



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102020003603-3 A2



(22) Data do Depósito: 20/02/2020

(43) Data da Publicação Nacional: 31/08/2021

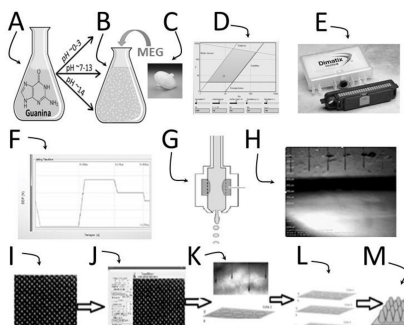
(54) **Título:** RECOBRIMENTO IRIDESCENTE IMPRIMÍVEL CONTENDO GUANINA CRISTALIZADA E RESPECTIVO PROCESSO DE PREPARAÇÃO

(51) **Int. Cl.:** B32B 27/00; B32B 27/06; C08K 5/16.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO.

(72) **Inventor(es):** KARINA MARIA DE SOUZA SILVA; PETRUS D'AMORIM SANTA CRUZ OLIVEIRA.

(57) **Resumo:** RECOBRIMENTO IRIDESCENTE IMPRIMÍVEL CONTENDO GUANINA CRISTALIZADA E RESPECTIVO PROCESSO DE PREPARAÇÃO. Refere-se, a presente invenção, a um recobrimento com propriedades iridescentes, contendo guanina cristalizada, caracterizado por ser imprimível, com cristalização em padrões predefinidos digitalmente, e seu processo de preparação, permitindo, também, a impressão, camada por camada, de padrões digitais gerados para reprodução de microtexturas. O processo de preparação do fluido imprimível é dividido em duas etapas: preparação da parte ativa e ajuste para condições de imprimibilidade. A dissolução da guanina em pó com controle de pH permite a nucleação de germes de cristalização a serem impressos. O ajuste das condições de imprimibilidade do fluido é feito com aditivos (tipicamente, monoetilenoglicol) para controle de viscosidade e tensão superficial, para ajustes dos parâmetros de microfluídica que definem uma região ótima de imprimibilidade. Após a impressão do fluido contendo guanina, utilizando-se molde digital e substrato escolhidos, o recobrimento iridescente ou opalescente é obtido a partir da cristalização desse fluido, por crescimento dos núcleos impressos durante evaporação do solvente, em uma ou mais camadas, com baixo custo e flexibilidade do uso de padrões variados, permitindo uso posterior de impressoras de jato de tinta convencionais que usem bicos e parâmetros de impressão equivalentes.(...).



RECOBRIMENTO IRIDESCENTE IMPRIMÍVEL CONTENDO GUANINA CRISTALIZADA E RESPECTIVO PROCESSO DE PREPARAÇÃO

01. Refere-se a presente invenção a um recobrimento contendo cristais de guanina com propriedades iridescentes, caracterizado por ser imprimível com cristalização em padrões predefinidos digitalmente, e respectivo processo de preparação.

02. A iridescência é uma causa de cor estrutural, resultado da interação da luz com materiais estruturados de forma periódica em que múltiplas reflexões nessas estruturas resultam em interferências construtivas em cores que dependem dos espaçamentos das estruturas e ângulo de incidência da luz. É considerada uma causa de cor física, e ao contrário das causas de cor químicas, que na natureza em geral estão relacionadas com a presença de pigmentos e seus cromóforos, na iridescência os chamados iridóforos são caracterizados por serem constituídos de materiais que resultem em grandes variações de índice de refração. Em muitos peixes, por exemplo, células iridóforas contêm nanocristais de guanina, cujo índice de refração ultrapassa 1.8, em contraste por exemplo com o da água, em torno de 1,3 e a cor resultante da iridescência pode variar inclusive em função da pressão osmótica dessas células, que causa variação na distância dessas estruturas.

03. A iridescência vem sendo explorada em materiais com o objetivo da produção de cores estruturais, e o estado da técnica traz métodos de preparação como o descrito no PCT WO 02/35262 A1, de um material iridescente caracterizado pela alternância de índices de refração entre dois materiais transparentes numa estrutura multicamada, e dispositivos baseados nestes materiais, enquanto que o PCT WO 03/026879 A2 descreve um filme iridescente polimérico cujas propriedades mudam em função de sua contração. Materiais iridescentes contendo guanina dentre outros componentes são reportados na patente europeia 0439112 B1, que descreve recobrimentos opalescentes contendo guanina para melhorar aparência de pinturas metalizadas. A distribuição de cores em função dos parâmetros de iridescência é frequentemente denominada opalescência, em referência à variação de cores encontrada nas opalas, devido à distribuição de cristais fotônicos que causam a iridescência.

04. Uma das tendências da quarta revolução industrial, conhecida atualmente como Indústria 4.0, envolve a manufatura aditiva. As diversas técnicas de manufatura aditiva têm em comum a impressão camada por camada de material, ou LbL (layer-by-layer). A presente invenção é caracterizada por utilizar a impressão de fluidos contendo guanina para cristalização de recobrimentos iridescentes. Impressoras de materiais que utilizam a mesma tecnologia de impressoras de jato de tinta são conhecidas como impressoras DoD (Drop-on-Demand), em que fluidos especiais podem ser projetados para serem impressos camada por camada (LbL), desde que atendam às propriedades necessárias para que seja ejetado pelos bicos de impressão utilizados.

05. O principal objetivo da presente invenção consiste em se obter recobrimentos iridescentes a partir da cristalização de fluido imprimível, e essa iridescência pode ser utilizada para exploração das propriedades cromáticas do recobrimento e para dispositivos que utilizem estas propriedades.

06. A principal vantagem do recobrimento iridescente caracterizado por ser imprimível consiste no fato da morfologia da superfície poder ser inserida utilizando-se moldes digitais para impressão do fluido contendo guanina, que levará à cristalização em padrões predefinidos inicialmente em duas dimensões e eventualmente em três dimensões, através de deposições sucessivas (LbL), após cristalização de cada camada do fluido imprimível.

07. Para viabilizar o processo de impressão, o fluido imprimível precursor da cristalização da guanina deve ser otimizado (tensão superficial, viscosidade, volatilidade) em função de parâmetros típicos da microfluídica para as dimensões dos bicos da impressora de materiais utilizada, como os números de Reynolds (Re), Weber (We), Ohnesorge (Oh) e $Z=1/Oh$. Para impressoras com atuadores piezoelétricos, a forma do pulso de tensão $V(t)$, aplicado para que as gotas sejam ejetadas, deve ser monitorada a partir de câmera estroboscópica embarcada na impressora, conhecida como “câmera de inspeção de gota”.

8. A solução de guanina pode ser ajustada com aditivos que não interfiram no processo de cristalização pós-impressão. Diversos substratos podem ser utilizados para a impressão do recobrimento proposto, e rotas ácidas ou alcalinas podem ser utilizadas. A

título de exemplo, utilizou-se monoetilenoglicol (MEG) como aditivo para ajuste dos parâmetros do fluido imprimível contendo guanina.

9. A preparação do fluido imprimível para produção do recobrimento iridescente contendo guanina ocorre em duas etapas: preparação da parte ativa e ajuste em condições de imprimibilidade. I - Guanina em pó (neste exemplo 99%, Acros Organics) é dissolvida em solução alcalina (tipicamente NaOH ~1 M), numa proporção de 0,1 a 50 g/L, (tipicamente 10 g/L), e em seguida o pH desta solução é regulado por gotejamento de uma solução ácida (tipicamente HCl ~1 M), quando a solução passa de transparente para esbranquiçada, tipicamente em torno de pH 10, indicando a precipitação de microcristais que atuarão como germes de cristalização em processo pós-impressão. A solução é filtrada em função do tamanho do bico de impressão a ser utilizado, neste exemplo, para impressora DIMATIX DMP série 2800 com bicos que ejetam gotas de 10 pL (DMC11610), utilizou-se filtros de PVDF milipore de 22 µm. II- Para que o fluido contendo guanina seja imprimível, o ajuste pode ser feito com aditivos que regulem viscosidade e tensão superficial sem que impeça o desenvolvimento dos cristais em processo pós-impressão. Neste exemplo, o fluido imprimível foi ajustado com monoetilenoglicol (MEG), numa proporção de 1:1 a 50:1 (tipicamente 9:1) da solução de guanina (pH~10) / MEG. Opcionalmente na etapa I a guanina pode ser dissolvida em meio ácido, e o pH regulado com gotejamento de solução alcalina. Neste caso, a precipitação de microcristais ocorre em torno de pH 2, mas esta opção não foi utilizada na etapa II, pois a elevada acidez pode afetar os bicos da impressora.

10. A figura 1 mostra a coordenada do fluido ajustado (círculo branco) dentro de uma região de imprimibilidade, que é delimitada por quatro retas no gráfico de $Z \times Re$, em que $Re = \rho av / \eta$ e $Z = ((\gamma \rho a)^{1/2}) / \eta$, onde ρ é a densidade do fluido, η é a viscosidade, γ a tensão superficial, a o diâmetro do bico de impressão, e v velocidade de ejeção. Estando dentro da região de imprimibilidade, este fluido será impresso em condições adequadas. Para o presente exemplo, utilizou-se como substrato uma lâmina de vidro de silicato de sódio utilizada para microscopia óptica (26 mm x 76 mm), com superfície tratada com vapor de ácido fluorídrico para aumento de rugosidade e de número de grupos

silanóis disponíveis, melhorando a fixação da guanina através de ligações de hidrogênio.

11. Para a impressão do fluido contendo guanina, utiliza-se uma impressora de jato de materiais, tipicamente tipo “drop-on-demand” com atuadores piezoelétricos. Neste exemplo utilizou-se a impressora Dimatix 2831, com cartuchos que podem ejetar gotas de 1 a 10 pL de volume, e utilizou-se cartucho DMC11610, com bicos para gotas de 10 pL. Para maiores resoluções, pode-se utilizar, por exemplo, impressoras tipo SIJ (Superfine Inkjet), ejetando gotas menores que 1fL (10^{-15} litros), com resolução submicrométrica. Os padrões de impressão do fluido, para posterior cristalização da guanina, podem ser produzidos com ferramentas de CAD 3D, em que pode-se definir estruturas periódicas, ou podem ser preparados através de imagens de microscopia, tipicamente de força atômica (AFM), por exemplo com o uso do programa de computador TopoSlicer (BR512018001308-2), podendo ter como biomolde superfícies da natureza. O programa gera, em função dos níveis de cinza da microscopia, associados à profundidade das estruturas da superfície, um conjunto de camadas para impressão LbL.

12. Após a impressão do fluido contendo guanina utilizando-se o molde digital e o substrato escolhidos, o recobrimento iridescente ou opalescente é obtido a partir da cristalização desse fluido, por crescimento dos núcleos impressos durante evaporação do solvente. Após o período de cristalização, tipicamente algumas horas por camada de gotas de 1fL a 10 pL, o processo LbL pode ser usado para a geração de uma terceira dimensão micrométrica pelo número de vezes necessário para se atingir a espessura necessária do recobrimento.

13. A figura 2 mostra as etapas do processo de impressão do recobrimento iridescente a partir do fluido imprimível. A etapa de preparação do fluido é dividida em duas partes, sendo a primeira (A) a síntese dos germes de cristalização de guanina a partir da dissolução de guanina em pó seguido de ajuste de pH. Esta etapa pode ocorrer por dissolução em meio ácido e gotejamento de solução alcalina, ou dissolução em meio alcalino e gotejamento de solução ácida, com monitoramento de pH, do qual depende o tipo de polimorfo cristalizado. A segunda parte refere-se ao ajuste de parâmetros do fluido, através da adição de um aditivo (B), na solução de guanina previamente filtrada

(C) para remoção de microcristais que não passem pelo bico de impressão utilizado, para evitar obstrução. O fluido deve ser ajustado para que fique numa região de imprimibilidade (D), e em seguida o cartucho de impressão é preenchido (tipicamente 1,5 mL) e acoplado ao conjunto de bicos (E), sendo 16 bicos com atuadores piezoelétricos nos cartuchos DMC11610 de 10 pL ou DMC11601, de 1pL. A curva de diferença de potencial (DDP) aplicada aos atuadores piezoelétricos em função do tempo é ajustada (F) para que as gotas tenham energia cinética adequada para a ejeção por cada um dos bicos (G). No exemplo descrito, utilizou-se uma DDP de 30 V com uma frequência de ejeção de 5 kHz. A ejeção é monitorada por câmera estroboscópica de inspeção, que registra em tempo real a formação das gotas (H). O molde digital de impressão é desenhado ou gerado a partir de micrografias de superfícies biomiméticas (I), e para impressão de texturas por processo LbL, um conjunto de moldes digitais pode ser gerado, um para cada camada associada a uma profundidade, a partir do software TopoSlicer (registro INPI BR512018001308-2) (J). As gotas contendo os germes de cristalização de guanina são ejetadas sobre o substrato a ser recoberto (K), e o crescimento dos cristais de guanina para promoção da idescência ou opalescência do recobrimento é obtido por evaporação. Para obtenção de uma textura micrométrica (3D) a partir de processo LbL, após cristalização de uma camada, camadas sucessivas podem ser depositadas com o conjunto de moldes digitais correspondentes às profundidades das camadas, obtendo-se então cristais de guanina na textura desejada (M).

14. Pode-se definir o número de camadas em função da aplicação do recobrimento. A figura 3 traz como exemplo a microscopia ótica da cristalização obtida pós-impressão pela secagem, de 5 camadas impressas de fluido produzido pela dissolução de guanina em meio alcalino, com ajuste de pH para 10, com cristalização pós-impressão durante secagem do fluido. Observa-se no difratograma de pó apresentado na figura 4 que a cristalização em pH 10 ocorre na forma de cristais de guanina anidra e de forma muito mais eficiente do que com o fluido ajustado por exemplo para pH 14, com cristalização de outro tipo de polimorfo da guanina.

15. O recobrimento iridescente imprimível a partir de fluido contendo guanina obtido pelo processo apresentado caracteriza-se pelo baixo custo, e garante a flexibilidade do uso de padrões variados de impressão. A impressora utilizada no exemplo apresentado é utilizada para provas de conceito e otimização dos fluidos, que após definido, pode ser utilizado em uma impressora de jato de tinta comercial compatível com as características do fluido ajustado, ou com bico de impressão apropriado para a impressão em larga escala deste fluido, ou mesmo em impressoras que não utilizem bicos de impressão para transporte do fluido contendo os núcleos de cristalização.

REIVINDICAÇÕES

1. RECOBRIMENTO IRIDESCENTE IMPRIMÍVEL CONTENDO GUANINA CRISTALIZADA E RESPECTIVO PROCESSO DE PREPARAÇÃO, caracterizado por ser recobrimento iridescente produzido por impressão de fluido imprimível contendo guanina.
2. RECOBRIMENTO IRIDESCENTE IMPRIMÍVEL CONTENDO GUANINA..., de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar para impressão do fluido contendo guanina, impressoras que transportem esse fluido em uma ou mais camadas.
3. RECOBRIMENTO IRIDESCENTE IMPRIMÍVEL CONTENDO GUANINA..., de acordo com a reivindicação 1 e 2, caracterizado pelo fluido imprimível contendo guanina transportar os núcleos de cristalização de guanina para crescimento de cristalitos pós-impressão.
4. RECOBRIMENTO IRIDESCENTE IMPRIMÍVEL CONTENDO GUANINA..., de acordo com as reivindicações 1 e 3, caracterizado por utilizar filtros para remoção de núcleos de cristalização maiores do que os compatíveis com os bicos de impressão utilizados para impressão do recobrimento por impressoras de jato de tinta ou de materiais.
5. RECOBRIMENTO IRIDESCENTE IMPRIMÍVEL CONTENDO GUANINA..., de acordo com as reivindicações 1 e 3, caracterizado por utilizar um ou mais aditivos para otimização da imprimibilidade do fluido contendo guanina a partir do controle dos parâmetros de impressão da impressora utilizada.
6. RECOBRIMENTO IRIDESCENTE IMPRIMÍVEL CONTENDO GUANINA..., de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado por utilizar moldes digitais para cristalização de guanina em padrões predefinidos.
7. RECOBRIMENTO IRIDESCENTE IMPRIMÍVEL CONTENDO GUANINA..., de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por utilizar um conjunto de moldes variáveis, para produção de microtexturas nos recobrimentos iridescentes, por impressão camada por camada a partir desses moldes impressos na ordem das camadas, após cristalização da guanina na camada anterior por evaporação do fluido.

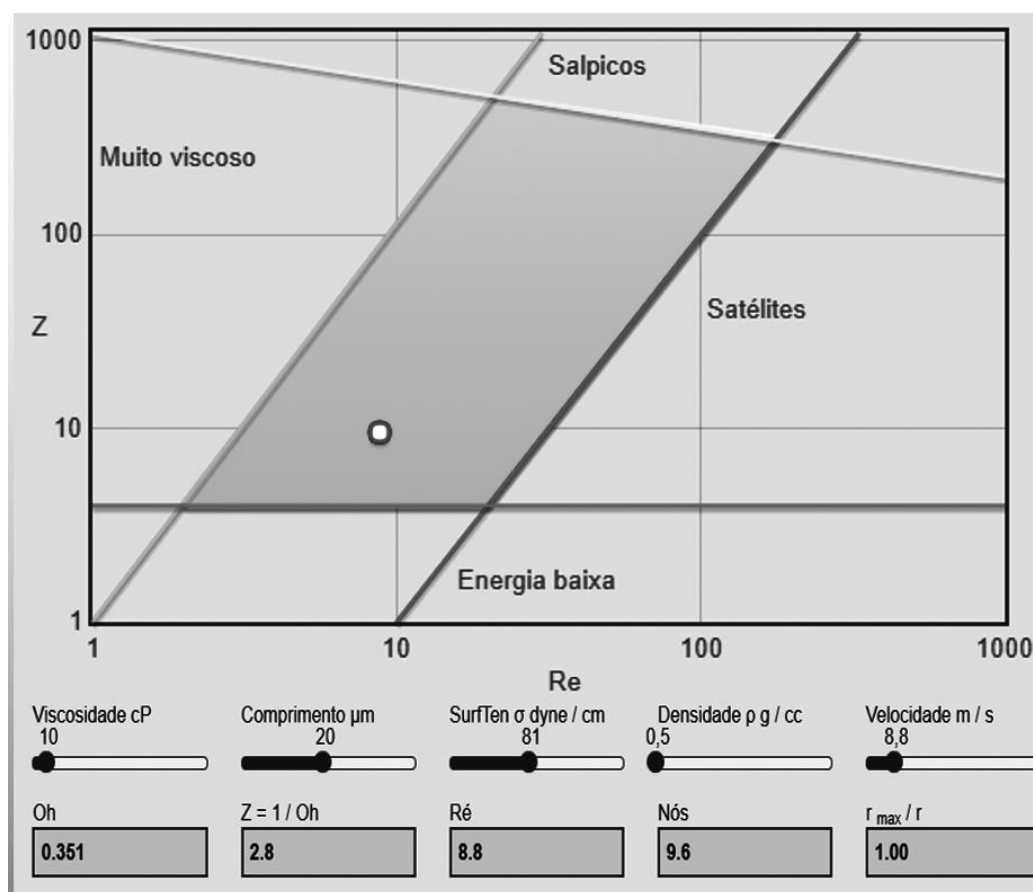


Fig. 1

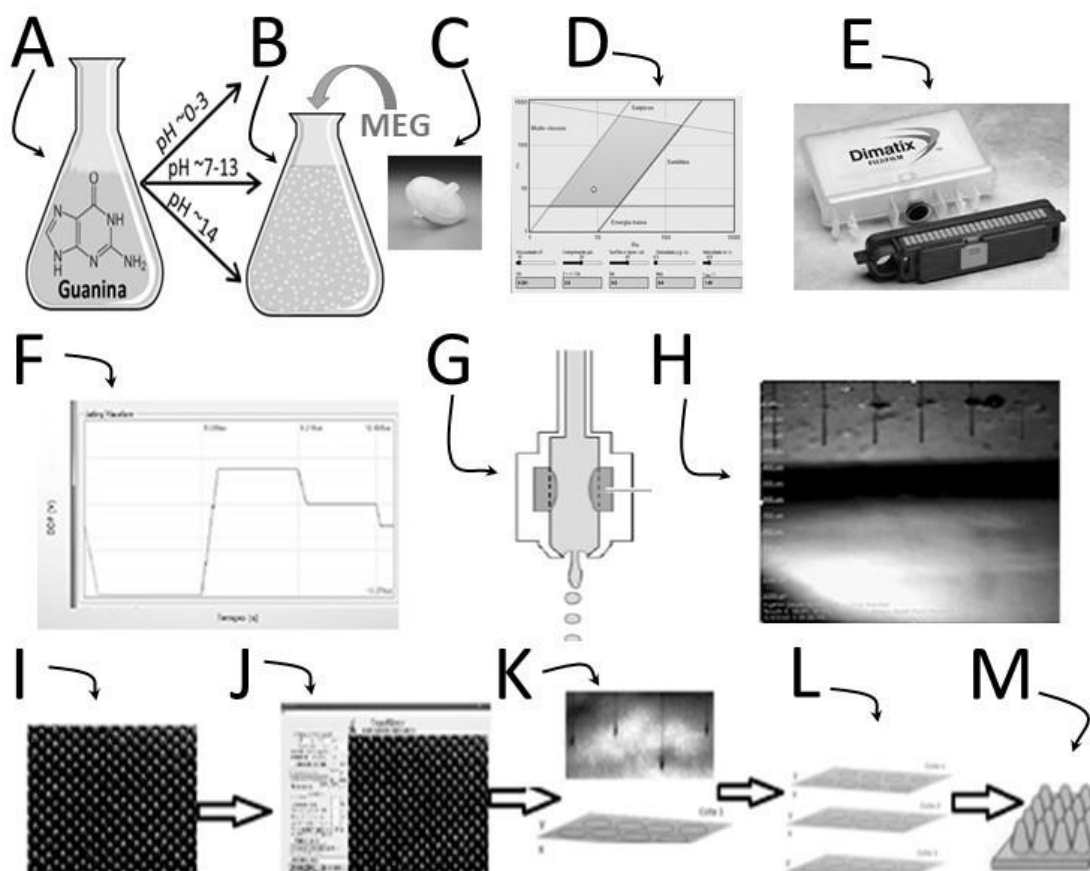


Fig. 2

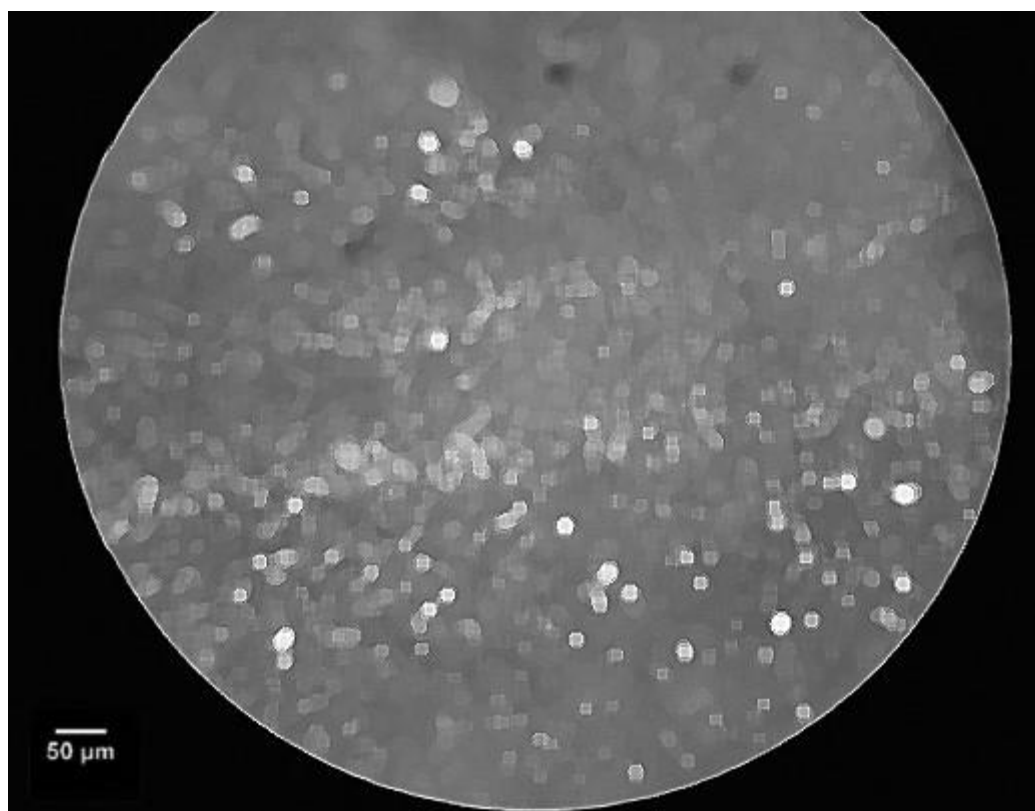
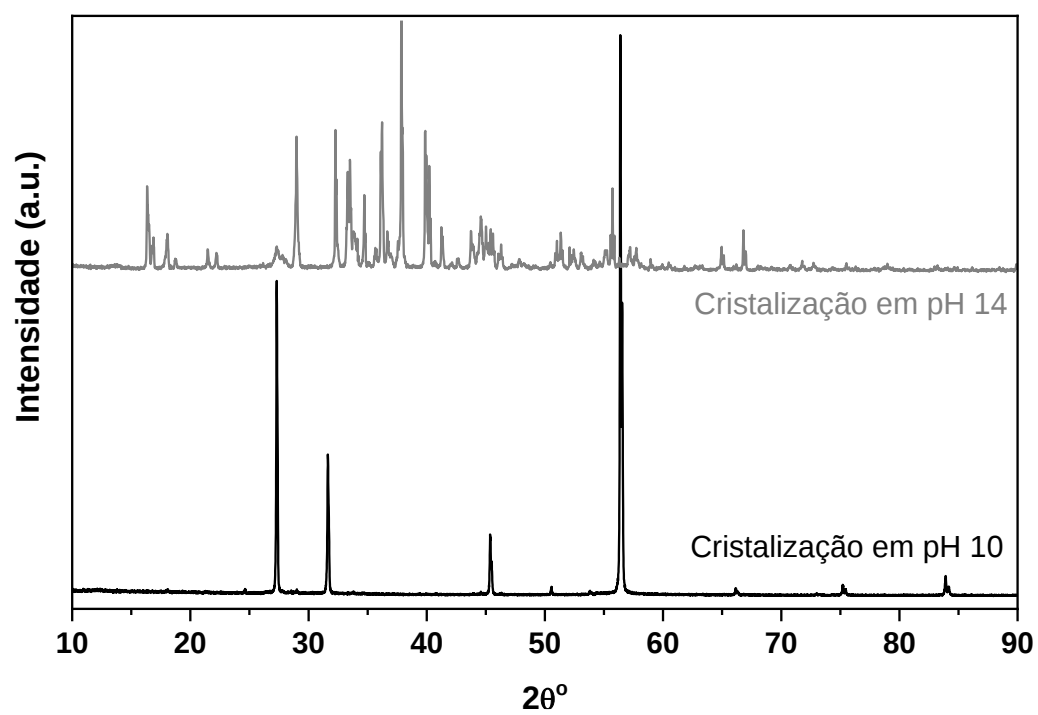


Fig. 3

**Fig.4**

RESUMO

RECOBRIMENTO IRIDESCENTE IMPRIMÍVEL CONTENDO GUANINA CRISTALIZADA E RESPECTIVO PROCESSO DE PREPARAÇÃO.

Refere-se a presente invenção a um recobrimento com propriedades iridescentes contendo guanina cristalizada, caracterizado por ser imprimível, com cristalização em padrões predefinidos digitalmente, e seu processo de preparação, permitindo também a impressão camada por camada de padrões digitais gerados para reprodução de microtexturas. O processo de preparação do fluido imprimível é dividido em duas etapas: preparação da parte ativa e ajuste para condições de imprimibilidade. A dissolução da guanina em pó com controle de pH permite a nucleação de germes de cristalização a serem impressos. O ajuste das condições de imprimibilidade do fluido é feito com aditivos (tipicamente monoetilenoglicol) para controle de viscosidade e tensão superficial para ajustes dos parâmetros de microfluídica que definem uma região ótima de imprimibilidade. Após a impressão do fluido contendo guanina utilizando-se molde digital e substrato escolhidos, o recobrimento iridescente ou opalescente é obtido a partir da cristalização desse fluido, por crescimento dos núcleos impressos durante evaporação do solvente, em uma ou mais camadas, com baixo custo e flexibilidade do uso de padrões variados, permitindo uso posterior de impressoras de jato de tinta convencionais que usem bicos e parâmetros de impressão equivalentes.