 g de agua, 13,6 g de Disponil® LDBS 20, 2 g de ácidos grasos de aceite de linaza, 17,2 g de metacrilato de metilo, 3,4 g de metacrilato de alilo y 217,8 g de estireno, junto con 24,32 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5 % en peso, en 120 min. Al final de las adiciones, se añadieron 3,36 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5 % en peso y se elevó la temperatura interna a 92 °C durante 40 min. Posteriormente, se añadieron 23,76 g de α -metilestireno en 10 min y se enjuagó la entrada con 40,5 g de agua. Tras agitar durante otros 20 min, se añadieron 32 g de una solución de amoníaco al 10 % en peso en 5 min y se agitó durante 5 min. Posteriormente, se añadió la preemulsión 2 consistente en 98,44 g de agua, 7 g de Disponil® LDBS 20, 0,28 g de ácido metacrílico y 78 g de divinilbenceno durante 15 min. Cinco minutos después del final de la adición, se añadieron 5,64 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo y 31 g de una solución acuosa al 3 % en peso de Rongalit-C® a lo largo de 20 min. 30 minutos después del final de la adición, se añadieron de nuevo 9,16 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo y 8,52 g de una solución acuosa al 5,1 % en peso de Rongalit-C® en paralelo durante 60 min.

Contenido en sólidos: 30 %

Valor del pH: 7,5

Tamaño de las partículas (PSDA, volumen medio): 405 nm

45 Blancura: 80

Agua interior: 26%

Ejemplo 9:

Dispersión (núcleo fuente) B6

La muestra, consistente en 521 g de agua y 1,64 g de Disponil® FES 993, se calentó a una temperatura de 82°C en una atmósfera de nitrógeno en un recipiente de polimerización equipado con un agitador de áncora, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación. Posteriormente, se añadió la preemulsión 1, consistente en 15,19 g de agua, 0,27 g de Disponil® FES 993, 27,88 g de metacrilato de metilo y 0,33 g de ácido metacrílico y 11,43 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 10 % en peso, y se polimerizó durante 30 min, fijándose la temperatura dentro del recipiente de polimerización en 85°C. Posteriormente, se añadió la preemulsión 2, compuesta por 485,67 g de agua, 27,22 g de Disponil® FES 993, 334,22 g de metacrilato de metilo, 9 g de metacrilato de alilo y 228,82 g de ácido metacrílico, a 85°C durante 120 min. Por último, el recipiente de alimentación se enjuagó con 10 g de agua y se polimerizó durante otros 15 min. Posteriormente, se añadieron en paralelo durante 75 min 133,35 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 1,5 % en peso, una mezcla de 89,33 g de metacrilato de n-butilo y 489,33 g de metacrilato de metilo, así como una solución de 3,59 g de Disponil® LDBS 20 y 12,07 g de ácido metacrílico en 700 g de agua. Por último, el recipiente de alimentación se enjuagó con 48 g de agua y se polimerizó durante otros 30 min.

Contenido en sólidos: 33,1%

Valor del pH: 3,7

Tamaño de las partículas (PSDA, volumen medio): 189 nm

Dispersión C9

El material de partida, consistente en 354,16 g de agua y 179,94 g de dispersión B6, se calentó a una temperatura de 81°C en una atmósfera de nitrógeno en un recipiente de polimerización equipado con un agitador de áncora, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación. Después de añadir 25,2 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 1,4 % en peso, se añadió la preemulsión 1, compuesta por 132 g de agua, 13,6 g de Disponil® LDBS 20, 2 g de ácidos grasos de aceite de linaza, 10,88 g de acrilonitrilo, 17,2 g de metacrilato de metilo, 3,4 g de metacrilato de alilo y 206,9 g de estireno, junto con 24,32 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5 % en peso en 120 min. Al final de las adiciones, se añadieron 3,36 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5 % en peso y se elevó la temperatura interna a 92 °C durante 40 min. Posteriormente, se añadieron 23,76 g de α-metilestireno en 10 min y se enjuagó la entrada con 40,5 g de agua. Tras agitar durante otros 20 min, se añadieron 32 g de una solución de amoníaco al 10 % en peso en 5 min y se agitó durante 5 min. Posteriormente, se añadió la preemulsión 2 consistente en 98,44 g de agua, 7 g de Disponil® LDBS 20, 0,28 g de ácido metacrílico y 78 g de divinilbenceno durante 15 min. Cinco minutos después del final de la adición, se añadieron 5,64 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo y 31 g de una solución acuosa al 3 % en peso de Rongalit-C® a lo largo de 20 min. 30 minutos después del final de la adición, se añadieron de nuevo en paralelo 9,16 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo y 8,52 g de una solución acuosa al 5,1 % en peso de Rongalit-C® durante 60 min.

Contenido en sólidos: 29,8 %

Valor del pH: 9,5

Tamaño de las partículas (PSDA, volumen medio): 398 nm

Blancura: 80

Agua interior: 25%

Ejemplo 10:

Dispersión (núcleo fuente) B7

La muestra, compuesta de 478,53 g de agua, 1,64 g de Disponil® FES 993 y 13,27 de^{EFKA®} 3031, se calentó a una temperatura de 82°C en una atmósfera de nitrógeno en un recipiente de polimerización equipado con un agitador de áncora, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación. A continuación, se añadió la preemulsión 1, compuesta por 80,68 g de agua, 0,27 g de Disponil® FES 993, 27,88 g de metacrilato de metilo y 0,33 g de ácido metacrílico y 15,88 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 7 % en peso, y se polimerizó durante 30 min, fijándose la temperatura dentro del recipiente de polimerización en 85°C. Posteriormente, se añadió la preemulsión 2, compuesta por 485,67 g de agua, 27,22 g de Disponil® FES 993, 334,22 g de metacrilato de metilo, 9,00 g de alimetacrilato y 228,82 g de ácido metacrílico, a 85°C durante 120 min. Por último, el recipiente de alimentación se enjuagó con 450,16 g de agua y se polimerizó durante otros 15 min. Posteriormente, se añadieron en paralelo durante 75 min 133,35 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 1,5 % en peso, una mezcla de 89,33 g de metacrilato de n-butilo y 498,33 g de metacrilato de metilo, así como una solución de 3,59 g de Disponil® LDBS 20 y 12,07 g de ácido metacrílico en 700 g de agua. Por último, el recipiente de alimentación se enjuagó con 48 g de agua y se polimerizó durante otros 30 min.

Contenido en sólidos: 33,1%

ES 2 974 272 T3

Valor del pH: 2,9

Tamaño de las partículas (PSDA, volumen medio): 188 nm

Dispersión C10

- 5 La muestra, compuesta por 354 g de agua y 175 g de dispersión B7, se calentó a una temperatura de 81°C en una atmósfera de nitrógeno en un recipiente de polimerización equipado con un agitador de áncora, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación. Después de añadir 25,2 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 1,4 % en peso, se añadió la preemulsión 1, compuesta por 102 g de agua, 13,6 g de Disponil® LDBS 20, 2 g de ácidos grasos de aceite de linaza, 17,2 g de metacrilato de metilo, 3,4 g de metacrilato de alilo y 217,8 g de estireno, junto con 24,32 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5 % en peso, en 120 min. Al final de las adiciones, se
- 10 añadieron 3,36 g de una solución de peroxodisulfato sódico al 2,5 % en peso y se elevó la temperatura interna a 92 °C durante 40 min. Posteriormente, se añadieron 23,76 g de α -metilestireno en 10 min. Tras agitar otros 20 min, se añadieron 243,64 g de una solución de hidróxido sódico al 2,8 % en peso en 20 min y se agitó durante 60 min. Posteriormente, se añadió la preemulsión 2, compuesta por 40 g de agua, 7 g de Disponil® LDBS 20, 0,28 g de ácido metacrílico y 78 g de estireno, durante 15 min. Cinco minutos después del final de la adición, se añadieron
- 15 5,64 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo y 31 g de una solución acuosa al 3 % en peso de Rongalit-C® a lo largo de 20 min. 30 minutos después del final de la adición, se añadieron de nuevo en paralelo 9,16 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo y 8,52 g de una solución acuosa al 5,1 % en peso de Rongalit-C® durante 60 min.

Contenido en sólidos: 29,5 %

- 20 Valor del pH: 8,6

Tamaño de las partículas (PSDA, volumen medio): 398 nm

Blancura: 80

Agua interior: 25%

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de partículas orgánicas huecas mediante la preparación de un polímero de emulsión multietapa por polimerización secuencial de
 - (i) una semilla; y
 - 5 ii) reacción posterior con una semilla de hinchamiento que contiene del 55 al 99,9% en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado no iónico y del 0,1 al 45% en peso de al menos un monómero hidrófilo etilénicamente insaturado, en cada caso en base al peso total del polímero de fase de núcleo, que comprende tanto la semilla como la semilla de hinchamiento,
 - 10 iii) polimerización posterior de una primera cubierta que contiene del 85 al 99,9 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado no iónico y del 0,1 al 15 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado hidrófilo,
 - 15 iv) polimerización posterior de una segunda cubierta que contiene del 85 al 99,9 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado no iónico y del 0,1 al 15 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado hidrófilo,
 - v) adición posterior de al menos un monómero plastificante con una temperatura límite inferior a 181°C,
 - vi) neutralización a un pH de al menos 7,5 o superior de las partículas así formadas con una o más bases,
 - vii) polimerización posterior de una tercera cubierta que contiene del 90 al 99,9 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado no iónico y del 0,1 al 10 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado hidrófilo,
 - 20 viii) y opcionalmente polimerización de una o más cubiertas adicionales que contienen al menos un monómero etilénicamente insaturado no iónico y al menos un monómero etilénicamente insaturado hidrófilo, en las que

la relación en peso entre la semilla de hinchamiento (ii) y el polímero de semilla (i) es de 10:1 a 150:1, la relación en peso entre el polímero de fase de núcleo y la primera cubierta (iii) es de 2:1 a 1:5, y la relación en peso entre la tercera cubierta (vii) y la segunda cubierta (iv) es de 1:2 a 1:10.
- 25 2. El procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el tamaño medio de las partículas en estado no hinchado del polímero de fase de núcleo de la semilla (i) y de la semilla de hinchamiento (ii) es de 50 a 300 nm.
- 30 3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** en el estado protonado la temperatura de transición vítrea, determinada según la ecuación de Fox, del polímero de fase de núcleo está comprendida entre -20°C y 150°C.
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el polímero de cubierta (iii) en estado protonado tiene una temperatura de transición vítrea, determinada según la ecuación de Fox, comprendida entre -60°C y 120°C.
- 35 5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el tamaño de partícula de la etapa (iii) en estado no hinchado es de 60 nm a 500 nm.
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el polímero de cubierta (iv) en estado protonado tiene una temperatura de transición vítrea de acuerdo a Fox de 50 a 120°C.
- 40 7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el tamaño medio de las partículas de la etapa (iv) es de 70 a 1000 nm.
8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el monómero plastificante que se muestra en (v) se selecciona del grupo α -metilestireno, ésteres de ácido 2-fenilacrílico/ácido atropáico (por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo), 2-metil-2-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno, 1,1-difeniletano o acrilato de metilo y 2-terc-butilo.
- 45 9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** las bases que se muestran en (vi) se seleccionan del grupo de compuestos de metales alcalinos o alcalinotérreos, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, óxido de magnesio, carbonato de sodio; amoníaco; aminas primarias, secundarias y terciarias, como etilamina, propilamina, monoisopropilamina, monobutilamina, hexilamina, etanolamina, dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, tributilamina, trietanolamina,
- 50 dimetoxietilamina, 2-etoxietilamina, 3-etoxipropilamina, Dimetiletanolamina, diisopropanolamina, morfolina, etilendiamina, 2-dietilaminetilamina, 2,3-diaminopropano, 1,2-propilendiamina, dimetilaminopropilamina,

neopentanodiamina, hexametildiamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, polietilenimina, polivinilamina o mezclas de ellas.

10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el polímero de cubierta (vii) en estado protonado tiene una temperatura de transición vítrea de acuerdo a Fox de 50 a 120°C.
- 5 11. Una partícula orgánica hueca obtenible por un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Una partícula orgánica hueca obtenible por un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada porque** el grado de blancura de las partículas poliméricas utilizadas es ≥ 78 .
- 10 13. El uso de las partículas orgánicas huecas producidas mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en pinturas, revestimientos de papel, agentes cosméticos, agentes fitosanitarios, tintas, espumas o en compuestos de moldeo termoplásticos.
14. Una pintura que contiene partículas orgánicas huecas preparadas según las reivindicaciones 1 a 10.
15. La pintura según la reivindicación 14, **caracterizada porque** el grado de blancura de las partículas orgánicas huecas utilizadas es ≥ 78 .

15