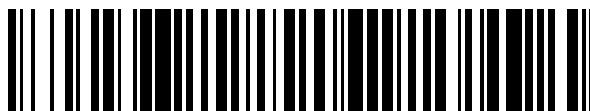


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 188**

51 Int. Cl.:

C09D 7/00 (2008.01)

C09D 151/06 (2006.01)

C08F 265/04 (2006.01)

C08J 9/28 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.08.2014 PCT/EP2014/067332**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.02.2015 WO15024835**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2014 E 14750735 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 3036292**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de polímeros de emulsión**

30 Prioridad:

22.08.2013 EP 13181404

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

18.07.2019

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:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 720 188 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 polímeros de emulsión

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar partículas huecas orgánicas con una estructura de núcleo-envoltura, usándose en el núcleo al menos un aditivo no iónico que contiene óxido de polialquileno, así como a su uso en pinturas, revestimientos de papel, espumas, productos fitosanitarios, tintas y agentes cosméticos.

Las partículas huecas orgánicas son un tipo especial de partículas de núcleo-envoltura que, en el estado seco, constan de una cavidad llena de aire rodeada por una envoltura dura. A causa de esta estructura, tienen la propiedad especial de dispersar la luz, mediante lo cual se justifica su utilización como pigmento blanco en pinturas, revestimientos de papel y en agentes cosméticos, por ejemplo, cremas solares. Ahí reemplazan parcialmente el pigmento blanco inorgánico dióxido de titanio y refuerzan adicionalmente el efecto del TiO_2 remanente.

C. J. McDonald y M. J. Devon describen en "Advances in Colloid and Interface Science" 2002, 99, 181-213 una serie de posibilidades para producir estas partículas huecas tales como, entre otras cosas, el hinchamiento con disolventes o agentes de expansión orgánicos, la encapsulación de hidrocarburos o fórmulas que se basan en emulsiones W/O/W (agua/aceite/agua). No obstante, el procedimiento preferente por razones ecológicas y también económicas es el hinchamiento osmótico de partículas específicas de núcleo-envoltura.

Los documentos EP 0 915 108, EP 1 904 544 y EP 2 511 312 así como US 8.013.081 describen de manera básica este procedimiento. El documento JP 2005-187709 también describe un tal procedimiento. Sin embargo, la desventaja del estado de la técnica es que las partículas huecas descritas con un menor grosor de envoltura colapsan durante el secado sin la utilización de más del 10 % en peso de reticulante, con respecto al peso de la envoltura más exterior, en la envoltura más exterior. Esta desventaja del estado de la técnica pudo solventarse por la utilización de aditivos no iónicos que contienen óxido de polialquileno en el núcleo, que garantizan la integridad estructural de la envoltura durante el secado de las partículas. Los productos de polimerización preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan con ello una eficiencia de dispersión considerablemente mejorada.

El objetivo de la presente invención era el desarrollo de un procedimiento de producción para partículas poliméricas en emulsión, en particular para partículas huecas orgánicas que presentan un grado de blancura mejorado en comparación con el estado de la técnica.

El objetivo de acuerdo con la invención se resolvió por el procedimiento descrito a continuación: procedimiento para producir partículas huecas orgánicas a través de la producción de un polímero en emulsión de varias fases por polimerización secuencial,

(i) comprendiendo el polímero en emulsión de varias fases al menos un polímero de fase de núcleo y un polímero de fase de envoltura, y comprendiendo el polímero de fase de núcleo como unidades polimerizadas del 5 al 99,5 % en peso, con respecto al peso del polímero de fase de núcleo, de un monómero hidrófilo etilénicamente insaturado, y del 0 al 95 % en peso, con respecto al peso del polímero de fase de núcleo, de al menos un monómero no iónico etilénicamente insaturado, así como del 0,5 _[DK1] al 20 % en peso, preferentemente del 1 al 5 % en peso, de al menos un aditivo no iónico que contiene óxido de polialquileno, con respecto al peso del polímero de fase de núcleo, y comprendiendo el polímero de fase de envoltura como unidades polimerizadas al menos el 50 % de un monómero no iónico etilénicamente insaturado, así como

ii) neutralización hasta un valor de pH de al menos 7,5_[DK2], de las partículas así formadas con al menos una base, así como, dado el caso, polimerización de otras cubiertas que contienen al menos un monómero no iónico etilénicamente insaturado. _[DK3]

Otro objeto de la invención es un procedimiento para producir partículas huecas orgánicas a través de la producción de un polímero en emulsión de varias fases por polimerización secuencial,

(i) comprendiendo el polímero en emulsión de varias fases al menos un polímero de fase de núcleo y un polímero de fase de envoltura, y comprendiendo el polímero de fase de núcleo como unidades polimerizadas del 5 al 99,5 % en peso, con respecto al peso del polímero de fase de núcleo, de un monómero hidrófilo etilénicamente insaturado, y del 0 al 95 % en peso, con respecto al peso del polímero de fase de núcleo, de al menos un monómero no iónico etilénicamente insaturado, así como del 0,5 al 20 % en peso, preferentemente del 1 al 5 % en peso, de al menos un aditivo no iónico que contiene óxido de polialquileno, con respecto al peso del polímero de fase de núcleo, y comprendiendo el polímero de fase de envoltura como unidades polimerizadas al menos el 50 % de un monómero no iónico etilénicamente insaturado, así como

ii) neutralización hasta un valor de pH de al menos 7,5_[DK4], de las partículas así formadas con al menos una base, en presencia de al menos el 0,5 % en peso de un monómero plastificante no iónico etilénicamente insaturado, con respecto al peso total del polímero en emulsión de varias fase,

iii) polimerización posterior del monómero plastificante no iónico etilénicamente insaturado, dado el caso, por otra adición de uno o varios monómeros no iónicos etilénicamente insaturados,

iv) así como, dado el caso, polimerización de otras cubiertas que contienen al menos un monómero no iónico etilénicamente insaturado.

Otro objeto de la invención son las partículas poliméricas obtenibles según los dos procedimientos.

5 Otro objeto de la invención es el uso de las partículas huecas orgánicas obtenibles de acuerdo con la invención en pinturas, revestimientos de papel, espumas, productos fitosanitarios, tintas o agentes cosméticos, así como pinturas, papel, espumas, productos fitosanitarios, tintas o agentes cosméticos que contienen las partículas huecas orgánicas obtenibles de acuerdo con la invención. Aún otro objeto de la invención es el uso de los aditivos que contienen óxido de polialquileno para preparar partículas huecas orgánicas con grado de blancura mejorado.

10 Una ventaja de la invención se encuentra en que, por la utilización descrita de al menos un aditivo no iónico que contiene óxido de polialquileno en el núcleo, queda garantizada la integridad estructural de la envoltura durante el secado de las partículas en comparación con el estado de la técnica, sin que tenga que utilizarse en la envoltura más exterior más del 10 % en peso de un reticulante, con respecto al peso de la envoltura más exterior. Con ello, pueden generarse envolturas más finas, lo cual, en el caso de un contenido de sólidos constante, da como resultado un aumento de número de partículas, que es equivalente a una mayor cavidad total en suma de los productos de polimerización. Esto da como resultado una mejora considerable en el grado de blancura y elude así estas desventajas del estado de la técnica.

En el caso de la invención descrita, se trata de una polimerización en emulsión secuencial de varias fases. Secuencial hace referencia a la realización de las fases individuales, pudiendo estar constituida también cada fase individual a partir de varias etapas secuenciales.

20 El polímero de fase de núcleo puede comprender tanto una semilla como una semilla de hinchamiento, conteniendo la semilla al menos del 0,5 al 20 % en peso, preferentemente del 1 al 5 % en peso, de al menos un aditivo no iónico que contiene óxido de polialquileno,_[DK5] con respecto al peso total del polímero de fase de núcleo, y haciéndose reaccionar esta semilla a continuación con una mezcla monomérica, que contiene del 5 al 99,5 % en peso, preferentemente del 60 al 80 % en peso, de al menos un monómero no iónico etilénicamente insaturado, del 0 al 95 % en peso, preferentemente del 20 al 40 % en peso, de al menos un monómero hidrófilo etilénicamente insaturado, en cada caso con respecto al peso total del polímero de fase de núcleo, para formar la semilla de hinchamiento.

30 El término "semilla" hace referencia a una dispersión polimérica acuosa que se utiliza al inicio de la polimerización de varias fases y es el producto de una polimerización en emulsión, o a una dispersión polimérica acuosa que está presente al final de una de las fases de polimerización para producir la dispersión de partículas huecas, a excepción de la última fase.

La semilla que se utiliza al inicio de la polimerización de la primera fase puede producirse tanto en una etapa separada de antemano como *in situ*.

35 La semilla contiene preferentemente polímeros seleccionados del grupo de estireno, ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres del ácido acrílico y ácido metacrílico o copolímeros de los mismos, así como al menos un aditivo no iónico que contiene óxido de polialquileno.

El tamaño de partícula promedio del polímero de semilla en el estado no hinchado asciende de 20 nm a 100 nm.

40 Por "aditivos no iónicos que contienen óxido de polialquileno" se entienden copolímeros de polisiloxano-óxido de polialquileno, tales como copolímeros de injerto de polisiloxano-óxido de polialquileno con estructura tipo peine, copolímeros de injerto de polisiloxano-óxido de polialquileno con estructura α - ω , copolímeros de injerto de polisiloxano-óxido de polialquileno con estructuras de bloque ABA o BAB u otras secuencias de bloques de óxido de polialquileno-polisiloxano, copolímeros de polisiloxano-óxido de polialquileno ramificados, copolímeros de injerto de polisiloxano-óxido de polialquileno con poliéster, cadenas laterales de (poli)alquilo, poli(acrilato) (fluoradas); copolímeros de óxido de propileno, de butileno o de estireno y óxido de etileno, copolímeros en bloque de óxido de propileno y óxido de etileno, copolímeros de óxido de polialquileno-poli(met)acrilato, copolímeros de óxido de polialquileno-(poli)alquilo, 45 copolímero en bloque de poli(óxido de alquileno)-poli(met)acrilato, ésteres de alquilo de óxido de polialquileno fluorados y poliacoxilatos y polialquilenóxidos altamente ramificados, preferentemente copolímeros de injerto de polisiloxano-óxido de polialquileno con estructura tipo peine, o mezclas de los mismos.

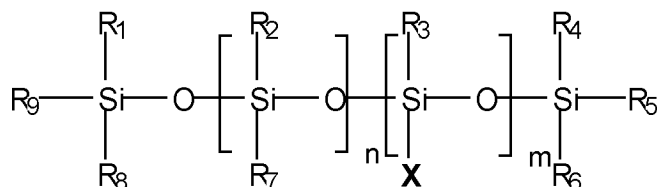
50 En el contexto de las siguientes estructuras, la expresión "alquilo" comprende grupos alquilo de cadena lineal y ramificados. Grupos alquilo de cadena corta adecuados son, por ejemplo, alquilo C₁-C₇ de cadena lineal o ramificado, preferentemente grupos alquilo C₁-C₆ y más preferentemente grupos alquilo C₁-C₄. Entre estos se incluyen en particular metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, sec.-butilo, *terc.*-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, etc.

55 Grupos alquilo C₈-C₃₂ de cadena larga adecuados son grupos alquilo de cadena lineal y ramificados. A este respecto, se trata preferentemente de restos alquilo predominantemente lineales, como los que ocurren también en ácidos grasos naturales o sintéticos y alcoholes grasos, así como oxoalcoholes. Entre estos se incluyen, por ejemplo, n-octilo,

n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo, etc. La expresión "alquilo" comprende restos alquilo sustituidos y no sustituidos.

Las realizaciones anteriores respecto a alquilo también se aplican para las partes alquilo en ésteres de alquilo.

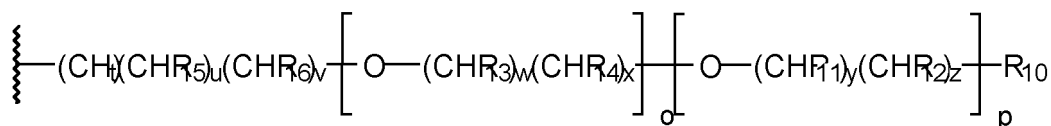
5 Por "copolímeros de injerto de polisiloxano-óxido de polialquileno con estructura tipo peine" se entienden, por ejemplo, polímeros de la fórmula general (I):



en la que

10 R₁ a R₉, independientemente entre sí, significan H o alquilo u OH u O-alquilo o alilo (-CH₂-CH=CH₂) u O-alilo (-O-(CH₂)-CH=CH₂) o fenilo o éster de alquilo; preferentemente, R₁ a R₉ son restos metilo.
n es 0-1000, preferentemente 0-500, más preferentemente 1-100,
m es 1-100, preferentemente 1-50, más preferentemente 1-10.

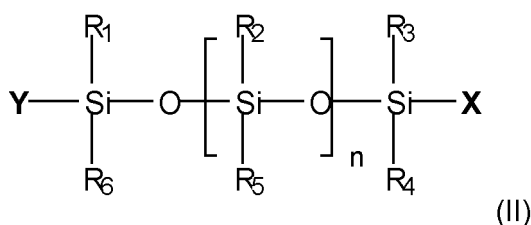
X posee la siguiente estructura (Ia):



(Ia)

15 **R₁₀ puede** ser OH u O-alquilo u O-alilo u O-fenilo o un éster de alquilo; preferentemente, R₁₀ es OH, O-metilo u O-butilo.
R₁₁, R₁₃ o R₁₅ pueden significar, independientemente entre sí, H o alquilo o fenilo; preferentemente, R₁₁, R₁₃ o R₁₅ son H.
R₁₂, R₁₄ y R₁₆ pueden significar, independientemente entre sí, H o alquilo o fenilo; más preferentemente, R₁₂, R₁₄ y R₁₆ significan H o metilo.
20 o es 0-100, preferentemente 0-50, más preferentemente 10-40,
p es 1-100, preferentemente 1-50, más preferentemente 10-40,
t es 0 o 2, preferentemente 0,
u es 0-10, preferentemente 0-6, más preferentemente 3,
v es 0-10, preferentemente 0-6, más preferentemente 0,
25 w, x, y y z pueden ser, independientemente entre sí, iguales a 1-10, preferentemente 1-5, más preferentemente 1.

Por "copolímeros de injerto de polisiloxano-óxido de polialquileno con estructura α-ω" se entienden, por ejemplo, polímeros de la fórmula general (II):



30 R₁ a R₆, independientemente entre sí, pueden significar H o alquilo u OH u O-alquilo o alilo (-CH₂-CH=CH₂) u O-alilo (-O-(CH₂)-CH=CH₂) o fenilo o éster de alquilo; preferentemente, R₁ a R₆ significan metilo.
n es 0-1000, preferentemente 0-500, más preferentemente 1-100.
X e Y, independientemente entre sí, pueden tener la siguiente estructura (fórmula IIa):



(IIa)

R₇ puede significar OH u O-alquilo u O-alilo (-O-(CH₂)-CH=CH₂) u O-fenilo o un éster de alquilo; preferentemente, R₇ es OH, O-metilo u O-butilo.

R₈, R₁₀ y R₁₂ pueden significar, independientemente entre sí, H o alquilo o fenilo; más preferentemente, R₈, R₁₀ y R₁₂ significan H.

R₉, R₁₁ y R₁₃ pueden significar, independientemente entre sí, H o alquilo o fenilo; más preferentemente, R₉, R₁₁ y R₁₃ significan H o metilo.

o es 0-100, preferentemente 0-50, más preferentemente 10-40,

p es 1-100, preferentemente 1-50, más preferentemente 10-40,

t es 0 o 2, preferentemente 0,

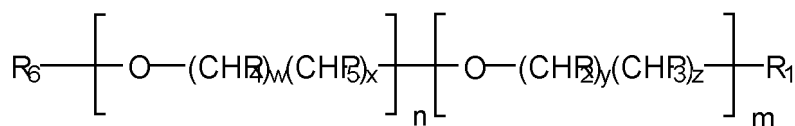
u es 0-10, preferentemente 0-6, más preferentemente 3,

v es 0-10, preferentemente 0-6, más preferentemente 0,

w, x, y y z pueden ser, independientemente entre sí, iguales a 1-10, preferentemente 1-5, más preferentemente 1.

Por "estructuras de bloque ABA o BAB u otras secuencias de bloques de óxido de polialquileno-polisiloxano" se entienden, por ejemplo, polímeros de la estructura general:

ABA; BAB; ABAB; BABA; ABABA; BABAB, AABB, BBAA; AABBA, BBAABB y otras secuencias regulares de las unidades de repetición A y B, pudiendo describirse la unidad de repetición A, por ejemplo, con la siguiente fórmula general (III):



(III)

R₁ y R₆ pueden ser, independientemente entre sí, la unidad de repetición A o B o H, alquilo u OH u O-alquilo o alilo (-O-(CH₂)-CH=CH₂) u O-alilo (-O-(CH₂)-CH=CH₂) o fenilo o éster de alquilo.

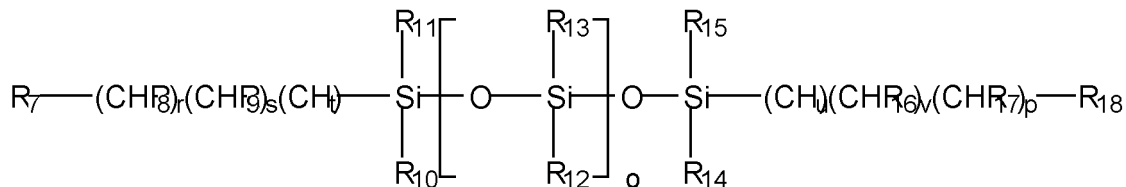
R₂ y R₄ pueden significar, independientemente entre sí, H o alquilo o fenilo; preferentemente, R₂ y R₄ significan H. R₁₃ y R₅ pueden significar, independientemente entre sí, H o alquilo o fenilo; preferentemente, R₁₃ y R₅ significan H o metilo.

n es 0-100, preferentemente 0-50,

m es 1-100, preferentemente 1-50,

w, x, y y z pueden ser, independientemente entre sí, iguales a 1-10, preferentemente 1-5, más preferentemente 1.

La unidad de repetición B puede describirse, por ejemplo, con la siguiente fórmula general (IIIa):



(IIIa)

R₇ y R₁₈ pueden ser, independientemente entre sí, la unidad de repetición A o B o H, alquilo u OH u O-alquilo o alilo (-O-(CH₂)-CH=CH₂) u O-alilo (-O-(CH₂)-CH=CH₂), fenilo o un éster de alquilo.

R₁₀ a R₁₅, independientemente entre sí, pueden significar H o alquilo u OH u O-alquilo o alilo (-O-(CH₂)-CH=CH₂) u O-alilo (-O-(CH₂)-CH=CH₂) o fenilo o un éster de alquilo; preferentemente, R₁₀ a R₁₅ significan metilo.

R₉, R₁₆ pueden significar, independientemente entre sí, H o alquilo o fenilo; preferentemente, R₉ y R₁₆ significan H.

R₈ y R₁₇ pueden significar, independientemente entre sí, H o alquilo o fenilo; preferentemente, R₈ y R₁₇ son H o metilo.

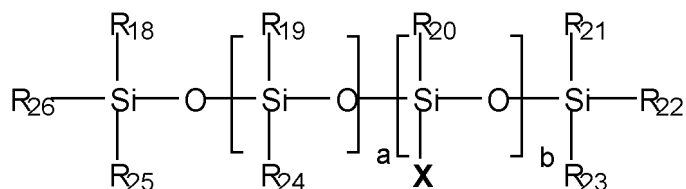
o puede ser igual a 1-1000, preferentemente 1-100,

t y u son 0 o 2, preferentemente 0,

5 s y v son 0-10, preferentemente 0-6, más preferentemente 3,

p y r son 0-10, preferentemente 0-6, más preferentemente 0.

La unidad de repetición B también puede describirse con la siguiente fórmula general (IIIb):



(IIIb)

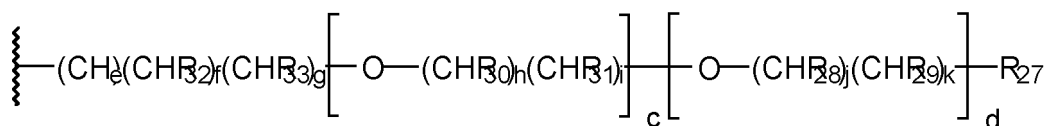
R₂₂ y R₂₆, independientemente entre sí, pueden ser igual a la unidad de repetición A o B o H o alquilo u OH u O-alquilo o alilo (-CH₂-CH=CH₂) u O-alilo (-O-(CH₂-CH=CH₂) o fenilo o éster de alquilo.

10 R₁₈ a R₂₁ y R₂₃ a R₂₅, independientemente entre sí, pueden ser H o alquilo u OH u O-alquilo o alilo (-CH₂-CH=CH₂) u O-alilo (-O-(CH₂-CH=CH₂) o fenilo o éster de alquilo; preferentemente, R₁₈ a R₂₁ y R₂₃ a R₂₅ son restos metilo.

a es 0-1000, preferentemente 0-500, más preferentemente 1-100,

b es 1-100, preferentemente 1-50, más preferentemente 1-10,

15 X tiene la siguiente estructura (fórmula IIIc):



(IIIc)

R₂₇ puede ser OH u O-alquilo u O-alilo (-O-(CH₂-CH=CH₂) u O-fenilo o un éster de alquilo; preferentemente, R₁ es OH, O-metilo u O-butilo.

20 R₂₈, R₃₀ y R₃₂ pueden significar, independientemente entre sí, H o alquilo o fenilo; preferentemente, R₂₈, R₃₀ y R₃₂ son H.

R₂₉, R₃₁ y R₃₃ pueden significar, independientemente entre sí, H o alquilo o fenilo; preferentemente, R₂₉, R₃₁ y R₃₃ son H o restos metilo.

c es 0-100, preferentemente 0-50, más preferentemente 10-40,

d es 1-100, preferentemente 1-50, más preferentemente 10-40,

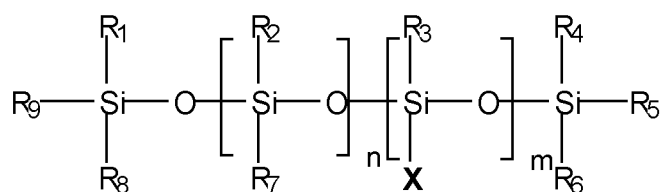
25 e es 0 o 2, preferentemente 0,

f es 0-10, preferentemente 0-6, más preferentemente 3,

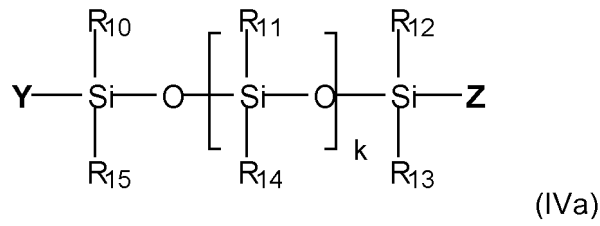
g es 0-10, preferentemente 0-6, más preferentemente 0,

h, i, j y k pueden ser, independientemente entre sí, iguales a 1-10, preferentemente 1-5, más preferentemente 1.

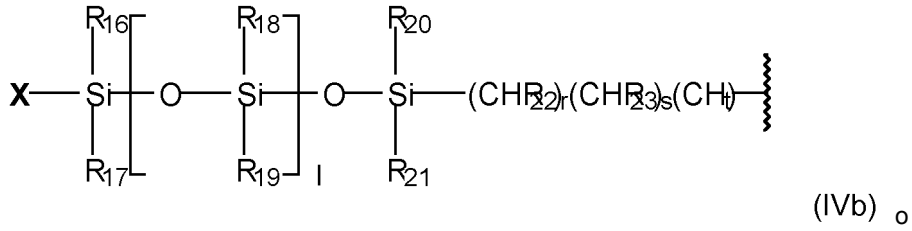
30 Por "copolímeros de injerto de polisiloxano-óxido de polialquileno ramificados" se entienden, por ejemplo, polímeros de la fórmula general (IV) o (IVa):



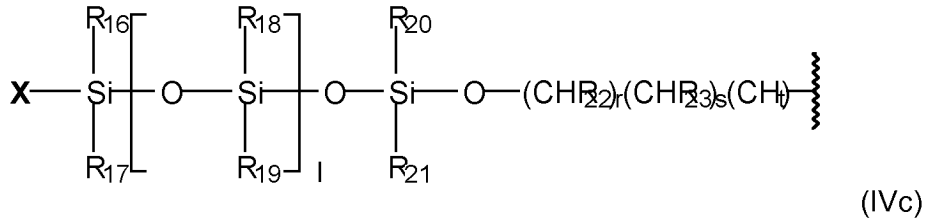
(IV) o



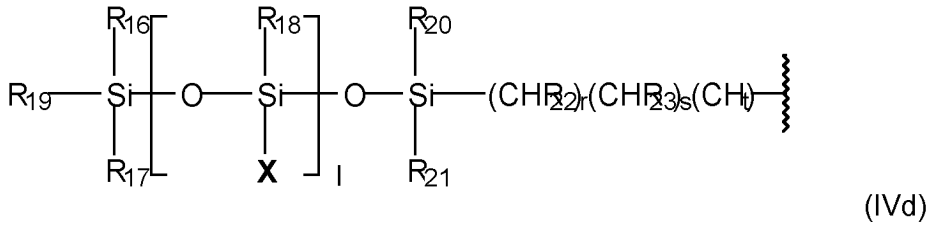
R₁ a R₁₅, independientemente entre sí, pueden ser H o alquilo u OH u O-alquilo o alilo (-CH₂-CH=CH₂) u O-alilo (-O-(CH₂-CH=CH₂) o fenilo o éster de alquilo; preferentemente, R₁ a R₁₅ son restos metilo, pero al menos uno de los restos R₁ a R₁₅ es:



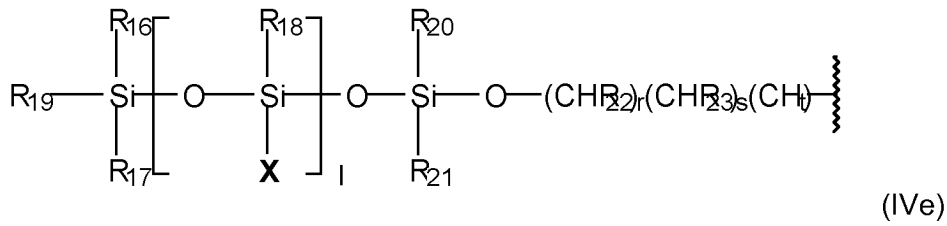
5



o

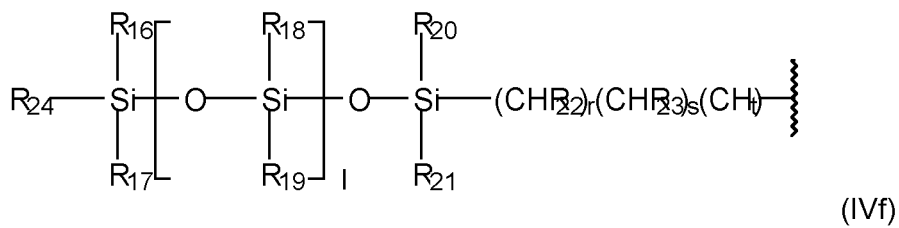


o

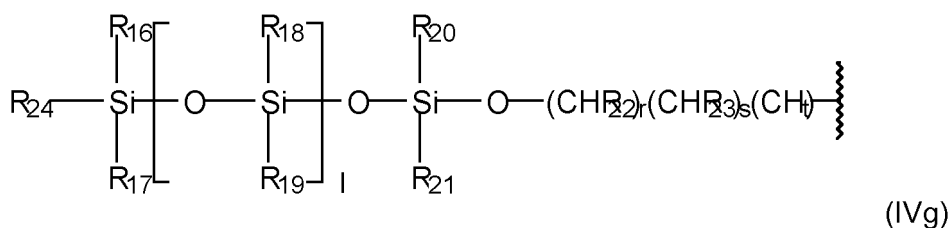


10

o



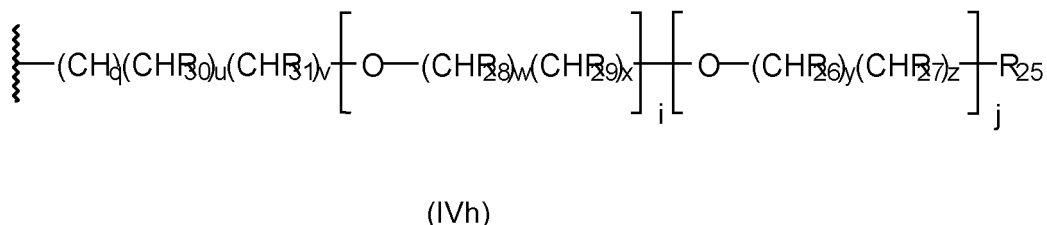
o



en la que R₁₆ a R₂₁ y R₂₄, independientemente entre sí, pueden ser H o alquilo u OH u O-alquilo o alilo (-CH₂-CH=CH₂) u O-alilo (-O-(CH₂)-CH=CH₂) o fenilo o éster de alquilo; preferentemente, R₁₆ a R₂₁ y R₂₄ son restos metilo.

- 5 R₂₃ pueden ser, independientemente entre sí, H o alquilo o fenilo; preferentemente, R₂₃ es H. R₂₂ pueden ser, independientemente entre sí, H o alquilo o fenilo; preferentemente, R₂₂ es H o restos metilo.
 t es 0 o 2, preferentemente 0,
 s es 0-10, preferentemente 0-6, más preferentemente 3,
 r es 0-10, preferentemente 0-6, más preferentemente 0,
 10 I es 1-100, preferentemente 1-50, más preferentemente 1-10.

X, Y y Z pueden poseer, independientemente entre sí, la siguiente fórmula (IVh):

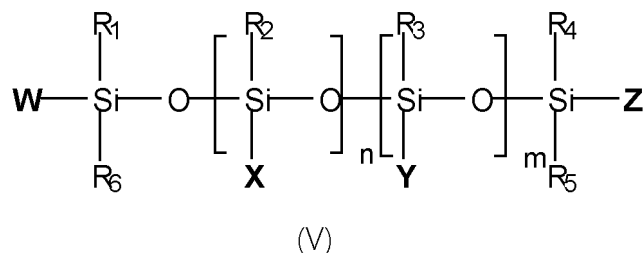


en la que R₂₅ puede ser OH u O-alquilo u O-alilo (-O-(CH₂)-CH=CH₂) u O-fenilo o un éster de alquilo; preferentemente, R₂₅ es OH, O-metilo u O-butilo.

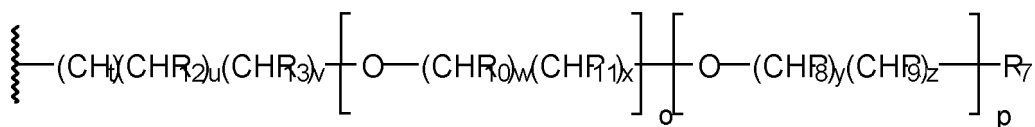
- 15 R₂₆, R₂₈ y R₃₀ pueden significar, independientemente entre sí, H o alquilo o fenilo; preferentemente, R₂₆, R₂₈ y R₃₀ son H. R₂₇, R₂₉ y R₃₁ pueden significar, independientemente entre sí, H o alquilo o fenilo; preferentemente, R₂₇, R₂₉ y R₃₁ son H o restos metilo.
 i es 0-100, preferentemente 0-50, más preferentemente 10-40,
 j es 1-100, preferentemente 1-50, más preferentemente 10-40,
 20 q es 0 o 2, preferentemente 0,
 u es 0-10, preferentemente 0-6, más preferentemente 3,
 v es 0-10, preferentemente 0-6, más preferentemente 0,
 w, x, y y z pueden ser, independientemente entre sí, iguales a 1-10, preferentemente 1-5, más preferentemente 1.

- n es 0-1000, preferentemente 0-500, más preferentemente 1-100,
 25 k es 0-1000, preferentemente 0-500, más preferentemente 1-100,
 m es 1-100, preferentemente 1-50, más preferentemente 1-10.

Por "copolímeros de injerto de polisiloxano-óxido de polialquileno con poliéster, cadenas laterales de (poli)alquilo (fluorado), poliacrilato (fluorado)" se entienden, por ejemplo, polímeros de la fórmula general (V):



- 30 W, X, Y y Z pueden ser, independientemente entre sí,



(Va)

en la que R₇ puede ser OH u O-alquilo u O-alilo (-O-(CH₂)-CH=CH₂) u O-fenilo o un éster de alquilo; preferentemente, R₇ es OH, O-metilo u O-butilo;

R₈, R₁₀ y R₁₂ pueden significar, independientemente entre sí, H o alquilo o fenilo; preferentemente, R₈, R₁₀ y R₁₂ son H;

R₉, R₁₁ y R₁₃ pueden significar, independientemente entre sí, H o alquilo o fenilo; preferentemente, R₉, R₁₁ y R₁₃ son restos metilo;

o es 0-100, preferentemente 0-50, más preferentemente 10-40;

p es 1-100, preferentemente 1-50, más preferentemente 10-40;

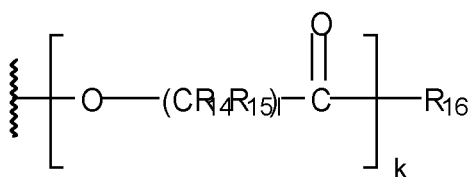
t es 0 o 2, preferentemente 0;

u es 0-10, preferentemente 0-6, más preferentemente 3;

v es 0-10, preferentemente 0-6, más preferentemente 0;

w, x, y y z pueden ser, independientemente entre sí, iguales a 1-10, preferentemente 1-5, más preferentemente 1;

o



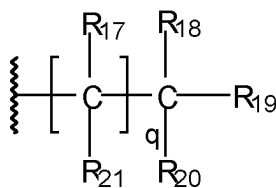
(Vb)

en la que R₁₄ a R₁₆, independientemente entre sí, pueden ser H o alquilo u OH u O-alquilo o alilo (-O-(CH₂)-CH=CH₂) u O-alilo (-O-(CH₂)-CH=CH₂);

l puede ser igual a 1-20;

k puede ser igual a 1-1000;

o

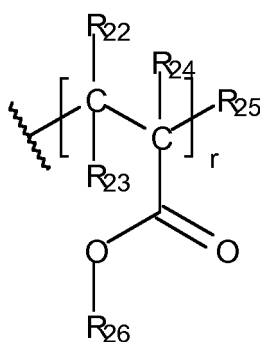


(Vc)

en la que R₁₇ a R₂₁, independientemente entre sí, pueden ser H o F o alquilo u OH u O-alquilo o alilo (-O-(CH₂)-CH=CH₂) u O-alilo (-O-(CH₂)-CH=CH₂);

q puede ser igual a 1-1000, preferentemente 1-100, más preferentemente 1-20;

o



(Vd)

en la que R_{22} y R_{23} pueden ser, independientemente entre sí, iguales a H o F;

en la que R_{24} puede ser igual a H o F o metilo;

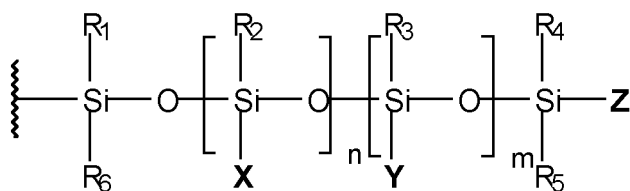
5 en la que R_{25} puede ser igual a H o F o alquilo u OH u O-alquilo o alilo $-(CH_2)-CH=CH_2$ u O-alilo $(-O-(CH_2)-CH=CH_2)$ o poli(óxido de alquileno) $-(CR_{27}H-CH_2-O)_s-R_{28}$ ((con $s=1-1000$), en la que R_{27} y R_{28} , independientemente entre sí, pueden ser iguales a H o alquilo u OH u O-alquilo o alilo $-(CH_2)-CH=CH_2$ u O-alilo $(-O-(CH_2)-CH=CH_2)$; preferentemente, pueden ser H o metilo;

10 en la que R_{26} puede ser igual a H o alquilo o alilo $-(CH_2)-CH=CH_2$ o poli(óxido de alquileno) $-(CR_{27}H-CH_2-O)_s-R_{28}$ ((con $s=1-1000$), en la que R_{27} y R_{28} , independientemente entre sí, pueden ser iguales a H o alquilo u OH u O-alquilo o alilo $-(CH_2)-CH=CH_2$ u O-alilo $(-O-(CH_2)-CH=CH_2)$; preferentemente, pueden ser H o metilo; r puede ser igual a 1-1000;

o

H o alquilo u OH u O-alquilo o alilo $-(CH_2)-CH=CH_2$ u O-alilo $(-O-(CH_2)-CH=CH_2)$.

15 R_1 a R_6 , independientemente entre sí, pueden ser iguales a H o alquilo $-(CH_2)_nCH_3$ ($n=0-20$) u OH u O-alquilo o alilo $-(CH_2)-CH=CH_2$ u O-alilo $(-O-(CH_2)-CH=CH_2)$ u otros puntos de ramificación de la estructura



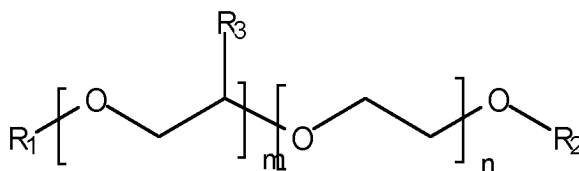
(Ve)

con los mismos restos posibles que en la superestructura.

n es 0-1000, preferentemente 0-500, más preferentemente 1-100,

m es 1-100, preferentemente 1-50, más preferentemente 1-10.

20 Por "copolímeros de óxido de propileno, de butileno o de estireno y óxido de etileno" se entienden, por ejemplo, polímeros de la fórmula general (VI):



(VI)

25 R_1 puede ser H o alquilo o alilo $-(CH_2)-CH=CH_2$ o éster de alquilo, preferentemente H o alquilo, más preferentemente H.

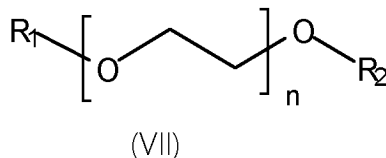
R_2 puede ser H o alquilo o alilo $-(CH_2)-CH=CH_2$ o éster de alquilo, preferentemente H o alquilo, más preferentemente alquilo.

R_3 puede ser H, metilo, etilo o fenilo, preferentemente metilo.

n y m pueden ser, independientemente entre sí, 1-1000, preferentemente 1-50, más preferentemente 1-5.

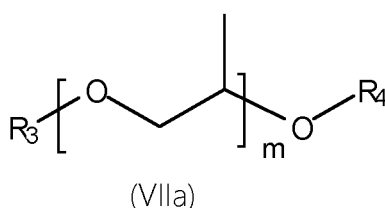
Por "copolímeros en bloque de óxido de propileno y óxido de etileno" se entienden polímeros de la estructura general:

AB; BA; ABA; BAB; ABAB; BABA; ABABA; BABAB, AABB, BBAA; AABBA, BBAABB y otras secuencias regulares de las unidades de repetición A y B, describiéndose la unidad de repetición A, por ejemplo, con la fórmula general (VII):



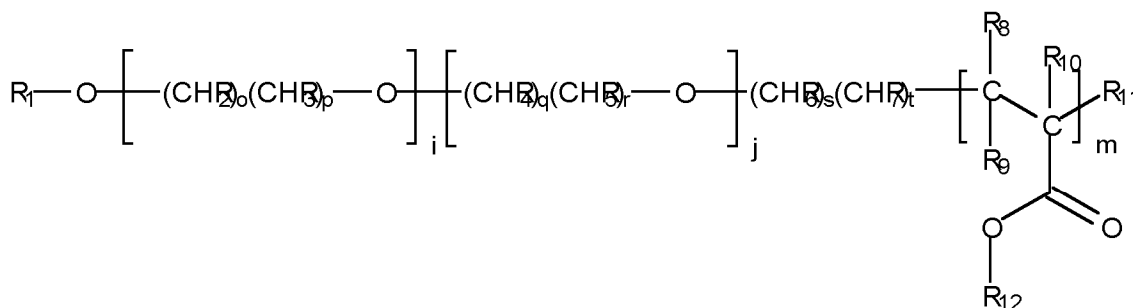
- 5 R_1 y R_2 pueden ser, independientemente entre sí, la unidad de repetición A o B o H, alquilo u OH o alilo $(-\text{CH}_2)\text{-CH}=\text{CH}_2$ o éster de alquilo, n puede ser igual a 0-1000, preferentemente 1-50, más preferentemente 1-5.

La unidad de repetición B se describe, por ejemplo, con la fórmula general (VIIa):



- 10 R_3 y R_4 pueden ser, independientemente entre sí, la unidad de repetición A o B o H, alquilo u OH o alilo $(-\text{CH}_2)\text{-CH}=\text{CH}_2$ o éster de alquilo, m puede ser igual a 0-1000, preferentemente 1-50, más preferentemente 1-5.

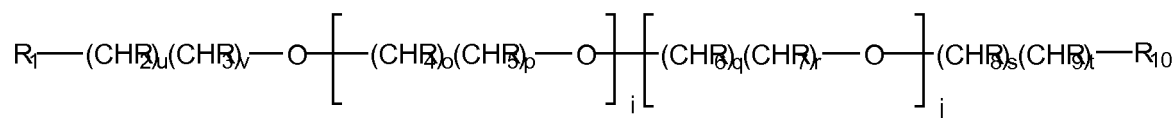
Por "copolímeros de óxido de polialquileno-poli(met)acrilato" se entienden, por ejemplo, polímeros de la fórmula general (VIII):



- 15 (VIII)
- R_1 a R_7 , independientemente entre sí, pueden ser H o alquilo u OH u O-alquilo o alilo $(-\text{CH}_2)\text{-CH}=\text{CH}_2$ u O-alilo $(-\text{O}(\text{CH}_2)\text{-CH}=\text{CH}_2)$ o éster de alquilo,
- i y m pueden ser, independientemente entre sí, 1-1000,
- j puede ser igual a 0-1000,
- 20 s y t pueden ser, independientemente entre sí, 0-10, preferentemente 0-6,
- o , p , q y r pueden ser, independientemente entre sí, 1-10, preferentemente 1-5, más preferentemente 1,
- R_8 y R_9 pueden ser, independientemente entre sí, H o F,
- R_{10} puede ser H o F o metilo,
- R_{11} puede ser H o F o alquilo u OH u O-alquilo o alilo $(-\text{CH}_2)\text{-CH}=\text{CH}_2$ u O-alilo $(-\text{O}(\text{CH}_2)\text{-CH}=\text{CH}_2)$ o poli(óxido de alquileno) $(-\text{CR}_{13}\text{H-CH}_2\text{-O})_s\text{-R}_{14}$ ((con $s=1\text{-}1000$), en la que R_{13} y R_{14} pueden ser, independientemente entre sí, H o alquilo, u O-alquilo o alilo $(-\text{CH}_2)\text{-CH}=\text{CH}_2$ u O-alilo $(-\text{O}(\text{CH}_2)\text{-CH}=\text{CH}_2)$, preferentemente H, metilo o etilo u OH,
- 25 R_{12} puede ser H o alquilo o alquilo ramificado (C4-C20) o alilo $(-\text{CH}_2)\text{-CH}=\text{CH}_2$ u poli(óxido de alquileno) $(-\text{CR}_{13}\text{H-CH}_2\text{-O})_n\text{-R}_{14}$ ((con $n=1\text{-}1000$), en la que R_{13} y R_{14} pueden ser, independientemente entre sí, H o alquilo, u O-alquilo o alilo $(-\text{CH}_2)\text{-CH}=\text{CH}_2$ u O-alilo $(-\text{O}(\text{CH}_2)\text{-CH}=\text{CH}_2)$, preferentemente H, metilo o etilo u OH.
- 30

Por "copolímero en bloque de poli(óxido de alquileno)-poli(met)acrilato" se entienden, por ejemplo, polímeros de la estructura general:

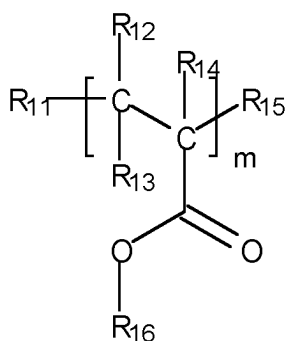
ABA; BAB; ABAB; BABA; ABABA; BABAB, AABB, BAAA; AABBA, BBAABB y otras secuencias regulares de las unidades de repetición A y B, describiéndose la unidad de repetición A, por ejemplo, con la fórmula general (IX)



(IX)

- 5 en la que R₁ a R₁₀, independientemente entre sí, pueden ser unidades de repetición A o B o H o alquilo u OH u O-alquilo o alilo (-CH₂-CH=CH₂) u O-alilo (-O-(CH₂-CH=CH₂), i y j pueden ser, independientemente entre sí, iguales a 0-1000, s, t, u y v pueden ser, independientemente entre sí, iguales a 0-10, preferentemente 0-6, o, p, q y r pueden ser, independientemente entre sí, iguales a 1-10, preferentemente 1-5, más preferentemente 1.

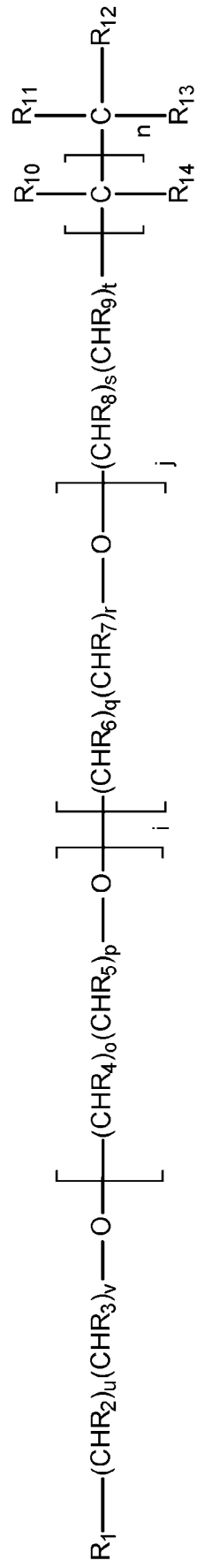
La unidad de repetición B se denomina, por ejemplo, con la fórmula general (IXa):



(IXa)

- 10 en la que R₁₂ y R₁₃ pueden ser, independientemente entre sí, iguales a H o F, R₁₄ puede ser igual a H o F o metilo, R₁₁ y R₁₅ pueden ser unidades de repetición A o B o H o F o alquilo u OH u O-alquilo o alilo (-CH₂-CH=CH₂) u O-alilo (-O-(CH₂-CH=CH₂),
- 15 R₁₆ puede ser igual a H o alquilo o alilo (-CH₂-CH=CH₂) o poli(óxido de alquileno) (-CR₁₇H-CH₂-O-)_n-R₁₈ ((con n=1-1000), en la que R₁₇ y R₁₈ pueden ser, independientemente entre sí, iguales a H o alquilo, u O-alquilo o alilo (-CH₂-CH=CH₂) u O-alilo (-O-(CH₂-CH=CH₂), preferentemente metilo o etilo u OH, m puede ser igual a 1-1000.

Por "copolímeros de óxido de polialquileno-(poli)alquilo" se entienden, por ejemplo, polímeros de la fórmula general (X):



(X)

R₁ a R₉, independientemente entre sí, pueden ser H o alquilo u OH u O-alquilo o alilo $-(\text{CH}_2)\text{-CH}=\text{CH}_2$ u O-alilo $(-\text{O}(\text{CH}_2)\text{-CH}=\text{CH}_2)$ o éster de alquilo,

i y n pueden ser, independientemente entre sí, 1-1000,

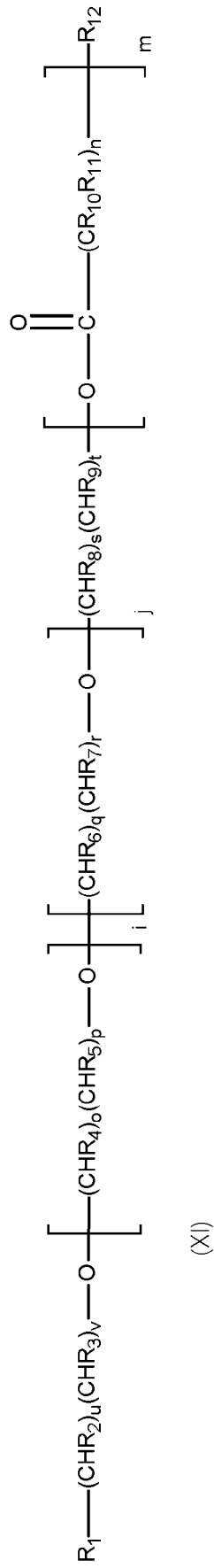
j puede ser 0-1000,

5 s, t, u y v pueden ser, independientemente entre sí, 0-10, preferentemente 0-6,

o, p, q y r pueden ser, independientemente entre sí, 1-10, preferentemente 1-5, más preferentemente 1.

R₁₀ a R₁₄, independientemente entre sí, pueden ser H o F o alquilo u OH u O-alquilo o alilo $-(\text{CH}_2)\text{-CH}=\text{CH}_2$ u O-alilo $(-\text{O}(\text{CH}_2)\text{-CH}=\text{CH}_2)$.

10 Por "copolímeros de éster de alquilo (fluorado)-óxido de polialquileno" se entienden, por ejemplo, polímeros de la fórmula general (XI):



- R₁ a R₉, independientemente entre sí, pueden ser H o alquilo u OH u O-alquilo o alilo $-(\text{CH}_2)\text{-CH}=\text{CH}_2$ u O-alilo $(-\text{O}(\text{CH}_2)\text{-CH}=\text{CH}_2)$ o éster de alquilo,
 i puede ser igual a 1-1000,
 j puede ser igual a 0-1000,
 5 s, t, u y v pueden ser, independientemente entre sí, 0-20, preferentemente 0-12,
 o, p, q y r pueden ser, independientemente entre sí, 1-10, preferentemente 1-5, más preferentemente 1.
 R₁₀ a R₁₂, independientemente entre sí, pueden ser H o F o alquilo u OH u O-alquilo o alilo $-(\text{CH}_2)\text{-CH}=\text{CH}_2$ u O-alilo $(-\text{O}(\text{CH}_2)\text{-CH}=\text{CH}_2)$,
 n puede ser 1-20,
 10 m puede ser 1-1000.

Por "polialquilenóxidos altamente ramificados" se entienden, por ejemplo, polímeros como los que se describen en los documentos EP 1141 083, DE 102 11 664, WO 00/56802, WO 03/062306, WO 96/19537, WO 03/54204, WO 03/93343, WO 05/037893, WO 04/020503, DE 10 2004 026 904, WO 99/16810, WO 05/026234 y DE 10 2005 009 166.

- 15 La semilla de hinchamiento contiene del 60 al 99,9 % en peso, preferentemente del 60 al 80 % en peso, de al menos un monómero no iónico etilénicamente insaturado, y del 0,1 al 40 % en peso, preferentemente del 20 al 40 % en peso, de al menos un monómero hidrófilo etilénicamente insaturado.

El tamaño de partícula promedio en el estado no hinchado del polímero de fase de núcleo, que contiene semilla y semilla de hinchamiento, asciende de 50 a 300 nm, preferentemente de 50 a 200 nm.

- 20 Por los "monómeros no iónicos etilénicamente insaturados de la semilla de hinchamiento" se entienden, por ejemplo, estireno, viniltolueno, etileno, butadieno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, alquilo(C₁-C₂₀) o ésteres de alqueno(C₃-C₂₀) del 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,
 25 acrilato de oleílo, metacrilato de oleílo, acrilato de palmitilo, metacrilato de palmitilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, monómeros que contienen grupos hidroxilo, en particular (met)acrilato de hidroxialquilo C₁-C₁₀, tal como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de glicidilo, preferentemente metacrilato de metilo.

- 30 Por los "monómeros hidrófilos etilénicamente insaturados de la semilla de hinchamiento" se entienden, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido acriloxipropiónico, ácido metacriloxipropiónico, ácido acriloxiacético, ácido metacriloxiacético, ácido crotonico, ácido aconítico, ácido itacónico, maleato de monometilo, ácido maleico, itaconato de monometilo, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, fumarato de monometilo, anhídrido de ácido itacónico, así como los ácidos grasos de aceite de linaza ácido oleico, ácido linólico y ácido linolénico, así como los otros ácidos grasos ácido de aceite de ricino, ácido palmitoleico, ácido elaidico, ácido vaccénico, ácido icosenoico, ácido cetoleico,
 35 ácido erúxico, ácido nervónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico, preferentemente ácido acrílico y ácido metacrílico.

El polímero de fase de envoltura contiene al menos el 50 % en peso de un monómero no iónico etilénicamente insaturado.

- 40 Por los "monómeros no iónicos etilénicamente insaturados del polímero de fase de envoltura" se entienden, por ejemplo, estireno, etilvinilbenceno, viniltolueno, etileno, butadieno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, alquilo(C₁-C₂₀) o ésteres de alqueno(C₃-C₂₀) del 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 oleílo, metacrilato de oleílo, acrilato de palmitilo, metacrilato de palmitilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, monómeros que contienen grupos hidroxilo, en particular (met)acrilato de hidroxialquilo C₁-C₁₀, tal como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)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 El polímero de fase de envoltura rodea el polímero de fase de núcleo y posee, en el estado protonado, una temperatura de transición vítrea, determinada según la ecuación de Fox, entre -60 °C y 120 °C.
 50

El tamaño de partícula del polímero de núcleo-envoltura, que consta de polímero de fase de núcleo y de fase de envoltura en el estado no hinchado, asciende de 60 a 1000 nm, preferentemente de 60 a 500 nm.

- 55 Si se polimeriza en solución o dilución acuosa, entonces los monómeros pueden neutralizarse total o parcialmente por bases antes o durante la polimerización. Como bases pueden utilizarse, por ejemplo, compuestos alcalinos o alcalinotérreos tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, óxido de magnesio, carbonato de sodio; amoniaco; aminas primarias, secundarias y terciarias, tales como etilamina, propilamina, monoisopropilamina, monobutilamina, hexilamina, etanolamina, dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, tributilamina, trietanolamina, dimetoxietilamina, 2-etoxietilamina, 3-etoxipropilamina, dimetiletanolamina,

diisopropanolamina, morfolina, etilendiamina, 2-dietilaminoetilamina, 2,3-diaminopropano, 1,2-propilendiamina, dimetilaminopropilamina, neopentanodiamina, hexametilendiamina, 4,9-dioxadodecan-1,12-diamina, polietilenimina, polivinilamina o mezclas de las enumeradas.

5 Preferentemente, los monómeros hidrófilos etilénicamente insaturados que se usan en (i) no se neutralizan antes o durante la polimerización.

La neutralización enumerada en (ii) se realiza con una o varias de las bases mencionadas para hinchar el núcleo y, a continuación, formar la partícula hueca orgánica. Preferentemente, para la neutralización enumerada en (ii) se utilizan hidróxido de sodio, amoníaco, trietanolamina y dietanolamina.

10 Si la neutralización enumerada en (ii) hasta un valor de pH de al menos 7,5, de las_[DK6] partículas así formadas con al menos una base, se lleva a cabo en presencia de al menos el 0,5 % en peso de un monómero plastificante no iónico etilénicamente insaturado, con respecto al peso total del polímero de cubierta nuclear, puede realizarse bajo las siguientes condiciones:

- 15 (a) no tiene lugar ninguna homopolimerización del monómero plastificante,
 (b) en presencia de un monómero plastificante con una temperatura de techo inferior a 181 °C, preferentemente inferior a 95 °C,
 (c) después de que se haya detenido la polimerización por la adición de un inhibidor o agente de reducción, o
 (d) cuando la cantidad total del iniciador solo asciende hasta el 0,5 % en peso del polímero de fase de envoltura y, o bien se añaden antes del inicio de la adición los monómeros del polímero de fase de envoltura, o bien se añade solo durante el primer 50 % de la adición el monómeros del polímero de fase de envoltura._[DK7]

20 La neutralización enumerada en ii) también puede realizarse bajo condiciones en las cuales tiene lugar una polimerización sustancial_{[B8][B9]}.

25 Por "homopolimerización" se entiende la polimerización de solo un monómero para formar un polímero, que solo contiene una unidad de repetición, con una velocidad de polimerización que, bajo condiciones de la polimerización en emulsión por radicales libres, se corresponde al menos con el 10 % o más de la velocidad de polimerización de estireno bajo estas condiciones.

Por los "monómeros plastificantes no iónicos etilénicamente insaturados que no presentan ninguna homopolimerización bajo condiciones en las cuales aún puede comprobarse un flujo de radicales esencial" se entienden, por ejemplo, anhídrido del ácido maleico, estilbena o α -metilestireno.

30 Por los "monómeros plastificantes no iónicos etilénicamente insaturados con una temperatura de techo inferior a 181 °C, preferentemente inferior a 95 °C, se entienden, por ejemplo, α -metilestireno, éster del ácido 2-fenilacrílico/ácido atróico (por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo), 2-metil-2-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno, 1,1-difeniletano o metil-2-*terc.*-butilacrilato, así como otros monómeros enumerados en J. Brandrup, E.H. Immergut, *Polymer Handbook* 3.^a edición, II/316 y ss.

35 Para asegurar que no está presente ningún flujo de radicales esencial bajo el que pueden polimerizarse los monómeros plastificantes, hay distintas medidas, tales como la adición de uno o varios inhibidores de polimerización, la adición de uno o varios agentes de reducción, la espera durante un período de tiempo suficiente hasta que ya no está presente ningún número significativo de radicales libres, a causa de lo cual se realiza la interrupción, la refrigeración del contenido del reactor para limitar la reactividad de los radicales libres así como la formación de nuevos radicales por descomposición térmica, así como combinaciones de los mismos.

40 Una medida preferente incluye la adición de uno o varios inhibidores de polimerización tales como, por ejemplo, N,N-dietilhidroxilamina, N-nitrosodifenilamina, 2,4-dinitrofenilhidrazina, p-fenilendiamina, fenatiarina, aloocimeno, fosfito de trietilo, 4-nitrosufenol, 2-nitrofenol, p-aminofenol, 4-hidroxi-TEMPO (también conocido como 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxi, radical libre), hidroquinona, p-metoxihidroquinona, *terc.*-butil-p-hidroquinona, 2,5-di-*terc.*-butil-p-hidroquinona, 1,4-naftalendiol, 4-*terc.*-butil-1-catecol, sulfato de cobre, nitrato de cobre, cresol y fenol.

45 Agentes de reducción típicos son compuestos de azufre que tienen efecto reductor, por ejemplo, bisulfitos, sulfitos, sulfinatos, tiosulfatos, ditionitos y tetratonatos de metales alcalinos y compuestos de amonio y sus aductos, tales como hidroximetilsulfatos de sodio y bisulfitos de acetona, así como compuestos polihidroxi que tienen efecto reductor, tales como carbohidratos y sus derivados, tales como, por ejemplo, ácido ascórbico, ácido isoascórbico y sus sales (por ejemplo, eritorbato de sodio).

50 Si se usan, los inhibidores de polimerización o agentes de reducción se añaden en una cantidad eficaz que detiene fundamentalmente cualquier polimerización, generalmente de 25 a 5000 partes por millón ("ppm"), preferentemente de 50 al 3500 ppm, basándose en las sustancias sólidas del polímero. Preferentemente, el/los inhibidor(es) de polimerización o agente(s) de reducción se añaden mientras el polímero de varias fases se encuentra a la o bajo la temperatura en la que se ha polimerizado el polímero de fase de envoltura.

55 Si (ii) se lleva a cabo en presencia de un monómero plastificante, entonces por el "monómero plastificante" se entiende,

por ejemplo, estireno, α -metilestireno, viniltolueno, etileno, butadieno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, alquilo(C₁-C₂₀) o ésteres de alqueno(C₃-C₂₀) del 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 oleílo, metacrilato de oleílo, acrilato de palmitilo, metacrilato de palmitilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, éster del ácido 2-fenilacrílico/ácido atróptico (por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo), 2-metil-2-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno, 1,1-difeniletano, 1,2-difeniletano, metil-2-*terc.*-butilacrilato o anhídrido del ácido maleico. Preferentemente, como monómero plastificante se utiliza estireno o α -metilestireno.

La polimerización del monómero plastificante no iónico etilénicamente insaturado (iii) puede realizarse con o sin adición de otros monómeros no iónicos etilénicamente insaturados tras la adición de la base.

Otras envolturas contienen asimismo al menos un monómero no iónico etilénicamente insaturado.

Por los "monómeros no iónicos etilénicamente insaturados" se entienden, por ejemplo, estireno, etilvinilbenceno, viniltolueno, etileno, butadieno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, alquilo(C₁-C₂₀) o ésteres de alqueno(C₃-C₂₀) del 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 oleílo, metacrilato de oleílo, acrilato de palmitilo, metacrilato de palmitilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, monómeros que contienen grupos hidroxilo, en particular (met)acrilato de hidroxialquilo C₁-C₁₀, tal como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)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.

Si se usan los productos de polimerización obtenibles de acuerdo con la invención para la pintura, el tamaño de partícula final promedio debería ascender de 100 a 600 nm, para la aplicación en papel y en la cosmética, de 200 a 2500 nm, y para espumas, de 300 a 800 nm.

En la pintura, pueden sustituirse habitualmente pigmentos utilizados, específicamente TiO₂, completa o parcialmente por la dispersión polimérica descrita en este caso. Típicamente, tales pinturas contienen, entre otras cosas, agua, espesantes, bases, distribuidores de pigmento, espesantes asociativos, antiespumantes, biocidas, aglutinantes, así como agentes auxiliares de formación de película.

La dispersión de partículas huecas también puede usarse para aplicaciones similares en otros revestimientos que constan de productos de condensación resinosos, tales como fenolatos y aminoplastos, por ejemplo, formaldehído de urea y formaldehído de melamina. Del mismo modo, es posible el uso en otros revestimientos que se basan en alquidos dispersables en agua, poliuretanos, poliésteres, vinilacetatos de etilo así como butadieno de estireno.

La utilización de los pigmentos orgánicos obtenibles según el procedimiento de acuerdo con la invención en revestimientos de papel da como resultado un aumento del brillo del papel. Esto se puede atribuir a la envoltura deformable bajo presión, al contrario que en el caso de pigmentos inorgánicos. También se aumenta la calidad de impresión del papel. El reemplazo de pigmentos inorgánicos por los pigmentos orgánicos descritos en este caso da como resultado una disminución de la densidad del revestimiento y, por lo tanto, papel más ligero.

En cosmética, los pigmentos orgánicos obtenibles según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden utilizarse, por ejemplo, en cremas solares para reforzar la fotoprotección. Por las propiedades excepcionales de dispersión de luz, se aumenta la probabilidad de absorción de radiación UV por sustancias UV-activas en la crema solar.

Los pigmentos orgánicos obtenibles según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden utilizarse además en espumas, productos fitosanitarios, masas de moldeo termoplásticas y tintas.

Los productos de polimerización pueden prepararse según procedimientos de polimerización habituales de la polimerización en emulsión. Preferentemente, se trabaja en ausencia de oxígeno, preferentemente en una corriente de nitrógeno. Para los procedimientos de polimerización se usan los conjuntos de aparatos habituales, por ejemplo, depósitos de agitación, cascadas de depósitos de agitación, autoclaves, reactores tubulares y amasadoras. La polimerización puede realizarse en medios de solución o dilución, tales como, por ejemplo, tolueno, o-xileno, p-xileno, cumeno, clorobenceno, etilbenceno, mezclas industriales de alquilaromatos, ciclohexano, mezclas técnicas de alifatos, acetona, ciclohexanona, tetrahidrofurano, dioxano, glicoles y derivados de glicol, polialquilenglicoles y sus derivados, dietil éter, *terc.*-butilmetiléter, metiléter del ácido acético, isopropanol, etanol, agua o mezclas tales como, por ejemplo, mezclas de isopropanol/agua.

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

La polimerización se lleva a cabo preferentemente en presencia de compuestos que forman radicales. De estos compuestos, se necesita hasta el 30, preferentemente del 0,05 al 15, más preferentemente del 0,1_[DK10] al 5 % en peso, con respecto a los monómeros utilizados en la polimerización. En el caso de sistemas de iniciador de varios

componentes (por ejemplo, sistemas de iniciadores redox), las indicaciones de peso anteriores hacen referencia a la suma de los componentes.

5 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 en agua o incluso no solubles en agua, son peróxido de hidrógeno, peróxido de dibenzoílo, peroxidicarbonato de dicitclohexilo, peróxido de dilauroílo, peróxido de metiletilcetona, peróxido de di-*terc.*-butilo, peróxido de acetilacetona, hidroperóxido de *terc.*-butilo, hidroperóxido de cumeno, *terc.*-perneodecanoato, *terc.*-perpivalato de amilo, *terc.*-perpivalato de butilo, *terc.*-perneohexanoato, *terc.*-butilper-2-etilhexanoato, *terc.*-perbenzoato de butilo, peroxodisulfato de litio, de sodio, de potasio o de amonio, azodiisobutironitrilo, dicloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), 2-(carbamoilazo)isobutironitrilo y ácido 4,4-azobis (4-cianoaléxico).

10 Los iniciadores pueden emplearse solos o en mezcla entre sí, por ejemplo, mezclas de peróxido de hidrógeno y peroxodisulfato de sodio. Para la polimerización en medio acuoso, se utilizan preferentemente iniciadores solubles en agua.

15 Como iniciadores de polimerización, también pueden usarse los sistemas de iniciadores redox conocidos. Tales sistemas de iniciadores redox contienen al menos un compuesto que contiene peróxido en combinación con un coiniciador redox, por ejemplo, compuestos de azufre con efecto reductor, por ejemplo, bisulfitos, sulfitos, sulfinatos, tiosulfatos, ditionitos y tetratonatos de metales alcalinos y compuestos de amonio y sus aductos, tales como hidroximetilsulfinatos de sodio y bisulfitos de acetona, así como ácido ascórbico, ácido isoascórbico y eritorbato de sodio. Así, pueden utilizarse combinaciones de peroxodisulfatos con hidrogenosulfitos de metales alcalinos o de amonio, por ejemplo, peroxodisulfato de amonio y disulfito de amonio. La cantidad del compuesto que contiene peróxido respecto al coiniciador redox asciende de 30:1 a 0,05:1.

20 En combinación con los iniciadores o los sistemas de iniciadores redox, pueden utilizarse adicionalmente catalizadores de metales de transición, por ejemplo, sales de hierro, cobalto, níquel, cobre, vanadio y manganeso. Sales adecuadas son, por ejemplo, sulfato de hierro(II), cloruro de cobre(II), sulfato de níquel(II), cloruro de cobre(I) o incluso complejos quelantes de hierro tales como K[Fe-III-EDTA] o Na[Fe-III-EDTA]_[DK11]. Con respecto a los monómeros que van a polimerizarse o a los monómeros de una fase que van a polimerizarse, se utiliza la sal de metales de transición que tiene efecto reductor en una concentración de 0,1 ppm a 1000 ppm. Así, pueden utilizarse combinaciones de peróxido de hidrógeno con sales de hierro(II), tales como, por ejemplo, del 0,5 al 30 % de peróxido de hidrógeno y de 0,1 a 500 ppm de sal de Mohr.

25 En el caso de la polimerización en disolventes orgánicos, también pueden usarse conjuntamente, en combinación con los iniciadores anteriormente mencionados, coiniciadores redox y/o catalizadores de metales de transición, por ejemplo, benzoína, dimetilnilina, ácido ascórbico así como complejos orgánicamente solubles de metales pesados, tales como cobre, cobalto, hierro, manganeso, níquel y cromo. Las cantidades usadas habitualmente de coiniciadores redox o catalizadores de metales de transición ascienden en este caso habitualmente, de manera aproximada, de 0,1 a 1000 ppm, con respecto a la cantidad utilizada de monómeros.

30 En caso de que la mezcla de reacción se prepolimerice en el límite inferior del intervalo de temperatura que se considera para la polimerización y, a continuación, se polimerice completamente a una temperatura superior, resulta conveniente usar al menos dos iniciadores o sistemas de iniciadores distintos que se descompongan a diferentes temperaturas, de manera que en cada intervalo de temperatura esté a disposición una concentración suficiente de radicales, o usar un sistema de iniciadores redox en el cual el componente que contiene peróxido se active a menor temperatura en primer lugar por un coiniciador y se descomponga térmicamente a una temperatura superior sin que sea necesario otro coiniciador.

35 El iniciador también puede añadirse en fases, o la velocidad de adición del iniciador puede variarse a lo largo del tiempo.

40 Para producir productos de polimerización con bajo peso molecular promedio, a menudo resulta conveniente llevar a cabo la copolimerización en presencia de reguladores. Para ello, pueden usarse reguladores habituales, tales como, por ejemplo, compuestos que contienen grupos SH orgánicos, tales 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 utilizan generalmente en cantidades del 0,1 al 20 % en peso, con respecto a los monómeros. Por la elección del disolvente adecuado también puede influirse sobre el peso molecular promedio. Así, la polimerización en presencia de diluyentes con átomos de H bencílicos, o en presencia de alcoholes secundarios tales como, por ejemplo, isopropanol, da como resultado una reducción del peso molecular promedio por transferencia de cadena.

45 Los productos de polimerización con bajo o menor peso molecular también se obtienen por: variación de la temperatura y/o de la concentración de iniciador y/o de la velocidad de afluencia de los monómeros.

50 Para producir copolímeros de mayor peso molecular, a menudo resulta conveniente trabajar en presencia de reticulantes durante la polimerización. Tales reticulantes son compuestos con dos o varios grupos etilénicamente

insaturados, tales como, por ejemplo, diacrilatos o dimetacrilatos de al menos alcoholes divalente saturados, tales como, 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. Como reticulantes también pueden utilizarse los ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico de alcoholes con más de 2 grupos OH, por ejemplo, triacrilato de trimetilolpropano o trimetacrilato de trimetilolpropano. Otra clase de reticulantes son diacrilatos o dimetacrilatos de polietilenglicoles o polipropilenglicoles con pesos moleculares de respectivamente 200 a 9000. Los polietilenglicoles o polipropilenglicoles que se usan para la preparación de los diacrilatos o dimetacrilatos tienen preferentemente un peso molecular de respectivamente 400 a 2000. 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 contengan distribuidas estadísticamente las unidades de óxido de etileno y óxido de propileno. Para la preparación de los reticulantes también son adecuados los oligómeros del óxido de etileno u óxido de propileno, por ejemplo, diacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol y/o dimetacrilato de tetraetilenglicol.

Como reticulantes son apropiados además acrilato de vinilo, metacrilato de vinilo, itaconato de vinilo, divinil éster de ácido adípico, divinil éter de butanodiol, trivinil éter de trimetilolpropano, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, metacrilato de matalilo, ftalato de dialilo, isocianurato de trialilo, trialil éter de pentaeritritol, sacarosa de trialilo, sacarosa de pentaalilo, sucrosa de pentaalilo, metilénbis(met)acrilamida, diviniletilenurea, divinilpropilénurea, divinilbenceno, divinildioxano, cianurato de trialilo, silano de tetraalilo, silano de tetravinilo y bis- o poliacrilsiloxanos (por ejemplo, Tegomere® de la empresa Evonik Industries AG).

Los reticulantes se utilizan preferentemente en cantidades del 0,1 al 70 % en peso, con respecto a los monómeros que van a polimerizarse de una fase. Los reticulantes pueden añadirse en cualquier fase.

Además, puede ser ventajoso estabilizar las gotículas monoméricas o partículas poliméricas por sustancias auxiliares tensioactivas. Típicamente, se usan para ello emulsionantes o coloides protectores. Se consideran emulsionantes aniónicos, no iónicos, catiónicos y anfotéricos. Emulsionantes aniónicos son, por ejemplo, ácidos alquilbencenosulfónicos, alquilbencenosulfonatos alcalinotérricos, ácidos grasos sulfonados, olefinas sulfonadas, difeniléteres sulfonados, sulfosuccinatos, sulfatos de alcoholes grasos, sulfatos de alquilfenol, étersulfatos de alquilpoliglicol, étersulfatos de alcoholes grasos, fosfatos de alcoholes grasos, fosfatos de alquilfenol, éterfosfatos de alquilpoliglicol, óxidofosfatos de alquilpoliglicol, y éterfosfatos de alcoholes grasos. Como emulsionantes no iónicos pueden usarse, por ejemplo, etoxilatos de alquilfenol, etoxilatos de alcoholes primarios, etoxilatos de alcoholes grasos, etoxilatos de alcanolamida, y etoxilatos de amina grasa. Como emulsionantes catiónicos o anfotéricos se usan, por ejemplo: aminoalcoxilatos cuaternizados, alquilbetaína, alquilamidobetaína y sulfobetaina.

Coloides protectores típicos son, por ejemplo, derivados de celulosa, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, poliviniléteres, 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 copolímeros que contienen anhídrido del ácido maleico, tales como los que están descritos, por ejemplo, en el documento DE 2 501123.

Preferentemente, se utilizan alquilbencenosulfonatos alcalinotérricos y étersulfatos de alquilpoliglicol.

Los emulsionantes o coloides protectores se utilizan habitualmente en concentraciones del 0,05 al 20 % en peso, con respecto a los monómeros que van a polimerizarse o a los monómeros que van a polimerizarse de una fase. La realización de la polimerización puede llevarse a cabo de manera continua o discontinua según múltiples variantes. Habitualmente, se dispone una parte de los monómeros, dado el caso, en un diluyente o disolvente adecuado y, dado el caso, en presencia de un emulsionante, de un coloide protector u otra sustancia auxiliar, se inertiza, y se aumenta la temperatura hasta alcanzar la temperatura de polimerización deseada. No obstante, también puede disponerse únicamente un diluyente adecuado. En el plazo de un período de tiempo definido, el iniciador de radicales, otros monómeros y otras sustancias auxiliares, tales como, por ejemplo, reguladores o reticulantes, se dosifican, dado el caso, en un diluyente. Los tiempos de afluencia pueden elegirse con diferente duración. Por ejemplo, para la afluencia del iniciador puede elegirse un tiempo de afluencia más largo que para la afluencia del monómero.

Si el producto de polimerización se prepara en un disolvente o mezcla de disolvente volátil en vapor de agua, entonces el disolvente puede separarse del vapor de agua por vertido, con el fin de llegar a una solución o dispersión acuosas. El producto de polimerización también puede separarse del diluyente orgánico por un procedimiento de secado.

Por el procedimiento de acuerdo con la invención se obtiene una eficiencia de dispersión considerablemente superior en pinturas y, con ello, una mejora considerable del grado de blancura. Además, se obtienen partículas con una cavidad considerablemente mayor. El grado de blancura de las partículas poliméricas es superior a 70, preferentemente superior a 79.

Otro objeto de la invención es asimismo el uso de las partículas huecas orgánicas obtenibles de acuerdo con la invención en pinturas, revestimientos de papel, espumas, productos fitosanitarios, tintas, masas de moldeo

termoplásticas y agentes cosméticos, preferentemente en pinturas.

Otro objeto de la invención es una pintura en forma de una composición al agua, que contiene

- al menos una partícula hueca orgánica de acuerdo con la invención, como se ha definido anteriormente,
- al menos un polímero formador de película,
- 5 - dado el caso, cargas (in)orgánicas y/o, dado el caso, otros pigmentos (in)orgánicos,
- dado el caso, al menos un agente auxiliar habitual, y
- agua.

10 Polímeros formadores de película adecuados pueden ser polímeros en emulsión acuosos a base de polímeros de acrilato puro o polímeros de estireno-acrilato, así como todos los otros polímeros formadores de película para revestimientos que constan de productos de condensación resinosos que incluyen fenolatos y aminoplastos, así como que contienen formaldehído de urea y formaldehído de melamina. Del mismo modo, es posible el uso de otros polímeros que se basan en alquidos dispersables en agua, poliuretanos, poliésteres, vinilacetatos de etilo así como butadieno de estireno.

15 Cargas adecuadas en sistemas de barniz transparente son, por ejemplo, agentes de mateado que afectan mucho así, de manera deseada, al brillo. Por regla general, los agentes de mateado son transparentes y pueden ser tanto orgánicos como inorgánicos. Cargas inorgánicas a base de sílice son las más adecuadas y están comercialmente disponibles de manera generalizada. Ejemplos son las marcas Syloid® de la empresa W.R. Grace & Company y las marcas Acematt® de la empresa Evonik Industries AG. Agentes de mateado orgánicos pueden obtenerse, por ejemplo, de la empresa BYK-Chemie GmbH con las marcas Ceraflour® y Ceramat®, y de la empresa Deuteron GmbH con la marca Deuteron MK®. Otras cargas adecuadas para pinturas de dispersión son aluminosilicatos, como feldespatos, silicatos, tales como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos alcalinotérreos, tales como carbonato de calcio, por ejemplo, en forma de calcita o creta, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos alcalinotérreos, como sulfato de calcio, dióxido de silicio, etc. De acuerdo con la naturaleza, en pinturas se prefieren cargas con tamaño de partículas fino. Las cargas pueden usarse como componentes individuales. Sin embargo, en la práctica, han probado especialmente su eficacia mezclas de cargas, por ejemplo, carbonato de calcio/caolín, carbonato de calcio/talco. Por regla general, las pinturas brillantes presentan solo pequeñas cantidades de cargas con un tamaño muy fino de partículas o no contienen ninguna carga.

25 Las cargas con un tamaño fino de partículas también pueden usarse para aumentar el poder cubriente y/o para la reducción de pigmentos blancos. Para ajustar el poder cubriente del tono del color y de la intensidad del color se usan preferentemente mezclas de pigmentos de color y cargas.

30 Pigmentos adecuados son, por ejemplo, pigmentos blancos inorgánicos tales como dióxido de titanio, preferentemente en la forma de rutilo, sulfato de bario, óxido de zinc, sulfuro de zinc, carbonato de plomo alcalino, trióxido de antimonio, litoponas (sulfuro de zinc + sulfato de bario) o pigmentos coloreados, por ejemplo, óxidos de hierro, negro de humo, grafito, cromato de zinc, verde de cobalto, azul ultramar, negro manganeso, negro de antimonio, violeta de manganeso, azul de París o verde de Schweinfurt. Además de los pigmentos inorgánicos, las pinturas de dispersión de acuerdo con la invención también pueden contener pigmentos de color, por ejemplo, sepia, gutagamba, pardo de Cassel, rojo de toluidina, pararrojo, amarillo Hanse, índigo, colorantes azoicos, colorantes antraquinoides e indigoides así como dioxazina, pigmentos de quinacridona, de ftalocianina, de isoindolinona y de complejos metálicos. Además, son adecuadas las marcas Luconyl® de la empresa BASF SE tales como, por ejemplo, el amarillo Lyconyl®, marrón Luconyl® y rojo Luconyl®, en particular las variantes transparentes.

35 Entre los agentes auxiliares habituales se incluyen agentes humectantes o dispersantes, tales como polifosfatos de sodio, potasio o amonio, sales de metales alcalinos y sales de amonio de copolímeros de ácido acrílico o de anhídrido de ácido maleico, polifosfonatos, tales como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfórico, sodio así como sales del ácido naftalensulfónico, especialmente sus sales de sodio.

45 Son más importantes los agentes auxiliares de formación de película, los espesantes y los antiespumantes. Agentes auxiliares de formación de película adecuados son, por ejemplo, Texanol® de la empresa Eastman Chemicals y los éteres y ésteres de glicol, por ejemplo, comercialmente disponibles de la empresa BASF SE, con los nombres Solvenon® y Lusolvan®, y de la empresa Dow Chemicals con el nombre comercial Dowanol®. La cantidad asciende preferentemente a < 10 % en peso y más preferentemente a < 5 % en peso de la formulación total. También es posible formular completamente sin disolventes.

50 Otros agentes auxiliares adecuados son agentes de dilatación, antiespumantes, biocidas y espesantes. Espesantes adecuados son, por ejemplo, espesantes asociativos, tales como espesantes de poliuretano. La cantidad del espesante asciende preferentemente a menos del 2,5 % en peso, más preferentemente a menos del 1,5 % en peso de espesante, con respecto al contenido de sólidos de la pintura. Otros indicios de formulación para pinturas de madera están descritos detalladamente en "water-based acrylates for decorative coatings" de los autores M. Schwartz y R. Baumstark, ISBN 3-87870-726-6.

55 La pintura de acuerdo con la invención puede aplicarse de manera habitual sobre sustratos, por ejemplo, por difusión, pulverización, inmersión, revestimiento con rodillo, revestimiento con espátula.

La invención debería explicarse con más detalle a continuación mediante ejemplos no limitantes.

Procedimientos experimentales

Determinación de la temperatura de transición vítrea

5 Las temperaturas de transición vítrea se determinaron por cálculo teórico por ecuación de Fox (John Wiley & Sons Ltd., Baffins Lane, Chichester, Inglaterra, 1997), habiéndose usado para polímeros con grupos de ácido carboxílico la temperatura de transición vítrea en el estado protonado.

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

en la que

10 T_{ga} y T_{gb} = temperatura de transición vítrea de los polímeros "a" y "b"
 W_a y W_b = porcentaje en peso de los polímeros "a" y "b"

Medición del tamaño de partícula

15 La determinación del tamaño de partícula se realizó en el presente documento y en las reivindicaciones adjuntas con ayuda del fraccionamiento hidrodinámico con un PSDA (siglas en inglés para "analizador de la distribución del tamaño de partícula") de la empresa Polymer Labs. El tipo de columna usado Cartridge PL0850-1020 se accionó a un caudal de 2 ml·min⁻¹. Las muestras se diluyeron con la solución de eluyente hasta una absorción de 0,03 AU·μl⁻¹.

20 La muestra se eluye por el principio de exclusión por tamaño dependiendo del diámetro hidrodinámico. El eluyente contiene el 0,2 % en peso de éter dodecilo(2,3), el 0,05 % en peso de dodecilsulfonato de sodio, el 0,02 % en peso de dihidrogenofosfato de sodio y el 0,02 % en peso de azida de sodio en agua desionizada. El pH se encuentra en 5,8. El tiempo de elución se calibra con látex de calibración de poliestireno. Se mide en el intervalo de 20 nm a 1200 nm. Se detecta con un detector UV con una longitud de onda de 254 nm.

La determinación del tamaño de partícula puede realizarse además con ayuda de un Coulter M4+ (analizador de partículas) o con ayuda de la espectroscopia de correlación de fotones y también determinación caselástica o dispersión de luz dinámica (norma DIN ISO 13321:2004-10) con un HPPS (siglas en inglés para "medidor de partículas de alto rendimiento") de la empresa Malvern.

25 Realización de la medición del grado de blancura

30 En un recipiente, se pesan 6 g de la pasta coloreada descrita a continuación y 0,312 g con respecto a la sustancia sólida de la dispersión de partículas huecas, la mezcla se homogeniza (sin mezclar agitando aire). Con ayuda de una rasqueta de 200 μm, se extrae a una velocidad de 0,9 cm/s una película de esta mezcla sobre una lámina de plástico negra (modelo mate, n.º de artículo 13.41 EG 870934001, empresa Bernd Schwegmann GmbH & Co. KG, D). Las muestras se secaron a 23 °C y a una humedad ambiental relativa del 40-50 % durante 24 h. A continuación, con un espectrofotómetro de la marca "Minolta CM-508i" se mide el grado de blancura (valor L del espacio cromático L a b según la norma **EN ISO 11664-4:2012-06**) en tres puntos distintos. Los puntos de medición se marcan para determinar posteriormente con un tornillo micrométrico los grosores de capa correspondientes de la película coloreada por medición diferencial relativamente a la lámina de plástico no revestida. Después de calcular un grosor de capa promedio así como un grado de blancura promedio a partir de las tres mediciones individuales, se realiza finalmente una normalización del grado de blancura obtenido a este respecto en un grosor de capa seca de 50 μm por extrapolación lineal. La calibración necesaria para ello se realizó por la medición del grado de blancura de una dispersión de partículas huecas estándar en un intervalo de grosor de capa seca de aproximadamente 30-60 μm.

Preparación de la pasta coloreada

40 En un recipiente, se disponen 185 g de agua y después se añaden las siguientes materias primas en la secuencia indicada en un dispersor a aproximadamente 1000 rpm y se agitan en conjunto durante 15 minutos hasta homogeneizar:

45 2 g de sosa cáustica al 20 % en peso, 12 g del distribuidor de pigmento Pigmentverteiler® MD 20 (copolímero del ácido maleico y diisobutileno de la empresa BASF SE), 6 g de Agitan® E 255 (antiespumante de siloxano de la empresa Münzing Chemie GmbH), 725 g de Acronal® A 684 (aglutinante, dispersión al 50 % en peso de la empresa BASF SE), 40 g de Texanol® (agente auxiliar de formación de película de la empresa Eastman Chemical Company), 4 g de Agitan® E 255 (antiespumante de siloxano de la empresa Münzing Chemie GmbH),
 50 25 g de DSX® 3000 (30 % en peso, espesante asociativo: poliéter modificado hidrofóbico (HMPE, por sus siglas en inglés) de la empresa BASF SE) y 2 g de DSX® 3801 (45 % en peso, espesante asociativo: uretano etoxilado modificado hidrofóbico (HEUR, por sus siglas en inglés) de la empresa BASF SE)

Ejemplos:

Preparación de las partículas de núcleo-envoltura:

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

Ejemplo 1:

Dispersión B1 (núcleo de hinchamiento):

5 El depósito, que consta de 526 g de agua, se calentó en un recipiente de polimerización, el cual se había equipado con un agitador de ancla, condensador de reflujo y dos vasos de alimentación, en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 82 °C. Tras la adición de una solución de 76 g de agua, 1,69 g de Disponil® FES 993 (étersulfatos de alquilpoliglicol (30 % en peso) y 10,96 de EFKA® 3031 (exentos de disolvente, copolímeros de injerto de polisiloxano-óxido de polialquileno con estructura tipo peine, empresa BASF SE), se esperó hasta que la temperatura de la solución
10 hubiera alcanzado nuevamente 82 °C. Después, se añadieron sucesivamente la preemulsión 1, que consta de 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 acuosa de peroxodisulfato de sodio al 10 % en peso, y se polimerizaron durante 30 min, habiéndose ajustado a 85 °C la temperatura dentro del recipiente de polimerización. A continuación, se dosificó la preemulsión 2, que consta de 236 g de agua, 18,63 g de Disponil® FES 993, 250 g de metacrilato de metilo y 144,31 g de ácido metacrílico, en el plazo de 120 min a 85 °C. Finalmente, el vaso de alimentación se enjuagó con 10 g de agua y se polimerizó durante otros 15 min.

Contenido sólido: 33,2 %

Valor de pH: 3,6

Tamaño de partícula (PSDA, volumen promedio): 124 nm

20 Temperatura de transición vítrea del polímero de fase de núcleo: 123 °C

Dispersión C1

El depósito, que consta de 451 g de agua y 94,4 g de la dispersión B1, se calentó en un recipiente de polimerización, el cual se había equipado con un agitador de ancla, condensador de reflujo y dos vasos de alimentación, en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 78 °C y se prepolimerizó durante 5 min tras la adición de 16,67 g de una
25 solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 2,5 % en peso. Después, la preemulsión 1, que consta de 28,3 g de agua, 2,22 g de Disponil® LDBS 20 (dodecibencenosulfonato de sodio (20 % en peso)), 3,56 g de ácido metacrílico, 23,15 g de metacrilato de metilo y 32,6 g de estireno, se empezó a dosificar junto con 33,34 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 2,5 % en peso durante 60 min a 78 °C; durante la alimentación, la temperatura interior se aumentó a 80 °C. Tras finalizar las alimentaciones, la preemulsión 2, que consta de 97,72 g de agua, 4,48 g de
30 Disponil® LDBS 20, 1,78 g de ácidos grasos de aceite de linaza, 0,87 g de metacrilato de alilo y 303,42 g de estireno, se empezó a dosificar junto con 8,34 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 2,5 % en peso durante 120 min a 80 °C; durante la alimentación, la temperatura interior se aumentó a 82 °C. Tras finalizar las alimentaciones, la temperatura interior se aumentó a 93 °C y se agitó durante 15 min antes de que se añadieran 16,67 g de α -metilestireno. Después de otros 40 min de agitación, la temperatura se redujo a 87 °C. Tras alcanzar la temperatura, se agitó durante 15 min antes de dosificar, durante 30 min, 209,55 g de una solución acuosa de amoniaco al 1,6 % en peso. Después de una nueva agitación de 15 minutos, se dosificó durante 30 min la preemulsión 3, que consta de 47 g de agua, 0,83 g de Disponil® LDBS 20 y 34,82 g de estireno. Cinco minutos tras el final de la alimentación, se añadieron 8,04 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de *terc.*-butilo junto con 19 g de agua, y se dosificaron durante 60 min 32,5 g de una solución acuosa de Rongalit-C® al 3,25 % en peso.

40 Contenido sólido: 29,4 %

Valor de pH: 9,3

Tamaño de partícula (Autosizer): 351 nm

Grado de blancura: 81

Temperatura de transición vítrea del polímero de fase de envoltura: 110 °C

45 Ejemplo comparativo 1

Dispersión BV1 (núcleo de hinchamiento)

El depósito, que consta de 526 g de agua, se calentó en un recipiente de polimerización, el cual se había equipado con un agitador de ancla, condensador de reflujo y dos vasos de alimentación, en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 82 °C. Tras la adición de una solución de 76 g de agua y 1,69 g de Disponil® FES 993, se esperó hasta que la temperatura de la solución hubiera alcanzado nuevamente 82 °C. Después, se añadieron sucesivamente la preemulsión 1, que consta de 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 acuosa de peroxodisulfato de sodio al 10 % en peso, y se polimerizaron durante 30 min, habiéndose ajustado a 85 °C la temperatura dentro del recipiente de polimerización. A continuación, se dosificó la preemulsión 2, que consta de 236 g de agua, 18,63 g de Disponil® FES 993, 250 g de metacrilato de metilo y 144,31 g de ácido metacrílico, en el plazo de 120 min a 85 °C. Finalmente, el vaso de
55 alimentación se enjuagó con 10 g de agua y se polimerizó durante otros 15 min.

Contenido sólido: 33,3 %

Valor de pH: 3,6

Tamaño de partícula (Autosizer): 121 nm

Temperatura de transición vítrea del polímero de fase de núcleo: 123 °C

Dispersión CV1

- 5 El depósito, que consta de 451 g de agua y 94,4 g de la dispersión BV1, se calentó en un recipiente de polimerización, el cual se había equipado con un agitador de ancla, condensador de reflujo y dos vasos de alimentación, en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 78 °C y se prepolimerizó durante 5 min tras la adición de 16,67 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 2,5 % en peso. Después, la preemulsión 1, que consta de 28,3 g de agua, 2,22 g de Disponil® LDBS 20, 3,56 g de ácido metacrílico, 23,15 g de metacrilato de metilo y 32,6 g de estireno,
- 10 se empezó a dosificar junto con 33,34 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 2,5 % en peso durante 60 min a 78 °C; durante la alimentación, la temperatura interior se aumentó a 80 °C. Tras finalizar las alimentaciones, la preemulsión 2, que consta de 97,72 g de agua, 4,48 g de Disponil® LDBS 20, 1,78 g de ácidos grasos de aceite de linaza, 0,87 g de metacrilato de alilo y 303,42 g de estireno, se empezó a dosificar junto con 8,34 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 2,5 % durante 120 min a 80 °C; durante la alimentación, la temperatura interior
- 15 se aumentó a 82 °C. Tras finalizar las alimentaciones, la temperatura interior se aumentó a 93 °C y se agitó durante 15 min antes de que se añadieran 16,67 g de α -metilestireno. Después de otros 40 min de agitación, la temperatura se redujo a 87 °C. Tras alcanzar la temperatura, se agitó durante 15 min antes de dosificar, durante 30 min, 209,55 g de una solución acuosa de amoníaco al 1,6 % en peso. Después de una nueva agitación de 15 minutos, se dosificó durante 30 min la preemulsión 3, que consta de 47 g de agua, 0,83 g de Disponil® LDBS 20 y 34,82 g de estireno.
- 20 Cinco minutos tras el final de la alimentación, se añadieron 8,04 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de *tert*-butilo junto con 19 g de agua, y se dosificaron durante 60 min 32,5 g de una solución acuosa de Rongalit-C® al 3,25 %.

Contenido sólido: 29,0 %

Valor de pH: 9,6

- 25 Tamaño de partícula (Autosizer): 351 nm

Grado de blancura: 31

Temperatura de transición vítrea del polímero de fase de envoltura: 110 °C

Ejemplo 2:

Dispersión B2 (núcleo de hinchamiento)

- 30 El depósito, que consta de 521 g de agua, 1,64 g de Disponil® FES 993 y 13,27 de EFKA 3031, se calentó en un recipiente de polimerización, el cual se había equipado con un agitador de ancla, condensador de reflujo y dos vasos de alimentación, en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 82 °C. A continuación, se añadió la preemulsión 1, que consta de 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 acuosa de peroxodisulfato de sodio al 7 % en peso, y se polimerizó
- 35 durante 30 min, habiéndose ajustado a 85 °C la temperatura dentro del recipiente de polimerización. A continuación, se dosificó la preemulsión 2, que consta de 485,67 g de agua, 27,22 g de Disponil® LDBS 993, 332,32 g de metacrilato de metilo, 0,9 g de metacrilato de alilo y 228,82 g de ácido metacrílico, en el plazo de 120 min a 85 °C. A continuación, la alimentación se enjuagó con 450,16 g de agua. Quince minutos después del final de la alimentación, se dosificaron en paralelo, durante 75 min, 133,35 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 1,5 % en peso, una
- 40 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. Finalmente, el vaso de alimentación se enjuagó con 48 g de agua y se polimerizó durante otros 30 min.

Contenido sólido: 33,1 %

Valor de pH: 2,9

- 45 Tamaño de partícula (PSDA, volumen promedio): 188 nm

Temperatura de transición vítrea del polímero de fase de núcleo: 123 °C

Dispersión C2:

- 50 El depósito, que consta de 354 g de agua y 180 g de la dispersión B2, se calentó en un recipiente de polimerización, el cual se había equipado con un agitador de ancla, condensador de reflujo y dos vasos de alimentación, en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 81 °C. Tras la adición de 25,2 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 1,4 % en peso, se dosificó la preemulsión 1, que consta de 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, 10,88 g de acrilonitrilo, 3,4 g de metacrilato de alilo y 206,92 g de estireno, junto con 24,32 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 2,5 % en peso durante 120 min. Tras finalizar las alimentaciones, se añadieron 3,36 g de una solución acuosa
- 55 de peroxodisulfato de sodio al 2,5 % en peso y la temperatura interior se aumentó a 92 °C durante 40 min. A continuación, se añadieron 23,76 g de α -metilestireno en 10 min. Después de otros 20 min de agitación, se dosificaron en 20 min 219,28 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 3 % en peso y se agitaron durante 5 min. A continuación, se dosificó durante 15 min la preemulsión 2, que consta de 40,44 g de agua, 7 g de Disponil® LDBS 20,

0,28 g de ácido metacrílico y 78 g de estireno. Cinco minutos tras el final de la alimentación, se añadieron 5,64 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de *terc.*-butilo, y se dosificaron durante 20 min 31 g de una solución acuosa de Rongalit-C® al 3 % en peso. 30 minutos tras el final de la alimentación, se añadieron de nuevo 9,16 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de *terc.*-butilo, y se dosificaron durante 60 min en paralelo 8,52 g de una solución acuosa de Rongalit-C® al 5,1 % en peso.

Contenido sólido: 29,5 %

Valor de pH: 8,9

Tamaño de partícula (PSDA, volumen promedio): 398 nm

Grado de blancura: 80

10 Temperatura de transición vítrea del polímero de fase de envoltura: 111 °C

Ejemplo comparativo 2:

Dispersión de semilla AV1

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 depósito, que consta de 1190,9 g de agua, 24,97 g de Disponil® LDBS 993, así como 22,19 g de la preemulsión, se calentó en un recipiente de polimerización, el cual se había equipado con un agitador de ancla, condensador de reflujo y dos vasos de alimentación, en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 80 °C y se prepolimerizó durante 15 min tras la adición de 67,2 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 2,5 % en peso. Después, se dosificó el resto de la preemulsión en el plazo de 60 min a 80 °C. A continuación, se polimerizó otros 15 min y se enfrió en el plazo de 20 min a 55 °C. Para empobrecer los monómeros residuales, se añadieron entonces a la mezcla de reacción 3,5 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de *terc.*-butilo, así como 2,19 g de una solución acuosa al 10 % en peso de Rongalit C, se agitaron durante una hora y se enfriaron a 30 °C, y se ajustó el valor de pH de la dispersión por la adición de 4,38 g de una solución acuosa de amoníaco al 25 % en peso.

Contenido sólido: 19,9 %

25 Tamaño de partícula (PSDA, volumen promedio): 50 nm

Dispersión BV2 (núcleo de hinchamiento)

El depósito, que consta de 1822,6 g de agua y 169 g de la dispersión de semilla A2, se calentó en un recipiente de polimerización, el cual se había equipado con un agitador de ancla, condensador de reflujo y dos vasos de alimentación, en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 82 °C. Dos minutos después de la adición de 26,68 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 7 % en peso, se dosificó durante 90 min, en paralelo, 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 alimentación, se dosificaron en paralelo, durante 75 min, 92,55 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 1,5 % en peso, una mezcla de 62 g de metacrilato de n-butilo y 345,86 g de metacrilato de metilo, así como una solución de 2,49 g de Disponil® LDBS 20 y 8,38 g de ácido metacrílico en 276,89 g de agua. Finalmente, el vaso de alimentación se enjuagó con 33 g de agua y se polimerizó posteriormente durante otros 30 min.

Contenido sólido: 21,9 %

Valor de pH: 3,5

Tamaño de partícula (PSDA, volumen promedio): 190 nm

40 Temperatura de transición vítrea del polímero de fase de núcleo: 104 °C

Dispersión CV2

El depósito, que consta de 261 g de agua y 273,21 g de la dispersión BV2, se calentó en un recipiente de polimerización, el cual se había equipado con un agitador de ancla, condensador de reflujo y dos vasos de alimentación, en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 81 °C. Tras la adición de 25,2 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 1,4 % en peso, se dosificó la preemulsión 1, que consta de 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 acuosa de peroxodisulfato de sodio al 2,5 % en peso durante 120 min. Tras finalizar las alimentaciones, se añadieron 3,36 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 2,5 % en peso y la temperatura interior se aumentó a 92 °C durante 40 min. A continuación, se añadieron 23,76 g de α -metilestireno en 10 min. Después de otros 20 min de agitación, se dosificaron en 20 min 219,28 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 3 % en peso y se agitaron durante 5 min. A continuación, se dosificó durante 15 min la preemulsión 2, que consta de 40,44 g de agua, 7 g de Disponil® LDBS 20, 0,28 g de ácido metacrílico y 78 g de estireno. Cinco minutos tras el final de la alimentación, se añadieron 5,64 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de *terc.*-butilo, y se dosificaron durante 20 min 31 g de una solución acuosa de Rongalit-C® al 3 % en peso. 30 minutos tras el final de la alimentación, se añadieron de nuevo 9,16 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de *terc.*-butilo, y se dosificaron durante 60 min en paralelo 8,52 g de una solución acuosa de Rongalit-C® al 5,1 % en peso.

Contenido sólido: 30 %

Valor de pH: 8,3

Tamaño de partícula (PSDA, volumen promedio): 400 nm

Grado de blancura: 40

5 Temperatura de transición vítrea del polímero de fase de envoltura: 111 °C

Ejemplo 3

Dispersión B3 (núcleo de hinchamiento)

10 El depósito, que consta de 521 g de agua, 1,64 g de Disponil® FES 993 y 13,27 de EFKA 3031, se calentó en un recipiente de polimerización, el cual se había equipado con un agitador de ancla, condensador de reflujo y dos vasos de alimentación, en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 82 °C. A continuación, se añadió la preemulsión 1, que consta de 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 acuosa de peroxodisulfato de sodio al 7 % en peso, y se polimerizó durante 30 min, habiéndose ajustado a 85 °C la temperatura dentro del recipiente de polimerización. A continuación, se dosificó la preemulsión 2, que consta de 485,67 g de agua, 27,22 g de Disponil® FES 993, 333,22 g de metacrilato de metilo y 228,82 g de ácido metacrílico, en el plazo de 120 min a 85 °C. A continuación, la alimentación se enjuagó con 450,16 g de agua. Quince minutos después del final de la alimentación, se dosificaron en paralelo, durante 75 min, 133,35 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio 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. Finalmente, el vaso de alimentación se enjuagó con 48 g de agua y se polimerizó durante otros 30 min.

Contenido sólido: 33,3 %

Valor de pH: 2,9

Tamaño de partícula (PSDA, volumen promedio): 176 nm

Temperatura de transición vítrea del polímero de fase de núcleo: 123 °C

25 Dispersión C3:

30 El depósito, que consta de 379,4 g de agua y 180,6 g de la dispersión B3 del ejemplo 2, se calentó en un recipiente de polimerización, el cual se había equipado con un agitador de ancla, condensador de reflujo y dos vasos de alimentación, en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 81 °C. Tras la adición de 56 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 2,5 % en peso, se dosificó la preemulsión 1, que consta de 200 g de agua, 8 g de Disponil® LDBS 20, 4 g de ácido metacrílico, 2 g de metacrilato de alilo y 266,4 g de estireno, junto con 16 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 2,5 % en peso durante 90 min. Tras finalizar las alimentaciones, la temperatura interior se aumentó a 92 °C durante 20 min. A continuación, se añadieron 12 g de una solución acuosa al 10 % en peso de Rongalit-C® y se agitaron durante 5 min para detener la polimerización. Después de la adición posterior de 36 g de una solución acuosa al 10 % en peso de amoniaco, que se agitó asimismo durante 5 min, se dosificó la preemulsión 2, que constaba de 40 g de agua, 12 g de Disponil® LDBS 20 y 68 g de estireno, durante 30 min. Tras finalizar la alimentación, la dispersión se enfrió a 85 °C durante 15 min. A continuación, se dosificaron durante 40 min 12 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de *terc.*-butilo. Tras finalizar la alimentación, se dosificaron durante 60 min, en paralelo, de nuevo 9,14 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de *terc.*-butilo y 9,16 g de una solución acuosa de Rongalit-C® al 4,8 % en peso.

40 Contenido sólido: 30,1 %

Valor de pH: 9,3

Tamaño de partícula (PSDA, modo volumen): 386 nm

Grado de blancura: 80,6

Temperatura de transición vítrea del polímero de fase de envoltura: 108 °C

45 **Ejemplo comparativo 3**

Dispersión CV3

50 El depósito, que consta de 289 g de agua y 271 g de la dispersión BV2 del ejemplo comparativo 2, se calentó en un recipiente de polimerización, el cual se había equipado con un agitador de ancla, condensador de reflujo y dos vasos de alimentación, en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 81 °C. Tras la adición de 56 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 2,5 % en peso, se dosificó la preemulsión 1, que consta de 200 g de agua, 8 g de Disponil® LDBS 20, 4 g de ácido metacrílico, 2 g de metacrilato de alilo y 266,4 g de estireno, junto con 16 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 2,5 % en peso durante 90 min. Tras finalizar las alimentaciones, la temperatura interior se aumentó a 92 °C durante 20 min. A continuación, se añadieron 12 g de una solución acuosa al 10 % en peso de Rongalit-C® y se agitaron durante 5 min para detener la polimerización. Después de la adición posterior de 36 g de una solución al 10 % en peso de amoniaco, que se agitó asimismo durante 5 min, se dosificó la preemulsión 2, que constaba de 40 g de agua, 12 g de Disponil® LDBS 20 y 68 g de estireno, durante 30 min. Tras finalizar la alimentación, la dispersión se enfrió a 85 °C durante 15 min. A continuación, se dosificaron durante 40 min 12 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidróxido de *terc.*-butilo. Tras finalizar la alimentación, se dosificaron

durante 60 min, en paralelo, de nuevo 9,14 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de *terc.*-butilo y 9,16 g de una solución acuosa de Rongalit-C® al 4,8 % en peso.

Contenido sólido: 30,3 %

Valor de pH: 9,2

5 Tamaño de partícula (PSDA, volumen promedio): 395 nm

Grado de blancura: 40

Temperatura de transición vítrea del polímero de fase de envoltura: 108 °C

Ejemplo 4:

Dispersión B4 (núcleo de hinchamiento)

10 El depósito, que consta de 782 g de agua, se calentó en un recipiente de polimerización, el cual se había equipado con un agitador de ancla, condensador de reflujo y dos vasos de alimentación, en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 82 °C. Tras la adición de una solución de 260,2 g de agua, 3,29 g de Disponil® FES 993 y 26,52 de EFKA 3031, se esperó hasta que la temperatura de la solución hubiera alcanzado nuevamente 82 °C. Después, se añadieron sucesivamente la preemulsión 1, que consta de 161,2 g de agua, 0,55 g de Disponil® FES 993, 55,73 g de metacrilato de metilo y 0,66 g de ácido metacrílico y 31,75 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 10 % en peso, y se polimerizó durante 30 min, habiéndose ajustado a 85 °C la temperatura dentro del recipiente de polimerización. A continuación, se dosificó la preemulsión 2, que consta de 971 g de agua, 0,55 g de Disponil® FES 993, 725 g de metacrilato de metilo y 418,6 g de ácido metacrílico, en el plazo de 120 min a 85 °C. Finalmente, el vaso de alimentación se enjuagó con 262 g de agua y se polimerizó durante otros 15 min.

20 Contenido sólido: 33,4 %

Valor de pH: 3,8

Tamaño de partícula (PSDA, volumen promedio): 147 nm

Temperatura de transición vítrea del polímero de fase de núcleo: 123 °C

Dispersión C4

25 El depósito, que consta de 430,43 g de agua y 76,88 g de la dispersión B4, se calentó en un recipiente de polimerización, el cual se había equipado con un agitador de ancla, condensador de reflujo y dos vasos de alimentación, en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 81 °C. A continuación, se dosificaron 32,46 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 3,2 % en peso durante 60 min. En paralelo, se añadieron en primer lugar 9,44 g de la preemulsión 1, que consta de 21,4 g de agua, 0,63 g de Rhodacal DS-10 (dodecilsulfonato de sodio (15 % en peso)) 20, 3,76 g de ácido metacrílico, 25,16 g de metacrilato de metilo y 25,16 g de estireno, en 15 min. A continuación, se añadieron los 66,67 g restantes de la preemulsión 1 en 45 min, de manera que la alimentación del iniciador y la alimentación de la preemulsión 1 finalizan al mismo tiempo. 30 min después de finalizar las alimentaciones, la preemulsión 2, que consta de 114 g de agua, 3,36 g de Rhodacal DS-10, 1,26 g de ácidos grasos de aceite de linaza, 5,03 g de ácido metacrílico, 0,5 g de metacrilato de alilo y 251,8 g de estireno, se dosificó en 70 min; durante la alimentación, la temperatura interior se aumentó a 92 °C. Tras finalizar la alimentación, la temperatura interior se redujo a 89 °C durante 20 min. A continuación, se añadió la preemulsión 3, que consta de 40 g de agua, 0,84 g de Rhodacal DS-10 y 62,92 g de estireno. Tras un tiempo de agitación de 15 min, se dosificaron durante 60 min 221,5 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 2,5 % en peso. 15 min después de finalizar la alimentación, se añadieron 12 g de una solución acuosa al 8,33 % en peso de hidroperóxido de *terc.*-butilo junto con 14 g de una solución acuosa de Rongalit-C® al 7,1 % en peso, y se polimerizaron durante otros 10 min.

Contenido sólido: 30,1

Valor de pH: 8,5

Tamaño de partícula (PSDA, volumen promedio): 391

Grado de blancura: 81

45 Temperatura de transición vítrea del polímero de fase de envoltura: 108 °C

Ejemplo comparativo 4:

Dispersión de semilla AV2:

Se preparó una preemulsión a partir de 123,85 g de agua, 0,88 g de Disponil® LDBS 20, 182 g de acrilato de n-butilo, 163,45 g de metacrilato de metilo y 4,55 g de ácido metacrílico. El depósito, que consta de 1190,9 g de agua, 24,97 g de Disponil® FES 993, así como 22,19 g de la preemulsión, se calentó en un recipiente de polimerización, el cual se había equipado con un agitador de ancla, condensador de reflujo y dos vasos de alimentación, en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 80 °C y se prepolimerizó durante 15 min tras la adición de 67,2 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 2,5 % en peso. Después, se dosificó el resto de la preemulsión en el plazo de 60 min a 80 °C. A continuación, se polimerizó otros 15 min y se enfrió en el plazo de 20 min a 55 °C. Para empobrecer los monómeros residuales, se añadieron entonces a la mezcla de reacción 3,5 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de *terc.*-butilo, así como 2,19 g de una solución acuosa al 10 % en peso de Rongalit C, se agitaron durante una hora y se enfriaron a 30 °C, y se ajustó el valor de pH de la dispersión por la adición de 4,38 g

de una solución acuosa de amoníaco al 25 % en peso.

Contenido sólido: 19,8 %

Tamaño de partícula (PSDA, volumen promedio): 34 nm

Dispersión BV3:

- 5 El depósito, que consta de 401,5 g de agua, 22,51 g de la dispersión de semilla AV2 y 5,5 g de Disolvine E-FE6 (complejo quelante de hierro-EDTA (1 % en peso), se calentó en un recipiente de polimerización, el cual se había equipado con un agitador de ancla, condensador de reflujo y dos vasos de alimentación, en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 82 °C. A continuación, se añadieron 15,95 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidróxido de *terc.*-butilo y 7,54 g de una solución acuosa al 2,1 % en peso de ácido ascórbico. Diez minutos después
- 10 de la adición, se dosificaron en 90 min, en paralelo, 357,5 g de metacrilato de metilo y una solución de 8,25 g de Disponil® FES 993 y 192,5 g de ácido metacrílico en 715 g de agua. Adicionalmente, se dosificaron en paralelo durante 120 min 67,82 g de ácido ascórbico acuoso al 2,1 % en peso. Tras finalizar la alimentación, el vaso de alimentación se enjuagó con 35 g de agua y se polimerizó durante otros 10 min.

Contenido sólido: 33,4 %

15 Valor de pH: 3,8

Tamaño de partícula (PSDA, volumen promedio): 147 nm

Temperatura de transición vítrea del polímero de fase de núcleo: 122 °C

Dispersión CV4

- 20 El depósito, que consta de 425 g de agua y 82,31 g de la dispersión BV3, se calentó en un recipiente de polimerización, el cual se había equipado con un agitador de ancla, condensador de reflujo y dos vasos de alimentación, en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 81 °C. A continuación, se dosificaron 32,46 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 3,2 % en peso durante 60 min. En paralelo, se añadieron en primer lugar 9,44 g de la preemulsión 1, que consta de 21,4 g de agua, 0,63 g de Rhodacal DS-10 20, 3,76 g de ácido metacrílico, 25,16 g de metacrilato de metilo y 25,16 g de estireno, en 15 min. A continuación, se añadieron los 66,67 g restantes de la
- 25 preemulsión 1 en 45 min, de manera que la alimentación del iniciador y la alimentación de la preemulsión 1 finalizan al mismo tiempo. 30 min después de finalizar las alimentaciones, la preemulsión 2, que consta de 114 g de agua, 3,36 g de Rhodacal DS-10, 1,26 g de ácidos grasos de aceite de linaza, 5,03 g de ácido metacrílico, 0,5 g de metacrilato de alilo y 251,8 g de estireno, se dosificó en 70 min; durante la alimentación, la temperatura interior se aumentó a 92 °C. Tras finalizar la alimentación, la temperatura interior se redujo a 89 °C durante 20 min. A
- 30 continuación, se añadió la preemulsión 3, que consta de 40 g de agua, 0,84 g de Rhodacal DS-10 y 62,92 g de estireno. Tras un tiempo de agitación de 15 min, se dosificaron durante 60 min 221,5 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 2,5 % en peso. 15 min después de finalizar la alimentación, se añadieron 12 g de una solución acuosa al 8,33 % en peso de hidroperóxido de *terc.*-butilo junto con 14 g de una solución acuosa de Rongalit-C® al 7,1 % en peso, y se polimerizaron durante otros 10 min

35 Contenido sólido: 29,9

Valor de pH: 8,7

Tamaño de partícula (PSDA, volumen promedio): 412 nm

Grado de blancura: 42

Temperatura de transición vítrea del polímero de fase de envoltura: 108 °C

40

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir partículas huecas orgánicas mediante la producción de un polímero en emulsión de varias fases por polimerización secuencial,

5 (i) comprendiendo el polímero en emulsión de varias fases al menos un polímero de fase de núcleo y un polímero de fase de envoltura, y comprendiendo el polímero de fase de núcleo como unidades polimerizadas del 5 al 99,5 % en peso, con respecto al peso del polímero de fase de núcleo, de al menos un monómero hidrófilo etilénicamente insaturado, y del 0 al 95 % en peso, con respecto al peso del polímero de fase de núcleo, de al menos un monómero no iónico etilénicamente insaturado, así como del 0,5 al 20 % en peso de al menos un aditivo no iónico que contiene óxido de polialquileno, con respecto al peso del polímero de fase de núcleo, y comprendiendo el polímero de fase de envoltura como unidades polimerizadas al menos el 50 % de un monómero no iónico etilénicamente insaturado, así como

10 ii) neutralización hasta un valor de pH de al menos 7,5 de las partículas así formadas con al menos una base, así como, dado el caso, polimerización de otras cubiertas que contienen al menos un monómero no iónico etilénicamente insaturado.

15 2. Procedimiento para producir partículas huecas orgánicas mediante la producción de un polímero en emulsión de varias fases por polimerización secuencial,

20 (i) comprendiendo el polímero en emulsión de varias fases al menos un polímero de fase de núcleo y un polímero de fase de envoltura, y comprendiendo el polímero de fase de núcleo como unidades polimerizadas del 5 al 99,5 % en peso, con respecto al peso del polímero de fase de núcleo, de un monómero hidrófilo etilénicamente insaturado, y del 0 al 95 % en peso, con respecto al peso del polímero de fase de núcleo, de al menos un monómero no iónico etilénicamente insaturado, así como del 0,5 al 20 % en peso de al menos un aditivo no iónico que contiene óxido de polialquileno, con respecto al peso del polímero de fase de núcleo, y comprendiendo el polímero de fase de envoltura como unidades polimerizadas al menos el 50 % de un monómero no iónico etilénicamente insaturado, así como

25 ii) neutralización hasta un valor de pH de al menos 7,5 de las partículas así formadas con al menos una base, en presencia de al menos el 0,5 % en peso de un monómero plastificante no iónico etilénicamente insaturado, con respecto al peso total del polímero de cubierta nuclear,

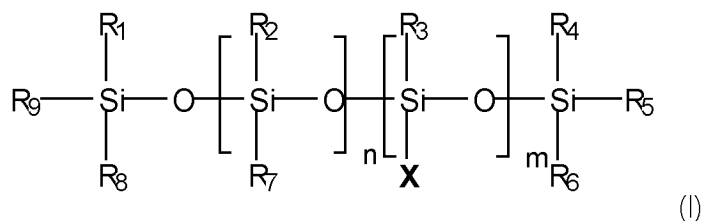
30 iii) polimerización posterior del monómero plastificante no iónico etilénicamente insaturado, dado el caso, mediante otra adición de uno o varios monómeros no iónicos etilénicamente insaturados,

iv) así como, dado el caso, polimerización de otras cubiertas que contienen al menos un monómero no iónico etilénicamente insaturado.

35 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** los aditivos no iónicos que contienen óxido de polialquileno enumerados en i) están seleccionados del grupo de los copolímeros de polisiloxano-óxido de polialquileno, tales como copolímeros de injerto de polisiloxano-óxido de polialquileno con estructura tipo peine, copolímeros de injerto de polisiloxano-óxido de polialquileno con estructura α-ω, copolímeros de injerto de polisiloxano-óxido de polialquileno con estructuras de bloque ABA o BAB u otras secuencias de bloques de óxido de polialquileno-polisiloxano, copolímeros de polisiloxano-óxido de polialquileno ramificados, copolímeros de injerto de polisiloxano-óxido de polialquileno con poliéster, cadenas laterales (fluoradas) de (poli)alquilo, poliácridato; copolímeros de óxido de propileno y óxido de etileno, copolímeros en bloque de óxido de propileno y óxido de etileno, copolímeros de óxido de polialquileno-poli(met)acrilato, copolímeros de óxido de polialquileno-(poli)alquilo, copolímero en bloque de poli(óxido de alquileno)-poli(met)acrilato, ésteres de alquilo de óxido de polialquileno fluorados y polialcoxilatos y polialquilenóxidos altamente ramificados, preferentemente copolímeros de injerto de polisiloxano-óxido de polialquileno con estructura tipo peine, o mezclas de los mismos.

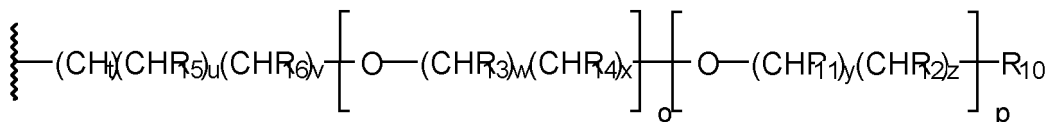
45 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** los aditivos no iónicos que contienen óxido de polialquileno enumerados en i) están seleccionados del grupo de los copolímeros de injerto de polisiloxano-óxido de polialquileno con estructura tipo peine, de los copolímeros de injerto de polisiloxano-óxido de polialquileno con estructura α-ω o mezclas de los mismos.

50 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** los aditivos no iónicos que contienen óxido de polialquileno enumerados en i) están seleccionados del grupo de los copolímeros de injerto de polisiloxano-óxido de polialquileno con estructura tipo peine de la fórmula general (I):



en la que

R1 a R9, independientemente entre sí, significan H o alquilo $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ($n=0-20$) u OH u O-alquilo $(-\text{O}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ($n=0-20$)) o alilo $(-\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2$ u O-alilo $(-\text{O}-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2)$ o fenilo o éster de alquilo,
 n significa 0-1000,
 m significa 1-100,
 X significa la siguiente estructura:



en la que

R10 significa OH u O-alquilo $(-\text{O}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ($n=0-20$)) u O-alilo $(-\text{O}-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2)$ u O-fenilo o un éster de alquilo,
 R11 a R16 pueden significar, independientemente entre sí, H o alquilo $(-\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ($n=0-20$) o fenilo,
 o significa 0-100,
 p significa 1-100,
 t significa 0 o 2,
 u significa 0-10,
 v significa 0-10,
 w, x, y, z pueden significar, independientemente entre sí, de manera igual o distinta, 1-10.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** los aditivos no iónicos que contienen óxido de polialquileno enumerados en i) se añaden en cantidades del 1 al 5 % en peso de al menos un aditivo no iónico que contiene óxido de polialquileno con respecto al peso del polímero de fase de núcleo.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 6, **caracterizado porque** la neutralización descrita en ii) se realiza bajo una de las siguientes condiciones (a-d)

- (a) no tiene lugar ninguna homopolimerización del monómero plastificante,
- (b) en presencia de un monómero plastificante con una temperatura de techo inferior a 181 °C,
- (c) después de que se haya detenido la polimerización mediante la adición de un inhibidor o un agente de reducción, o
- (d) cuando la cantidad total del iniciador solo asciende hasta el 0,5 % en peso del polímero de fase de envoltura y, o bien se añade antes del inicio de la adición de los monómeros del polímero de fase de envoltura, o bien se añade solo durante el primer 50 % de la adición de monómeros del polímero de fase de envoltura.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 7, **caracterizado porque** los monómeros plastificantes enumerados en (iii) están seleccionados del grupo de estireno, α -metilestireno, viniltolueno, etileno, butadieno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, alquilo(C₁-C₂₀) o ésteres de alqueno(C₃-C₂₀) del 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 palmitilo, metacrilato de palmitilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, éster del ácido 2-fenilacrílico/ácido atróptico (por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo), 2-metil-2-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno, 1,1-difeniletano, 1,2-difeniletano, metil-2-*terc.*-butilacrilato o anhídrido del ácido maleico.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 8, **caracterizado porque** los monómeros plastificantes no iónicos etilénicamente insaturados que no presentan ninguna homopolimerización bajo condiciones en las cuales aún puede detectarse un flujo de radicales esencial, están seleccionados del grupo de anhídrido del ácido maleico, estilbeno o α -metilestireno.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 9, **caracterizado porque** los monómeros plastificantes no iónicos etilénicamente insaturados con una temperatura de techo inferior a 181 °C están seleccionados del grupo de α -metilestireno, éster del ácido 2-fenilacrílico/ácido atróptico (por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo), 2-metil-2-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno, 1,1-difeniletano o metil-2-*terc.*-butilacrilato.

11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el tamaño de partícula promedio en el estado no hinchado del polímero de fase de núcleo, que contiene semilla y semilla de hinchamiento, asciende de 50 a 300 nm.

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** la temperatura de transición vítrea, determinada según la ecuación de Fox, del polímero de fase de núcleo en el estado protonado se encuentra entre -20 °C y 150 °C.

13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el polímero de fase de envoltura, en el estado protonado, posee una temperatura de transición vítrea, determinada según la ecuación de Fox, de entre -60 °C y 120 °C.
- 5 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** el tamaño de partícula del polímero de fase de núcleo en el estado no hinchado asciende de 60 nm a 1000 nm.
- 10 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** la neutralización enumerada en (ii) se realiza con una o varias bases seleccionadas del grupo de los compuestos alcalinos o alcalinotérreos tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, óxido de magnesio, carbonato de sodio; amoniaco; aminas primarias, secundarias y terciarias, tales como etilamina, propilamina, monoisopropilamina, monobutilamina, hexilamina, etanolamina, dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, tributilamina, trietanolamina, dimetoxietilamina, 2-etoxietilamina, 3-etoxipropilamina, dimetiletanolamina, diisopropanolamina, morfolina, etilendiamina, 2-dietilaminoetilamina, 2,3-diaminopropano, 1,2-propilendiamina, dimetilaminopropilamina, neopentanodiamina, hexametilendiamina, 4,9-dioxadodecan-1,12-diamina, polietilenimina, polivinilamina o mezclas de las mismas.
- 15 16. Partículas poliméricas en emulsión obtenibles a través del procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15.
17. Partículas poliméricas en emulsión de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizadas porque** el grado de blancura de las partículas poliméricas es superior a 70.
- 20 18. Uso de las partículas poliméricas preparadas de acuerdo con un procedimiento de las reivindicaciones 1 a 15 en pinturas, revestimientos de papel, espumas, productos fitosanitarios, tintas, masas de moldeo termoplásticas o agentes cosméticos.
19. Pintura que contiene una partícula polimérica preparada de acuerdo con la reivindicaciones 1 a 15, **caracterizada porque** el grado de blancura de las partículas poliméricas es superior a 70.
- 25 20. Pintura que contiene una partícula polimérica preparada de acuerdo con la reivindicaciones 1 a 15, **caracterizada porque** el grado de blancura de las partículas poliméricas es superior a 79.
21. Uso de los aditivos que contienen óxido de polialquileno de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15 para la preparación de partículas poliméricas en emulsión.
22. Uso de los aditivos que contienen óxido de polialquileno de acuerdo con la reivindicación 21, **caracterizado porque** el grado de blancura de las partículas poliméricas es superior a 70.