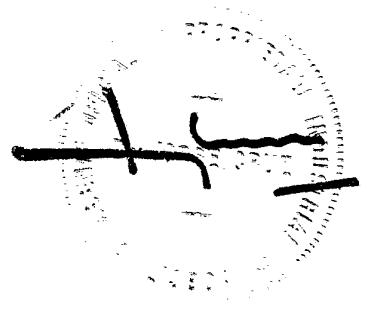


80.843



MEMÓRIA DESCRITIVA

Resumo

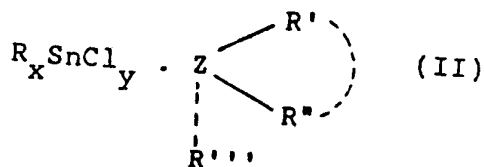
O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de uma composição pirolisável destinada a ser pulverizada sobre superfícies de vidro que se encontram a temperaturas superiores à temperatura de pirólise. É caracterizado pelo facto de se incluir na referida composi-

=====

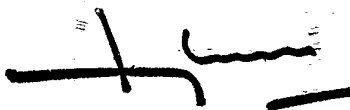
INSTITUT NATIONAL DU VERRE

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES, PARA O TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES DE VIDRO"

ção pelo menos um complexo líquido ou dissolvido num dissolvente, que corresponde à fórmula



na qual X é um número inteiro igual a 0 a 3, y é um número inteiro igual a 1 a 4, sendo entendido que $x + y = 4$, Z é oxigênio, enxofre, fósforo ou azoto, R é um radical alquilo de cadeia linear ou ramificada que pode conter 1 a 8 átomos de carbono ou radical fenilo, R' e R'', que podem ser iguais ou diferentes, designam um radical alquilo eventualmente hidroxilado ou fenilo, ou podem formar com Z um ciclo que pode conter um hetero-átomo, e R''' que só está presente no complexo quando Z designa fósforo ou azoto é um radical alquilo eventualmente hidroxilado ou fenilo.



A presente invenção diz respeito a um processo para a preparação de composições para melhorar a resistência mecânica de superfícies de vidro, em particular as superfícies exteriores de objectos de vidro ocós, por exemplo garrafas, frascos, boiões e artigos análogos.

A invenção diz também respeito a um processo para a preparação de composições para o tratamento de chapa de vidro.

É conhecido, em particular pelas patentes US-A 3 414 423 e US-A-3 420,693, o tratamento de uma superfície de vidro por meio de um compostos de titânio ou um composto de estanho pirolisável, isto é, decomponível respectivamente em óxido de titânio ou óxido de estanho sobre a superfície de vidro, cuja temperatura é superior à temperatura de pirólise do referido composto de titânio ou estanho.

É também conhecido, pela patente BE-A-833 483, o tratamento da superfície de objectos de vidro por meio de halogenetos de organo-estanho com a fórmula:



na qual R designa um radical alquilo de cadeia linear ou ramificada que pode conter até 8 átomos de carbono e X designa um halogéneo. Entre os compostos com a fórmula (I), podem citar-se os tri-halogenetos de metil-estanho, etil-estanho, propil-estanho, butil-estanho, hexil-estanho, heptil-estanho e octil-estanho, em particular o tricloreto de n-butyl-estanho.

Os compostos de estanho mencionados acima são os mais das vezes aplicados sobre as superfícies de vidro, em fase vapor ou em pulverização.

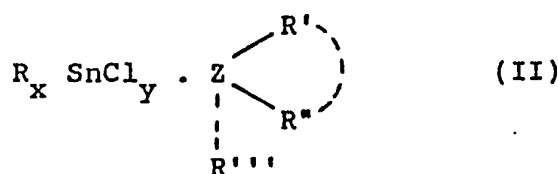
Os compostos de titânio e os compostos de estanho referidos nas patentes mencionadas acima têm diversos inconvenientes, quando são utilizados para o tratamento de superfícies de vidro que estão a uma temperatura superior às suas temperaturas de pirólise.

Assim, os halogenetos de titânio e de estanho são instáveis e hidrolisam-se facilmente em presença de vestígios de humidade presentes no ar ambiente, formando ácidos muito corrosivos e tóxicos.

Por outro lado, os compostos orgânicos de titânio, assim como os compostos orgânicos de estanho, são frequentemente tóxicos, de maneira que a sua utilização é difícil, se não mesmo impossível em escala industrial.

Finalmente, muitos compostos orgânicos de titânio ou de estanho são instáveis.

Observou-se presentemente que é possível remediar os inconvenientes mencionados acima, utilizando para o tratamento de superfícies de vidro, a fim de melhorar a sua resistência à abrasão, em particular a sua resistência à arranhadura, complexos que contêm estanho que correspondem à fórmula:



na qual x é um número inteiro igual a 0 a 3, y é um número inteiro igual a 1 a 4, entendendo-se que x + y = 4, Z é oxigénio, enxofre, fósforo ou azoto, R é um radical alquilo de ca-

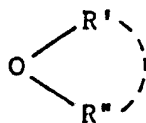
deia linear ou ramificada que pode conter 1 a 8 átomos de carbono ou um radical fenilo, R' e R'', que podem ser iguais ou diferentes, designam um radical alquilo eventualmente hidroxilado ou fenilo ou podem formar com Z um ciclo que pode conter um hetero-átomo, e R''', que só está presente no complexo quando Z designa fósforo ou azoto, é um radical alquilo eventualmente hidroxilado ou fenilo.

A invenção diz portanto respeito a um processo de tratamento de superfícies de vidro por meio de pelo menos um complexo que tem a fórmula (II), assim como composições para o tratamento de superfícies de vidro que contêm pelo menos um complexo desse género.

Numa forma de realização particular da presente invenção, utiliza-se um complexo que tem a fórmula (II), na qual $x = 1$, $y = 3$, Z é oxigénio, R é um radical n-butilo e R' e R'' são radicais alquilo, eventualmente hidroxilados.

O complexo com a fórmula (II) é vantajosamente um complexo no qual $x = 1$, $y = 3$, R é um radical n-butilo, Z é oxigénio, R' e R'' são radicais alquilo que contêm 1 a 8 átomos de carbono eventualmente hidroxilados, podendo R' ser, por exemplo, um radical metilo ou etilo e R'' um radical hidroxietilo.

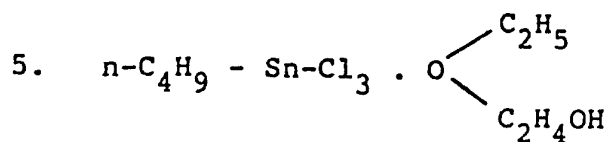
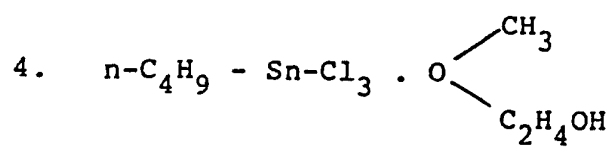
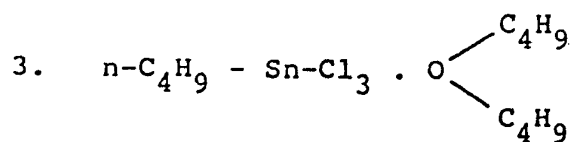
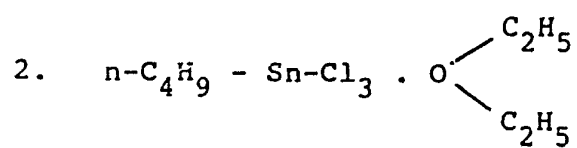
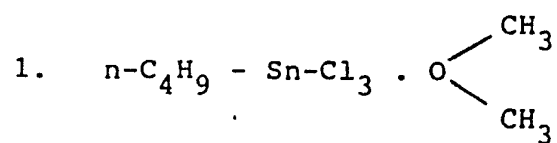
Noutra forma de realização da invenção, utiliza-se um complexo que tem a fórmula (II) na qual $x = 1$, $y = 3$, Z é oxigénio, R é um radical n-butilo e

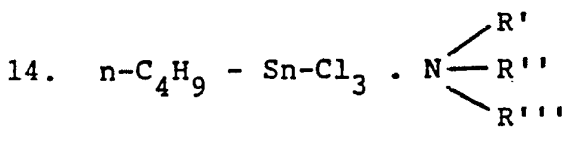
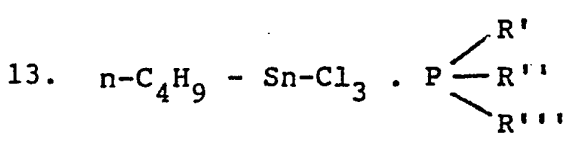
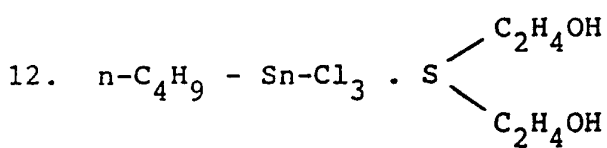
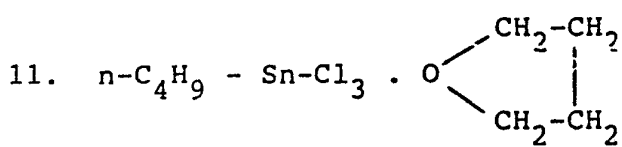
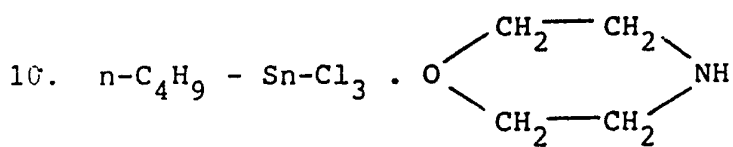
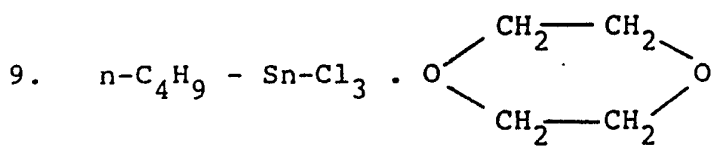
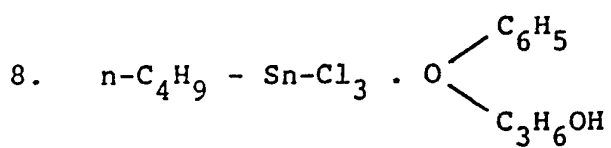
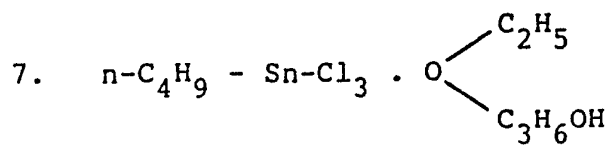
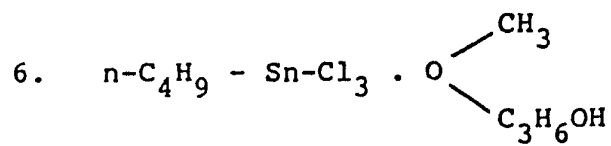


(III)

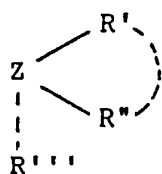
é um resto de tetrahydrofurano, dioxano ou morfolina.

Como exemplos de complexos utilizáveis no âmbito da presente invenção, podem citar-se os que correspondem as fórmulas químicas seguintes:



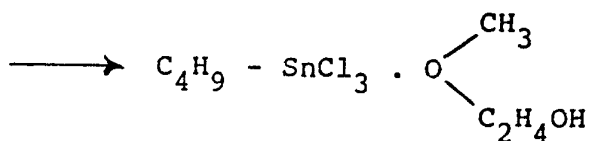
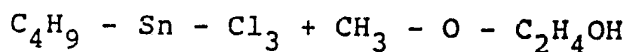


Os complexos utilizados no âmbito da presente invenção preparam-se com facilidade por meio da reacção de um halogeneto de estanho ou de organo-estanho, por exemplo tetracloreto de estanho, dimetildicloro-estanho, di-n-butil-dicloro-estanho, monobutiltricloro-estanho ou monoctiltricloro-estanho com um complexo que tem a fórmula



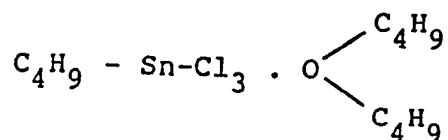
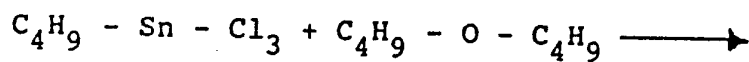
na qual Z, R', R'' e R''' têm as significações indicadas acima.

Assim, o complexo 4 com a fórmula indicada acima pode ser obtido pondo em presença quantidades equimolares de monobutiltricloro-estanho e éter monometílico de etileno glicol segundo a reacção seguinte:

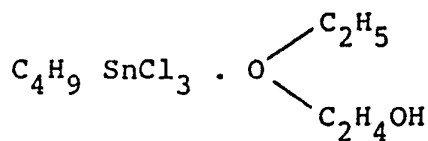


Esta reacção produz-se espontaneamente, com grande libertação de calor.

Da mesma maneira, o complexo 3 obtém-se por meio de reacção de monobutiltricloro-estanho com éter dibutílico, segundo a reacção seguinte:



Anàlogamente, fazendo reagir quantida des aquimolares de monobutiltricloro-estanho com éter monoe-tílico de etileno glicol, obtém-se espontaneamente o com-plexo 5 desejado por meio da reacção seguinte:



Do mesmo modo, podem obter-se os complexos 9 e 10 fazendo reagir um mole de monobutiltricloro-estanho com respectivamente um mole de dioxano ou morfolino.

Os complexos utilizados de acordo com a presente invenção também se podem preparar dissolvendo os produtos de partida num dissolvente como benzeno, tolueno, xileno, éter dimetilico ou éter dibutilico. Quando o dissol-

vente utilizado é um destes éteres, uma parte deste éter serve de agente complexante.

Quando a reacção se efectua na ausência de um dissolvente, é geralmente quase instantânea. Em presença de um dissolvente, a reacção pode ter uma duração que atinge aproximadamente 30 minutos.

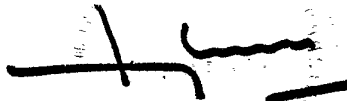
O quadro I que se segue indica as propriedades físicas dos complexos 3, 5 e 9 comparadas com as do monobutiltricloro-estanho (MBTCl).

QUADRO I

Produto	Conteúdo de estanho		Tempo necessário para evaporar 10g a 150°C (minutos)	Temperatura de evaporação máx. (°C)	Comportamento em fase aquosa				
	% em peso	Densidade Kg/l			H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
Complexo 3	28,79	1,25	11	163	1	2	2	2	2
Complexo 5	31,89	1,5	8	175	1	1	1	1	1
Complexo 9	32,06	1,55	15	183	1	3	3	3	3
MBTCl	42,1	1,70	11	190	4/2	4/2	4/1	4/1	4/1

1: produto miscível em água
 2: separação de fases
 3: produto instável
 4: formação de hidratos instáveis

11



Os complexos utilizados no âmbito da presente invenção foram submetidos a uma experiência de laboratório numa instalação representada esquematicamente no desenho anexo.

Nesta instalação, introduziu-se ar num evaporador de vidro 2 com um débito de 30 litros por minuto, depois de ter sido aquecido a 200°C em esquentadores 3. No evaporador 2, colocaram-se 10 g de produto a submeter a experiência. O evaporador tinha um termómetro 4 que marcava uma temperatura de 130°C . Do evaporador 2, os produtos a submeter a experiência foram enviados para um frasco 5 não tratado previamente aquecido a 590°C . O tempo de contacto dos vapores de cada produto com o frasco 5 foi de 5 segundos.

A jusante do frasco 5, os vapores dos produtos foram aspirados numa chaminé 6.

Mantendo-se constantes as condições térmicas, o débito de ar e a superfície de evaporação, admite-se que o débito de vapor dos produtos é função unicamente da sua natureza.

O quadro II que se segue indica os resultados destas experiências.

QUADRO II

Produto	MBTCl	Complexo 3	Complexo 5	Complexo 9
Tempo de evaporação para 10 g de produto em minutos	11	11	8	15
CTU* no ponto de contacto com o frasco	150	145	160	130
Velocidade de evaporação do produto V em g/min	0,9	0,9	1,25	0,66
Factor de rendimento CTU*/V	167	161	128	197
% Sn	42,1	28,8	31,9	32
factor de rendimento corrigido $\frac{CTU*}{V \times \% Sn}$	397	559	401	616
CTU*/% Sn	357	503	502	406

(*) CTU = espessura da camada de óxido de estanho expressa em "Coating Thickness Units" medida por meio do aparelho "Hot End Coating Meter", de American Glass Research, Butler; Pensilvânia, E.U.A.

O principio da medição baseia-se na utilização de uma fonte luminosa numa cabeça de experiência que envia um feixe oblíquo para a superfície de vidro a submeter a experiência. Conforme a densidade da superfície de vidro, uma parte da luz é reflectida sobre esta superfície e pode ser registada por um díodo luminoso que está situado também na cabeça de experiência. O contacto entre a cabeça de experiência e a superfície de vidro é obtido por meio de um liquido que tem o mesmo índice de refração óptica que a amostra de vidro. Amostras de óxido estânico, cuja densidade de superfície de espessura de camada é conhecida, servem para calibrar o equipamento. Visto que o processo de medição apenas permite uma determinação indirecta da espessura da camada de óxido estânico (por reflexão de luz) e que uma calibragem rigorosa do equipamento depende de diversos outros factores, apenas se podem obter valores de medida relativos (CTU).

O quadro II mostra que o rendimento obtido com os complexos de acordo com a invenção é superior, de maneira inesperada, ao obtido com o monobutil tricloro estanho (MBTCl), apesar do menor conteúdo de estanho dos complexos. Por outro lado, o quadro II mostra também que os complexos de acordo com a invenção, apesar de um conteúdo menor de estanho que o do MBTCl, formam uma camada de óxido estânico quase tão espessa na superfície de vidro.

Além disso, enquanto que para empregar monobutil-tricloro-estanho, é desejável utilizar uma atmosfera de ar seco, se se pretender evitar a formação de hidratos deste composto, os complexos de acordo com a presente invenção podem ser utilizados numa atmosfera de ar cujo conteúdo de humidade não é controlado, visto que estes complexos são

insensíveis à humidade entre limites muito mais afastados.

Verificou-se também que ao contrário do monobutil-tricloro-estanho, os complexos de acordo com a invenção são muito menos corrosivos para a aparelhagem utilizada e a pele dos utilizadores.

Assim, os complexos 3 e 5 são duas vezes menos corrosivos que o monobutiltricloro-estanho, ao passo que o complexo 9 é 1,4 vezes menos corrosivo que o monobutiltricloro-estanho.

Conforme se indicou acima, os complexos com a fórmula II podem ser utilizados industrialmente em fase vapor ou em solução aquosa, sendo esta pulverizada sobre as superfícies de vidro a tratar. As soluções aquosas podem conter aproximadamente 15 a 50% em peso, preferivelmente 30 a 40% em peso de pelo menos um complexo com a fórmula II.

Experiências industriais mostraram os consumos seguintes dos complexos:

- em fase vapor: 1 a 3kg/24 horas para o tratamento de 100 a 300 frascos por minutos;
- em fase líquida (solução aquosa pulverizada): 2,5 a 10kg/hora para o tratamento de 100 a 300 frascos por minuto.

O processo de acordo com a invenção pode ser aplicado vantajosamente em fase vapor numa instalação como a descrita na patente belga BE 852.904, sem que seja necessário, no entanto, desidratar o ar que serve de gás portador.

REIVINDICAÇÕES

1ª. - Processo para a preparação de uma composição pirolisável destinada a ser pulverizada sobre superfícies de vidro que se encontram a temperaturas superiores à temperatura de pirólise, caracterizado pelo facto de se incluir na referida composição pelo menos um complexo líquido ou dissolvido num dissolvente, que corresponde à fórmula



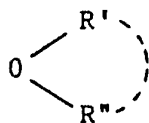
na qual x é um número inteiro igual a 0 a 3, y é um número inteiro igual a 1 a 4, sendo entendido que $x + y = 4$, Z é oxigénio, enxofre, fosforo ou azoto, R é um radical alquilo de cadeia linear ou ramificada que pode conter 1 a 8 átomos de carbono ou radical fenilo, R' e R'' que podem ser iguais ou diferentes, designam um radical alquilo eventualmente hidroxilado ou fenilo, ou podem formar com Z um ciclo que pode conter um heteroátomo, e R''' que só está presente no complexo quando Z designa fósforo ou azoto é um radical alquilo eventualmente hidroxilado ou fenilo.

2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de incluir na referida composição um complexo com a formula (II), na qual $x = 1$, $y = 3$, Z é oxigénio, R é um radical n-butilo e R' e R'' são radicais alquilo, eventualmente hidroxilados ou fenilo.

3a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de incluir na referida composição um complexo com a formula (II), na qual R' é um radical metilo ou etilo e R'' é um radical hidroxietilo.

4a. - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de incluir na referida composição, um complexo com a formula (II) na qual R' e R'' são radicais alquilo que contêm 1 a 8 átomos de carbono.

5a. - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de incluir na referida composição um complexo com a fórmula (II) na qual



(III)

designa um resto de tetra-hidrofurano, dioxano ou morfolino.

6a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de incluir na referida composição um complexo com a formula (II) na qual x é igual a 1, y é igual a 3, Z é enxofre, R é um radical n-butilo, R' e R'' designam radicais hidroxietilo.

7a. - Processo para o tratamento de superficies de vidro por meio de tratamento destas superficies com uma composição pirolisável que contém estanho, caracterizado pelo facto de se utilizar uma composição liquida ou dissolvida num dissolvente, que contém pelo menos um complexo com a formula



na qual

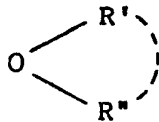
x é um número inteiro igual a 0 a 3, y é um número inteiro igual a 1 a 4, sendo entendido que $x + y = 4$, Z é oxigénio, enxofre, fosforo ou azoto, R é um radical alquilo de cadeia linear ou ramificada que pode conter de 1 a 8 átomos de carbono ou um radical fenilo, R' e R'', que podem ser iguais ou diferentes, designam um radical alquilo eventualmente hidroxilado ou fenilo ou podem formar com Z um ciclo que pode conter um heteroátomo, e R''' que só está presente no complexo quando Z designa fósforo ou azoto é um radical alquilo eventualmente hidroxilado ou fenilo, podendo a solução aquosa conter de 15 a 50% em peso do referido complexo.

8a. - Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de se utilizar um complexo com a formula (II), na qual $x = 1$, $y = 3$, Z é oxigénio, R é um radical n-butilo, e R' e R'' são radicais alquilo, eventualmente hidroxilados.

9a. - Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de se utilizar um complexo com a formula (II) na qual R' é um radical metilo ou etilo e R'' é um radical hidroxietilo.

10a. - Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de se utilizar um complexo com a fórmula (II) na qual R' e R'' são radicais alquilo que contêm 1 a 8 átomos de carbono.

11a. - Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de se utilizar um complexo com a formula (II) na qual



(III)

designa um resto de tetra-hidrofurano, dioxano ou morfolino.

12a. - Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de se utilizar um complexo com a formula (II) na qual x é igual a 1, y é igual a 3, Z é enxofre, R é um radical n-butilo, R' e R'' designam radicais hidroxietilo.

13a. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado pelo facto de se utilizar o complexo em fase vapor.

14a. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 7 a 12, caracterizado pelo facto de se utilizar o complexo na forma de uma solução aquosa que contém 30 a 40% em peso de complexo.

Lisboa, 17 de Fevereiro de 1988

J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDEIRO, 10-A, 1.º
1200 LISBOA

