



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

(21) **PI 0721377-8 A2**

(22) Data de Depósito: 12/02/2007  
(43) Data da Publicação: 08/01/2013  
(RPI 2192)



(51) *Int.Cl.:*  
C03C 17/00  
B05D 5/06  
B05D 1/10

(54) **Título:** MÉTODO PARA DOPAGEM DE VIDRO

(73) **Titular(es):** Beneq OY

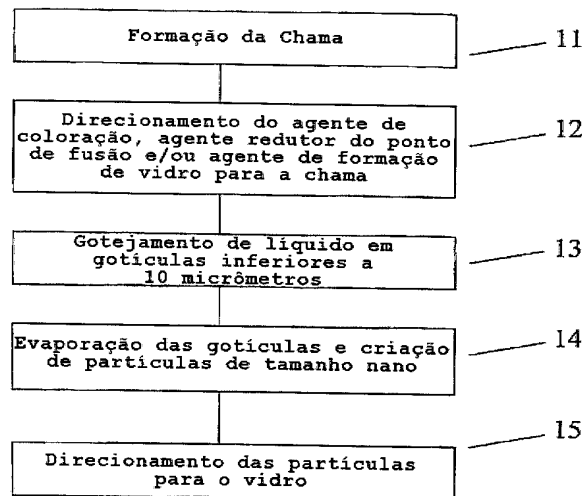
(72) **Inventor(es):** Joe Pimenoff, Jussi Wright, Markku Rajala

(74) **Procurador(es):** Magnus Aspeby Claudio Szabas

(86) **Pedido Internacional:** PCT FI2007050075 de 12/02/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/099048de  
21/08/2008

(57) **Resumo:** MÉTODO PARA DOPAGEM DE VIDRO. A presente invenção se refere a um método para dopagem e/ou cloração de vidro. Neste método, uma camada bi ou tridimensional é formada sobre a superfície do vidro, sendo posteriormente deixada se difundir e/ou dissolver dentro do vidro, de modo a modificar a transmissão, absorção, reflexão e/ou dispersão da radiação eletromagnética do vidro. A camada composta de nanomaterial compreende, pelo menos, um componente que provoca a modificação acima mencionada e, pelo menos, um componente que reduz o ponto de fusão do dito componente que provoca a modificação.



**"MÉTODO PARA DOPAGEM DE VIDRO"**Campo da Invenção

5 A presente invenção se refere a um método, conforme o preâmbulo da reivindicação 1, para dopagem e/ou coloração de vidro e, especialmente, a um método para dopagem de vidro, em que é formada uma camada bi- ou tridimensional de um nanomaterial sobre a superfície do vidro, a qual é deixada se difundir e/ou se dissolver dentro do vidro para modificar a transmissão, absorção, 10 reflexão e/ou dispersão da radiação eletromagnética do vidro. No presente contexto, o termo coloração se refere à dopagem de vidro, de tal modo que o espectro de transmissão ou reflexão do vidro se modifique na região visível da luz (aproximadamente, 400 a 700 nm) e/ou na região ultravioleta 15 (200 a 400 nm) e/ou na região próximo à região infravermelha (700 a 2000 nm) e/ou na região infravermelha (2 mm a 50 mm). De acordo com a invenção, o vidro pode ser colorido, de tal modo que um material dimensionado como nano (tamanho abaixo de 100 nm em duas ou três diferentes 20 dimensões) é dirigido párea a superfície do vidro, cuja temperatura é de pelo menos 500°C, o material consistindo de pelo menos um composto de coloração de vidro, tal como, um óxido de metal de transição, e um elemento ou composto que reduz a temperatura de fusão do óxido, tal como, um 25 óxido de metal alcalino. O material se dissolve e/ou se difunde sobre a superfície do vidro, dopando o mesmo, de uma tal maneira ele assume a cor característica do composto de coloração.

30 Para ser possível colorir o vidro de forma eficiente, isto é, em um tempo suficientemente curto, a uma temperatura de 500 a 800°C, o material usado na coloração deve ser de dimensão nano. Existem duas razões para isso. Primeiramente, a velocidade de difusão das partículas em um

meio depende essencialmente do tamanho das partículas e, tipicamente, a velocidade de difusão das partículas de 10 nm é três vezes mais rápida do que das partículas de 1 micrômetro. Em segundo lugar, a área superficial e energia superficial requerida para as reações de coloração são maiores quando o material é de dimensão nano.

Para um melhor entendimento, deve ser observado que o tamanho inferior a 100 nm nas três dimensões se refere a partículas com um diâmetro inferior a 100 nm e o tamanho inferior a 100 nm nas duas dimensões se refere a filmes finos com uma espessura inferior a 100 nm. Em seguida, o texto se refere, principalmente, a partículas de dimensão nano, mas, a invenção pode também ser aplicada usando filmes finos.

O método da invenção pode ser usado para colorir vidro plano, vidro de embalagem, vidro de utilidade ou de uso doméstico e vidro especial, tais como, as coberturas de fibras óticas.

#### Descrição do Estado da Técnica

A coloração de vidros se refere, em larga escala, à alteração da interação entre o vidro e a radiação eletromagnética dirigida para o mesmo, de tal modo que ocorram mudanças na transmissão da radiação através do vidro, na reflexão proveniente da superfície do vidro, na absorção dentro do vidro, ou na dispersão dos componentes no vidro. As regiões de comprimento de onda mais importantes incluem a região ultravioleta (por exemplo, impedindo a radiação ultravioleta do sol através do vidro), a região de luz visível (alterando a cor do vidro visível ao olho humano), a região próxima da infravermelha (alterando a transmissão da radiação infravermelha do sol ou do material de vidro usado em fibras óticas ativas) e a real região infravermelha (alterando a transmissão da radiação de calor).

O vidro pode ser colorido de diversas e diferentes maneiras. Mais tipicamente, o vidro é colorido através da adição de metais produtores de cor dentro do vidro fundido ou de seus compostos de matéria-prima, tais como, ferro, cobre, cromo, cobalto, níquel, manganês, vanádio, prata, ouro, metais de terras raras ou similares. Tal componente irá provocar a absorção ou dispersão de uma certa região de comprimento de onda no vidro, dessa forma, produzindo uma cor característica no vidro. Entretanto, a adição de uma substância de coloração no vidro fundido ou nas suas matérias-primas torna a mudança de cor um procedimento extremamente dispendioso e demorado. Portanto, a fabricação de bateladas especialmente pequenas de vidro colorido é dispendiosa.

O óxido de níquel é utilizado na coloração de vidro cinzento. Quando o vidro é produzido mediante um processo de flutuação, a camada de vidro fundido percorre um banho de estanho. Para impedir a oxidação do banho de estanho, é disposta uma atmosfera de gás redutor sobre o banho de estanho. No entanto, isso provoca a redução do níquel na superfície do vidro, pelo que é formado níquel metálico sobre a superfície do vidro, criando uma névoa sobre a superfície, o que diminui a qualidade do vidro. Para eliminar esse problema, foram desenvolvidas composições de vidro cinzento isentas de níquel, tais como aquelas divulgadas na Patente U.S. No. 4.399.541. O método é ainda inteiramente baseado na coloração de vidro fundido.

A Patente U.S. No. 4.748.054 divulga um método para coloração de vidro com camadas de pigmentos. Nesse método, o vidro é jateado com areia e diferentes camadas de esmalte são prensadas sobre o mesmo, para uma firme fixação na superfície mediante posterior queima. No entanto, a resistência ao desgaste químico ou mecânico desse tipo de vidro é fraca.

A Patente U.S. No. 3.973.069 divulga um aperfeiçoado método de coloração de vidro mediante difusão. A melhoria é provida de um potencial elétrico. A Patente descreve como método conhecido, um método para coloração de vidro através da difusão de íon metálico produtor de cor, de tal modo que o vidro é colocado em contato com um meio que contém íons de coloração, com os íons se difundindo do meio para o vidro. O mecanismo de coloração de vidro é, então, especificamente baseado na difusão de íons e não na difusão de um material de dimensão nano sobre o vidro. De modo similar, a substância difusora não é um óxido, mas, um íon metálico. A patente apenas se refere à coloração de vidro com prata. No entanto, esse mecanismo de coloração não é uma difusão pura, mas, uma reação de troca de íons (íons de prata/sódio).

A Patente U.S. No. 5.837.025 divulga um método para coloração de vidro com partículas de vidro de dimensão nano. De acordo com o método, partículas de vidro coloridas, do tipo vidro, são produzidas e dirigidas para a superfície do vidro, sendo coloridas e sinterizadas em vidro transparente, a uma temperatura inferior a 900°C. O método difere da presente invenção, em que, na presente invenção, as partículas se difundem no interior do vidro e não formam um revestimento separado sobre a superfície do vidro.

A Patente Finlandesa, FI 98832, descreve um método e dispositivo para pulverização de material, cujo método pode ser usado na dopagem de vidro. Nesse método, o material que está sendo pulverizado é dirigido na forma líquida dentro de uma chama e transformado em gotículas com a ajuda de um gás essencialmente próximo da chama. Isso produz partículas extremamente pequenas, dimensionadas dentro do tamanho de nanômetros, de maneira rápida, barata e em uma única etapa. Entretanto, a Patente não menciona o

tamanho da gotícula de líquido produzida. Também, a Patente não menciona a interação entre as partículas produzidas e o material de vidro.

5 A Patente Finlandesa, FI 14548, descreve um método para coloração de vidro com partículas coloidais. O método patenteado usa um método de pulverização com chama para transportar as partículas coloidais para o material que está sendo colorido. No método, é também possível se adicionar outros componentes à chama, tal como, um material  
10 líquido ou gasoso formador de vidro, que ajuda a formação de partículas coloidais dimensionadas corretamente no material. A Patente não indica quaisquer outras funções para o material líquido ou gasoso formador de vidro.

Quando se usa o método descrito na Patente FI  
15 98832 para coloração de vidro, foi descoberto que uma cortina de névoa pode surgir na superfície do vidro, especialmente, quando da coloração de vidro em temperaturas baixas ou inferiores a 700°C. A névoa é suposta de existir devido às áreas cristalinas remanescentes na superfície do  
20 vidro, cuja proporção na superfície aumenta com a diferença de temperatura entre o ponto de fusão do componente de coloração e a superfície do vidro. No óxido de cobalto, cujo ponto de fusão é de 1795°C, a porção cristalina é maior que no óxido de ferro, cujo ponto de fusão é de  
25 1369°C ou 1594°C, dependendo da forma do cristal. No óxido de cobre, cujo ponto de fusão é de 1235°C ou 1326°C, dependendo da forma do cristal, a porção cristalina é ainda menor que no óxido de ferro.

Quando da coloração do vidro através do método  
30 descrito na Patente FI 98832, ou por qualquer outro método, em que a coloração é baseada na difusão e dissolução no vidro de nanopartículas (diâmetro de partícula inferior a 100 nm), a coloração, deve, por razões econômicas, ser feita quando a temperatura do vidro for de 500 a 650°C. A

coloração pode, depois, ser feita em uma linha de flutuação, entre o banho de estanho e o forno de resfriamento (temperatura de 550 a 630°C) ou em uma linha de têmpera de vidro (temperatura aproximada de 620°C). A  
5 coloração não deve produzir áreas cristalinas ou com aspecto de névoa sobre a superfície do vidro.

#### Resumo da Invenção

Assim, constitui um objeto da presente invenção proporcionar um método para dopagem e/ou coloração de  
10 vidro, de tal maneira que os inconvenientes do estado da técnica mencionados acima sejam eliminados. O objetivo da invenção é alcançado mediante um método conforme descrito na parte que caracteriza a reivindicação 1, cujo método é caracterizado pelo fato de que a camada de nanomaterial  
15 contém, pelo menos, um componente que proporciona a modificação mencionada acima e pelo menos um componente que reduz o ponto de fusão do tal componente que proporciona a dita modificação.

Através do método da presente invenção, o vidro  
20 pode ser colorido quando a temperatura da superfície do vidro é superior a 500°C.

A presente invenção é baseada na idéia de que um material em escala de dimensão nano é dirigido para a superfície do vidro, o material consistindo de, pelo menos,  
25 dois componentes: um composto metálico que proporciona a característica de cor para o vidro e um componente que abaixa o ponto de fusão do composto metálico.

A diminuição do ponto de fusão do composto pode também ocorrer, de tal modo que o nanomaterial tenha  
30 componentes que transformem o composto metálico que proporciona a característica de cor em uma forma amorfa na nanopartícula.

O abaixamento do ponto de fusão de um composto pode também ocorrer, de tal modo que o composto metálico

que proporciona uma característica de cor e o componente que abaixa o ponto de fusão do composto que se encontram em diferentes nanopartículas ou filmes, sejam colocados em contato entre si, para produzir, essencialmente, o mesmo  
5 resultado quando esses componentes se encontram na mesma nanopartícula ou filme.

#### Breve Descrição das Figuras

A invenção será agora descrita em maiores detalhes, por meio de modalidades preferidas e fazendo-se  
10 referência aos desenhos anexos, nos quais:

- a Figura 1 representa um fluxograma mostrando uma implementação do método da invenção; e
- a Figura 2 mostra o equipamento usado na implementação da invenção.

#### 15 Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção se refere a um método para coloração de vidro, numa região de comprimento de onda que se estende da radiação ultravioleta para a radiação infravermelha. A temperatura do vidro que está sendo  
20 colorido é superior a 500°C. A invenção é baseada no direcionamento para a superfície do vidro de um material de tamanho inferior a 100 nanômetros, consistindo de um composto metálico que proporciona uma cor característica para o vidro e um componente que abaixa o ponto de fusão do  
25 composto metálico.

As combinações do composto metálico de coloração e do componente que abaixa seu ponto de fusão incluem: CoO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CoO-CaO, CoO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O-PbO, Cu<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>, CoO-SiO<sub>2</sub>, CoO-TiO<sub>2</sub>, MnO-SiO<sub>2</sub>, MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  
30 e MnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. É evidente para um especialista versado na técnica que existem numerosos compostos desse tipo e que o ponto de fusão dos compostos é inferior ao do composto de coloração, possivelmente, somente em algumas proporções de mistura. O melhor resultado é obtido quando os componentes

formam uma proporção de mistura eutética, mas a formação de tal proporção de mistura eutética não é necessária.

O material de dimensão nano essencial para a presente invenção pode ser produzido de diversas maneiras, tal como, mediante um método de formação de chama, método de ablação por laser, método de formação de sol-gel, método por deposição química de fase vapor (CVD), método por deposição física de fase vapor (PVD), método por deposição de camada de átomo (ALD), método de epitaxia de feixe molecular (MBE) ou métodos similares. Em seguida, é descrito o uso de um método de formação de camada a quente por aerossol, para produzir o material da invenção.

De acordo com o fluxograma da figura 1, o método da invenção forma uma chama na etapa (11). No presente contexto, o termo "chama" se refere a qualquer método de produção de uma alta temperatura local. Esses métodos incluem chama de combustível/oxigênio, chama de plasma, arco elétrico, ou uma alta temperatura proporcionada com aquecimento a laser.

Na etapa (12), uma matéria-prima líquida, por exemplo, é direcionada para a chama ou para próximo dela. A matéria-prima líquida contém um composto metálico, o qual como resultado de uma reação química ou vaporização/condensação na chama, produz partículas de dimensão nano que contém um composto metálico de coloração de vidro, tipicamente, um óxido metálico. A matéria-prima alimentada dentro da chama na etapa (12) também contém um material de partida, o qual como resultado de reação química e/ou vaporização/condensação na chama, produz partículas de dimensão nano contendo um componente que abaixa o ponto de fusão do composto, do dito composto metálico de coloração de vidro. As nanopartículas criadas na etapa (12) podem ser partículas contendo o composto metálico de coloração de vidro e o componente que abaixa o

ponto de fusão do composto metálico. As nanopartículas criadas na etapa (12) podem ser cristalinas ou amorfas, na medida em que a temperatura de fusão do material produzido é menor que a do composto metálico de coloração de vidro.

5 Na etapa (13) do presente método, pelo menos um componente líquido é transformado em gotículas, de tal modo a que as gotículas formadas contenham o componente de coloração ou uma reação na qual o componente de coloração tenha participado, o segundo componente sendo criado como  
10 resultado disso ou como um composto desses dois. As ditas gotículas, preferivelmente, podem ser feitas para conter o dito componente de coloração, se o componente de coloração já estiver dissolvido no líquido que está sendo feito em gotículas, quando ele é alimentado dentro da chama.

15 É essencial para uma eficiente formação de nanopartículas criadas na chama, que o material líquido pulverizado seja trazido dentro da chama na forma de gotículas bastante pequenas. Se o material líquido for trazido dentro da chama em gotículas maiores, o processo  
20 produz não apenas nanopartículas, mas, também, partículas maiores que não irão se dissolver dentro do vidro que está sendo colorido e, assim, diminuir a qualidade do vidro. O diâmetro opticamente medido das gotículas que estão sendo criadas, portanto, deve, preferivelmente, ser inferior a 10  
25 micrômetros, mais preferivelmente, inferior a 6 micrômetros e, mais ainda preferivelmente, inferior a 3 micrômetros. As gotículas podem ser produzidas mediante uso de métodos de pulverização geralmente conhecidos, tais como, pulverização distribuída de gás, pulverização por pressão ou  
30 pulverização à base de ultra-som.

Na etapa (14) do presente método, as gotículas e os componentes contidos são evaporados e condensados, pelo que os componentes condensados formam partículas ultra-pequenas, através de reações químicas, principalmente,

reações de oxidação, ou através de nucleação/condensação. Os procedimentos de evaporação e condensação podem, preferivelmente, ser feitos com o calor da chama ou com um solvente de reação exotérmica.

5 A composição, o teor e a distribuição de tamanho das partículas criadas podem ser controlados pelo ajuste dos parâmetros operacionais do método, tais como, temperatura da chama, velocidade de fluxo dos gases, composição dos componentes alimentados na chama, inter-  
10 relacionamentos e quantidades absolutas dos componentes. O controle da distribuição de tamanho das partículas criadas é importante, pelo fato de que o tamanho das partículas desempenha um significativo papel na coloração com sucesso do vidro. É especialmente essencial que todas as partículas  
15 sejam criadas através de evaporação-nucleação, pelo que nenhum grande residual de partículas é criado no processo. A criação de partículas residuais pode ser evitada se o tamanho das gotículas de líquido que está sendo pulverizado for suficientemente pequeno.

20 As partículas criadas na última etapa (15) do método são colocadas em contato com o material a ser colorido. As partículas se colam na superfície do vidro a ser colorido, principalmente, devido à difusão e termoforese. Devido à grande área específica das  
25 partículas, elas se difundem e se dissolvem dentro do vidro e proporcionam ao vidro uma cor que é característica do metal ou dos metais nas partículas. Devido aos componentes que abaixam o ponto de fusão dos compostos metálicos nas partículas, nenhuma área cristalina ou com aspecto de névoa  
30 é formada no vidro, o que poderia diminuir a sua qualidade.

A Figura 2 mostra o equipamento para coloração de vidro conforme o método da presente invenção. O equipamento mostrado é um dispositivo de pulverização de chama, baseado numa chama proporcionada por queima de um gás, mas, é claro

para um especialista versado na técnica que ao invés de uma chama de gás, a fonte de calor (reator térmico) pode ser também, por exemplo, uma chama de plasma.

5 O equipamento (20) compreende um bocal (21) que forma uma chama (29) para pulverizar o componente de coloração (27). O bocal, preferivelmente, é feito de tubos embutidos (22a, 22b, 22c, 22d), através dos quais os componentes usados na pulverização podem ser convenientemente trazidos para a chama (29).

10 Para produzir a chama (29), um gás de combustão, tal como, hidrogênio, é trazido para o bocal (21) do recipiente (23b), através do tubo (22b) que serve como um canal de alimentação. Correspondentemente, o oxigênio necessário para produzir a chama é trazido do recipiente  
15 (23c) para o tubo de alimentação (22c). O tubo de alimentação (22c) pode ser conectado ao tubo de alimentação (22b) se for usada uma chama de pré-mistura. O gás de combustão e o oxigênio que circula através do bocal (S) formam a chama (29). Para controlar as reações na chama ou  
20 na sua vizinhança, é também possível se alimentar um gás de proteção ao processo, proveniente do recipiente (23a), através do canal de alimentação (22a).

Por razões de simplicidade, a figura 2 mostra apenas uma situação na qual o componente essencial para  
25 coloração e o componente essencial para a formação da mistura eutética ou da mistura eutética parcial, já são misturados ou dissolvidos dentro do líquido a ser atomizado no recipiente (23d). Possíveis modificações para tal dispositivo, tais como, disposição de maior quantidade de  
30 alimentações de líquido, alimentações de vapores ou alimentações de gases através do aumento de tubos embutidos ou adjacentes, ou mediante conexão de mais recipientes à mesma entrada, ou mediante borbulhamento do componente com

gases de combustão ou com um gás de proteção, são evidentes para um especialista versado na técnica.

No dispositivo da figura 2, o líquido a ser pulverizado é alimentado a partir da câmara (23d) para o canal de suprimento (22d). Ao longo do canal de suprimento, o líquido é dirigido para o bocal (S) que pulveriza o mesmo e é modelado de um modo conhecido per si, para obtenção das desejadas propriedades de fluxo. O líquido que circula através do bocal (S) é produzido na forma de gotículas (28), preferivelmente, com uma circulação de gás proveniente do canal de suprimento (22b). Para se obter uma transformação de gotícula para nanopartícula o mais eficiente possível, o diâmetro das gotículas deve ser no máximo de 10 micrômetros. Sob a energia térmica liberada da chama (29), as gotículas (28) formam partículas (27) que, preferivelmente, são dirigidas para o vidro que está sendo dopado. Devido à grande área específica das partículas, elas se difundem e dissolvem dentro do vidro e produzem a característica de cor do metal ou metais nas partículas. Devido aos componentes que abaixam o ponto de fusão dos compostos metálicos nas partículas, não são formadas no vidro áreas cristalinas ou de aspecto de névoa, o que poderia diminuir a qualidade do vidro.

O equipamento (20) compreende também um sistema de controle (26) para controlar os parâmetros operacionais do equipamento, de modo que as gotículas (29) e seus conteúdos se evaporem e sejam reagidas/nucleadas, e ainda que as propriedades, tais como, conteúdo e tamanho de distribuição das partículas criadas (27), possam ser controladas.

#### Exemplos

A seguir, a invenção será descrita em maiores detalhes através de exemplos.

Exemplo 1: Coloração de vidro na cor azul com cobalto

É conhecido que o óxido de cobalto e o óxido de silício formam uma mistura eutética, cujo ponto de fusão é de aproximadamente 1377°C, isto é, aproximadamente 400°  
5 mais baixo que a do óxido de cobalto. Essa mistura contém aproximadamente 75% de óxido de cobalto e 25% de óxido de silício.

A matéria-prima de óxido de cobalto foi preparada mediante dissolução de 25 g de nitrato de cobalto  
10 hexaidratado,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , em 100 mL de metanol. Essa solução foi alimentada a um canal intermediário (22d) do equipamento de pulverização de chama, mostrado na figura 2, a uma vazão de 10 mL/min. O equipamento de pulverização de chama foi posicionado de uma tal maneira que a formação de  
15 gotículas e partículas ocorreu em um forno tendo uma temperatura de 600°C. As gotículas foram formadas a partir do líquido, mediante alimentação de gás hidrogênio dentro do canal (22b), em um volume de fluxo de 20 L/min, em que a velocidade do gás hidrogênio no bocal (S) foi de  
20 aproximadamente 150 m/s. O rápido fluxo de gás hidrogênio formou gotículas de menos de 10 micrômetros de fluxo de líquido. Gás nitrogênio foi alimentado proveniente do canal (22c), numa vazão de 15 L/min. Alguma quantidade de gás nitrogênio, aproximadamente 5% do volume de fluxo, foi  
25 inicialmente dirigida a partir da garrafa de alimentação (23c), através de um dispositivo borbulhador. O dispositivo borbulhador continha tetracloreto de silício,  $\text{SiCl}_4$ , que evaporou com o fluxo de gás nitrogênio. Após isso, o fluxo de nitrogênio contendo o tetracloreto de silício evaporado  
30 foi misturado com o restante de fluxo de nitrogênio e dirigido para o canal (22c). A temperatura do tetracloreto de silício foi ajustada, de modo que o tetracloreto de silício produziu, em comparação com o fluxo de nitrato de cobalto, uma tal massa de fluxo em que a proporção de óxido

de cobalto e óxido de silício criada no processo foi de 3:1. O gás oxigênio foi alimentado para o canal (22a) numa vazão de 10 L/min. As matérias-primas reagiram na presença da chama e formaram nanopartículas  $\text{CoO-SiO}_2$ , tendo um diâmetro médio de aproximadamente 30 nm. As partículas parcialmente se aglomeraram em cadeias de partículas. As partículas foram dirigidas para o vidro plano, que se movimentou sob uma velocidade de 0,2 m/min, em um forno de 600 graus. A distância do bocal (S) do equipamento de pulverização de chama da superfície do vidro foi de 155 mm. Após o revestimento, as tensões no vidro foram removidas ao se manter o vidro durante 15 minutos a uma temperatura de 500°C, após o que, o vidro foi resfriado para a temperatura ambiente durante três horas. Após o resfriamento, se observou que o vidro tinha se tornado azul e não havia nenhuma forma de materiais cristalinos ou com aspecto de névoa sobre o mesmo.

Exemplo 2: Coloração do vidro na cor cinza com níquel.

É bem conhecido que o óxido de níquel,  $\text{NiO}$  e pentóxido de vanádio,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , formam uma mistura cujo ponto de fusão em diversas proporções de mistura é inferior ao ponto de fusão do óxido de níquel. No teste do Exemplo, as nanopartículas foram preparadas contendo, aproximadamente, 60% de óxido de níquel e 40% de pentóxido de vanádio. O ponto de fusão de tal material é de aproximadamente 900°C, isto é, aproximadamente 1000°C mais baixo que o do óxido de níquel.

A matéria-prima de óxido de níquel foi preparada mediante dissolução de 25 g de nitrato de níquel hexaidratado,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , em 100 mL de etanol. A matéria-prima de pentóxido de vanádio foi preparada mediante dissolução de 2,9 g de cloreto de vanádio,  $\text{VCl}_2$ , em 100 mL de etanol. As soluções foram depois misturadas. Essa

solução foi alimentada a um canal intermediário (22d) do equipamento de pulverização de chama, mostrado na figura 2, a uma vazão de 10 mL/min. O equipamento de pulverização de chama foi posicionado de uma tal maneira que a formação de gotículas e partículas ocorreu em um forno tendo uma temperatura de 600°C. As gotículas foram formadas a partir do líquido, mediante alimentação de gás hidrogênio dentro do canal (22b), em um volume de fluxo de 20 L/min, em que a velocidade do gás hidrogênio no bocal (S) foi de aproximadamente 150 m/s. O rápido fluxo de gás hidrogênio formou gotículas de menos de 10 micrômetros de fluxo de líquido. Gás oxigênio foi alimentado ao canal (22a), numa vazão de 10 L/min. As matérias-primas reagiram na chama e formaram nanopartículas de NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tendo um diâmetro médio de aproximadamente 30 nm. As partículas parcialmente se aglomeraram em cadeias de partículas. As partículas foram dirigidas para o vidro plano, que se movimentou sob uma velocidade de 0,2 m/min, em um forno de 600 graus. A distância do bocal (S) do equipamento de pulverização de chama da superfície do vidro foi de 155 mm. Após o revestimento, as tensões no vidro foram removidas ao se manter o vidro durante 15 minutos a uma temperatura de 500°C, após o que, o vidro foi resfriado para a temperatura ambiente durante três horas. Após o resfriamento, se observou que o vidro tinha se tornado cinza e não havia nenhuma forma de materiais cristalinos ou com aspecto de névoa sobre o mesmo.

É evidente para um especialista versado na técnica que, na medida em que a tecnologia avança, a idéia básica da presente invenção pode ser implementada de diversas maneiras. Assim, a invenção e suas modalidades não são limitadas aos exemplos descritos acima, podendo variar dentro do escopo das reivindicações anexas.

**REIVINDICAÇÕES**

1. Método para dopagem de vidro, em cujo método uma camada bi- ou tridimensional é formada de nanomaterial sobre a superfície do vidro e deixada se difundir e/ou 5 dissolver dentro do vidro, de modo a alterar a transmissão, absorção, reflexão e/ou dispersão da radiação eletromagnética do vidro, cuja camada bi- ou tridimensional de nanomaterial é formada mediante produção de 10 nanopartículas com diâmetro de dimensão nano, a partir de materiais de partida na forma líquida e/ou gasosa e/ou vapor, com direcionamento de tal material sobre a superfície do vidro, de onde as nanopartículas se difundem e/ou se dissolvem dentro do vidro, as nanopartículas 15 produzidas contendo pelo menos um primeiro componente que proporciona a acima mencionada modificação, **caracterizado** pelo fato de que as nanopartículas produzidas compreendem ainda, pelo menos, um segundo componente que reduz o ponto de fusão do primeiro componente que proporciona a acima 20 mencionada modificação.

2. Método, conforme reivindicado na reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a radiação eletromagnética é uma radiação ultravioleta, uma radiação 25 na região de comprimento de onda da luz visível, uma radiação próxima da radiação infravermelha ou uma radiação infravermelha.

3. Método, conforme reivindicado nas 30 reivindicações 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de que as nanopartículas contêm individualmente ou em nanopartículas separadas, pelo menos um primeiro componente que modifica a transmissão, absorção, reflexão e/ou dispersão da radiação eletromagnética do vidro e, pelo menos, um segundo

componente que reduz o ponto de fusão do acima mencionado primeiro componente.

4. Método, conforme reivindicado em quaisquer das  
5 reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de produzir nanopartículas tendo um diâmetro inferior a 500 nanômetros, a partir de materiais de partida na forma líquida e/ou gasosa e/ou vapor, através do método de formação de camadas por aerossol a quente, método de deposição através de chama  
10 ou gás químico (combustão em CVD), método por ablação de laser ou algum outro método de produção de nanopartículas.

5. Método, conforme reivindicado na reivindicação  
4, **caracterizado** pelo fato de que as gotículas de líquido  
15 produzidas na parte de atomização do método de formação de camadas a quente por aerossol possuem um diâmetro inferior a 10 micrômetros.

6. Método, conforme reivindicado em quaisquer das  
20 reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de produzir filmes finos tendo uma espessura inferior a 1000 nanômetros, a partir de materiais de partida na forma líquida e/ou gasosa e/ou vapor, cujos filmes depois se difundem e/ou se dissolvem no vidro.

25  
7. Método, conforme reivindicado na reivindicação  
6, **caracterizado** pelo fato de produzir filmes finos de  
espessura inferior a 1000 nanômetros, a partir de materiais  
de partida na forma líquida e/ou gasosa e/ou vapor, através  
30 do método por deposição química de fase vapor (CVD), método por deposição física de fase vapor (PVD), método por deposição de camada de átomo (ALD), método de deposição por epitaxia de feixe molecular (MBE), método de deposição por

laser pulsado (PLD), método de formação de sol-gel ou algum outro método de deposição de filme fino.

8. Método, conforme reivindicado nas  
5 reivindicações 6 ou 7, **caracterizado** pelo fato de que os filmes contêm individualmente ou em filmes separados, pelo menos, um primeiro componente que modifica a transmissão, absorção, reflexão e/ou dispersão da radiação eletromagnética do vidro e, pelo menos, um segundo  
10 componente que reduz o ponto de fusão do primeiro componente.

9. Método, conforme reivindicado em quaisquer das reivindicações 1 a 8, **caracterizado** pelo fato de que o  
15 primeiro componente que modifica a transmissão, absorção, reflexão e/ou dispersão da radiação eletromagnética do vidro e o segundo componente que reduz o ponto de fusão do primeiro componente contêm, pelo menos, uma das seguintes combinações de componentes:

- 20 - composto de elemento de transição e composto de metal alcalino;  
- composto de elemento de transição e composto de metal alcalino terroso;  
- composto de elemento de transição e composto semi-  
25 metálico;  
- composto lantanóide e composto de metal alcalino;  
- composto lantanóide e composto de metal alcalino terroso;  
e  
- composto lantanóide e composto semi-metálico.

30

10. Método, conforme reivindicado em quaisquer das reivindicações 1 a 9, **caracterizado** pelo fato de que o vidro é colorido sob uma temperatura de vidro inferior a 700°C.

11. Método, conforme reivindicado em quaisquer das reivindicações 1 a 10, **caracterizado** pelo fato de que o vidro é colorido durante um processo de flutuação.

5

12. Método, conforme reivindicado em quaisquer das reivindicações 1 a 11, **caracterizado** pelo fato de que o vidro é colorido durante um processo de têmpera, encurvamento, laminação ou moldagem de vidro.

10

13. Método, conforme reivindicado em quaisquer das reivindicações 1 a 12, **caracterizado** pelo fato de que o vidro é colorido durante um processo em que um artigo de vidro é soprado em um molde.

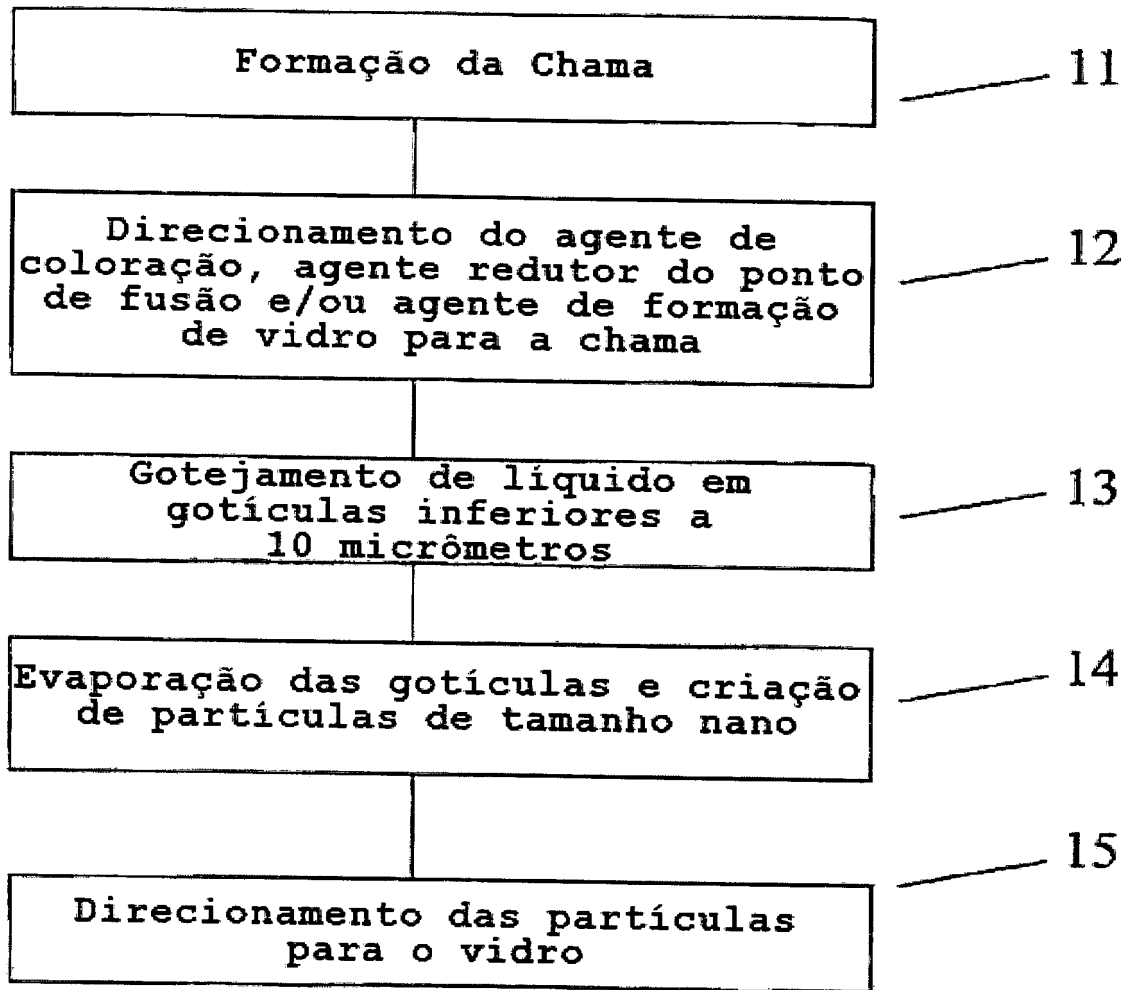


Fig. 1

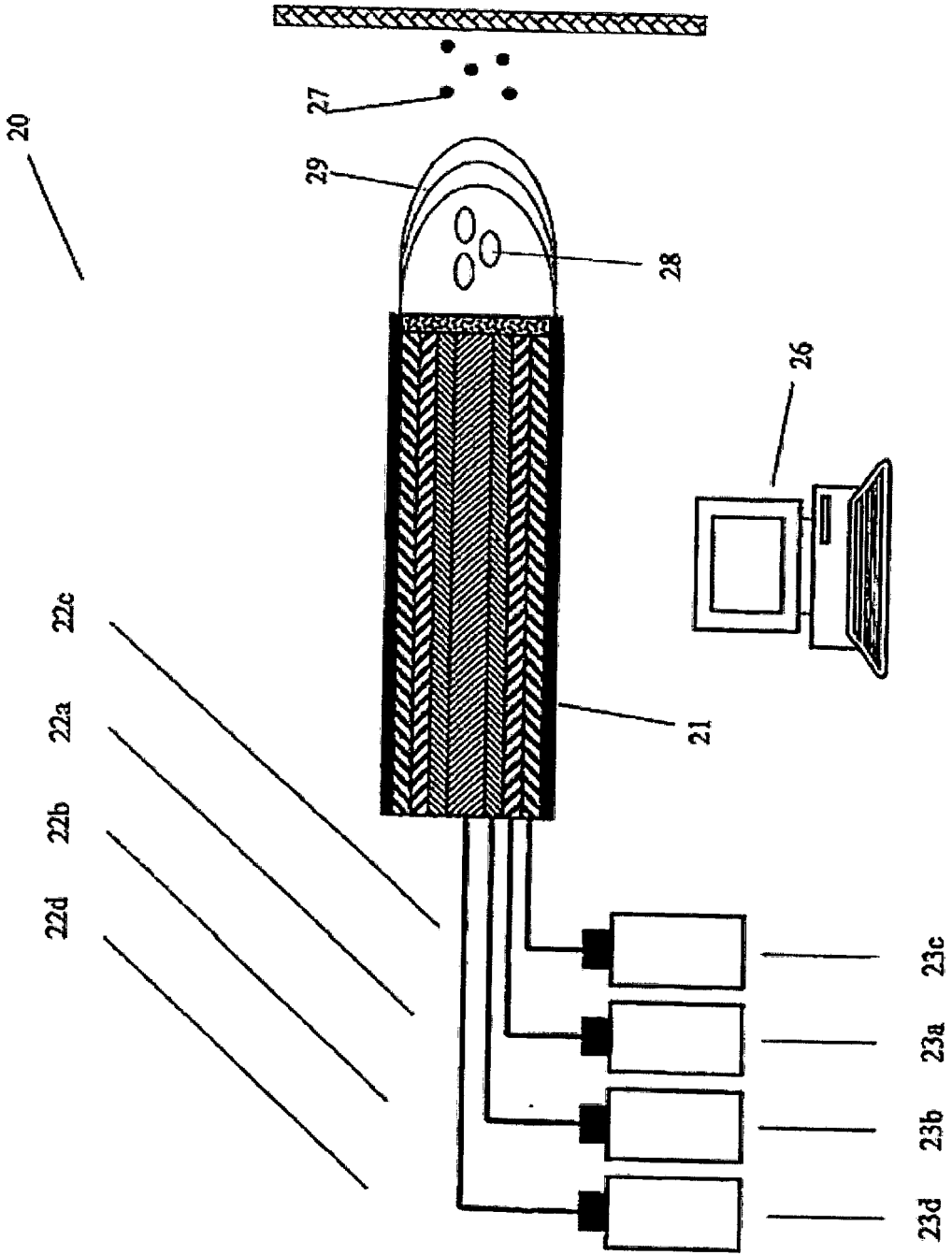


Fig. 2

**RESUMO****"MÉTODO PARA DOPAGEM DE VIDRO"**

A presente invenção se refere a um método para  
5 dopagem e/ou cloração de vidro. Neste método, uma camada  
bi- ou tridimensional é formada sobre a superfície do  
vidro, sendo posteriormente deixada se difundir e/ou  
dissolver dentro do vidro, de modo a modificar a  
transmissão, absorção, reflexão e/ou dispersão da radiação  
10 eletromagnética do vidro. A camada composta de nanomaterial  
compreende, pelo menos, um componente que provoca a  
modificação acima mencionada e, pelo menos, um componente  
que reduz o ponto de fusão do dito componente que provoca a  
modificação.