

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 980**

51 Int. Cl.:

C09C 1/04 (2006.01)

C09C 1/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.06.2013 PCT/DE2013/100202**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.12.2013 WO13185753**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2013 E 13732081 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016 EP 2859052**

54 Título: **Método para la producción de partículas de ZnS que tienen un revestimiento de óxido metálico y un contenido de cobalto, productos obtenidos por el mismo y uso de dichos productos**

30 Prioridad:

12.06.2012 DE 102012105034

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

16.02.2017

73 Titular/es:

**SACHTLEBEN CHEMIE GMBH (100.0%)
Dr.-Rudolf-Sachtleben-Strasse 4
47198 Duisburg, DE**

72 Inventor/es:

**ROHE, MARKUS y
KRETSCHMER, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 601 980 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

Método para la producción de partículas de ZnS que tienen un revestimiento de óxido metálico y un contenido de cobalto, productos obtenidos por el mismo y uso de dichos productos

5 La presente invención se refiere a un método para producir partículas de ZnS que tienen un revestimiento formado de óxido metálico, seleccionado de SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ o mezclas de los mismos con un contenido de cobalto²⁺, las partículas compuestas de Co/óxido metálico/ZnS obtenidas por el mismo y el uso de las mismas.

10 El sulfuro de cinc es un pigmento usado frecuentemente. Tiene una baja dureza de Mohs de aproximadamente 3 y se usa en pigmentos blancos, por ejemplo litoponas, debido a su alto índice de refracción (n~2,37); en pigmentos de cadmio, el sulfuro de cinc se usa para variar los tonos de color. El sulfuro de cinc dopado con cobre, plata, manganeso o aluminio se usa como un luminóforo.

15 Para evitar el agrisado del sulfuro de cinc causado por la influencia de la luz, se añade una sal de cobalto al sulfuro de cinc. Este agrisado del ZnS en presencia de luz y agua es una reacción de fotólisis, que tiene lugar en la superficie del sulfuro de cinc. La separación del cinc elemental conduce a esta coloración gris del sulfuro de cinc libre de Co. A diferencia de esto, un dopado con cobalto, conduce a sulfuros de cinc resistentes a la luz. Los productos de ZnS de la técnica anterior contienen hasta 300 – 350 ppm de Co²⁺. De acuerdo con una investigación a largo plazo ordenada por la Comisión REACH, los compuestos que contienen cobalto deben sustituirse cada vez más por compuestos que no sean tóxicos. Basándose en las regulaciones de la REACH, será necesario también identificar por separado aquellos compuestos que contienen cobalto que tienen >250 ppm de CoS (= 160 ppm de CO²⁺).

25 Se conocen de la técnica anterior una serie de sulfuros de cinc tratados con SiO₂. Los ejemplos de esta técnica anterior incluyen los documentos CN101177551, JP2005171316, JP11335823 y EP1380670. Sin embargo, los materiales divulgados en los mismos son materiales compuestos mixtos de ZnS y SiO₂ o ZnS revestido con SiO₂.

30 Como se sabe en la técnica anterior, hay una relación entre la concentración de cobalto en la partícula y la resistencia a la luz de los materiales. Los contenidos de cobalto menores de 190 ppm de Co²⁺ conducen a productos sensibles a la luz.

35 Por consiguiente, el documento AT 235438B describe un pigmento de sulfuro de cinc que está suspendido en una solución acuosa de una sal alcalina de los isopoli-ácidos de silicio o fósforo, y esta suspensión se flocula con una solución de una mezcla de cloruro alcalinotérreo y/o cloruro de aluminio, y el pigmento encerrado después se retira por filtración, se lava, se seca y se muele, en el que se usa una solución de floculado que adicionalmente contiene al menos una sal de los metales hierro, cobalto, níquel, cobre, cadmio, titanio, circonio y cerio y de los metales de tierras raras, especialmente cloruros o nitratos, en un porcentaje de al menos 0,03 % en peso, especialmente 0,05 – 0,5 % en peso de metal, basado en el pigmento.

40 No se conocen en la técnica anterior productos de ZnS que tengan tal contenido de cobalto reducido de menos de 190 ppm de Co²⁺ con resistencia simultánea al agrisado. Hay por tanto una necesidad de sulfuro de cinc de este tipo resistente al agrisado.

45 Los inventores han considerado el problema de reducir el contenido de cobalto en el sulfuro de cinc pero sin afectar, al mismo tiempo, a la resistencia a la luz de manera desventajosa. Los inventores han encontrado que el sulfuro de cinc debe tener propiedades optimizadas, en particular en la superficie de las partículas, donde ocurre la fotólisis, para poder reducir el contenido de cobalto. Los inventores han sido capaces de demostrar que la mayor parte del cobalto está unido únicamente en la superficie del ZnS. Los inventores han encontrado que los átomos de cobalto en el interior de una partícula de ZnS son responsables de la fotoestabilización del ZnS y de que solo los átomos de cobalto en la superficie de las partículas pueden contribuir a evitar el agrisado. De hecho, el mecanismo de fotólisis y el papel del cobalto se han debatido en la técnica anterior, sin embargo actualmente se considera que los niveles de oxidación de cobalto cambian parcialmente durante el proceso de fotólisis.

55 Los inventores han encontrado que una modificación de la superficie de las partículas de sulfuro de cinc con SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ o una mezclas de los mismos, en combinación con una pequeña cantidad de sales de cobalto, tal como sulfato de cobalto, conduce a sulfuros de cinc fotoestables. De esta manera, el cobalto en forma de CO²⁺ con un componente inorgánico post-tratamiento, tal como SiO₂, TiO₂ y/o Al₂O₃, se fija firmemente a la superficie de las partículas, de manera que, por lo tanto, se requiere menos cobalto Co²⁺. El método de acuerdo con la invención se ilustra esquemáticamente en tres posibles realizaciones en la Figura 1.

65 Los ensayos realizados por los inventores han mostrado que deben observarse una serie de parámetros del método, como se explica a continuación, para obtener un producto optimizado. La invención se refiere, por tanto, a un método para producir un material compuesto de Co/óxido metálico/ZnS, el material compuesto de Co/óxido metálico/ZnS y al uso del mismo como un pigmento en plásticos para mejorar las propiedades mecánicas y/u ópticas, en el que el óxido metálico se selecciona de SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ o mezclas de los mismos.

- 5 El sulfuro de cinc que preferentemente está libre de cobalto se usa como material de partida para ZnS para mantener un bajo contenido total de cobalto. En este caso, pueden usarse un sólido pulverulento y también una torta de filtrado de ZnS libre de Co. El sulfuro de cinc usado puede ser sulfuro de cinc secado o recién producido. Se describe un método de producción ejemplar en el documento WO2008-065208. El tamaño de partícula del ZnS usado generalmente es de 5 nm a 5 μm , preferentemente de 10 nm a 5 μm , particularmente de 100 nm a 1 μm .
- 10 Basándose en estas partículas de ZnS, la impregnación con una sal de cobalto, preferentemente sulfato de cobalto, citrato de cobalto u óxido de cobalto o mezclas de los mismos, puede implementarse en la siguiente etapa. Esta realización es ventajosa, puesto que los átomos de cobalto están protegidos sobre las partículas de ZnS por la capa de óxido metálico, tal como una capa de SiO_2 , una capa de TiO_2 o una capa de Al_2O_3 . También es posible realizar en primer lugar un post-tratamiento inorgánico con el precursor de óxido metálico y, en la siguiente etapa, realizar una impregnación con la sal de cobalto o realizar el tratamiento de la superficie con el precursor de óxido metálico y la sal de cobalto simultáneamente.
- 15 En cualquier caso, la cantidad de sal de cobalto es tal que la concentración de Co^{2+} en el producto final está dentro del intervalo entre 1 y 150 ppm, preferentemente 5 y 120 ppm, y particularmente preferentemente de 20 a 100 ppm, para conseguir una resistencia a UV suficiente.
- 20 Además, el valor de pH debe mantenerse en el intervalo alcalino durante el tratamiento de la superficie que, en el caso del uso de silicato alcalino como precursor de SiO_2 , no requiere ninguna adición de álcalis, tales como hidróxido de sodio, aunque sin embargo este no está excluido.
- 25 El tratamiento inorgánico de la superficie preferentemente se realiza antes de un secado del sulfuro de cinc usado de acuerdo con la invención. Para ello, la torta de filtrado de sulfuro de cinc puede redispersarse en un medio acuoso y después volver a tratarse mediante la adición de uno o más de los reactivos del tratamiento de la superficie mencionados anteriormente. El tratamiento de la superficie se realiza de acuerdo con la técnica anterior concerniente al tratamiento inorgánico de superficies de pigmentos. El procesamiento posterior se realiza como ya se ha presentado anteriormente.
- 30 El tratamiento inorgánico de la superficie de sulfuro de cinc tiene lugar, por ejemplo, en suspensión acuosa. La temperatura de reacción, en este caso, preferentemente no debe superar los 60 °C. El valor de pH de la suspensión puede ajustarse también a valores de pH en el intervalo de mayor de 9, por ejemplo con el uso de NaOH.
- 35 Bajo agitación vigorosa, se añaden después los productos químicos de tratamiento de superficie (compuestos inorgánicos), preferentemente compuestos inorgánicos solubles en agua o sales de un metal, tal como silicio, titanio o aluminio y/o cobalto. El valor de pH y las cantidades de productos químicos de tratamiento de la superficie se seleccionan de acuerdo con la invención de manera que estos últimos estén presentes totalmente disueltos en agua.
- 40 La suspensión de ZnS se agita intensivamente, de manera que los productos químicos de tratamiento de superficie se distribuyen homogéneamente en la suspensión, preferentemente durante al menos 5 minutos. En la siguiente etapa, se baja el valor de pH de la suspensión. En este caso, se ha demostrado que es ventajoso bajar el valor de pH lentamente y con agitación vigorosa. El valor de pH se baja, particularmente preferentemente, en 10 a 90 minutos a valores de 5 a 8, preferentemente a valores de aproximadamente el punto neutro en el intervalo de 6,5 a 7,5.
- 45 De acuerdo con la invención, sigue a continuación un periodo de maduración de hasta 120 minutos, particularmente hasta 90 minutos, preferentemente un periodo de maduración de una hora. Las temperaturas, en este caso, preferentemente no deben superar los 60 °C. La suspensión acuosa después se lava y se seca. Por ejemplo, el sulfuro de cinc modificado en superficie de acuerdo con la invención puede secarse por secado por pulverización, secado por congelación y/o secado por molienda. Dependiendo del método de secado, puede ser necesaria una molienda posterior o un tamizado del polvo secado. La molienda puede llevarse a cabo de acuerdo con métodos conocidos *per se*.
- 50 En principio, el tratamiento inorgánico de la superficie del sulfuro de cinc puede realizarse de acuerdo con la invención por un tratamiento con un compuesto o compuestos precursores de óxido metálico en forma de diversas sales o compuestos en solución acuosa.
- 55 La modificación de la superficie inorgánica del sulfuro de cinc ultra-fino de acuerdo con la invención puede consistir en compuestos que contienen los siguientes elementos: cobalto, silicio, aluminio y compuestos y/o sales de titanio. Los ejemplos incluyen silicato sódico, aluminato sódico, sulfato de titanilo y sulfato de cobalto.
- 60 Para conseguir una fijación mejorada del cobalto en el "manguito" inorgánico, el ZnS tratado en superficie se recuece durante un periodo de hasta 240 minutos, particularmente de 15 a 90 minutos, en un intervalo de temperatura de 400 °C a 1000 °C, particularmente de 500° a 800 °C, en una atmósfera que puede ser inerte. De esta manera, los compuestos precursores oxidicos se convierten de forma fiable en los óxidos y se forma el Co/óxido metálico/ZnS.
- 65

La invención se refiere, por tanto, a partículas compuestas de Co/óxido metálico/ZnS que tienen un núcleo de ZnS y un revestimiento de óxido metálico que rodea el núcleo, teniendo dicho revestimiento un contenido de cobalto, en el que el óxido metálico se selecciona de SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ o mezclas de los mismos. Cuando se hace referencia de acuerdo con la invención a un contenido de cobalto, se entiende que son contenidos de Co²⁺.

Tales partículas compuestas pueden tener un núcleo de ZnS y un revestimiento de óxido metálico que rodea el núcleo, en el que el núcleo está libre de cobalto. Cuando se recuecen las partículas, es posible que el Co²⁺ se difunda desde el revestimiento de óxido metálico que tiene un contenido de cobalto en las capas de núcleo dispuestas por debajo de la capa, permaneciendo el núcleo, sin embargo, sustancialmente libre de cobalto.

En este caso, las partículas compuestas tienen un contenido de cobalto de 1 a 150 ppm, basado en el peso total de las partículas compuestas y el revestimiento de óxido metálico puede proporcionarse en una masa del 0,1 a 10 % en peso, particularmente del 0,5 al 5 % en peso de óxido metálico, basado en el peso total de las partículas compuestas.

Un revestimiento de óxido metálico puede contener Al₂O₃ en una masa del 0,5 al 5 % en peso, basado en el peso total de las partículas compuestas.

Un revestimiento de óxido metálico adicional contiene SiO₂ en una masa del 0,5 al 3 % en peso, particularmente del 1 al 2,5 % en peso, basado en el peso total de las partículas compuestas.

Otro revestimiento de óxido metálico puede contener TiO₂ en una masa del 0,5 al 3 % en peso, particularmente del 1 al 2,5 % en peso, basado en el peso total de las partículas compuestas.

En este caso, las partículas compuestas pueden tener un tamaño de partícula de 10 nm a 5 μm, particularmente de 100 nm a 1 μm.

La invención se refiere también, ventajosamente, a un método para producir las partículas compuestas de Co/óxido metálico/ZnS, en las que el óxido metálico se selecciona de SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ o mezclas de los mismos, comprendiendo dicho método las siguientes etapas:

- a. aplicar una capa que contiene Co²⁺ a partículas de ZnS tratando las partículas de ZnS con una solución de sal de Co;
- b. añadir una solución alcalina de un compuesto precursor de óxido metálico, tal como silicato sódico, aluminato sódico, sulfato de titanilo o mezclas de los mismos, en la que el metal se selecciona de Si, Ti, Al o una pluralidad de los mismos,
- c. reducir el valor de pH de la suspensión a un intervalo de pH 5 a 8, seguido opcionalmente de un periodo de maduración de hasta 120 min,
- d. calcinar las partículas retiradas por filtración y preferentemente secadas en un intervalo de temperatura de 400° a 1000 °C, particularmente de 500° a 1000 °C, opcionalmente seguido de una molienda y/o tamizado de las partículas.

El tratamiento de las partículas de ZnS con la solución de una sal de Co y la adición de la solución alcalina de los compuestos precursores SiO₂, TiO₂ y/o Al₂O₃ puede realizarse también en una única etapa. También es posible un método de acuerdo con la invención en el que se intercambia el orden de las etapas a. y b. En cualquier caso, las partículas de ZnS pueden presentarse en una solución acuosa o como polvo seco. Los compuestos que producen un óxido metálico, o mezclas de los mismos, después de la calcinación, se denominan compuestos precursores de óxido metálico. Los ejemplos incluyen silicatos alcalinos, aluminatos alcalinos, titanatos alcalinos, hidróxidos o hidratos de los mismos y, dependiendo de las condiciones, también sulfato de aluminio, que puede usarse individualmente o como mezclas.

En la manera de acuerdo con la invención, pueden sintetizarse diferentes materiales compuestos que tienen contenidos de cobalto de aproximadamente 20 a 100 ppm, en comparación con 300-350 ppm de cobalto como Co²⁺ en materiales de ZnS de acuerdo con la técnica anterior. El contenido de cobalto es, por tanto, meramente de aproximadamente 5-28 % del contenido de cobalto de las partículas en la técnica anterior.

La invención se refiere también, por tanto, a partículas compuestas de Co/óxido metálico/ZnS que tienen un núcleo de ZnS y un revestimiento que rodea el núcleo, seleccionado de SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ o mezclas de los mismos, teniendo dicho revestimiento un contenido de cobalto Co²⁺. Procedente de un ZnS libre de cobalto, es posible la provisión de partículas compuestas que tienen un núcleo de ZnS y un revestimiento de óxido metálico que rodea el núcleo, en el que el núcleo está libre de cobalto. En este caso, un núcleo libre de cobalto significa que el cobalto puede difundirse del exterior al núcleo si fuera necesario durante el transcurso del método de producción, por ejemplo, como resultado de la difusión térmica durante el recocido, y puede estar presente en una capa externa de unos pocos nm.

De acuerdo con la invención, el contenido de cobalto generalmente está dentro de un intervalo de 1 a 150 ppm, preferentemente de 5 a 120 ppm, y particularmente preferentemente de 20 a 100 ppm, para conseguir una resistencia a UV suficiente, en cada caso basado en el peso total de las partículas compuestas. En este caso, el revestimiento de MO, tal como el revestimiento de SiO₂, está presente en una masa del 0,1 al 10 % en peso, basado en el peso total de las partículas compuestas, y el tamaño de partícula de las partículas compuestas de Co/óxido metálico/ZnS es de 10 nm a 5 μm.

La invención recomienda el uso de las partículas compuestas de Co/SiO₂/ZnS como un pigmento en compuestos de moldeo, en particular en polímeros inorgánicos y/u orgánicos, en particular en plásticos reforzados con fibra de vidrio y artículos moldeados fabricados a partir de los mismos y también en pinturas, tintas, fibras, papel, lechadas y sellantes, adhesivos, cerámicos, esmaltes, adsorbentes, intercambiadores de iones, abrasivos y pulimentos, lubricantes de enfriado y concentrados lubricantes de enfriado, productos refractarios, materiales de hormigón duros, productos médicos y cosméticos y también para mejorar las propiedades mecánicas y/u ópticas de los materiales, por ejemplo la dureza, resistencia a la flexión, resistencia al impacto y resistencia a la luz de materiales termoestables y termoplásticos, o también en materiales termoestables, termoplásticos y elastómeros para estabilización con respecto al calor.

La invención se explicará adicionalmente basándose en los siguientes ejemplos y figuras, en las que:

la Figura 1 muestra una ilustración esquemática de la síntesis de sulfuro de cinc modificado en superficie; la Figura 2 muestra la resistencia a luz de diversos sulfuros de cinc; la Figura 3 muestra la resistencia al impacto de materiales compuestos sintetizados con el uso de ZnS en comparación con materiales compuestos sintetizados con el uso de productos de la técnica anterior, la Figura 4 muestra la resistencia al impacto (luz) y resistencia al impacto con muesca (oscuridad) de materiales compuestos de ZnS y muestras de comparación, la Figura 5 muestra la resistencia a la luz de materiales compuestos de Co/TiO₂ y la Figura 6 muestra ensayos comparativos relacionados con la resistencia a la luz de compuestos producidos de acuerdo con AT 235438B.

Las partículas denotadas por números en las figuras están compuestas de la siguiente manera, en las que MO significa SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ o mezclas de los mismos:

- [1] ZnS de la técnica anterior (sin Co)
- [2] ZnS de la técnica anterior (300 ppm Co)
- [3] material compuesto Co/MO/ZnS (60 ppm Co)
- [4] material compuesto Co/MO/ZnS (26 ppm Co)
- [5] material compuesto MO/ZnS (sin cobalto)
- [6] Polímero PP-GF30
- [7] Polímero + material compuesto SiO₂/ZnS (1,2 % SiO₂)
- [8] Polímero + material compuesto SiO₂/ZnS (6,7 % SiO₂)
- [9] Polímero + material compuesto Al₂O₃/ZnS (2,8 % Al₂O₃)
- [10] Polímero + ZnS de la técnica anterior
- [11] Polímero + TiO₂ (rutilo R 620 K)
- [12] Polímero + TiO₂ (rutilo RDDI)
- [13] material compuesto Co/TiO₂/ZnS (0,5 % TiO₂, 60 ppm Co)
- [14] material compuesto Co/TiO₂/ZnS (1 % TiO₂, 60 ppm Co)
- [15] Compuesto producido de acuerdo con el método en AT235438B con 900 ppm de Co
- [16] Compuesto producido de acuerdo con el método en AT235438B, pero sin 290 ppm de Co

[7] – [9] no están en línea con la invención

Materiales compuestos de Co/SiO₂/ZnS

Los materiales compuestos de Co/SiO₂/ZnS se sintetizaron similarmente al esquema en la Figura 1. Para ello, se produjeron materiales compuestos de Co/SiO₂/ZnS partiendo de dos cuerpos principales de ZnS. Por un lado, se dispersó polvo de ZnS libre de Co mediante un disolvedor y, por otro, se usó la torta de filtrado ZnS libre de Co de la precipitación. Después de una dispersión intensiva de los materiales de partida en agua, se añadió inicialmente a la suspensión cualquiera de sulfato de cobalto y/o silicato alcalino. Después de 30 minutos, si no se había usado una mezcla, el otro componente se añadió consecuentemente gota a gota a la solución. Después de la reducción del valor de pH a 6,5 mediante adición de ácido sulfúrico acuoso, la suspensión se agitó durante 1 hora y el sólido después se retiró por filtración y se lavó. Después del secado en una cabina de secado a 110 °C durante 12 horas, el polvo obtenido se molió mediante un molino IKA. Parte del material se recoció a 620 °C.

Los materiales compuestos obtenidos se caracterizaron por valores colorimétricos, poder de dispersión relativa y análisis químico de Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, sodio y cobalto. Además, se registraron imágenes REM y TEM de las muestras y se crearon difractogramas de polvo.

Las muestras se ensayaron en términos de intemperización acelerada, resistencia a la luz, resistencia al impacto y abrasividad durante su uso.

- 5 Como se muestra en la Figura 2, las partículas compuestas de acuerdo con la invención tienen muy buena resistencia a la luz en comparación con los materiales de la técnica anterior, a pesar de un contenido de cobalto significativamente reducido.

Ejemplos prácticos

- 10 Un área de aplicación de los productos de acuerdo con la invención es el uso en plásticos reforzados con fibra de vidrio. Se realizaron, por tanto, ensayos de abrasividad y ensayos de resistencia al impacto con diferentes materiales compuestos. Se ensayaron dos materiales compuestos de SiO_2/ZnS que pasaron a través de diferentes niveles de valor de pH durante la síntesis y un material compuesto de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$. Los resultados se muestran en la tabla de acuerdo con la Figura 3. Como se muestra, no puede determinarse una influencia negativa sobre las fibras de vidrio
15 causada por la modificación en superficie del SiO_2 en el polipropileno reforzado con fibra de vidrio.

Las resistencias al impacto se mueven hasta el nivel de la muestra de comparación no pigmentada PP-GF30 y Sachtolith HD-S, como se muestra en la Figura 4.

- 20 Con los materiales compuestos de $\text{Co}/\text{SiO}_2/\text{ZnS}$ de acuerdo con la invención, los ensayos de intemperización y fotólisis muestran que los materiales que contienen menos cobalto (< 100 ppm) son estables a la luz. A diferencia de estos, los materiales compuestos de SiO_2/ZnS y Co/ZnS se vuelven grises en una extensión muy considerable en parte. Los ensayos muestran que el cobalto en la superficie del ZnS es crucial y que es necesario que el cobalto se incorpore en la red cristalina del ZnS como resultado del proceso de recocido. La colorimetría (poder de dispersión
25 relativa, Lab) es tal que los materiales compuestos demuestran valores comparables con los materiales de la técnica anterior.

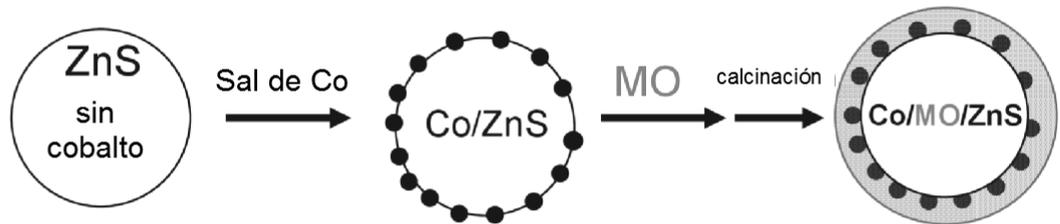
REIVINDICACIONES

- 5 1. Partículas compuestas de Co/óxido metálico/ZnS que tienen un núcleo de ZnS y un revestimiento de óxido metálico que rodea el núcleo, teniendo dicho revestimiento un contenido de cobalto de 1 a 150 ppm, basado en el peso total de las partículas compuestas, en el que el óxido metálico se selecciona de SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ o mezclas de los mismos.
- 10 2. Las partículas compuestas de acuerdo con la reivindicación 1, que tienen un núcleo de ZnS y el revestimiento de óxido metálico que rodea el núcleo, en el que el núcleo está libre de cobalto.
- 15 3. Las partículas compuestas de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que tienen un contenido de cobalto de 5 a 120 ppm, basado en el peso total de las partículas compuestas.
- 20 4. Las partículas compuestas de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, que tienen el revestimiento de óxido metálico en una masa del 0,1 al 10 % en peso, particularmente del 0,5 al 5 % en peso de óxido metálico, basado en el peso total de las partículas compuestas.
- 25 5. Las partículas compuestas de acuerdo con la reivindicación 4, que tienen el revestimiento de óxido metálico en una masa del 0,5 al 5 % en peso de Al₂O₃, basado en el peso total de las partículas compuestas.
- 30 6. Las partículas compuestas de acuerdo con la reivindicación 4, que tienen el revestimiento de óxido metálico en una masa del 0,5 al 3 % en peso, particularmente del 1 al 2,5 % en peso de SiO₂, basado en el peso total de las partículas compuestas.
- 35 7. Las partículas compuestas de acuerdo con la reivindicación 4, que tienen el revestimiento de óxido metálico en una masa del 0,5 al 3 % en peso de TiO₂, basado en el peso total de las partículas compuestas.
- 40 8. Las partículas compuestas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tienen un tamaño de partícula de 10 nm a 5 µm, particularmente de 100 nm a 1 µm.
- 45 9. Un método para producir las partículas compuestas de Co/óxido metálico/ZnS de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el óxido metálico se selecciona de SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, o mezclas de los mismos, comprendiendo dicho método las siguientes etapas:
 - 50 a. aplicar una capa que contiene Co²⁺ a partículas de ZnS tratando las partículas de ZnS con una solución de sal de Co;
 - 55 b. añadir una solución alcalina de un compuesto precursor de óxido metálico o mezclas del mismo,
 - 60 c. reducir el valor de pH de la suspensión a un intervalo de pH 5 a 8, opcionalmente seguido de un periodo de maduración de hasta 120 min,
 - 65 d. calinar las partículas retiradas por filtración y preferentemente secadas en un intervalo de temperatura de 400° a 1000 °C, opcionalmente seguido de molienda y/o tamizado de las partículas.
- 70 10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el tratamiento de las partículas de ZnS con la solución de una sal de Co y la adición de la solución alcalina de compuestos precursores de óxido metálico se realiza en una etapa.
- 75 11. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que se intercambia el orden de las etapas a. y b..
- 80 12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que las partículas de ZnS se presentan en una solución acuosa o como polvo seco.
- 85 13. Uso de las partículas compuestas de Co/óxido metálico/ZnS de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 como un pigmento en compuestos de moldeo, en particular en polímeros inorgánicos y/u orgánicos, artículos moldeados fabricados a partir de los mismos y también en litozonas, pinturas, tintes, fibras, papel, lechadas y sellantes, adhesivos, cerámicos, esmaltes, adsorbentes, intercambiadores de iones, abrasivos y pulimentos, lubricantes en frío y concentrados lubricantes en frío, productos refractarios, materiales de hormigón duro, productos médicos y cosméticos.
- 90 14. Uso de las partículas compuestas de Co/óxido metálico/ZnS de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para mejorar las propiedades mecánicas y/u ópticas de los materiales, por ejemplo la dureza, resistencia a la flexión, resistencia al impacto y resistencia a la luz de materiales termoestables y termoplásticos, en particular plásticos reforzados con fibra de vidrio.
- 95 15. Uso de las partículas compuestas de Co/óxido metálico/ZnS de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en materiales termoestables, termoplásticos y elastómeros para estabilización con respecto al calor.

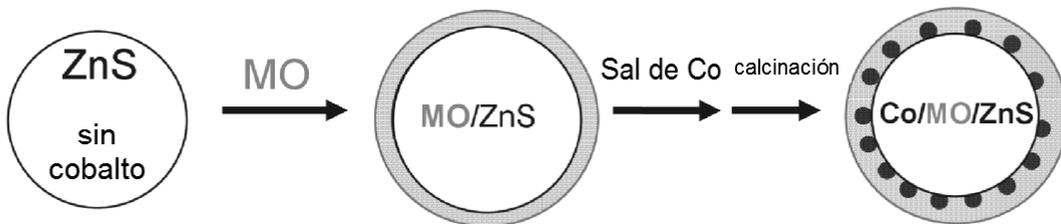
16. Un material, en particular un material plástico reforzado con fibra de vidrio, que contiene partículas compuestas de Co/óxido metálico/ZnS de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

Figura 1

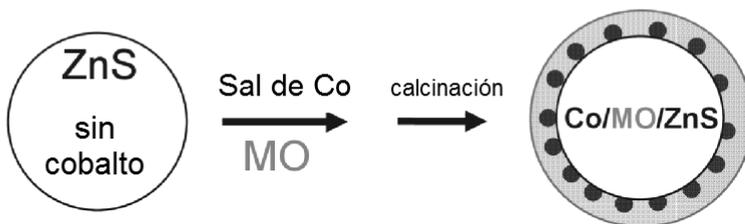
a)



b)



c)



MO = SiO₂, TiO₂ y/o Al₂O₃

● = Cobalto

Figura 2

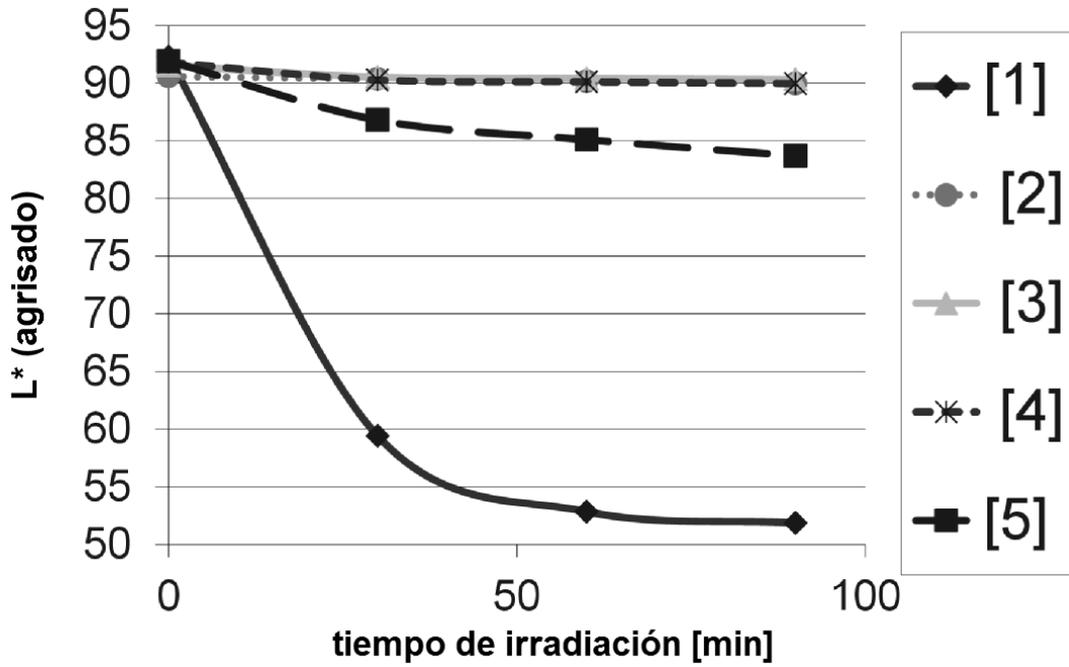


Figura 3

Muestra	Resistencia al impacto con muesca		Resistencia al impacto	
	1J pendular	Desviación típica	4J pendular	Desviación típica
	[kJ/m ²]		[kJ/m ²]	
[6]	4,1	0,1	21,6	0,8
[7]	4,1	0,1	20,3	0,8
[8]	4,2	0,1	22	0,7
[9]	4,2	0,1	21,2	0,7
[10]	4	0,1	19,4	0,6
[11]	3,4	0,1	17,6	0,3
[12]	3,8	0,1	20,6	0,7

Figura 4

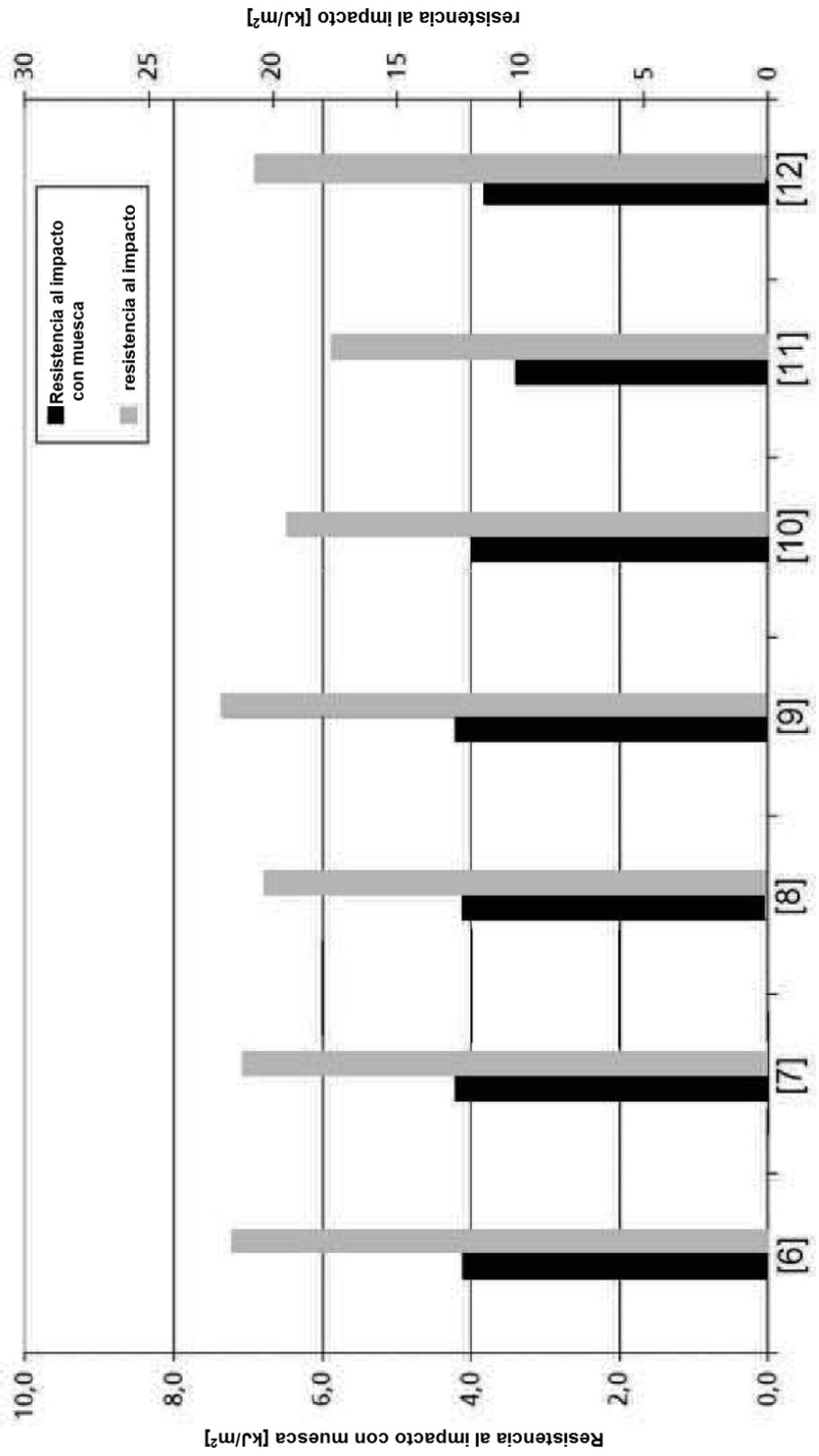
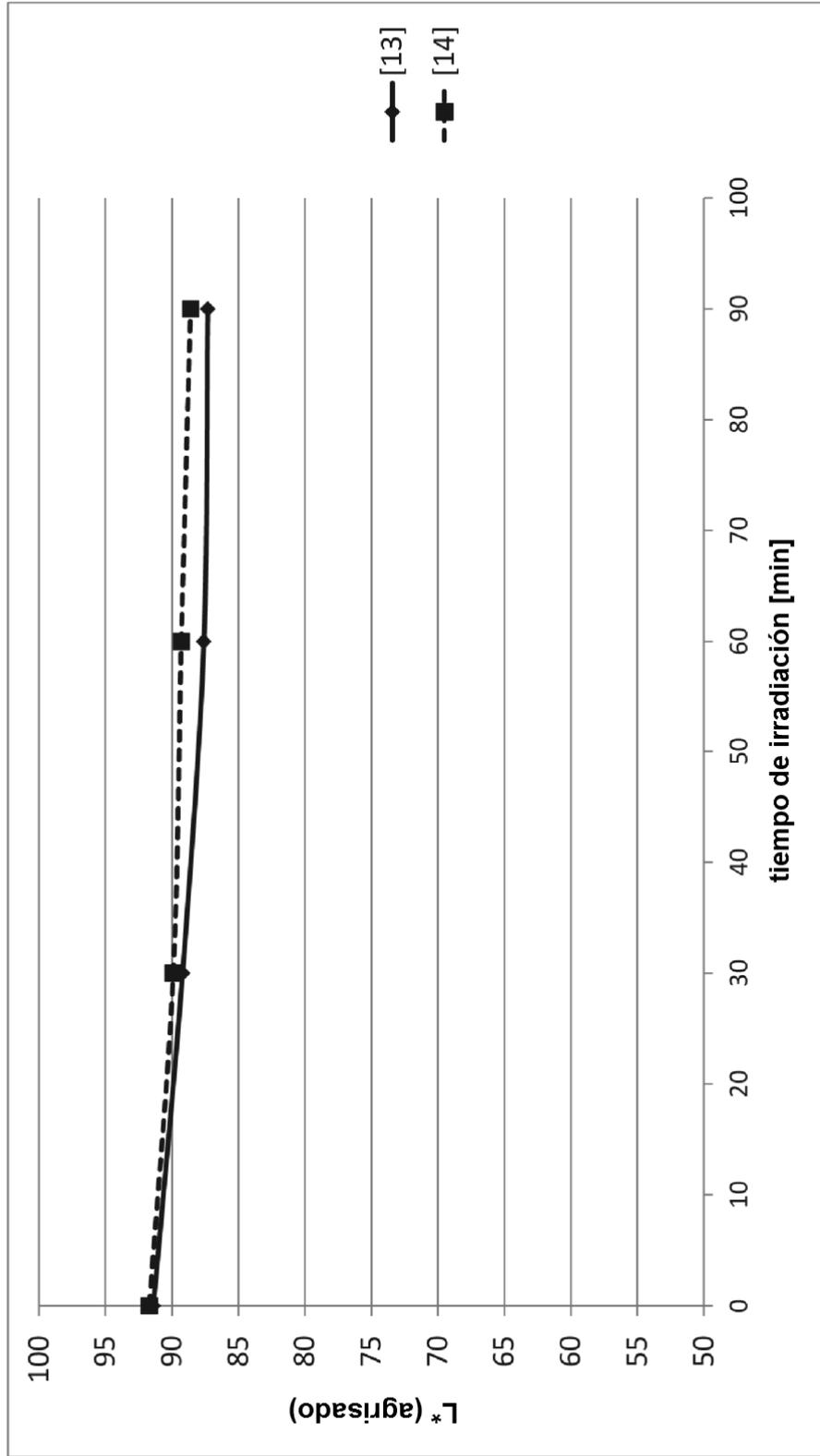


Figura 5



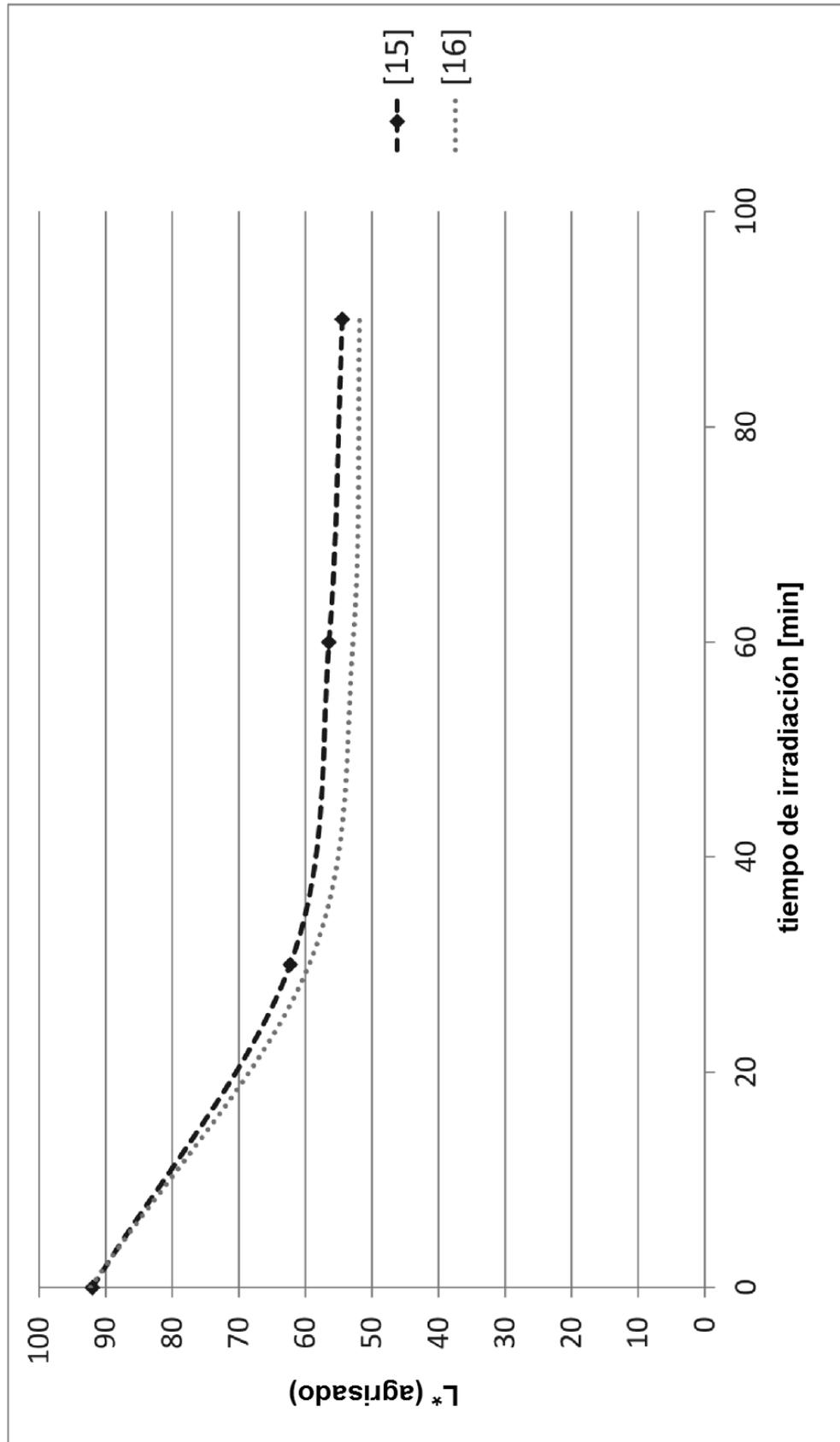


Figura 6