

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 009**

51 Int. Cl.:
C01G 1/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07735985 .9**

96 Fecha de presentación: **22.05.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2029488**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.03.2009**

54 Título: **ÓXIDOS Y SULFUROS DE METALES DE TRANSICIÓN NANOMÉTRICOS, PROTEGIDOS, NO POLARES.**

30 Prioridad:
23.05.2006 ZA 200604138

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.12.2011

73 Titular/es:
**RUBBER NANO PRODUCTS (PTY) LTD
ASCOT OFFICE PARK 1 ASCOT ROAD
GREENACRES 6045 PORT ELIZABETH, ZA**

72 Inventor/es:
**WOOLARD, Christopher Dennis;
WILLIAMS, Damien Christopher;
VAN ROOYEN, Jason Leigh;
GARDE, Katherine;
BOSCH, Robert Michael y
STRYDOM, Stefanus Hendrik Josephus**

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 371 009 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

Óxidos y sulfuros de metales de transición nanométricos, protegidos, no polares.

5 **INTRODUCCIÓN**

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar óxidos y sulfuros de metales de transición nanométricos, protegidos, no polares. En particular, la invención se refiere a la preparación de óxidos y sulfuros de metales de transición nanométricos, protegidos, no polares, usando un sistema de disolventes miscibles polares/no polares.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Un material se clasifica como nanométrico cuando una de sus dimensiones está en el intervalo nanométrico, es decir, inferior a 100 nm.

15

Existen diferentes procedimientos para crear materiales nanométricos. El óxido de cinc (ZnO) es un material nanométrico particularmente preferido porque tiene diferentes aplicaciones incluyendo absorbentes de luz ultravioleta en plásticos, recubrimientos y pinturas. El óxido de zinc es particularmente útil como activador en la vulcanización del caucho. En el caso del óxido de zinc, hay dos tipos principales de procedimientos de fabricación:

20

1. Un procedimiento de corriente de gas, que usa una corriente de plasma de materiales de partida calientes y regula el tamaño de partículas por la temperatura y los caudales, y

25

2. Un sistema de sol-gel, el cual usa la precipitación del óxido de cinc de un sistema de disolventes adecuado en el cual se disuelven los materiales de partida.

30

En el procedimiento 2 anterior, a menudo es necesario usar un agente químico adecuado para prevenir el crecimiento de los cristales formados durante dicha reacción para limitar el tamaño de partículas que se logra. Esto se hace introduciendo este agente químico en un momento adecuado para permitir la interferencia con el procedimiento de crecimiento del cristal. Esto se llama protección, y se han usado muchos agentes químicos diferentes.

35

En el caso específico del óxido de cinc, mediante este procedimiento de sol se hace reaccionar una sal de cinc adecuada (como acetato de cinc) con hidróxido de sodio en una mezcla de disolventes polares de agua y algunos otros alcoholes. La elección del disolvente a menudo está determinada por lo que es más seguro y económico de usar.

40

En la vulcanización del caucho, el uso de óxido de cinc es esencial ya que tiene una función importante en la activación de la reacción de vulcanización por su función como producto intermedio en las reacciones de los aceleradores, el azufre y el caucho. La cantidad de óxido de cinc está esencialmente en el intervalo de 2 a 5 partes por cien de caucho, en masa. Teniendo en cuenta las consideraciones medioambientales actuales, ha llegado a ser conveniente limitar las cantidades de óxido de cinc, ya que es potencialmente un material tóxico en los sistemas acuáticos. Aunque existen otros óxidos de metales que pueden sustituir la función del óxido de cinc, son considerablemente más tóxicos para el medio ambiente.

45

El estímulo para usar el óxido de cinc estaba dominado por el conocimiento de que las reacciones de vulcanización en el material de caucho están relacionadas con la superficie específica del óxido de cinc, por lo tanto, un óxido de cinc nanométrico debería tener un área superficial por masa disponible mucho mayor y esto debería afectar favorablemente a la vulcanización. Sin embargo, este no era el caso porque el óxido de cinc nanométrico puro tenía efectos muy pequeños en la vulcanización, que hacía que el uso del material fuera inadecuado considerando el coste.

50

Cuando se considera el mecanismo de reacción para la vulcanización del caucho, el producto intermedio principal en la superficie del óxido de cinc es un producto intermedio acelerador de cinc, el cual facilita la reacción de vulcanización. Uno de los aceleradores que se usaron primero en la vulcanización del caucho es el 2-mercaptobenzotiazol (MBT) que acelera la reacción entre el azufre y los cauchos diénicos. En particular, el MBT acelera la reacción del azufre con el caucho. El ZnO a su vez, cataliza esta reacción.

55

Cuando se forma óxido de cinc nanométrico por el procedimiento 2 (anterior), el agente de protección es predominantemente un material basado en azufre, como resultado del buen enlace entre el cinc y el azufre. Sin embargo, la elección del agente de protección está limitada por la polaridad de dicho material, en cuanto que dicho material debe ser soluble en el disolvente (polar) usado. Hasta la fecha esto no ha sido percibido como un problema en la técnica, ya que hay muchos tioles disponibles y la mayoría son solubles en disolventes polares.

60

Mukhtidinov A.A. y col.: "Possibility of Reducing The Amount Of Zinc Oxide In Rubber Mix Formulations" International Polymer Science And Technology, RAPRA Technology, Shrewsbury, GB, vol. 21, no. 7, 1 de enero 1994 (1994-01-

65

01), en las páginas T48-51 describen que para lograr la duración requerida del periodo de inducción y el grado requerido de vulcanización en las mezclas de caucho, debe haber un número suficiente de partículas de óxido de cinc en la mezcla de caucho, normalmente de 3 a 5 partes por 100 g de caucho. Los complejos intermedios preparados previamente basados en MBT-ZnO-TMTD-StA para usar en la vulcanización a alta temperatura, parecen prometedores para reducir significativamente la cantidad de ZnO necesaria en dichas formulaciones, mientras que se retienen todavía las características de vulcanización y las propiedades fisicomecánicas de la mezcla de caucho.

El documento US 6.710.091 (Womelsdorf) enseña un procedimiento para preparar partículas de óxido de cinc nanométricas mediante la hidrólisis básica del compuesto de cinc en alcohol o una mezcla de alcohol/agua. Las partículas tienen un diámetro de partículas primario medio menor de 15 nm y se pueden volver a dispersar en disolventes orgánicos o agua.

Sin embargo, hasta la fecha no se ha enseñado en la técnica la protección del ZnO con materiales no polares, lo cual se puede usar ventajosamente en formulaciones de caucho vulcanizado. Estos materiales no son solubles o tienen solubilidad limitada en disolventes acuosos o alcohólicos.

RESUMEN DE LA INVENCION

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para preparar una partícula nanométrica funcionalizada de óxido o sulfuro de cadmio o cinc, que comprende las etapas de:

a. proporcionar un sistema de disolvente ternario que comprende un disolvente polar, un disolvente no polar y un disolvente intermedio, que permite la miscibilidad de los tres componentes;

b. proporcionar una mezcla de una sal de metal de transición y el disolvente ternario, preferiblemente siendo soluble la sal de metal de transición y seleccionada de acetato de cinc y acetato de cadmio;

c. proporcionar una mezcla de una fuente adecuada de óxido o sulfuro y el disolvente ternario, seleccionada la fuente adecuada de óxido o sulfuro del grupo que consiste en NaOH (hidróxido de sodio), LiOH (hidróxido de litio), KOH (hidróxido de potasio), NH₄OH (hidróxido de amonio), Na₂S (sulfuro de sodio), Li₂S (sulfuro de litio), K₂S (sulfuro de potasio) y tioacetamida;

d. proporcionar una mezcla de un agente de protección terminal no polar y un disolvente no polar, seleccionado el agente de protección terminal no polar del grupo que consiste en 2-mercaptobenzotiazol, 2,2'-disulfuro de bis-benzotiazol, N-oxidietilen-2-benzotiazol-sulfenamida, N-oxidietilentiocarbomoi-N-oxidietilen-sulfenamida, disulfuro de tetrametiluram, monosulfuro de tetrametiluram, disulfuro de tetraetiluram, monosulfuro de tetraetiluram, disulfuro de tetrabenciluram, monosulfuro de tetrabenciluram, disulfuro de tetrabuturam, monosulfuro de tetrabuturam, disulfuro de tetraisopropiluram, monosulfuro de tetraisopropiluram, N-ciclohexiltioftalimida, N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida, N-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida, disulfuro de 4-morfolinil-2-benzotiazol, disulfuro de dipentametiluram, monosulfuro de dipentametiluram, tetrasulfuro de dipentametiluram, 4,4'-ditiomorfolina, 2-mercaptotoluimidazol, etilentiourea, trimetilentiourea, 1,3-dietilentiourea y 1,3-dibutilentiourea;

e. mezclar las mezclas; y

f. opcionalmente calentar a vacío permitiendo que se separe el disolvente no polar; y

g. opcionalmente centrifugar y secar una mezcla resultante de óxido y/o sulfuro; y

h. recuperar la partícula nanométrica funcionalizada de óxido o sulfuro de metal de transición.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para preparar una partícula nanométrica funcionalizada de óxido de cadmio o cinc, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:

a. proporcionar un sistema de disolvente ternario que comprende un disolvente polar, un disolvente no polar y un disolvente intermedio, que permite la miscibilidad de los tres componentes;

b. dividir el sistema de disolvente ternario mezclado en dos porciones;

c. proporcionar una mezcla de una sal de metal de transición seleccionada de acetato de cinc y acetato de cadmio y una porción del sistema de disolvente ternario mezclado;

d. proporcionar una mezcla de una fuente adecuada de óxido o sulfuro seleccionada del grupo que consiste en NaOH (hidróxido de sodio), LiOH (hidróxido de litio), KOH (hidróxido de potasio), NH₄OH (hidróxido de amonio), Na₂S (sulfuro de sodio), Li₂S (sulfuro de litio), K₂S (sulfuro de potasio) y tioacetamida, y la otra porción del sistema de disolvente ternario mezclado;

e. proporcionar una mezcla de un agente de protección terminal no polar y el disolvente no polar, seleccionado el agente de protección terminal no polar del grupo que consiste en 2-mercaptobenzotiazol, 2,2'-disulfuro de bis-benzotiazol, N-oxidietilen-2-benzotiazol-sulfenamida, N-oxidietilentiocarbomoil-N-oxidietilen-sulfenamida, disulfuro de tetrametiltiuram, monosulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetraetiltiuram, monosulfuro de tetraetiltiuram, disulfuro de tetrabenciltiuram, monosulfuro de tetrabenciltiuram, disulfuro de tetrabutiltiuram, monosulfuro de tetrabutiltiuram, disulfuro de tetraisopropiltiuram, monosulfuro de tetraisopropiltiuram, N-ciclohexiltioftalimida, N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida, N-terc-butyl-2-benzotiazol-sulfenamida, disulfuro de 4-morfolinil-2-benzotiazol, disulfuro de dipentametiltiuram, monosulfuro de dipentametiltiuram, tetrasulfuro de dipentametiltiuram, 4,4'-ditiomorfolina, 2-mercaptotoluimidazol, etilentiourea, trimetiltiurea, 1,3-dietiltiurea y 1,3-dibutiltiurea;

f. mezclar una porción de (e) con (c);

g. añadir (d) y el resto de (e) alternativamente a (f); y

h. recuperar la partícula nanométrica funcionalizada de óxido o sulfuro de metal de transición resultante.

Este procedimiento se usa para introducir un agente de protección terminal no polar en un cristal polar formado durante el procedimiento de sol. Esto permite la protección normal del crecimiento del cristal para regular el tamaño, pero también permite la introducción de grupos químicos específicos que funcionalizan eficazmente las nanopartículas formadas.

El procedimiento comprende las siguientes etapas:

1. proporcionar un sistema de disolvente ternario que comprende un disolvente polar, un disolvente no polar y un disolvente intermedio que permite la miscibilidad en los tres componentes;

2. proporcionar una mezcla de una sal de metal de transición seleccionada de acetato de cinc o acetato de cadmio, y el disolvente ternario;

3. proporcionar una mezcla de una fuente adecuada de óxido o sulfuro y el disolvente ternario;

4. proporcionar una mezcla de un agente de protección terminal no polar y el disolvente no polar;

5. mezclar las mezclas; y

6. recuperar la partícula nanométrica funcionalizada de óxido o sulfuro de cinc o cadmio resultante.

El momento de la adición del agente de protección es importante para que el crecimiento pueda ser detenido en la etapa correcta. Un tiempo de reacción demasiado largo no produce un material nanométrico en absoluto. Por lo tanto, el tiempo de protección es esencial mientras tiene lugar la nucleación de los cristales, de lo contrario se produce óxido de cinc de 0,56 micrómetros.

En una realización de la presente invención, la etapa 5 comprende mezclar 2 y 3 para crear una mezcla 5 y añadir 4 a 5. En una realización alternativa de la presente invención, la etapa 5 se sustituye por la adición de una porción, por ejemplo, de la mitad de 4 a 2. Después se añaden alternadamente 3 y 4 para precipitar el óxido o el sulfuro (véase los ejemplos 2 a 5).

El sistema de disolvente usado puede estar relacionado con cualquiera de los sistemas de tres componentes en los cuales un componente es polar, el otro componente es no polar y se usa un disolvente intermedio para permitir la miscibilidad de los tres componentes. Preferiblemente, el disolvente es un sistema de agua/alcohol/alcano clorado.

En una realización de la presente invención, se usa una mezcla de agua, iso-propanol y diclorometano. El agua y el iso-propanol permiten la disolución del acetato de cinc (u otra sal de metal de transición) y el hidróxido de sodio, mientras el diclorometano permite la disolución del acelerador de vulcanización, el MBT. Sin embargo, se observará que cualesquiera otros disolventes adecuados lograrán los mismos efectos (tales como etanol, metanol, n-propanol, etilenglicol, butanol, cloroformo y dicloroetano). Preferiblemente, se usa una relación de 60:30:10 de isopropanol:agua:diclorometano. Sin embargo, se apreciará que se puede usar cualquier relación miscible adecuada.

Preferiblemente, el diclorometano no supera 20% de partes en peso, más preferiblemente no más de 15% de partes en peso, lo más preferiblemente no más de 10% de partes en peso. Fuera de estos valores, el sistema ya no es miscible y se separa en 2 fases. Preferiblemente, el diclorometano está presente en una cantidad de 1-10% de partes en peso.

Aumentar el agua también limita la solubilidad del diclorometano. En una realización preferida de la presente invención, el sistema incluye 60-80% de isopropanol, 20-30% de agua y 1-10% de diclorometano (todo partes en

peso).

Una fuente adecuada de óxido o sulfuro puede ser cualquiera de NaOH, LiOH, KOH, NH₄OH, Na₂S, Li₂S, K₂S, H₂S y tiacetamida.

5 El agente de protección no polar preferiblemente es útil en la vulcanización del caucho, por ejemplo, el 2-mercaptobenzotiazol (MBT). Otros agentes de protección terminal adecuados incluyen 2,2'-disulfuro de bis-benzotiazol, N-oxidietilen-2-benzotiazol-sulfenamida, N-oxidietilentiocarbomoil-N-oxidietilen-sulfenamida, disulfuro de tetrametiltiuram, monosulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetraetiltiuram, monosulfuro de tetraetiltiuram, disulfuro de tetrabenciltiuram, monosulfuro de tetrabenciltiuram, disulfuro de tetrabutiltiuram, monosulfuro de tetrabutiltiuram, disulfuro de tetraisopropiltiuram, monosulfuro de tetraisopropiltiuram, N-ciclohexiltioftalmida, N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida, N-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida, disulfuro de 4-morfolin-2-benzotiazol, disulfuro de dipentametiltiuram, monosulfuro de dipentametiltiuram, tetrasulfuro de dipentametiltiuram, 4,4'-ditiomorfolina, 2-mercaptotoluimidazol, etilentiourea, trimetiltiourea, 1,3-dietiletiltiourea y 1,3-dibutiltiourea.

15 En una realización preferida de la presente invención, el sistema de disolvente se mezcla previamente y después se divide en dos porciones iguales. En una porción, se disuelve la sal de metal de transición, por ejemplo, acetato de cinc, y en la otra porción se disuelve la fuente de óxido o sulfuro, por ejemplo, hidróxido de sodio. Se usa una porción pequeña de diclorometano para disolver el MBT u otro agente de protección no polar adecuado. Las cantidades de reactivos preferiblemente se determinan estequiométricamente. La cantidad de MBT usada normalmente no es mayor de 0,15 veces la cantidad de acetato de cinc, preferiblemente no mayor de 0,12 veces, lo más preferiblemente no mayor de 0,10 veces la cantidad de acetato de cinc.

20 Se contempla que se puede usar cualquier agente adecuado para realizar esta función de protección. La mayoría de aceleradores de caucho e ingredientes activos son no polares.

La temperatura y el tiempo de reacción se pueden variar y deben permitir algún control de los cristales que se forman. La temperatura de reacción normal de una mezcla de acetato de cinc es entre 30 y 50 grados centígrados (°C), temperatura que facilita la solubilidad del acetato de cinc en la mezcla de disolventes.

30 Debido a que es un sistema ternario, el punto de ebullición del diclorometano aumenta y no se pierde por ebullición. La temperatura de la reacción puede ser tan baja como 0°C pero a temperaturas inferiores se disuelve menos agente de protección. Como tal, el procedimiento trabaja entre el punto de congelación y el punto de ebullición de la mezcla de disolvente ternario preparada.

35 El tiempo de la reacción preferiblemente no es mayor de 60 segundos, más preferiblemente no mayor de 40 segundos y lo más preferiblemente no mayor de 30 segundos, antes de añadir el agente de protección no polar, por ejemplo, disolución de MBT. El tiempo de la reacción preferiblemente es mayor de 2 segundos, más preferiblemente mayor de 5 segundos, más preferiblemente mayor de 10 segundos y lo más preferiblemente mayor de 15 segundos.

40 El sol-gel resultante después preferiblemente se calienta a vacío para permitir que el disolvente no polar, por ejemplo el diclorometano, sea eliminado y después la mezcla resultante de óxido de cinc en agua e isopropanol se centrifuga y se seca.

45 Se contempla que este procedimiento se puede aplicar a cualquier procedimiento de sol-gel para permitir la protección terminal de materiales nanométricos con reactivos no polares adecuados.

La presente invención permite la fabricación de materiales de nanométricos con agentes químicos adecuados (grupos funcionales) en su superficie. Variando los sistemas de disolventes y los materiales de partida, es posible una amplia variedad de materiales nanométricos de superficie modificada (funcionalizada). En el caso del óxido de cinc, se formó un acelerador de vulcanización de caucho de óxido de cinc protegido terminalmente, que presentaba una capacidad de activación muy eficaz en la reacción de vulcanización del caucho final. Se preparó un sulfuro de cinc protegido eficaz similar.

55 La elección del sistema de disolvente y los materiales de partida permite por este procedimiento la protección de una amplia variedad de cristales nanométricos mediante el procedimiento de sol-gel conocido en la técnica. Se conocen en la materia varias técnicas de lavado posteriores al procedimiento, en particular se puede aplicar la tecnología de sol-gel.

60 El procedimiento de acuerdo con la presente invención, se ha realizado con una serie de alcoholes y con diferentes relaciones de disolventes. También se ha aplicado a otros dos componentes de vulcanización, el disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD) y la N-ciclohexiltioftalmida (CTP). También se ha usado la sustitución de NaOH por Na₂S. Esto produce ZnS. También se ha preparado ZnS, sustituyendo la disolución de Na₂S por una corriente de H₂S gaseoso. Otro ejemplo ha sido el uso de acetato de cadmio para producir CdS.

65 De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona una partícula nanométrica de ZnS o CdS

protegida, no polar. Preferiblemente, la partícula se prepara por un procedimiento de acuerdo con la presente invención.

5 De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de una partícula nanométrica de ZnS o CdS protegida no polar, como un absorbente de luz ultravioleta.

De acuerdo con un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de una partícula nanométrica de ZnS o CdS protegida no polar, en un procedimiento para la fabricación de una composición de caucho. Preferiblemente, el procedimiento es la vulcanización.

10 La invención ahora se describirá con referencia a las siguientes figuras, en las que:

15 La Figura 1 es una comparación de curvas de curado reométricas obtenidas a 150°C para el curado del cis-1,4-poliisopreno sintético (IR). Muestra que el inicio de la vulcanización (indicado por un aumento del momento de torsión requerido para oscilar el caucho en un reómetro) es significativamente menor cuando se usa 1 parte por cien de caucho (phr) de óxido de cinc protegido con 2-mercaptobenzotiazol (ejemplo 1) como un activador, comparado con óxido de cinc de tamaño normal. El sistema de curado usado era 1 phr de N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida (CBS) y 1 phr de azufre. La velocidad de vulcanización indicada por la pendiente máxima de la curva de curado reométrica aumenta para el óxido de cinc nanométrico protegido con MBT, comparado con el ZnO ordinario. (Los números entre paréntesis se refieren a las partes por cien de caucho de dicho componente).

20 La Figura 2 es una comparación de curvas de curado reométricas obtenidas a 150°C para el curado del caucho natural (NR). Muestra que el inicio de vulcanización (indicado por un aumento del momento de torsión requerido para oscilar el caucho en un reómetro) es significativamente menor cuando se usan 5 partes por cien de caucho (phr) de sulfuro de cinc protegido con 2-benzotiazol (ejemplo 2) como activador, comparado con cuando se usa óxido de cinc o sulfuro de cinc de tamaño normal para vulcanizar el caucho natural. El sistema de curado usado era 6 phr de 2,2'-disulfuro de bis-benzotiazol (MBTS) y 4 phr de azufre. También se puede ver que la velocidad de vulcanización indicada por la pendiente máxima de la curva de curado reométrica aumenta para el sulfuro de cinc nanométrico protegido con MBT, comparado con el ZnS ordinario. (Los números entre paréntesis se refieren a las partes por cien de caucho de dicho componente).

25 La figura 3 es la XRD del ejemplo 1 - ZnO protegido con 2-mercaptobenzotiazol que concuerda con que la partícula base es ZnO hexagonal. El análisis de TGA indica la presencia de algo de bis (2-mercaptobenzotiazolato) de cinc ($Zn_2(mbt)_4$). También indica la presencia de algo de material de forma indeterminada. Este es probablemente amorfo ya que no se observa por XRD.

30 La figura 4 es la XRD del ejemplo 2 - ZnS protegido con 2-mercaptobenzotiazol que concuerda con que la partícula base es ZnS esfalerita. La XRD no pone de manifiesto la presencia de agente de protección. Esto se pone de manifiesto por el análisis termogravimétrico (TGA) en el que se mide la pérdida de peso como una función de la temperatura. La descomposición de diferentes componentes está indicada mediante picos en la curva derivada. La materia orgánica se descompondrá durante el calentamiento, mientras que el ZnO puro no presenta pérdida de masa, excepto para la pérdida de agua adsorbida por debajo de 100°C.

35 La figura 5 es la curva del TGA para la Muestra 1 calentada a 10°C.min⁻¹ en nitrógeno. La pérdida de masa por debajo de 100°C es agua adsorbida. La cercana a 220°C es del 2-mercaptobenzotiazol adsorbido. La centrada en 340°C concuerda con la formación de bis(2-mercaptobenzotiazolato) de cinc ($Zn_2(mbt)_4$). La descomposición cercana a 380°C indica la presencia de un complejo entre cinc y 2-mercaptobenzotiazol de forma indeterminada. La gran pérdida de masa a 600°C (14%) indica la presencia de un agente de protección orgánico en la superficie del ZnO.

40 La figura 6 es la curva del TGA para la Muestra 2 calentada a 10°C.min⁻¹ en nitrógeno. Aparte del agua adsorbida, se pueden observar las pérdidas de masa asociadas con la descomposición del 2-mercaptobenzotiazol y el bis(2-mercaptobenzotiazolato) de cinc ($Zn_2(mbt)_4$). La pérdida de masa (pico de DGT centrado a 400°C) indica la presencia de un complejo no identificado entre ZnS y 2-mercaptobenzotiazol.

55 La invención ahora se describirá con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

60 Se mezclaron entre sí 570 ml de agua destilada y 1080 ml de iso-propanol. Se añadieron 50 ml de diclorometano a esta mezcla. Esta disolución después se dividió en dos porciones iguales, las cuales se calentaron a 50°C. Se disolvieron 21,95 g de acetato de cinc en una mitad para preparar la disolución A. Se disolvieron 8,00 g de hidróxido de sodio en la otra mitad para preparar la disolución B. Se disolvieron 1,67 g de 2-mercaptobenzotiazol en 130 ml de diclorometano para preparar la disolución C. Se añadió la disolución B a la disolución A mientras se agitaba con una barra de agitador magnético. Después de 30 segundos, la disolución C se añadió a la combinación de A y B. La agitación se continuó durante 10 minutos adicionales. Después se dejó que la mezcla se depositara, se decantó el líquido sobrenadante y el residuo se centrifugó. Después se eliminó el exceso de disolvente, la suspensión

resultante se secó a 60°C a vacío. El rendimiento de ZnO protegido era 7,51 g.

Ejemplo 2

5 Se mezclaron entre sí 190 ml de agua destilada y 380 ml de iso-propanol. Esto después se dividió en dos lotes. El lote A comprendía 2/3 de la mezcla combinada y el lote B comprendía 1/3 de la mezcla combinada. Se añadieron 5,52 g de acetato de cinc al lote A para preparar la disolución A y se añadieron 7,36 g de Na₂S (ensayo al 60-62%) al lote B para preparar la disolución B. Ambas se cubrieron y calentaron a 30-35°C para permitir la disolución completa. Se disolvieron 0,86 g de 2-mercaptobenzotiazol en 75 cm³ de diclorometano a 30°C. Esto constituía la disolución C. La mitad de la disolución C se añadió a la disolución A a 35°C. Después se añadió a esta mezcla la disolución B lentamente con agitación a lo largo de 10 minutos en fracciones de 20 cm³. 30 segundos después de cada adición de disolución B, se añadieron 4 cm³ del resto de la disolución C a la mezcla combinada. La mezcla después se mantuvo a 35°C durante 10 minutos adicionales. Después se dejó que la mezcla se depositara, se decantó el líquido sobrenadante y el residuo se centrifugó. Después se eliminó el exceso de disolvente, la suspensión resultante se secó a 60°C a vacío. El rendimiento de ZnS protegido era 3,02 g.

Ejemplo 3

20 Se mezclaron entre sí 190 ml de agua destilada y 380 ml de iso-propanol. Esto después se dividió en dos lotes. El lote A comprendía 2/3 de la mezcla combinada y el lote B comprendía 1/3 de la mezcla combinada. Se añadieron 5,51 g de acetato de cinc al lote A para preparar la disolución A y se añadieron 7,36 g de Na₂S (ensayo al 60-62%) al lote B para preparar la disolución B. Ambas se cubrieron y calentaron a 30-35°C para permitir la disolución completa. Se disolvieron 1,23 g de disulfuro de tetrametiltiuram en 75 cm³ de diclorometano a 30°C. Esto constituía la disolución C.

25 Se añadió la mitad de la disolución C a la disolución A a 35°C. Después se añadió a esta mezcla la disolución B lentamente a lo largo de 10 minutos en fracciones de 20 cm³. 30 segundos después de cada adición de disolución B, se añadieron 4 cm³ del resto de la disolución C a la mezcla combinada. La mezcla después se mantuvo a 35°C durante 10 minutos adicionales. Después se dejó que la mezcla se depositara, se decantó el líquido sobrenadante y el residuo se centrifugó. Después se eliminó el exceso de disolvente, la suspensión resultante se secó a 60°C a vacío. El rendimiento de ZnS protegido era 2,81 g.

Ejemplo 4

35 Se mezclaron entre sí 190 ml de agua destilada y 380 ml de iso-propanol. Esto después se dividió en dos lotes. El lote A comprendía 2/3 de la mezcla combinada y el lote B comprendía 1/3 de la mezcla combinada. Se añadieron 5,50 g de acetato de cinc al lote A para preparar la disolución A y se añadieron 7,31 g de Na₂S (ensayo al 60-62%) al lote B para preparar la disolución B. Ambas se cubrieron y calentaron a 30-35°C para permitir la disolución completa. Se disolvieron 1,52 g de disulfuro de tetraetiltiuram en 75 cm³ de diclorometano a 30°C. Esto constituía la disolución C. Se añadió la mitad de la disolución C a la disolución A a 35°C. Después se añadió a esta mezcla la disolución B lentamente con agitación a lo largo de 10 minutos en fracciones de 20 cm³. 30 segundos después de cada adición de disolución B, se añadieron 4 cm³ del resto de la disolución C a la mezcla combinada. La mezcla después se mantuvo a 35°C durante 10 minutos adicionales. Después se dejó que la mezcla se depositara, se decantó el líquido sobrenadante y el residuo se centrifugó. Después se eliminó el exceso de disolvente, la suspensión resultante se secó a 60°C a vacío. El rendimiento de ZnS protegido era 2,87 g.

Ejemplo 5

50 Se mezclaron entre sí 190 ml de agua destilada y 380 ml de iso-propanol. Esto después se dividió en dos lotes. El lote A comprendía 2/3 de la mezcla combinada y el lote B comprendía 1/3 de la mezcla combinada. Se añadieron 5,52 g de acetato de cinc al lote A para preparar la disolución A y se añadieron 7,33 g de Na₂S (ensayo al 60-62%) al lote B para preparar la disolución B. Ambas se cubrieron y calentaron a 30-35°C para permitir la disolución completa. Se disolvieron 1,34 g de N-ciclohexiltioftalmida en 75 cm³ de diclorometano a 30°C. Esto constituía la disolución C. Se añadió la mitad de la disolución C a la disolución A a 35°C. Después se añadió a esta mezcla la disolución B lentamente con agitación a lo largo de 10 minutos en fracciones de 20 cm³. 30 segundos después de cada adición de disolución B, se añadieron 4 cm³ del resto de la disolución C a la mezcla combinada. La mezcla después se mantuvo a 35°C durante 10 minutos adicionales. Después se dejó que la mezcla se depositara, se decantó el líquido sobrenadante y el residuo se centrifugó. Después se eliminó el exceso de disolvente, la suspensión resultante se secó a 60°C a vacío. El rendimiento de ZnS protegido era 2,91 g.

Ejemplo 6

60 Se mezclaron entre sí 190 ml de agua destilada y 380 ml de iso-propanol. Esto después se dividió en dos lotes. El lote A comprendía 2/3 de la mezcla combinada y el lote B comprendía 1/3 de la mezcla combinada. Se añadieron 8,03 g de acetato de cadmio al lote A para preparar la disolución A y se añadieron 7,36 g de Na₂S (ensayo al 60-62%) al lote B para preparar la disolución B. Ambas se cubrieron y calentaron a 30-35°C para permitir la disolución completa. Se disolvieron 0,85 g de 2-mercaptobenzotiazol en 75 cm³ de diclorometano a 30°C. Esto constituía la

- 5 disolución C. Se añadió la mitad de la disolución C a la disolución A a 50°C. Después se añadió a esta mezcla la disolución B lentamente con agitación a lo largo de 10 minutos en fracciones de 10 cm³. 30 segundos después de cada adición de disolución B, se añadieron 2 cm³ del resto de la disolución C a la mezcla combinada. La mezcla después se mantuvo a 50°C durante 10 minutos adicionales. Después se dejó que la mezcla se depositara, se decantó el líquido sobrenadante y el residuo se centrifugó. Después se eliminó el exceso de disolvente, la suspensión resultante se secó a 60°C a vacío. El rendimiento de CdS protegido era 6,50 g.

Ejemplo 7

- 10 Se mezclaron entre sí 25 ml de agua destilada y 75 ml de iso-propanol. Se disolvieron 1,47 g de CdCl₂ en esta disolución. Se disolvieron 1,34 g de 2-mercaptobenzotiazol en 75 cm³ de diclorometano a 30°C. La mitad del MBT se añadió a la disolución de CdCl₂ y la mezcla se calentó a 50°C. Se burbujó un exceso de sulfuro de hidrógeno gaseoso a través de la mezcla resultante, mientras la mezcla se agitaba mediante una barra de agitador magnético. Simultáneamente la mitad restante de la disolución 2-mercaptobenzotiazol/diclorometano se añadió gota a gota a la mezcla a lo largo de 30 minutos. Después se dejó que la mezcla se depositara, se decantó el líquido sobrenadante y el residuo se centrifugó. Después se eliminó el exceso de disolvente, la suspensión resultante se secó a 60°C a vacío. El rendimiento de CdS protegido era 0,64 g.
- 15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar una partícula nanométrica funcionalizada de óxido o sulfuro de cadmio o cinc, que comprende las etapas de:
- a. proporcionar un sistema de disolvente ternario que comprende un disolvente polar, un disolvente no polar y un disolvente intermedio, que permite la miscibilidad de los tres componentes;
 - b. proporcionar una mezcla de una sal de metal de transición y el disolvente ternario, siendo la sal de metal de transición preferiblemente soluble y seleccionada de acetato de cinc y acetato de cadmio;
 - c. proporcionar una mezcla de una fuente adecuada de óxido o sulfuro y el disolvente ternario, seleccionada la fuente adecuada de óxido o sulfuro del grupo que consiste en NaOH (hidróxido de sodio), LiOH (hidróxido de litio), KOH (hidróxido de potasio), NH₄OH (hidróxido de amonio), Na₂S (sulfuro de sodio), Li₂S (sulfuro de litio), K₂S (sulfuro de potasio) y tioacetamida;
 - d. proporcionar una mezcla de un agente de protección terminal no polar y el disolvente no polar, seleccionado el agente de protección terminal no polar del grupo que consiste en 2-mercaptobenzotiazol, 2,2'-disulfuro de bis-benzotiazol, N-oxidietilen-2-benzotiazol-sulfenamida, N-oxidietilentiocarbamoil-N-oxidietilen-sulfenamida, disulfuro de tetrametiltiuram, monosulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetraetiltiuram, monosulfuro de tetraetiltiuram, disulfuro de tetrabenciltiuram, monosulfuro de tetrabenciltiuram, disulfuro de tetrabutiltiuram, monosulfuro de tetrabutiltiuram, disulfuro de tetraisopropiltiuram, monosulfuro de tetraisopropiltiuram, N-ciclohexiltioftalimida, N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida, N-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida, disulfuro de 4-morfolinil-2-benzotiazol, disulfuro de dipentametiltiuram, monosulfuro de dipentametiltiuram, tetrasulfuro de dipentametiltiuram, 4,4'-ditiomorfolina, 2-mercaptotoluimidazol, etilentiourea, trimetiltiurea, 1,3-dietiletitiourea y 1,3-dibutiltiurea.
 - e. mezclar las mezclas; y
 - f. opcionalmente calentar a vacío permitiendo que se separe el disolvente no polar; y
 - g. opcionalmente centrifugar y secar una mezcla resultante de óxido y/o sulfuro; y
 - h. recuperar la partícula nanométrica funcionalizada de óxido o sulfuro de metal de transición resultante.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (e) comprende mezclar (b) y (c) para crear la mezcla (e) y añadir (d) a (e) antes de recuperar la partícula nanométrica funcionalizada de óxido o sulfuro de cadmio o cinc resultante.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (e) comprende añadir una porción de (d) a (b) y añadir (c) o (d) para precipitar un óxido o sulfuro.
4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el sistema de disolvente ternario es un sistema de agua/alcohol/alcano clorado.
5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los disolventes se seleccionan de etanol, metanol, n-propanol, iso-propanol, etilenglicol, butanol, cloroformo, diclorometano y dicloroetano.
6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el sistema de disolvente ternario es un sistema de agua/iso-propanol/diclorometano.
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el sistema de disolvente ternario comprende una relación de 60:30:10 partes en peso de iso-propanol:agua:diclorometano.
8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la temperatura de reacción para la solubilización de la sal de metal de transición es entre los puntos de congelación y de ebullición del sistema de disolvente ternario, preferiblemente la temperatura de reacción es entre 30°C y 50°C y preferiblemente el tiempo de reacción es 30 segundos o menos antes de añadir el agente de protección no polar.
9. Un procedimiento para preparar una partícula nanométrica funcionalizada de óxido o sulfuro de cadmio o cinc, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:
- a. proporcionar un sistema de disolvente ternario que comprende un disolvente polar, un disolvente no polar y un disolvente intermedio, que permite la miscibilidad de los tres componentes;
 - b. dividir el sistema de disolventes ternario mezclado en dos porciones;

- c. proporcionar una mezcla de una sal de metal de transición seleccionada de acetato de cinc y acetato de cadmio y una porción del sistema de disolvente ternario mezclado;
- 5 d. proporcionar una mezcla de una fuente adecuada de óxido o sulfuro seleccionada del grupo que consiste en NaOH (hidróxido de sodio), LiOH (hidróxido de litio), KOH (hidróxido de potasio), NH₄OH (hidróxido de amonio), Na₂S (sulfuro de sodio), Li₂S (sulfuro de litio), K₂S (sulfuro de potasio) y tioacetamida, y la otra porción del sistema de disolvente ternario mezclado;
- 10 e. proporcionar una mezcla de un agente de protección terminal no polar y el disolvente no polar, seleccionado el agente de protección terminal no polar del grupo que consiste en 2-mercaptobenzotiazol, 2,2'-disulfuro de bis-benzotiazol, N-oxidietilen-2-benzotiazol-sulfenamida, N-oxidietilentiocarbomoil-N-oxidietilen-sulfenamida, disulfuro de tetrametiltiuram, monosulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetraetiltiuram, monosulfuro de tetraetiltiuram, disulfuro de tetrabenciltiuram, monosulfuro de tetrabenciltiuram, disulfuro de tetrabutiltiuram, monosulfuro de tetrabutiltiuram, disulfuro de tetrakispropiltiuram, monosulfuro de tetrakispropiltiuram, N-ciclohexiltioftalimida, N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida, N-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida, disulfuro de 4-morfolinil-2-benzotiazol, disulfuro de dipentametiltiuram, monosulfuro de dipentametiltiuram, tetrasulfuro de dipentametiltiuram, 4,4'-ditiomorfolina, 2-mercaptotoluimidazol, etilentiourea, trimetiltiourea, 1,3-dietiltiourea y 1,3-dibutiltiourea.
- 15
- 20 f. mezclar una porción de (e) con (c);
- g. añadir (d) y el resto de (e) alternativamente a (f); y
- h. recuperar la partícula nanométrica funcionalizada de óxido o sulfuro de metal de transición resultante.
- 25 10. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las cantidades de reactivo usadas se determinan estequiométricamente, preferiblemente la cantidad de agente de protección terminal no polar usada no es mayor que 0,15 veces la cantidad de la sal de metal de transición.
- 30 11. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente de protección terminal no polar es tetrametiltiuram (TMTD) y/o N-ciclohexiltioftalimida (CTP).
12. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se usa Na₂S y/o H₂S gaseoso para producir ZnS y/o se usa acetato de cadmio para producir CdS.
- 35 13. Una partícula nanométrica de ZnS o CdS protegida terminalmente no polar, producida preferiblemente por un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
- 40 14. Uso de una partícula nanométrica de ZnS o CdS protegida terminalmente no polar, como un absorbente de luz ultravioleta y/o en un procedimiento para la fabricación de una composición de caucho, preferiblemente un procedimiento de vulcanización.

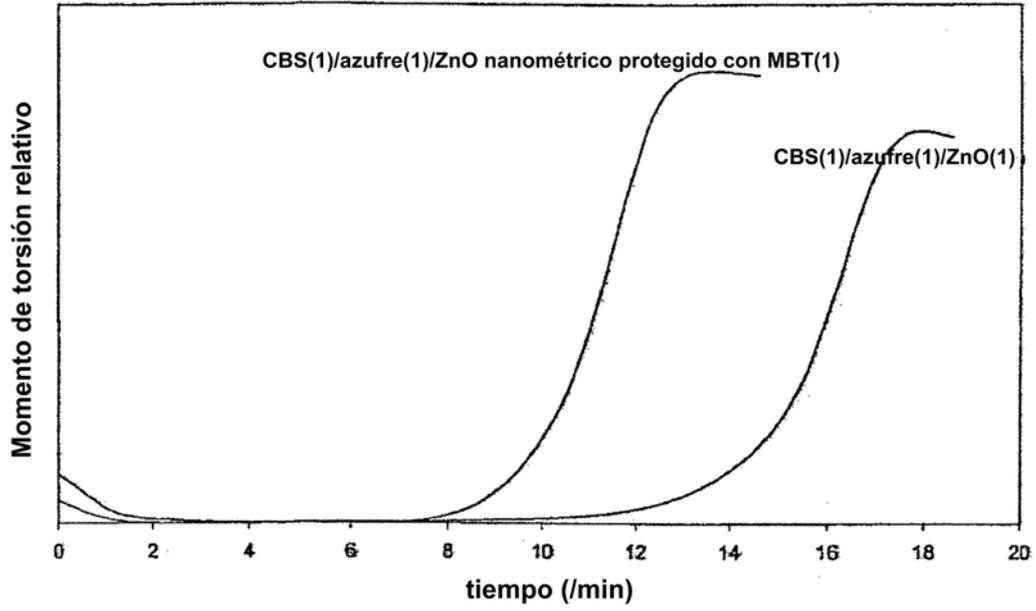


FIGURA 1

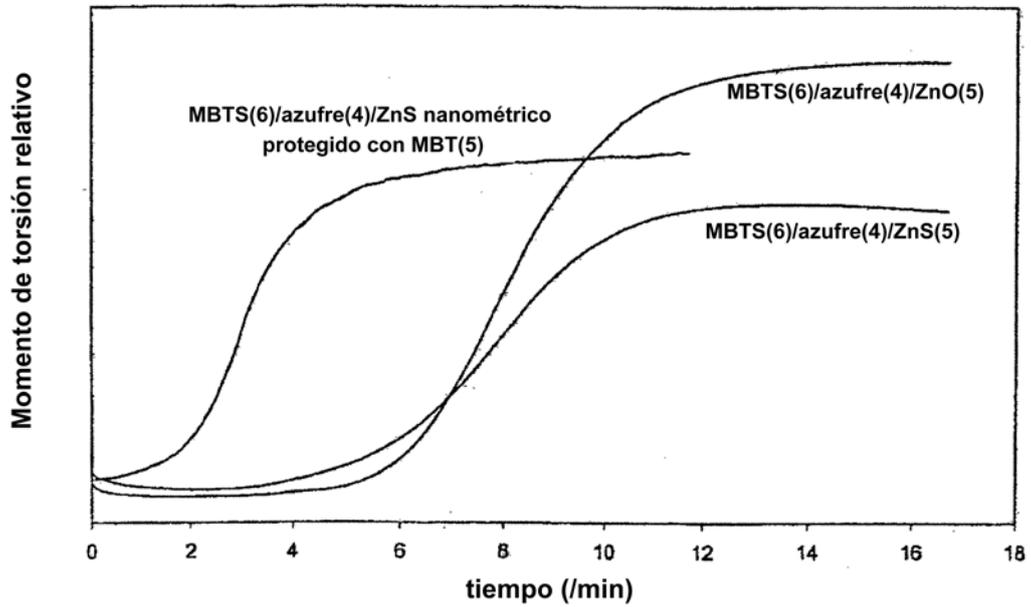


FIGURA 2

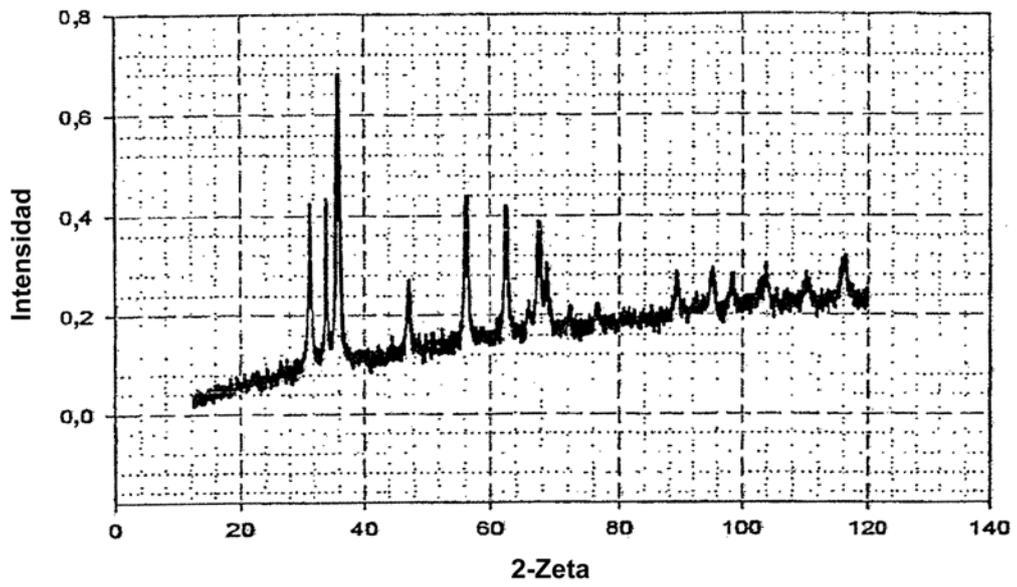


FIGURA 3

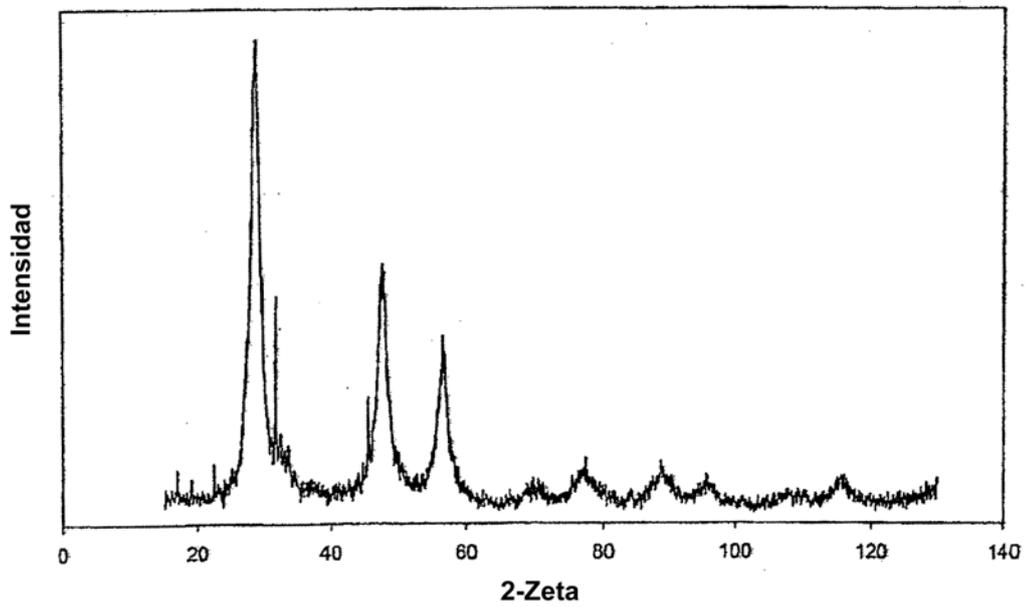


FIGURA 4

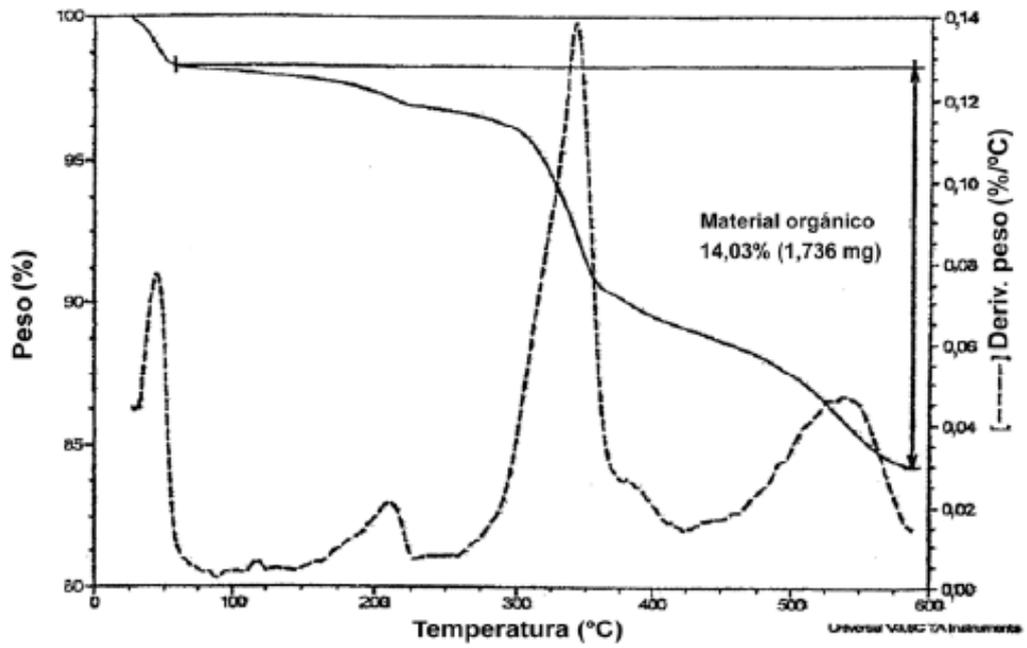


FIGURA 5

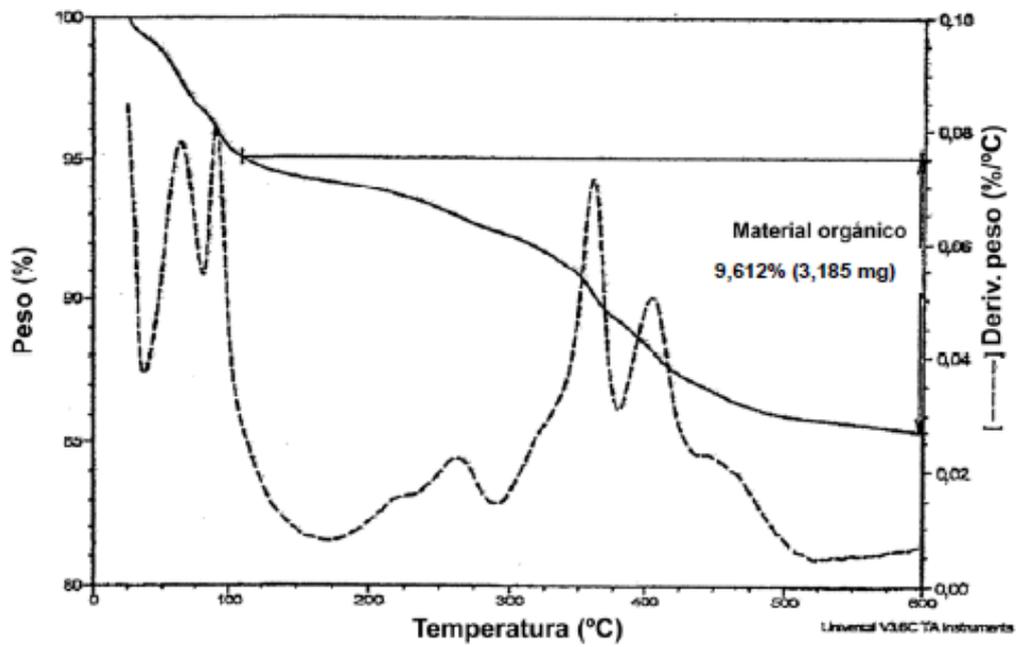


FIGURA 6