



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0619854-6 A2**

(22) Data de Depósito: 12/12/2006
(43) Data da Publicação: 25/10/2011
(RPI 2129)



(51) *Int.Cl.:*
C03C 17/28
B65G 49/06

(54) Título: INIBIDOR DE MANCHAS, MÉTODO PARA REDUZIR A OPACIDADE NA SUPERFÍCIE DE UMA VIDRAÇA EM ESTOQUE, VIDRO, E USO DE UM COMPOSTO TAMPÃO COMO INIBIDOR DE MANCHAS

(30) Prioridade Unionista: 16/12/2005 GB 0525566.6

(73) Titular(es): PILKINGTON GROUP LIMITED

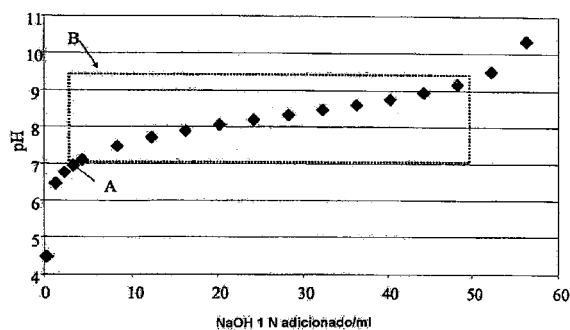
(72) Inventor(es): Paul Arthur Holmes

(74) Procurador(es): Walter de Almeida Martins

(86) Pedido Internacional: PCT GB2006050447 de 12/12/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/068977 de 21/06/2007

(57) Resumo: INIBIDOR DE MANCHAS, MÉTODO PARA REDUZIR A OPACIDADE NA SUPERFÍCIE DE UMA VIDRAÇA EM ESTOQUE, VIDRO, E USO DE UM COMPOSTO TAMPÃO COMO INIBIDOR DE MANCHAS. É divulgado um inibidor de manchas, que atua para neutralizar o álcali lixiviado na superfície de uma vidraça na presença de água. O inibidor de manchas compreende um composto não-ácido, tamponado, com um valor pKa entre 6,0 e 10. De preferência, o composto tampão não-ácido é uma mistura de ácido bórico e bórax.





PI0619854-6

INIBIDOR DE MANCHAS, MÉTODO PARA REDUZIR A OPACIDADE NA
SUPERFÍCIE DE UMA VIDRAÇA EM ESTOQUE, VIDRO, E USO DE UM
COMPOSTO TAMPÃO COMO INIBIDOR DE MANCHAS

A presente invenção se refere à armazenagem de
5 vidro, e, de modo particular, à proteção da superfície de
vidraças durante a armazenagem e transporte.

Vidraças são vulneráveis a manchas, devido à
corrosão da superfície do vidro durante a armazenagem, e
também a danos causados por fricção em trânsito (onde duas
10 vidraças se atritam entre si e/ou onde fragmentos de vidro
derivados do processo de corte friccionam a superfície do
vidro) durante o transporte. As manchas e a fricção em
trânsito fazem com que o vidro tenha uma baixa qualidade
superficial, que então cria problemas em usos subseqüentes,
15 por exemplo, revestimento, impressão, prateação, laminação
etc.. Os danos na superfície do vidro são muitas vezes
também visíveis a olho nu. Soluções conhecidas para o
problema das manchas e fricção em trânsito envolvem o uso
de um agente intercalante entre vidraças adjacentes. O
20 agente intercalante impede que as vidraças adjacentes
entrem em contato, reduzindo ou eliminando a fricção em
trânsito. Agentes intercalantes típicos incluem papel,
contas de PMMA (metacrilato de polimetila) e serragem de
casca de coco.

25 A armazenagem de vidro em condições úmidas faz com

que água seja adsorvida sobre a superfície do vidro. Manchas ocorrem no vidro, quando água sobre a superfície da vidraça reage com a rede de silicatos do vidro. A água se difunde dentro do vidro e reage com os componentes

5 alcalinos do vidro, que são então lixiviados para a superfície do vidro. Os componentes alcalinos lixiviados do vidro, de modo particular sódio e potássio, se dissolvem na água da superfície para formar uma solução alcalina, que pode atacar e dissolver a matriz de silicato do vidro em

10 si, criando uma série de microfissurações sobre a superfície do vidro. Outros componentes do vidro, tais como cálcio e magnésio, podem então reagir com a espécie de silicato dissolvida pelo ataque alcalino para formar sais insolúveis, fazendo com que um precipitado seja depositado

15 sobre a superfície do vidro. O principal método para reduzir manchas na superfície do vidro é usar inibidor químico de manchas, que reage sobre a superfície do vidro para neutralizar o álcali lixiviado. Outros métodos, tal como o uso de revestimentos de película sobre a superfície

20 do vidro, podem ser também usados. Inibidores químicos de manchas são tipicamente usados em conjunto com agentes intercalantes, por exemplo, serragem de casca de coco e contas de PMMA, a fim de evitar o atrito em trânsito. Agentes intercalantes, tal como papel, podem ainda reduzir

25 a quantidade de manchas presente sobre a superfície do vidro, através da absorção de parte da água presente sobre

a superfície do vidro. Conforme a quantidade da água na superfície é reduzida, a quantidade de álcali lixiviado e os danos decorrentes na superfície do vidro são reduzidos.

A patente inglesa GB 1.477.204 divulga o uso de um material fracamente ácido, como um inibidor de manchas. Um material de suporte poroso, tal como serragem de casca de coco ou serragem de madeira de lei, é usado para sustentar um ácido fraco, tal como ácido maleico ou adípico. O material de suporte poroso é então misturado com partículas de um material plástico quimicamente inerte, tal como um copolímero ou homopolímero termoplástico, para formar um agente intercalante. O agente intercalante é então aplicado ao vidro como um pó.

A patente inglesa GB 1.413.031 também divulga o uso de ácidos fracos como inibidores de manchas, por exemplo, ácido adípico, ácido cítrico, ácido maleico e ácido málico, colocados em suspensão em um solvente e borrifados sobre a superfície do vidro a ser armazenado. A U.S. 3.723.312 divulga o uso de ácido salicíclico, ou uma mistura de ácido salicíclico aglomerado, desempoeirado, e um material separador inerte, tal como contas de poliestireno, como um inibidor de manchas.

A patente norte americana U.S. 2005/001779 A1 divulga o uso de misturas aquosas dos ácidos adípico e málico, adípico e cítrico, ou cítrico e málico como inibidores de manchas para armazenagem de vidro em conjunto

com um pó separador como um agente intercalante. Grupos de vidraças são então hermeticamente vedados para impedir posterior ingresso de água durante a armazenagem.

Todos os exemplos acima são voltados para a aplicação direta de ácidos na superfície do vidro. Porém, a aplicação de ácidos diretamente na superfície do vidro pode causar, na verdade, a lixiviação alcalina, que faz com que as manchas sobre o vidro se tornem piores.

Sob condições ácidas, por exemplo, quando ácido adípico é usado, íons de ônio (H_3O^+ proveniente da dissolução do ácido na água presente sobre a superfície do vidro) são difundidos no interior do vidro, e reagem com o metal alcalino (sódio) presente no vidro. Essa reação libera íons de sódio da estrutura do vidro, que são então difundidos para a superfície, e reagem com o inibidor ácido de manchas. Como no mecanismo de corrosão do vidro acima citado, a solução alcalina dos íons de sódio neutraliza eventualmente todo o inibidor ácido de manchas, e o pH sobre a superfície do vidro então aumenta para iniciar o ataque alcalino sobre a rede de silicatos do vidro.

Na ausência do inibidor ácido de manchas, a difusão dos íons de sódio para a superfície do vidro teria ocorrido a uma taxa determinada pela difusão de qualquer porção de água presente sobre a superfície do vidro. Isto ocorre, porque a neutralidade elétrica precisa ser preservada na superfície do vidro. Assim, quaisquer íons de sódio se

difundindo para a superfície devem conduzir um contra-ânion com eles. Na ausência de água, o único contra-ânion disponível na rede de silicatos é o diânion de oxigênio, O^{2-} , e esse é imóvel em temperaturas abaixo de cerca de 5 600° C. Na presença dos inibidores ácidos de manchas, porém, a liberação de sódio da estrutura em rede é simplesmente uma troca dos íons de sódio por íons de ônio, sem nenhuma mudança líquida na carga, e o contra-íon para os íons de sódio e ônio é o ânion hidroxila altamente 10 móvel, OH^- . A aplicação direta de um ácido na superfície do vidro faz com que os mecanismos para difusão dos íons de sódio na presença da água superficial sejam catalisados, resultando em um ataque alcalino sobre a rede de silicatos do vidro. A aplicação direta de um ácido na superfície do 15 vidro é assim indesejável.

Portanto, existe a necessidade de um inibidor de manchas, que reduza as manchas sobre a superfície do vidro, e que não atue para promover a lixiviação do teor alcalino, que leva à dissolução da rede de silicatos do vidro.

20 A presente invenção resolve esse problema, pela provisão de um inibidor de manchas, que atua para neutralizar o álcali lixiviado na superfície de uma vidraça na presença de água, compreendendo um composto tampão, o qual, antes da aplicação no vidro, possui um valor pKa 25 entre 6,0 e 10,0.

Através do uso de um composto tampão, ao invés de

um ácido aplicado diretamente sobre o vidro, qualquer álcali lixiviado na superfície do vidro pode ser neutralizado sem catálise do mecanismo de corrosão, já que a concentração dos íons de iônio sobre a superfície do vidro é reduzida, em comparação com os ácidos usados de maneira tradicional como inibidores de manchas.

De preferência, o valor pKa se situa entre 7,0 e 9,2. Mais preferivelmente, o valor pKa se situa entre 7,2 e 9,0. De preferência, o valor pKa do composto tampão, quando dissolvido em água DI, é superior a 6,0, mais preferivelmente, o valor do pH do composto tampão, quando dissolvido em água DI, é superior a 7,0. O composto tampão possui, de preferência, um ânion que forma sais de cálcio e magnésio que são solúveis em água.

O composto tampão pode compreender um ácido inorgânico ou um composto orgânico não-ácido. O composto tampão pode compreender um composto orgânico não-ácido. Neste caso, de preferência, o composto tampão é um entre tricina, hidrocloreto de trietanolamina, TRIS HCl, e TRIS succinato. O composto tampão pode compreender um ácido inorgânico. Neste caso, de preferência, o composto tampão pode compreender uma mistura de ácido bórico e uma base, de modo que o pH inicial da mistura seja superior a 6. De preferência, o pH é superior a 7.

O composto tampão pode ser aplicado na superfície do vidro como um pó. O pó pode ser primeiro misturado com

um agente intercalante e, a seguir, aplicado na superfície do vidro. De modo alternativo, o composto tampão pode ser aplicado na superfície do vidro em solução com um solvente. O solvente pode ser metanol. Um agente intercalante pode ser também aplicado na superfície do vidro. O agente intercalante pode ser um dentre contas de PMMA, contas de UHMWPE, serragem de casca de coco, serragem de madeira de lei ou papel.

A invenção também apresenta um método para reduzir a opacidade da superfície de uma vidraça em estoque, compreendendo a aplicação de um inibidor de manchas na superfície do vidro, o inibidor de manchas compreendendo um composto tampão, o qual, antes da aplicação na superfície do vidro, possui um valor pKa entre 6,0 e 10. São também apresentados um vidro tratado com o inibidor de manchas da invenção, e o uso de um composto não-ácido de tamponamento como inibidor de manchas, para evitar a corrosão do vidro em estoque.

A invenção será agora descrita somente por meio de exemplo, e com referência aos desenhos anexos, onde:

a fig. 1 é um gráfico ilustrando o comportamento do pH de um inibidor de manchas conhecido;

a fig. 2 é um gráfico ilustrando o comportamento do pH de TRIS (tris(hidroximetil) aminometano e seu sal com ácido clorídrico);

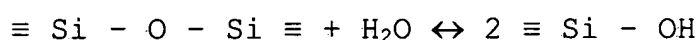
a fig. 3 é um gráfico mostrando a porcentagem de

opacidade para amostras tratadas com vários inibidores de manchas e aclimatadas durante 50 dias;

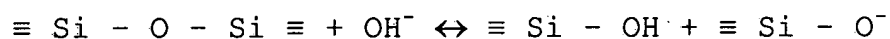
a fig. 4 é uma seção transversal esquemática mostrando a pilha de revestimento em camadas múltiplas usada em medições de resistência; e

a fig. 5 é um gráfico mostrando a resistência laminar de amostras revestidas, tratadas com vários inibidores de manchas e aclimatadas durante 50 dias.

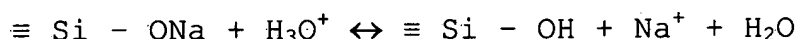
A corrosão do vidro de silicato ocorre, quando água proveniente de uma película superficial adsorvida é difundida para dentro da rede de sílica do vidro, e estabelece um equilíbrio:



A reação é catalisada pelo ânion hidroxila, e assim é fortemente dependente do pH:



Assim, a rede de silicato é estável sob condições ácidas, mas é atacada rapidamente com $\text{pH} > 9,4$. Porém, sob condições ácidas, o íon de ônio H_3O^+ se combina rapidamente com o álcali no vidro:



Se o álcali liberado não for removido por lavagem, ele irá aumentar o pH da água em contato com a superfície do vidro e, como acima discutido, se o pH exceder 9,4, a

dissolução da rede de silicato irá começar. Além disso, CO_2 se dissolve na película de água adsorvida, criando ácido carbônico, que também se difunde na superfície do vidro. Ao mesmo tempo que Na se difunde na superfície do vidro, os
5 prótons na água são também combinados com outros elementos, tais como K, Ca, Mg. Ca e Mg se precipitam na superfície do vidro, quando eles reagem com ânions de carbonato e silicato dissolvidos para formar sais insolúveis (carbonatos e silicatos). Esses sais insolúveis são então
10 redepositados sobre a superfície do vidro. A combinação de sais precipitados e regiões cauterizadas (através da dissolução da rede de silicatos) provoca um aumento na opacidade (redução na transmissão de luz direta do vidro). Além disso, quando álcali é lixiviado para a superfície do
15 vidro, uma região do vidro logo abaixo da superfície se torna exaurida de sódio. Isto pode ser verificado pelo uso de XPS (espectroscopia de fótons de raios X). Assim, o processo de corrosão começa com a difusão de água e dos íons de ônio no interior do vidro, resultando na lixiviação
20 primeiro dos metais alcalinos e, depois, dos metais alcalinos terrosos. Se o pH aumentar o suficiente, a rede de silicatos presente será fragmentada.

Conforme acima discutido, o uso de ácido adípico catalisa o primeiro estágio do mecanismo de corrosão,
25 através da elevação da concentração dos íons de ônio. O valor pK_a para a primeira ionização de ácido adípico é 4,4,

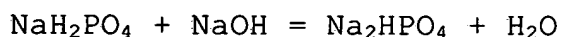
e uma solução a 1% de ácido adípico em água possui um pH de 2,8, fornecendo uma elevada concentração dos íons de ônio, em comparação com uma superfície do vidro, onde não existe nenhum ácido presente.

5 A fig. 1 ilustra como o comportamento de um inibidor ácido de manchas convencional, ácido adípico, altera o pH da camada de água adsorvida na superfície do vidro durante a armazenagem. A fig. 1 é um gráfico mostrando a mudança do pH de uma solução de ácido adípico
10 (0,2 g em 200 ml de água) contra mililitros de hidróxido de sódio 0,1 M adicionado para simular o efeito do hidróxido de sódio lixiviado através do material do vidro para a superfície. O inibidor de manchas com ácido adípico permanece muito ácido ($\text{pH} < 5$) durante praticamente toda a
15 adição de álcali, e isto irá acelerar a combinação de sódio na região pouco abaixo da superfície do vidro. De modo eventual, todo ácido é neutralizado, e a liberação adicional de hidróxido de sódio por difusão para a superfície do vidro provoca um aumento muito rápido no pH
20 para > 9 , o que irá iniciar o ataque alcalino sobre a rede de silicatos.

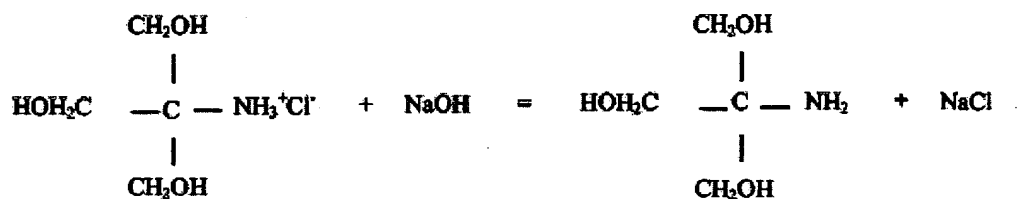
 Como uma alternativa aos ácidos, um grupo de compostos, que pode ser usado para neutralizar um álcali, são compostos tampão neutros. Um sistema de tamponamento é
25 uma mistura de dois compostos: um ácido fraco HA, com seu sal, Z^+A^- , onde Z^+ é um metal alcalino, tal como Na^+ , K^+ , ou

um álcali, tal como NH_4^+ ; ou uma base B, com sua base conjugada, BH^+X^- , onde X^- é um ânion, tal como Cl^- , CH_3COO^- .

Um exemplo típico é o composto tampão de fosfato:



- 5 Nesse caso, A^- é $(\text{NaHPO}_4)^-$. O pH de uma mistura equimolar do ácido, HA, e o sal, NaA, é chamado de pKa e para o composto tampão de fosfato acima possui um valor de 7,2. Tais valores pKa são dependentes da temperatura. Um exemplo
- 10 típico de um sistema de tamponamento usando uma base conjugada é uma mistura do tris(hidroximetil) aminometano de base orgânica e seu sal com ácido clorídrico:



O composto acima é normalmente denominado pelo acrônimo TRIS, mas pode ser conhecido pelo nome comercial Trizma.

- 15 TRIS possui um valor pKa de 8,3.

Embora em termos simples, o uso de qualquer solução de tamponamento neutra deva resultar na neutralização do álcali lixiviado através do vidro, existem quatro fatores que devem ser levados em conta ao considerar soluções de

20 tamponamento para uso como inibidores de manchas.

1. pH Inicial

Conforme acima discutido, a concentração dos átomos de ônio resultantes da dissolução de um ácido aplicado

diretamente na superfície do vidro catalisa a lixiviação de álcali através do vidro, pelo fomento da difusão dos íons de sódio para a superfície do vidro. Isto constitui um problema, ao considerar o uso de compostos tampão neutros
5 como inibidores de manchas, porque o pH inicial (o pH, quando dissolvido em água DI) do composto de suporte pode ser bastante baixo. Porém, através do ajuste do pH inicial da solução tampão, a concentração dos íons de ônio pode ser reduzida, diminuindo qualquer chance de catalise da difusão
10 dos íons de sódio. Por exemplo, uma solução a 0,2% em peso de fosfato dihidrogenado de sódio puro em água DI possui um pH de 5,5. Um pH em torno de 7 (aquele da água DI) reduz a concentração dos íons de ônio acima de 10 vezes. Isto pode ser alcançado pela adição de hidróxido de sódio ou de
15 fosfato de hidrogênio dissódico. Da mesma forma, o pH inicial de uma solução de TRIS hidrocloreto 0,5 M em água DI possui um pH de 4,5, assim que uma base precisa ser adicionada à solução para elevar o pH a cerca de 7.

2. "Perda" da Capacidade de Tamponamento

20 A característica essencial de uma solução tampão é que a adição de significativas quantidades de um ácido ou de uma base não faz com que o pH da mistura equimolar seja alterado em mais do que 0,5. Porém, a finalidade de um inibidor de manchas é neutralizar o álcali lixiviado
25 através da superfície do vidro armazenado. Considerando que o ácido não será lixiviado através do vidro armazenado em

nenhuma circunstância, parte da capacidade de tamponamento de uma mistura tampão equimolar será perdida. Assim, um pH inicial mais adequado para uma solução tampão usada como um inibidor de manchas, quando dissolvida em água DI em
5 concentrações de cerca de 0,1 M, é de pelo menos 6, de preferência 7. Um pH inicial de 6 reduz a concentração dos íons de ônio de 100 a 1000 vezes em comparação com ácido adípico, um inibidor de manchas tradicional, que possui um pH de 3 a 4.

10 3. Iniciação do Ataque Alcalino da Matriz de Silicato

O ataque alcalino da matriz de silicato do vidro acima descrito começa, quando o pH da solução sobre a superfície do vidro atinge cerca de 9. Nesse ponto, a superfície do vidro começa a ser cauterizada, e ácido
15 silícico é produzido, o qual reage com o Ca e Mg no vidro, causando a precipitação de silicatos insolúveis. Na prática, um pH de 9,4, medido por lavagem da superfície de ~1000 cm² de vidro com 100 ml de água destilada e determinação do pH da água de lavagem usando um eletrodo de
20 pH, é o máximo possível antes da matriz de silicato do vidro começar a ser corroída. Por conseguinte, o valor pKa da solução tampão deve ser inferior a 10 e, de preferência, inferior a 9,5.

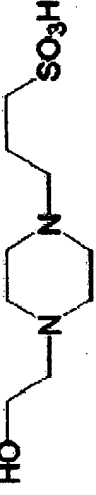
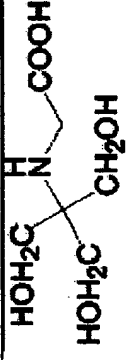
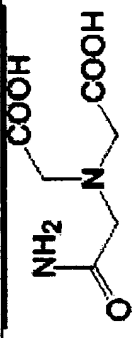
4. Sais Insolúveis de Cálcio e Magnésio

25 Fazendo parte do processo de neutralização, o

inibidor de manchas reage com Ca e Mg liberados pela rede de silicatos do vidro, formando sais à base de cálcio magnésio. Se esses sais forem insolúveis em água, um precipitado permanece sobre a superfície do vidro após a lavagem, resultando numa diminuição na transmitância e num aumento da opacidade. Assim, A^- e X^- na solução tampão escolhida precisam reagir com compostos alcalinos terrosos para produzir sais solúveis em água.

A fig. 2 é um gráfico ilustrando o comportamento do pH de 100 ml de uma solução 0,5 M em água destilada do sal de TRIS (tris(hidroximetil) aminometano) com ácido clorídrico em reação à adição de uma solução 1,0 M de hidróxido de sódio. O ponto "A" marca o pH inicial ideal de um sistema de tamponamento para uso como um inibidor de manchas sobre vidro, no ponto onde cerca de 3 ml de hidróxido de sódio foi adicionado. A região "B", marcada com uma linha pontilhada, representa a faixa de pH útil para um inibidor de manchas.

A fim de determinar quais sistemas tampão neutros formam inibidores de manchas adequados, testes foram realizados, usando-se as soluções tampão listadas na Tabela 1 abaixo. A Tabela 1 também lista acrônimos, nomes químicos, fórmulas e valores pKa iniciais. Papel LBK (referência) foi usado nos testes de aclimação para comparação. A cada solução tampão foi atribuído um número, para auxiliar na leitura dos gráficos nas figs. 3 e 5:

Número	Acrônimo	Nome Químico	Fórmula	pKa
Referência	Papel LBK	-	-	-
1	TRIS-HCl	Tris (hidroximetil) aminometano	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{HOH}_2\text{C}-\text{C}-\text{NH}_3^+ \text{Cl}^- \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	8,3
2	Borato	Ácido Bórico/ Borax	$\text{B(OH)}_3 + \text{NaOH} = \text{NaB(OH)}_4$	9,2
3	TEA-HCl	Hidrocloreto de trietanolamina	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{HOH}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{NH}^+ \text{Cl}^- \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	7,8
4	EPPS	Ácido N-2-hidroxiethylpiperazina-N'-3-propano-sulfônico		8,0
5	Tricina	N-[tris (hidroximetil) metil] glicina		8,2
6	ADA	Ácido N-(2-acetoamido)-2-iminodiacético		6,6

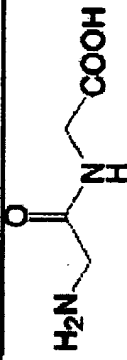
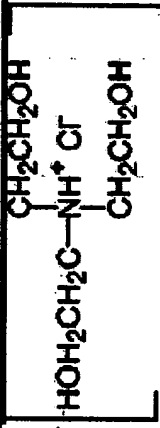
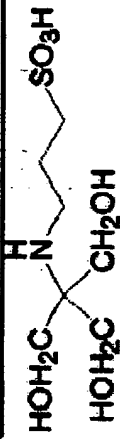
7	-	Glicilglicina		8, 4
8	TRIS succinato	Succinato de Tris (hidroxilmetil) aminometano		8, 3
9	TAPS	Ácido [tris(hidroximetil)metil]-3- aminopropanossulfônico		8, 4
10	Fosfato	Fosfato dihidrogenado de sódio	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH} = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	7, 2
11	Sulfato	Sulfato de Zinco	ZnSO_4	7, 7

Tabela 1: Compostos tampão testados quanto a desempenho inibidor de manchas

No início, nitrato de zinco foi escolhido para avaliação como um inibidor de manchas, mas sua natureza higroscópica impediu a trituração do pó (disponível como um hexahidrato), mesmo após a secagem. Sulfato de zinco foi
5 usado como um substituto.

Amostras foram preparadas de vidro plano com 4 mm de espessura, cortadas em placas de 30 cm por 30 cm, e lavadas usando-se um lavador de leito plano com água quente deionizada (a 60° C), mas sem nenhum detergente, para
10 remover quaisquer fragmentos de vidro presentes sobre a superfície do vidro, resultante do processo de corte. Após serem lavadas, as placas de vidro foram secas, usando-se uma cortina de ar para evitar a secagem das marcas sobre a superfície do vidro. Cada inibidor de manchas foi testado
15 com um agente intercalante, para simular situações da vida real, onde o agente intercalante é necessário para reduzir atrito em trânsito e para separar as placas de vidro. As placas individuais de vidro foram então empilhadas em grupo de 7, compreendendo 5 placas de teste e 2 placas de
20 cobertura, colocadas sobre um mini-cavalete (isto é, empilhadas praticamente na vertical sobre um prendedor em forma de L) e colocadas dentro de um gabinete de umidade para envelhecimento acelerado. O ciclo de envelhecimento acelerado escolhido foi de 40° C/ 80% de umidade relativa
25 durante 10 dias e, a seguir, 60° C/ 80% de umidade relativa durante 40 dias. Após o envelhecimento ser concluído, o

mini-cavalete foi removido do gabinete de umidade, sendo cada placa de vidro lavada individualmente para remover o inibidor de manchas e o agente intercalante, e inspecionada visualmente quanto a quaisquer sinais de manchas. A opacidade de cada placa foi então medida, usando-se uma máquina Haze-gard Plus da BYK-Gradner, de acordo com a ASTM D 1003.

A Tabela 2 abaixo sintetiza as quantidades de inibidor de manchas aplicadas, o tipo de aplicação e se as soluções foram pré-neutralizadas, para neutralizar qualquer ácido formado durante a estocagem da solução tampão. Contas de agente intercalante PMMA foram, então, aplicadas de modo manual, e o vidro submetido ao teste de aclimação acelerada, como acima descrito. Para aplicação na superfície do vidro, cada uma das soluções tampão, na forma de pó, foi triturada em um moinho de Retsch para reduzir seu tamanho de partículas até 100 μm ou menos.

Inibidor de manchas	Qtde. Aplicada (mg de Inibidor de Manchas/ m ² de vidro)	Solvente/ Pó Aplicado	Pré-neutralização	Agente Intercalante
TRIS-HCl	150 mg/ m ²	Mistura em pó de NaH ₂ PO ₄ e PMMA (50:50)	Não	PMMA aplicado com TRIS-HCl
Borato	200 mg/ m ²	Solução de ácido bórico (~0,5M) e bórax (~0,025M) em metanol	Não	PMMA
TEAC-HCl	380 mg/ m ²	Solução aquecida (~40°C) de água DI	Sim	PMMA
EPDS	520 mg/ m ²	Solução aquecida (~40°C) de água DI	Sim	PMMA
Tricina	370 mg/ m ²	Solução aquecida (~40°C) de água DI	Sim	PMMA
ADA	530 mg/ m ²	Solução a quente (~50-60°C) de água DI	Não	PMMA
Glicilglicina	270 mg/ m ²	Solução aquecida (~40°C) de água DI	Sim	PMMA
TRIS Sucinato	1850 mg/ m ²	Solução aquecida (~40°C)	Não	PMMA

		de água DI			
TAPS	490 mg/ m ²	Solução aquecida (~40°C) de água DI	Sim	PMMA	
Fosfato	180 mg/ m ²	Mistura em pó de TRIS HCl e PMMA (50:50)	Não	PMMA aplicado com NaH ₂ PO ₄	
Sulfato de zinco	200 mg/ m ²	Mistura em pó de ZnSO ₄ e PMMA (50:50)	Não	PMMA aplicado com ZnSO ₄	

Tabela 2: Inibidores de manchas, conforme aplicados em amostras

A fig. 3 é um gráfico, mostrando dados de opacidade para amostras tratadas com as soluções tampão listadas na Tabela 1, cada qual em conjunto com contas de PMMA.

A solução tampão de borato comprovou ser o melhor dos sistemas de tamponamento testados. Uma opacidade apenas muito baixa foi observada, sem nenhuma marca de corrosão aparente. De maneira ideal, a solução tampão de borato compreende uma mistura de ácido bórico e de uma base escolhida, de modo que o pH inicial da mistura, quando dissolvida em água DI em concentrações de 0,1 M, seja > 6 , de preferência > 7 . Bases apropriadas incluem bórax (borato de sódio), conforme acima descrito, hidróxido de sódio e hidróxido de amônio. TAPS, glicilglicina e TRIS succinato tiveram também um bom desempenho, com ADA e tricina fornecendo um bom comportamento como inibidor de manchas no estágio inicial do ciclo de aclimação.

A solução tampão TRIS-HCl teve um bom desempenho, conforme previsto, apresentando pouco aumento na opacidade até o final do ciclo de aclimação. Porém, embora não houvesse áreas aparentes de corrosão no centro das amostras, uma faixa de opacidade no "do quadro de imagem" foi observada em torno das bordas de cada amostra. Testes usando AFM (microscopia de força atômica) e SEM (microscopia eletrônica de varredura) indicaram a presença de microfissuração da superfície do vidro e depósitos de precipitados insolúveis. Existem duas possíveis explicações

para isto. Em primeiro lugar, o material pode ser higroscópico, e ter "arrastado" umidade do gabinete úmido de aclimatação, levando à corrosão somente na borda do vidro. Em segundo lugar, é possível que a molécula de TRIS
5 sofra um processo de quelação com sílica, reduzindo o pH, em que a matriz se dissolve. Ânions de citrato podem promover ataque ao vidro, mesmo sob condições neutra, através da quelação com sílica. Porém, a solução tampão de TRIS succinato teve um desempenho muito superior nos testes
10 de aclimatação, levando à conclusão de que o material tampão TRIS-HCl possivelmente era higroscópico.

Porém, soluções tampão de fosfato e sulfato de zinco tiveram um mau desempenho, fornecendo um aumento rápido na opacidade. Isto ocorreu principalmente devido a
15 depósitos insolúveis de fosfato de cálcio e de sulfato de cálcio respectivamente na superfície inferior (lado de estanho) do vidro. Isto ilustra a necessidade de qualquer inibidor de manchas formar sais de cálcio e magnésio solúveis em água.

20 Embora a medição da opacidade do vidro forneça uma boa indicação da capacidade do éster para reagir como um inibidor de manchas, a opacidade é geralmente percebida de maneira subjetiva pelo olho humano. Os resultados das técnicas, tal como AFM, são de obtenção demorada e
25 inconsistente. Os estágios iniciais de corrosão do vidro são caracterizados por microfissurações e depósitos

precipitados extremamente pequenos, cada qual da ordem de dezenas de nanômetros em tamanho. Como o principal problema da opacidade é o efeito prejudicial que a opacidade possui sobre revestimentos depositados sobre vidro armazenado, um
5 teste mais objetivo é revestir o vidro armazenado após a aclimatação, após tais microfissurações e depósitos terem surgidos sobre a superfície do vidro, e examinar a qualidade do revestimento.

Amostras foram revestidas com uma pilha de camadas
10 múltiplas, conforme mostrado na fig. 4. Uma amostra aclimatizada de vidro 1 é inicialmente revestida com uma camada de titânia 2 (TiO_2). A camada de titânia é adaptável, e assim irá preservar qualquer rugosidade superficial incluindo microfissurações sobre o vidro
15 aclimatado 1. Uma camada de óxido de zinco (ZnO) é então depositada sobre a camada de titânia 2. A camada de óxido de zinco 3 possui uma estrutura cristalina, com a direção de crescimento dos cristais sendo perpendicular à superfície da camada de titânio 2, com o plano
20 cristalográfico [002] paralelo à superfície. Uma camada condutora de prata (Ag) 4 é depositada sobre a camada de óxido de zinco 3. A direção do crescimento dos cristais da camada de óxido de zinco 3 irá afetar a deposição epitaxial da camada condutora de prata 4, que cresce com um plano
25 cristalográfico [111] preferido paralelo à superfície. A camada de óxido de zinco 3, assim, amplifica a topologia

superficial da superfície do vidro aclimatado. Áreas de microfissurações e precipitados, que elevam a rugosidade da superfície do vidro, fazem com que os cristalitos da camada de óxido de zinco 3 e da camada de prata 4 fiquem desordenados, provocando um aumento na resistência laminar da amostra. Assim, a medição da resistividade do revestimento sobre a superfície do vidro fornece uma indicação do quão severamente o vidro foi manchado. Uma camada de óxido de zinco alumínio 5 e uma camada de óxido de zinco estanho ($ZnSnO_x$) 6 adicionais são então depositadas no topo da camada condutora de prata 4. A resistência laminar das amostras revestidas foi medida, usando-se um medidor de resistividade laminar Nagy SRM-12.

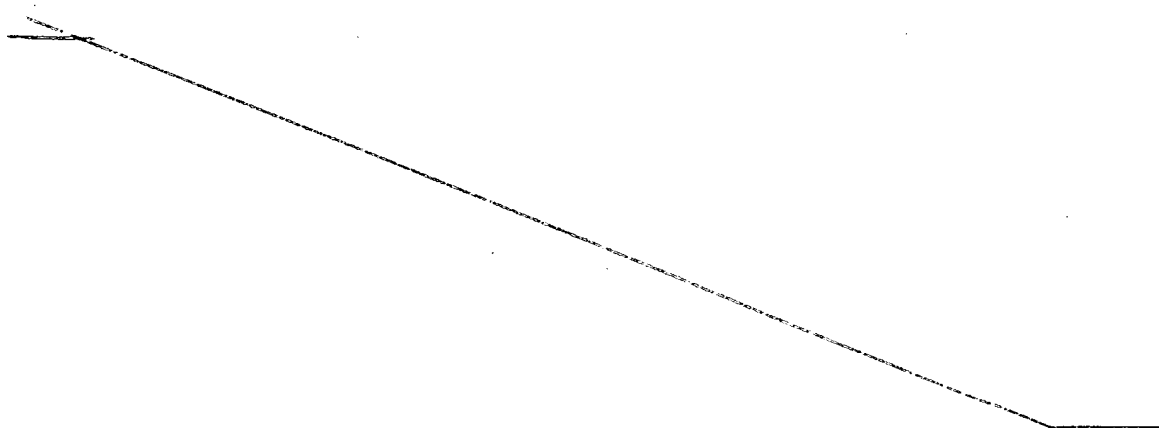
A fig. 5 é um gráfico mostrando dados de resistência laminar para as amostras tratadas com compostos padrão de TRIS-HCL, borato, fosfato dihidrogenado de sódio, tricina, EPPS e hidrocloreto de trietanolamina (números 1, 2, 10, 5, 4 e 3 na Tabela 1), cada qual em conjunto com contas de PMMA, e com papel LBK, um agente intercalante padrão, para comparação, conforme acima descrito.

Novamente, o composto tampão de borato teve um bom desempenho, conforme era esperado pelos resultados do teste de opacidade, indicando que o composto tampão é eficaz na redução da corrosão do vidro, devido à aclimação. Tricina e EPPS também tiveram um bom desempenho, com hidrocloreto de trietanolamina também fornecendo um desempenho aceitável

para inibição de manchas.

Os compostos tampão de fosfato e sulfato de zinco levaram a um aumento na resistência laminar, embora isso seja inferior ao esperado, devido aos baixos resultados no
5 quesito opacidade. Isto ocorre porque a maioria dos depósitos opacos sobre as amostras são sobre a superfície inferior (lado de estanho) do vidro, e o teste de resistência laminar somente está voltado para a superfície superior do vidro.

10 Os testes acima ilustram a adequação de certos sistemas de tamponamento neutro como inibidores de manchas para vidro plano. O composto tampão pode compreender um ácido inorgânico ou um composto orgânico não-ácido. De preferência, a solução tampão é uma mistura de ácido bórico
15 com uma base, tendo um pH superior a 6. De modo alternativo, o composto tampão pode ser um dentre: tricina, hidrocloreto de trietanolamina, TRIS HCl, e TRIS succinato. A Tabela 3 abaixo apresenta uma lista de outros compostos tampão apropriados, suas estruturas e seus valores pKa
20 iniciais.



Acrônimo	Nome Químico	Fórmula	pKa
PIPES	piperazina-N-N'-bis (ácido 2-etanossulfônico)		6,8
ACES	Ácido N-(2-acetoamido)-2-aminoetano sulfônico		6,9
MOPSO	Ácido 3-(N-3-morfolino)-2-hidroxi-propanossulfônico		6,9
Imidazol-HCl	Hidrocloreto de imidazol		7,0
BES	Ácido N,N-(2-hidroxi-etil)-2-aminoetanossulfônico		7,1
MOPS	Ácido 3-(N-morfolino) propanossulfônico		7,2
TES	Ácido 2-[tris(hidroxi-metil)metil] etanossulfônico		7,5

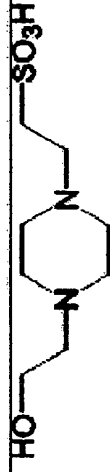
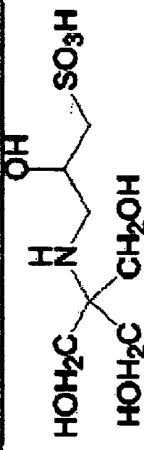
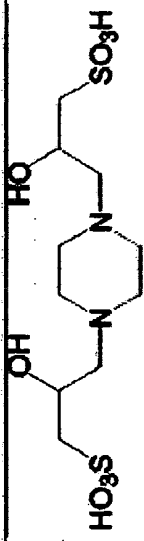
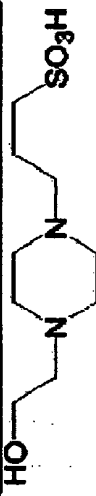
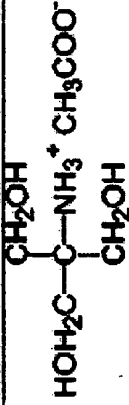
HEPES	Ácido sulfônico	N-2-hidroxiethylpiperazina-N'-2-etano-		7,6
TAPSO	Ácido hidroxipropanosulfônico	N-[tris(hidroxiometil)metil]-3-amino-2-		7,6
POPSO	Piperazina-N-N'-bis (ácido hidroxipropanosulfônico)	2-		7,8
EPPS	Ácido sulfônico	N-2-hidroxiethylpiperazina-N'-3-propano-		8,0
TRIS-acetato	tris (hidroximetil) aminometano acetato			8,3
Bicina	N,N-bis(2-hidroxiethyl) glicina			8,4
CHES	Ácido 2-(ciclohexilamino) etanosulfônico			9,5

Tabela 3: Outros compostos tampão apropriados

- REIVINDICAÇÕES -

1. INIBIDOR DE MANCHAS, CARACTERIZADO pelo fato dele agir para neutralizar álcali lixiviado na superfície de uma vidraça na presença de água, compreendendo um
5 composto tampão, o qual, antes da aplicação ao vidro, possui um valor pKa entre 6,0 e 10,0.

2. Inibidor de manchas, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato do valor pKa se situar entre 7,0 e 9,5.

10 3. Inibidor de manchas, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato do valor pKa se situar entre 7,0 e 9,0.

4. Inibidor de manchas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, CARACTERIZADO pelo fato do valor
15 pH do composto tampão, quando dissolvido em água DI, ser superior a 6,0.

5. Inibidor de manchas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, CARACTERIZADO pelo fato do valor pH do composto tampão, quando dissolvido em água DI, ser
20 superior a 7,0.

6. Inibidor de manchas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, CARACTERIZADO pelo fato do composto tampão possuir um ânion, que forma sais de cálcio e magnésio, que são solúveis em água.

25 7. Inibidor de manchas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, CARACTERIZADO pelo fato do

composto tampão compreender um composto orgânico não-ácido ou um ácido inorgânico.

8. Inibidor de manchas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, CARACTERIZADO pelo fato do
5 composto tampão compreender um composto orgânico não-ácido.

9. Inibidor de manchas, de acordo com a reivindicação 6, CARACTERIZADO pelo fato do composto tamponado ser um dentre tricina, hidrocloreto de trietanolamina, TRIS HCl, e TRIS succinato.

10 10. Inibidor de manchas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, CARACTERIZADO pelo fato do
composto tampão compreender um composto inorgânico.

11. Inibidor de manchas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, CARACTERIZADO pelo fato do
15 composto tampão compreender uma mistura de ácido bórico e uma base, de modo que o pH inicial da mistura seja superior a 6.

12. Inibidor de manchas, de acordo com a reivindicação 11, CARACTERIZADO pelo fato da base ser uma
20 dentre borato de sódio, hidróxido ou hidróxido de amônio.

13. Inibidor de manchas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, CARACTERIZADO pelo fato do composto tampão ser aplicado na superfície do vidro como um pó.

25 14. Inibidor de manchas, de acordo com a reivindicação 13, CARACTERIZADO pelo fato do pó ser

primeiro misturado com um agente intercalante e, a seguir, aplicado na superfície do vidro.

15 15. Inibidor de manchas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, CARACTERIZADO pelo fato do composto tampão ser aplicado na superfície do vidro em solução com um solvente.

16. Inibidor de manchas, de acordo com a reivindicação 15, CARACTERIZADO pelo fato do solvente ser metanol.

10 17. Inibidor de manchas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, CARACTERIZADO pelo fato do agente intercalante ser também aplicado na superfície do vidro.

15 18. Inibidor de manchas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 a 17, CARACTERIZADO pelo fato do agente intercalante ser um dentre contas de PMMA, contas de UHMWPE, farinha de casca de coco, papel ou serragem de madeira de lei.

20 19. MÉTODO PARA REDUZIR A OPACIDADE NA SUPERFÍCIE DE UMA VIDRAÇA EM ESTOQUE, CARACTERIZADO pelo fato de se aplicar um inibidor de manchas na superfície do vidro, o inibidor de manchas compreendendo um composto tamponado, o qual, antes da aplicação na superfície do vidro, possui um valor pKa entre 6,0 e 10,0.

25 20. VIDRO, caracterizado por ser tratado com o inibidor de manchas de qualquer uma das reivindicações 1 a

18.

21. USO DE UM COMPOSTO TAMPÃO COMO INIBIDOR DE MANCHAS, caracterizado por compreender impedir a corrosão do vidro em estoque.

5 22. INIBIDOR DE MANCHAS, CARACTERIZADO pelo fato dele agir para neutralizar o álcali lixiviado na superfície de uma vidraça na presença de água, substancialmente como aqui descrito, e com referência às figs. 2, 3 ou 5.

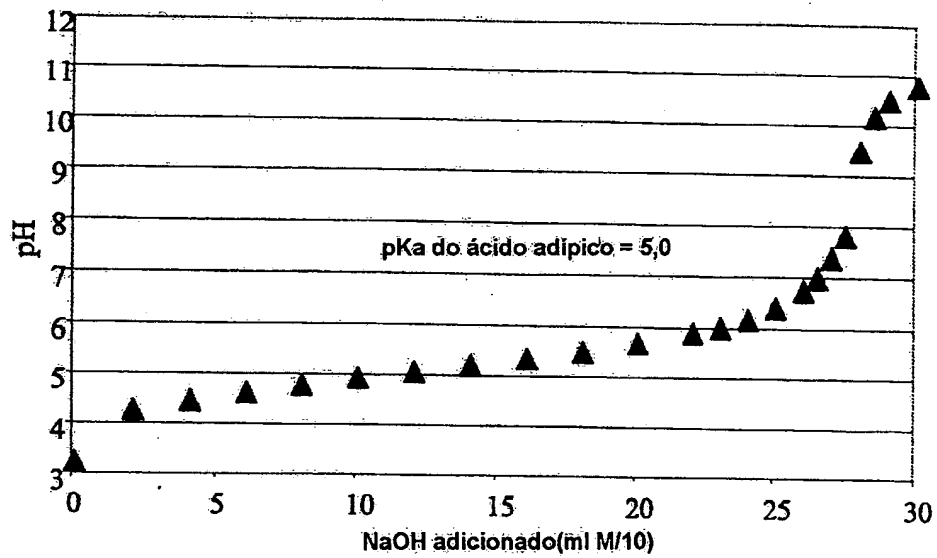


Fig.1

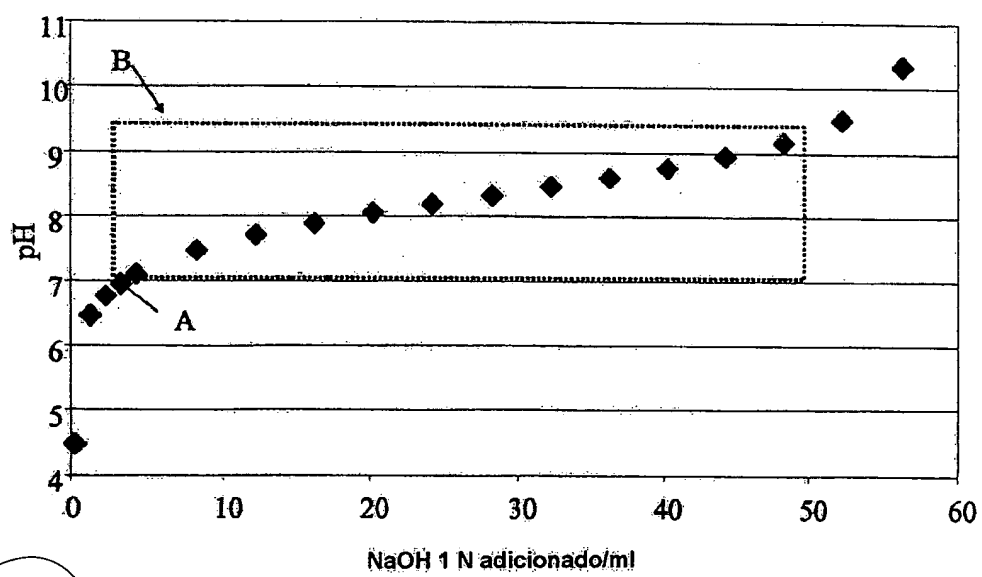


Fig.2

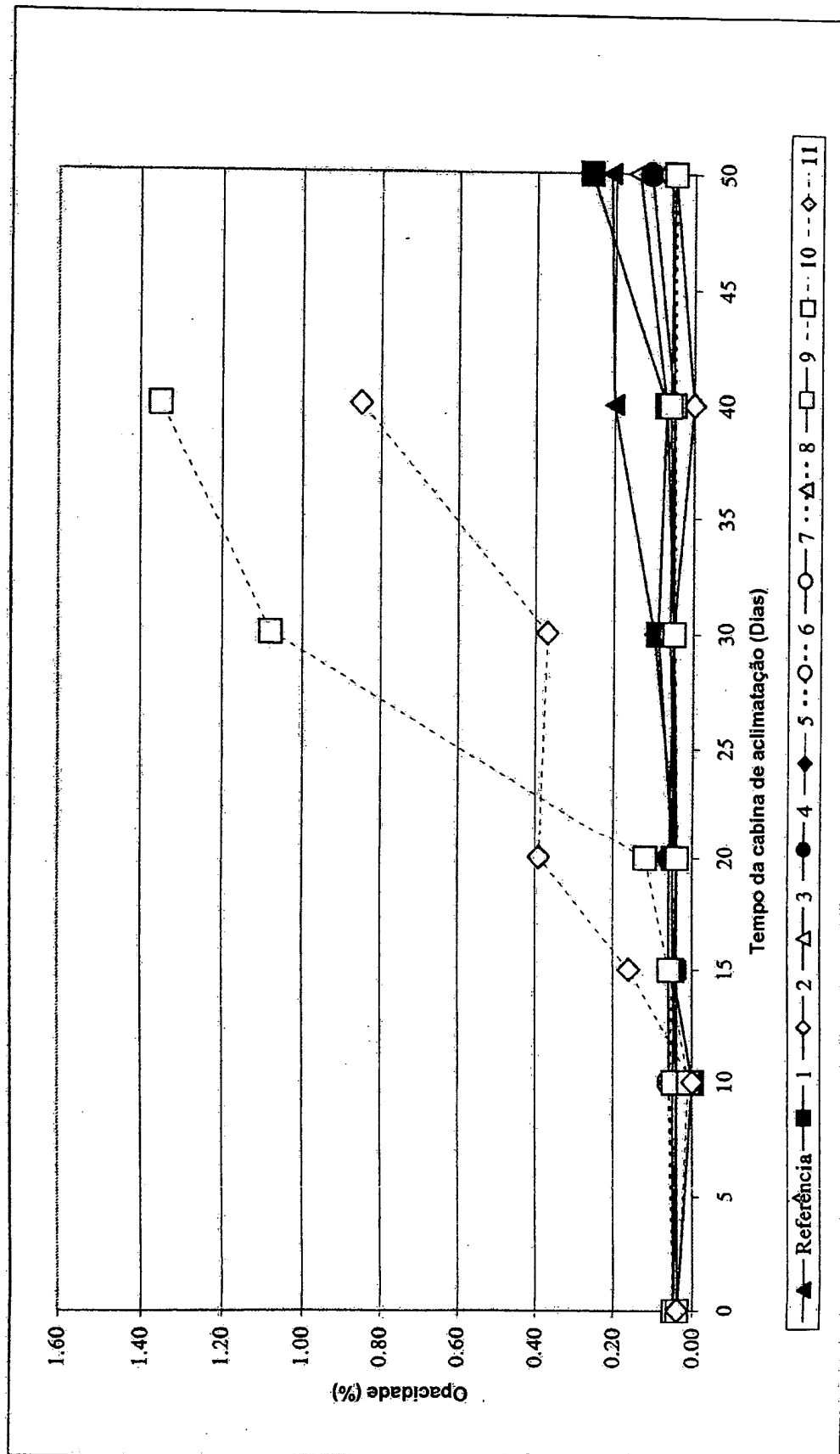


Fig. 3

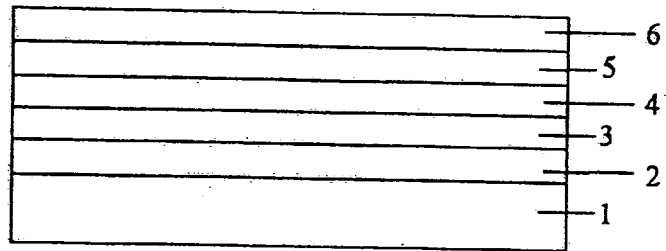


Fig. 4

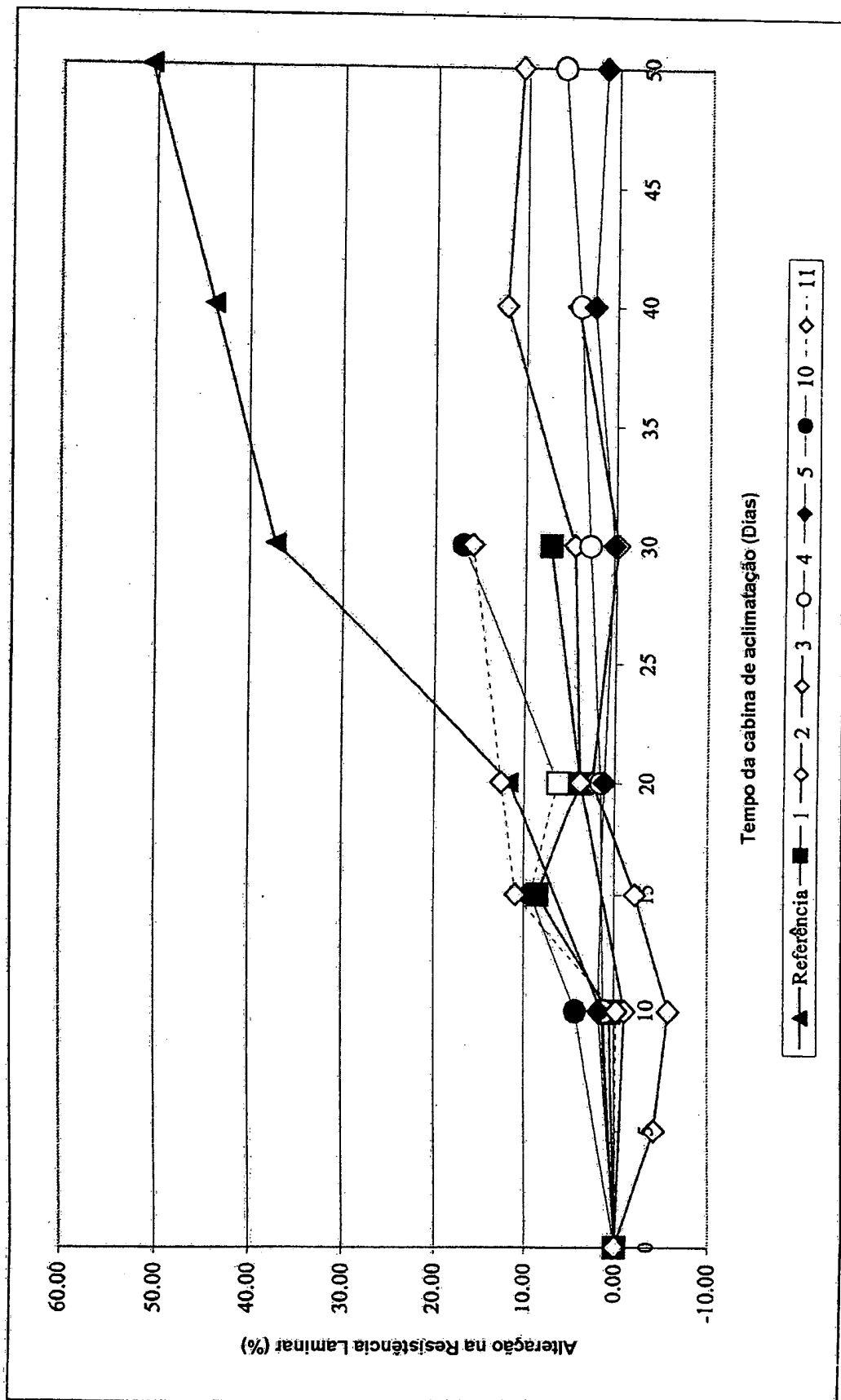


Fig. 5

- RESUMO -

INIBIDOR DE MANCHAS, MÉTODO PARA REDUZIR A OPACIDADE NA SUPERFÍCIE DE UMA VIDRAÇA EM ESTOQUE, VIDRO, E USO DE UM COMPOSTO TAMPÃO COMO INIBIDOR DE MANCHAS

5 É divulgado um inibidor de manchas, que atua para neutralizar o álcali lixiviado na superfície de uma vidraça na presença de água. O inibidor de manchas compreende um composto não-ácido, tamponado, com um valor pKa entre 6,0 e 10. De preferência, o composto tampão não-ácido é uma 10 mistura de ácido bórico e bórax.