



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

(21) **PI 0612680-4 A2**

(22) Data de Depósito: 05/07/2006  
(43) Data da Publicação: 02/10/2012  
(RPI 2178)



**(51) Int.Cl.:**  
G03F 7/00  
B41M 5/165  
B41M 5/28  
H01B 1/12  
H01B 1/20

**(54) Título:** MÉTODO PARA CONSTRUIR UMA ESTRUTURA SENSORA

**(30) Prioridade Unionista:** 07/07/2005 FI 20050731

**(73) Titular(es):** M-Real Oyj

**(72) Inventor(es):** Tuomas Mustonen

**(74) Procurador(es):** MAGNUS ASPEBY/CLAUDIO SZABAS

**(86) Pedido Internacional:** PCT FI2006000242 de 05/07/2006

**(87) Publicação Internacional:** WO 2007/006844de  
18/01/2007

**(57) Resumo:** MÉTODO PARA CONSTRUIR UMA ESTRUTURA SENSORA. A invenção refere-se a uma estrutura sensora compreendendo pelo menos uma primeira camada contendo um polímero eletricamente condutor, opcionalmente misturado com um ligante que constitui uma matriz de agente ligante, e pelo menos uma segunda camada, que é separada e adjacente à primeira camada ou a uma distância, ou pelo menos parcialmente unida à primeira camada, pelo que a segunda camada compreende microcápsulas contendo uma substância ou básica ou ácida, opcionalmente misturadas com o ligante, a substância básica ou ácida alterando a condutividade elétrica do polímero quando liberada das microcápsulas. A invenção refere-se também ao método de fabricação e ao uso da estrutura sensora.

**MÉTODO PARA CONSTRUIR UMA ESTRUTURA SENSORA**

A presente invenção refere-se a uma estrutura sensora de acordo com o preâmbulo da Reivindicação 1.

5 A presente invenção refere-se também ao método de fabricação de à utilização da estrutura sensora.

Nos estágios de produção ou processamento posterior, produtos de papel e papelão, entre outros, podem ter adicionados o que é conhecido com símbolos de segurança, 10 que compreendem um polímero eletricamente condutor, sua condutividade elétrica sendo localmente cambiável de tal forma que, em desvio das propriedades do material circunvizinho, seja eletricamente condutor ou, correspondentemente, eletricamente não condutor, de maneira 15 a formar um padrão ou padronização de símbolo de segurança desejado. Desta forma, a autenticidade do produto pode ser confirmada pela identificação da condutividade elétrica do produto de papel ou papelão na região do símbolo de segurança.

20 Uma propriedade especial dos polímeros eletricamente condutores é a dependência da condutividade ao pH. Por exemplo, quando o pH está faixa ácida, polianilina é eletricamente condutora. Quando se altera o pH para básico, o ppm se torna eletricamente não condutor. pela 25 utilização da dependência da condutividade ao pH, várias aplicações podem ser providas para formar padrões condutivos de forma controlada. Uma maneira simples é se imprimir uma padronização desejada, tal como o logotipo de uma companhia, em uma camada polimérica, que está em sua 30 forma não condutora, utilizando-se uma substância ácida.

Quando ácida, a padronização é eletricamente condutora. Correspondentemente, a padronização não condutora pode ser também obtida a imprimindo-se em uma camada polimérica, que está em sua forma condutora, utilizando-se uma substância

5 básica. A padronização pode ser identificada de suas circunvizinhanças por meio de acoplamentos galvânicos, capacitivos ou indutivos; desta forma, funciona como uma garantia de autenticidade para um produto ou, por exemplo, um documento. É fácil se modificar a padronização ácida ou

10 básica que deve ser impressa, pelo que é possível se obter uma padronização personalizada.

Parte das marcações feitas em produtos de papel é baseada na utilização de microcápsulas. Na indústria do papel, microcápsulas tem sido tipicamente utilizadas para a

15 fabricação de papel fotográfico, papel termo-sensível para listagens, papel para auto-cópia e papel de segurança. Em geral, o princípio operacional das cápsulas é que, quando as microcápsulas são rompidas, a substância contida nelas provoca uma alteração na cor quando reage com um outro

20 produto químico contido no papel ou com o ambiente neste ponto no papel. Desta forma, a reação tipicamente requer dois componentes. As cápsulas podem conter um agente corante ou um produto químico, um dos componentes sendo colocado ou no papel ou em algum outro ambiente, tal como a

25 tina de impressão. As cápsulas podem se romper sob a ação de pressão mecânica, calor, luz, uma outra radiação, interação química ou uma combinação destas. As microcápsulas podem ser também adicionadas ao papel durante o estágio de impressão. Amostras de perfume ou aromas de

alimentos ou elementos de segurança podem ser também impressos nos produtos de papel ou papelão.

A publicação US 6.440.898 apresenta a utilização de microcápsulas em papel para implementar tanto impressão  
5 termo-sensível quanto uma característica de segurança sensível à pressão.

O relatório da patente européia 0693383, por sua vez, sugere que uma camada contendo microcápsulas pode ser impressa na superfície de documentos, por exemplo, na  
10 região de figuras importantes, em conexão com a impressão. Se alguém tenta alterar as figuras após a impressão, as microcápsulas se rompem e liberam um agente corante que não pode ser retirado.

A invenção descrita no relatório da patente US  
15 5.225.299 é um exemplo de um material, no qual microcápsulas apresentando um revestimento fotossensível são empregadas. Quando exposto à luz, a resistência do revestimento se altera de acordo com a exposição por meio do mecanismo de fotopolimerização. As cápsulas contêm um  
20 reagente, que forma um corante quando reage com um desenvolvedor externo às cápsulas, quando cápsulas menos resistentes se rompem sob pressão.

Um mecanismo conhecido de liberação dos conteúdos da microcápsula é a ruptura mecânica das cápsulas. Por  
25 exemplo, papel de cópia sem carbono utiliza este mecanismo de liberação (Trozenski R.M., "New poly-urea capsules for carbonless copy paper, TAPPI 99 Proceedings, 89). Neste pedido, a parede da cápsula é usualmente feita de poliuréia, poliamida, gelatina ou uréia e melamina-

formaldeído. O núcleo compreende um corante líquido, um precursor de corante ou semelhante.

Polímeros eletricamente condutores, tais como polianilina, polipirrol e politiofeno em suas formas  
5 básicas são não condutores e são tornados condutores por dopagem, por exemplo, por meio de um ácido adequado. Correspondentemente, a forma condutora pode ser tornada não condutora por dopagem. Isto é feito no pedido publicado FI 20030491, que descreve a fabricação de um produto de papel  
10 ou papelão multicamada que apresenta uma camada contendo polímeros eletricamente condutores. Na publicação, a camada contendo polímeros eletricamente condutores é dopada para se alterar a condutividade elétrica.

Na invenção da patente US 5.061.657, os condutores  
15 que conectam um circuito integrado com uma placa de circuito são formados de tal forma a área em questão é revestida com um polímero em sua forma não condutora e os condutores são obtidos por dopagem química ou física da camada polimérica nos pontos em que os condutores devem ser  
20 formados.

A patente US 5.091.122 apresenta um método para a preparação de microcápsulas que contêm uma solução básica. A publicação menciona a utilização de um polímero que é hidrofóbico em valores de pH alto, para formar o material  
25 de revestimento.

A patente européia apresenta um método, de acordo com o qual uma sub-camada não condutora, tal como papel ou polietileno, é revestida com uma camada compreendendo uma mistura de dois tipos de microcápsulas, das quais uma  
30 proporção contém pirróis e uma outra contém um agente

oxidante, isto é, um agente dopante, em adição ao qual as cápsulas podem conter um sal. Quando as cápsulas se rompem sob pressão, seus conteúdos reagem entre si e são polimerizados, desenvolvendo uma camada de polímero condutor, polipirrol, neste ponto.

Policarbonatos, tais como carbonatos de polietileno e polipropileno, podem ser utilizados como materiais termodecomponíveis e de sacrifício na fabricação de microcanais, como é o caso na publicação de Reed et al. (Reed H.A., White C.E., Rao V., Bidstrup Allen S.A., Henderson C.L., Kohl P.A., "Fabrication of microchannels using polycarbonates as sacrificial materials", *J. Micromech. Microeng.*, 11, 2001, 733). O sistema é aquecido, pelo que o policarbonato se decompõe e forma uma cavidade. O método requer que os produtos da desintegração sejam capazes de penetrar na camada do revestimento. A altura dos microcanais é de cerca de 5  $\mu\text{m}$  e a largura varia de 25 a 140  $\mu\text{m}$  dependendo do material de revestimento das cápsulas, entre outros fatores.

Substâncias alcalinas têm sido utilizadas em produtos de papel e papelão para adicionar símbolos de segurança diretamente nos produtos. Entretanto, um padrão de segurança implementado por este método frequentemente permanece ligeiramente indistinto.

Soluções de identificação (ID), ou o que se conhece por etiquetas RFID, que são produzidas por meio de polímeros condutores e que são legíveis em frequência de rádio (RF), foram desenvolvidas no campo de produtos inteligentes, entre outros. Reconheceu-se que um obstáculo no caminho da tecnologia RFID se tornar comum é a invasão

da privacidade ao consumidor, tendo em vista que as etiquetas freqüentemente mantêm seu funcionamento nos domicílios dos consumidores.

Sendo freqüentemente transportados para longas distâncias antes de se tornar disponíveis aos consumidores, a inatividade e frescor dos produtos na cadeia de transporte são de crescente importância para o consumidor na atualidade. No que diz respeito a alimentos, é particularmente importante que os produtos não sejam mantidos nem transportados a temperaturas mais altas que o permitido.

Existem várias soluções sensoras de temperatura, as quais podem ser utilizadas para controlar a cadeia de transporte dos produtos. Estas podem ser divididas em duas classes, química e eletrônica. Em geral, a única coisa de que os sensores químicos são capazes de fazer é indicar se um conjunto limite de temperatura foi ou não excedido. O resultado pode ser lido visualmente no sensor. Tais soluções sensoras são fabricadas, por exemplo, pela 3M (MonitorMark<sup>TM</sup>) e Vitsab (Check Point®). Tipicamente, os sensores eletrônicos podem ser lidos visualmente por meio de uma unidade mostradora visual ou por um dispositivo de mensuração sem fio e o sensor é geralmente capaz de controlar temperaturas momentâneas e carregá-las na memória. Sensores de temperatura eletrônicos são fabricados, por exemplo, pela Sensitech (TagAlert<sup>TM</sup>) e KSW-Microtec (TempSense).

Entretanto, o preço é um problema para ambas as soluções, isto é, são adequadas para controlar apenas produtos especiais, e, desta forma, não são boas para

produtos de consumo. Os sensores são freqüentemente adicionados a um produto na forma de um adesivo, o qual pode ser possivelmente destacado ou substituído por um novo; desta forma, não são suficientemente confiáveis. Os  
5 adesivos separados também custam mais que soluções que são diretamente integradas ao produto ou sua embalagem.

A identificação visual freqüentemente utilizada em sensores químicos não é muito adequada para produtos de consumo, porque, neste caso, os consumidores não  
10 escolheriam nada além dos produtos mais novos no estabelecimento, causando custos consideráveis aos lojistas. Um método vantajoso para a leitura seria uma leitura sem fio por meio de um escaner simples, que o lojista poderia utilizar no controle de qualidade dos  
15 produtos que vendem ou recebem. conseqüentemente, existe uma demanda por soluções sensoras vantajosas que possibilitem controle de qualidade de larga escala de produtos de consumo no que diz respeito a temperaturas de armazenamento muito altas, por exemplo.

20 O propósito da presente invenção é solucionar pelo menos alguns dos problemas relacionados com a tecnologia conhecida. Mais precisamente, o objetivo da invenção é prover estruturas e métodos que podem ser utilizados para se obter marcações para diferentes usos, ou sensores, que  
25 sejam fáceis de verificar quando sendo ativados ou quando em ativação.

A presente invenção se baseia na utilização de microcápsulas. As microcápsulas são preenchidas com uma substância ácida ou alcalina, que, quando entra em contato  
30 com um polímero eletricamente condutor, altera a

condutividade elétrica do polímero. As microcápsulas que são preenchidas com a substância ácida ou alcalina podem ser utilizadas como elementos de ativação ou desativação, por exemplo, em embalagens inteligentes implementadas pela  
5 utilização de polímeros condutores.

Como a substância ácida ou alcalina, que altera a condutividade elétrica do polímero, não é impressa como tal em cima da camada polimérica, mas em vez disto adicionada dentro das microcápsulas, a condutividade elétrica do  
10 polímero pode ser alterada no momento exato da ruptura das cápsulas.

A presente invenção provê um novo método para a obtenção de produtos. A invenção adicionalmente provê um novo método para o controle do estado dos produtos em  
15 relação, por exemplo, a estresses mecânicos ou térmicos, e um método para a fabricação de conectores mecanicamente irreversíveis, o estado dos quais é eletricamente identificável.

O método de acordo com a invenção utiliza pequenas  
20 microcápsulas com um diâmetro de cerca de 4  $\mu\text{m}$  (valor médio) ou microcápsulas maiores com um diâmetro de cerca de 50 a 500  $\mu\text{m}$ , as quais podem ser preenchidas com um ácido ou uma base ou um corante ácido ou básico, ou um precursor de um corante. As casulas podem ser rompidas utilizando-se  
25 uma força mecânica, luz, laser, alguma outra radiação ou calor.

A estrutura sensora de acordo com a invenção compreende:

- pelo menos uma primeira camada, que contém um  
30 polímero sintético eletricamente condutor

opcionalmente misturado com um ligante que forma uma matriz de agente ligante, e

- pelo menos uma segunda camada, que é separada e próxima à primeira camada, ou a uma distância desta, ou pelo menos parcialmente combinada com a primeira camada,

5 pelo que a segunda camada compreende microcápsulas contendo a substância ou ácida ou básica opcionalmente misturada com o ligante, a substância ácida ou básica, quando liberada das microcápsulas, altera a condutividade elétrica do polímero.

A estrutura sensora é fabricada e adicionada a um produto ou sobre um produto por:

- 15 - encapsulamento das substâncias básicas ou ácidas nas microcápsulas,
- adição das microcápsulas ao produto opcionalmente em uma mistura com o ligante nos estágios de produção, processamento posterior ou refino do produto também contendo um polímero eletricamente condutor que é opcionalmente misturado com o ligante, e
- 20 - ruptura das cápsulas em um momento desejado, ou permitindo-se que se rompam por si só em função do decurso de tempo.

25 Para se ser mais preciso, a estrutura sensora de acordo com a presente invenção é caracterizada pelo que é apresentado na parte caracterizante da Reivindicação 1.

O método de acordo com a invenção, por sua vez, é caracterizado pelo que é apresentado nas Reivindicações 29 e 30, e a utilização da estrutura sensora de acordo com a

invenção é caracterizada pelo que é apresentado nas Reivindicações 27 e 28.

O método de acordo com a invenção é utilizado para fabricar produtos que contêm um polímero eletricamente condutor e microcápsulas que contêm uma base ou um ácido em uma das camadas ou em camadas independentes. Os produtos podem ser, por exemplo, várias estruturas sensoras ou produtos de papel ou papelão. De acordo com o método, a condutividade elétrica do polímero é alterada por dopagem do polímero eletricamente não condutor pela adição ao produto ou às microcápsulas que contêm uma solução ácida, as microcápsulas sendo então rompidas, ou pela dopagem do polímero eletricamente condutor pela adição ao produto ou às microcápsulas que contêm uma solução alcalina, as microcápsulas sendo então rompidas. Pela utilização de substâncias adequadas para o propósito, tais corantes ácidos ou básicos ou precursores de corante, é possível se obter uma reação colorida ao mesmo tempo. Uma reação colorida é também obtida quando o polímero altera seu estado de condutividade, por exemplo, polianilina em sua forma condutora é verde e em sua forma não condutora é azul.

Uma vantagem do presente método é que marcações ou sensores são providos para diferentes propósitos, os quais, quando em ativação ou sendo ativados, podem ser facilmente verificados, por exemplo, por meio de mensuração elétrica ou ótica.

Os outros detalhes e vantagens da invenção serão evidentes a partir da descrição detalhada que se segue.

A Fig. 1 é uma seção transversal que ilustra as possíveis realizações do método de acordo com a presente invenção.

A Fig. 2 é um gráfico em princípio de soluções sensoras possíveis que são construídas a partir de uma combinação de polianilina e microcápsulas.

A Fig. 3 é um gráfico em princípio de possíveis soluções sensoras e os padrões de polímeros eletricamente condutores que são produzidos para se estudar a alteração da condutividade elétrica das microcápsulas.

Os seguintes componentes são incluídos nas figuras:

- 1 - Material do produto,
- 2 - Microcápsulas,
- 3 - Polímero eletricamente condutor,
- 4 - Polímero eletricamente condutor em sua forma eletricamente não condutora,
- 5 - Polímero eletricamente condutor e as microcápsulas na mesma camada,
- 6 - Ponto de medida,
- 7-11 - Linhas de verificação de larguras, que são formadas a partir do polímero eletricamente condutor que está em sua forma condutora.

A Fig. 1 mostra como as microcápsulas (2) podem ser adicionadas a um produto (1) ou em uma camada diferente da do polímero eletricamente condutor (3), como na Alternativa (a), ou as microcápsulas e o polímero eletricamente condutor podem ser misturados na mesma camada (5) no estágio de fabricação do produto de maneira a formar uma camada integral, a qual é então adicionada ao produto, como na Alternativa (b).

A Fig. 2 mostra exemplos dos princípios da fabricação de soluções sensoras possíveis. Similarmente à Fig. 1, as microcápsulas (2) podem estar em camadas diferentes da do polímero (3) (Alternativa (b)) ou podem ser misturadas e colocadas na mesma camada (5) (Alternativa (a)).

A Fig. 3 mostra o polímero condutor (4) (dopado) em sua forma não condutora. Em cima deste, há uma linha fina (7 a 11) de polímero em sua forma condutora, conectando os pontos de medida (6) feitos do polímero condutor em sua forma condutora. Uma camada de microcápsulas (2) foi adicionada em cima das linhas (7 a 11).

Micro bolhas podem ser definidas como pequenas bolas instáveis cheias de gás e contidas em uma solução. Uma micro bolha é mantida unida por uma parede líquida fina, conhecida como filme. As microcápsulas, por sua vez, são micro bolhas estabilizadas. São partículas com um diâmetro médio de cerca de 1 a 1000  $\mu\text{m}$ , consistindo em um ou mais núcleos e uma parede capsular genericamente sólida. O núcleo pode ser gás, líquido ou matéria sólida e a parede pode ser material natural ou material sintético. O formato das cápsulas pode ser mais ou menos arredondado e suas superfícies podem ser lisas ou enrugadas dependendo do material utilizado ou do método de fabricação. Dependendo do propósito de utilização, a parede pode ser permeável, parcialmente permeável ou impermeável.

Micro bolhas e microcápsulas têm sido principalmente fabricadas de amido ou outros polímeros naturais ou sintéticos ou por secagem de um material que foi intumescido em líquido ou pela utilização de técnicas de emulsão. Em seu melhor, ambos os métodos produziram micro

bolhas/microcápsulas com diâmetro menor que 5  $\mu\text{m}$ . Quando se utiliza amido, são obtidas as menores cápsulas, quando o amido é deixado intumescer em água a uma temperatura abaixo da temperatura de gelatinização.

5 O tempo de vida da micro bolha é encurtado principalmente por forças de tensão superficial, as quais aumentam a pressão do gás no interior da bolha. As bolhas podem ser estabilizadas por diferentes métodos, dos quais o mais comum é a reticulação por surfactantes, pelo que a

10 tensão superficial é reduzida. Como resultado, é provida uma microcápsula freqüentemente com uma crosta, a crosta consistindo em um material orgânico.

"Sensora" na presente invenção refere-se a uma estrutura que é ativada por uma alteração nas condições e,

15 quando em ativação, provoca uma alteração verificável na estrutura.

O polímero eletricamente condutor pode ser ligado ao produto tanto em uma forma eletricamente condutora quanto em uma forma não condutora. Desta forma, o termo "polímero

20 eletricamente condutor" refere-se também a um polímero que é não condutor no momento do exame, o qual, entretanto, pode ser levado para uma forma eletricamente condutora por um tratamento com um agente de dopagem adequado, por exemplo.

25 O "agente de dopagem" na presente invenção refere-se a uma substância ácida que reage com o polímero em sua forma não condutora, dopando esta (por exemplo, por dopagem ou algum outro tratamento) para formar veículos com carga (tais como elétrons livres) no polímero. Agentes de

30 dopagem típicos incluem ácidos sulfônicos orgânicos e

ácidos minerais inorgânicos. Correspondentemente, o "agente de desdopagem" na presente invenção refere-se a uma agente que é capaz de reagir com o grupo ácido do ácido protônico utilizado como dopante o reduzindo. Tipicamente, tais substâncias compreendem substâncias, tais como NaOH, KOH e amônia que funcionam como bases em uma solução aquosa.

De acordo com uma realização preferida da invenção, a condutividade elétrica do polímero é alterada por dopagem do polímero eletricamente não condutor pela adição ao produto ou ao produto com microcápsulas contendo uma solução ácida, as microcápsulas sendo então rompidas.

De acordo com uma outra realização preferida da invenção, a condutividade elétrica do polímero é alterada por dopagem do polímero eletricamente condutor pela adição ao produto ou ao produto com microcápsulas contendo uma solução básica, as microcápsulas sendo então rompidas.

Em ambas as realizações mencionadas acima, a ativação e desativação, isto é, dopagem e desdopagem, são obtidas pela ruptura do revestimento das microcápsulas e então liberação de seus conteúdos. Isto pode preferivelmente ser realizado pela utilização de uma força mecânica. Por exemplo, linhas ou padrões podem ser desenhados no produto com uma caneta, pelo que um símbolo de segurança pode ser obtido no produto, sendo visível pelo exame da condutividade elétrica do produto.

O método desta realização preferida, o qual utiliza uma caneta para romper as microcápsulas no produto, é utilizado para se obter uma padronização mais precisa do

que a que é possível pelas técnicas de impressão convencionais.

Em adição à força mecânica, as microcápsulas podem preferivelmente ser rompidas pela utilização de tratamento 5 térmico ou radiação. A padronização mencionada acima no produto pode, desta forma, ser também provida por meio de um laser ou semelhante. Outros métodos de ruptura possíveis de microcápsulas incluem os de faixa de temperatura, mecânicos, químicos, de biodegradação, de 10 sensibilidade a sais, de sensibilidade à pressão, de radiação, fotoquímicos, de faixa de pH ou de dissolução em soluções.

As microcápsulas podem ser também preferivelmente feitas de tal forma que se rompem lentamente por si só, 15 lentamente dissolvendo ou lentamente liberando seus conteúdos, pelo que a condutividade do polímero se altera lentamente no tempo. Desta maneira, a estrutura da microcápsula pode também funcionar como um temporizador ou um elemento que de alguma outra forma indica tempo. 20 Geralmente, as microcápsulas de tamanho maior se degradam mais rapidamente que aquelas de menor tamanho.

No encapsulamento, é possível se alterar o diâmetro da cápsula, a espessura da parede, o material do revestimento da cápsula, e a composição de seu conteúdo. 25 Por exemplo, alterando-se a espessura da parede da cápsula, é possível se ajustar a sensibilidade da cápsula à ruptura e, desta forma, se alterar o limite da estrutura sensora, o qual pode ser uma força, temperatura, ou a unidade de um outro método de ruptura.

Os materiais de revestimento podem compreender, entre outros, proteínas, polissacarídeos, amidos, ceras, gorduras, polímeros naturais ou sintéticos e resinas. Um material de revestimento preferido é melamina formaldeído.

5 O material de revestimento é selecionado de tal forma que possa ser rompido, por exemplo, pela utilização de uma força mecânica, radiação ou calor, ou mais de uma destas. As cápsulas podem ser rompidas por meio de força mecânica, luz, laser, alguma outra radiação ou calor. Por exemplo, a

10 força mecânica pode ser provida por uma caneta que é utilizada para escrever em um papel ou em um outro produto. A força mecânica pode ser também provida pela abertura da embalagem, por exemplo. Uma alternativa seria se formar cápsulas que no tempo se deterioram e se quebram ou o

15 material utilizado em seus revestimentos de dissolva.

O tamanho, ou o diâmetro das microcápsulas pode variar em uma faixa de 100 nm a 6 mm de acordo com os conteúdos, entre outros, e a quantidade dos conteúdos em relação à composição total (taxa de enchimento) da

20 microcápsula pode variar de 20% a 95%. A presente invenção utiliza microcápsulas apresentando uma alta taxa de enchimento, preferivelmente de cerca de 50 a 95%, mais preferivelmente de cerca de 80 a 95%.

Os diâmetros das cápsulas utilizadas pode ser de

25 cerca de 1 a 10  $\mu\text{m}$ , preferivelmente de cerca de 1 - 5  $\mu\text{m}$ . A camada formada pelas microcápsulas no produto apresenta uma espessura de cerca de 1  $\mu\text{m}$  - 1 mm, preferivelmente cerca de 1 - 10  $\mu\text{m}$ , de acordo com o diâmetro das microcápsulas utilizadas. A espessura da camada formada

30 pelas microcápsulas no produto é sempre pelo menos do mesmo

tamanho do diâmetro das microcápsulas utilizadas. Desta forma, as camadas mais finas de cápsulas (1 a 10  $\mu\text{m}$ ) podem ser obtidas com as ditas microcápsulas apresentando um diâmetro não maior que 10  $\mu\text{m}$ . Para o método de acordo com a presente invenção, microcápsulas de tamanho maior podem ser também utilizadas, apresentando um diâmetro tão grande quanto 500  $\mu\text{m}$ .

As microcápsulas de acordo com a presente invenção podem ser produzidas por vários métodos. O material de revestimento das paredes da cápsula pode consistir tanto de uma substância hidrofílica quanto lipofílica, tal como proteína, hidrocolóide, borracha, cera, e resina ou polímero de formaldeído uréia. Entretanto, o material deve suportar conteúdos aquosos (básicos ou ácidos).

Os métodos de fabricação das microcápsulas podem ser divididos em métodos mecânicos e químicos. Os métodos mecânicos incluem, entre outros, secagem por aspersão, resfriamento por aspersão, moagem em disco rotativo, revestimento em leito fluidizado, co-extrusão por bocal estacionário, co-extrusão por cabeçote centrífugo, co-extrusão por bocal submerso, e revestimento em cadinho. Os métodos químicos incluem, entre outros, separação de fase, evaporação de solvente, extração de solvente, polimerização interface, coacervação simples e complexa, polimerização *in situ*, tecnologia de lipossoma e métodos de nano-encapsulamento.

Várias técnicas de encapsulamento podem ser utilizadas para prover microcápsulas de diferentes categorias de tamanho. A Tabela 1 apresenta informações de categorias de tamanho obtidas por métodos convencionais.

Tabela 1. Exemplos de métodos de encapsulamento geralmente utilizados e os tamanhos das microcápsulas obtidas pela utilização destes métodos.

Técnica de encapsulamento	Categoria de tamanho ( $\mu\text{m}$ )
<b>Métodos físicos</b>	
Co-extrusão estacionária	1000-6000
Co-extrusão centrífuga	125-3000
Co-extrusão por bocal submerso	700-8000
Bocal oscilante	> 150
Disco rotativo	5-1000
Revestimento em cadinho	> 500
Leito fluidizado	50-10000
Secagem por aspersão	20-150
<b>Métodos químicos</b>	
Coacervação simples/complexa	1-500
Separação de fase	1-500
Polimerização interface	1-500
Evaporação de solvente	1-500
Polimerização <i>in situ</i>	1-500
Lipossoma	0,1-1
Métodos de sol-gel	0,1-1
Nano-encapsulamento	< 1

5

As técnicas de encapsulamento mencionadas acima podem ser utilizadas para encapsular soluções, gases, e suspensões, entre outros.

Na coacervação complexa, a substância a ser encapsulada é dispersa como gotículas em uma solução polimérica aquosa, tal como gelatina. Um outro polímero

solúvel em água, tal como goma arábica, é então adicionado à emulsão. Após a mistura, o pH é ajustado por meio de ácido acético diluído. Após a adição do ácido, são formadas duas fases, uma das quais, denominada de coacervato, apresenta alto conteúdo de ambos os polímeros, e a outra, conhecida como sobrenadante, apresenta baixos conteúdos de polímero. Se os materiais forem corretamente selecionados, o coacervato é adsorvido na superfície das gotas núcleo dispersas, formando, desta forma, as microcápsulas. Em geral, as cápsulas são primeiramente endurecidas por resfriamento e então por meio de uma reação química pela adição de uma substância reticulante, tal como formaldeído.

Na co-extrusão, tanto o material do núcleo líquido quanto o material da cápsula são bombeados através de aberturas coaxiais, o material do núcleo flui na abertura do meio e o material da cápsula flui através do anel externo. Desta maneira, é formada uma gota da combinação, consistindo em uma gota do material de núcleo, que é encapsulado em uma camada da solução da cápsula. A cápsula é então endurecida por métodos convencionais, tais como reticulação química, por exemplo, no caso de polímeros, resfriamento, por exemplo, no caso de gorduras ou ceras, ou por evaporação de solvente.

As cápsulas são formadas de dois modos, em um modo de gota ou um modo de jato, de acordo com as taxas de fluxo das soluções do núcleo e da cápsula. No modo de gota, os fluxos de ambas as soluções são lentos e uma gota combinada começa a se formar na ponta do bocal. A tensão superficial evita que a gota caia imediatamente. Ao contrário, a gota

não cairá da ponta do bocal até que esteja grande o suficiente para que a força de separação provocada por seu peso exceda a retenção causada pela tensão superficial. Este modo pode ser também utilizado para se obter cápsulas de tamanho uniforme, mesmo maiores. Se as taxas fluxo são aumentadas o suficiente, não mais são formadas cápsulas na ponta do bocal, mas é formado um jato combinado, consistindo tanto da solução do núcleo quanto da solução da cápsula. Pela força da tensão superficial, o jato combinado é rapidamente disperso em gotas combinadas.

De acordo com uma realização preferida da invenção, as microcápsulas são preparadas por giro de duas substâncias diferentes. Após a obtenção de gotas de um determinado tamanho, a técnica de aspensão é utilizada para sobrepor duas bolhas, das quais a mais externa é endurecida.

Na preparação dos produtos de acordo com a invenção, por exemplo, polianilina, polipirrol, poliacetileno, poliparafenileno ou politiofeno ou seus derivados ou misturas podem ser utilizados como o polímero eletricamente condutor. No que diz respeito aos derivados, os derivados alquil e aril e os derivados substituídos por cloro e bromo dos polímeros mencionados acima podem ser mencionados em particular. Quando necessário, outras partículas eletricamente condutoras, tais como metal, grafite ou negro de fumo podem ser também utilizadas como aditivos. Ligações duplas conjugadas da cadeia principal são comuns a todos os polímeros eletricamente condutores, possibilitando o movimento dos veículos de carga (tais como elétrons). Os polímeros eletricamente condutores podem apresentar

condutividade tanto iônica quanto eletrônica, e esta condutividade pode variar dentro de toda a faixa de condutividade, desde o isolante até o condutor metálico. Geralmente, um polímero é considerado eletricamente condutor se sua resistividade não é maior que  $10^{11}$  ohm (como resistividade superficial).

Na invenção, a polianilina é preferida para ser utilizada como o polímero eletricamente condutor. O monômero na polianilina é a anilina ou seu derivado, seu átomo de nitrogênio sendo principalmente ligado ao carbono da posição para do anel benzênico da unidade seguinte. A polianilina não substituída pode ocorrer em várias formas, das quais a assim chamada forma emeraldina é, em geral, utilizada para as aplicações de polímeros condutores, sendo típica sua cor verde esmeralda clara, que é responsável por seu nome. Por meio de dopagem, a polianilina eletricamente neutra pode ser convertida em um complexo de polianilina condutor.

As microcápsulas podem ser adicionadas ao produto ou na mesma camada como o polímero eletricamente condutor ou podem ser adicionadas ao produto em camadas diferentes. Se as microcápsulas e o polímero eletricamente condutor são adicionados ao produto em camadas diferentes, a adição das microcápsulas pode ser também realizada em um estágio posterior àquele do polímero eletricamente condutor. Neste caso, a camada de microcápsulas e a camada polimérica são mantidas separadas pelo menos durante o estágio de produção, e não são colocadas juntas até um estágio de processamento posterior ou de refino ou em um estágio subsequente, de tal forma que pode ser gerada uma reação.

Um ligante pode ser também utilizado na camada de microcápsulas, ligando a microcápsula ao produto. Se as microcápsulas estão situadas na mesma camada que o polímero condutor, o polímero condutor como tal pode funcionar como o ligante. Entretanto, um ligante separado é freqüentemente necessário, o qual pode ser o mesmo ou um outro diferente do polímero condutor. Ligantes adequados incluem, por exemplo, ligantes a base de amido, dextrinas, carboximetil celulose ou ligantes a base de polímero, tais como álcool polivinílico e acetato de polivinila. Entretanto, um agente de volume pode ser também utilizado na camada de microcápsulas, quando necessário, para proteger as cápsulas contra ruptura prematura, por exemplo, durante o transporte.

Se as microcápsulas são adicionadas ao produto em uma camada separada do polímero eletricamente condutor, especialmente, se as microcápsulas são adicionadas ao produto em um estágio diferente do polímero em questão, um material ligante pode ser utilizado, se necessário, para manter a camada de microcápsulas no local. Materiais adequados para este propósito incluem adesivos, fitas ou outros filmes ou materiais correspondentes, que contêm um adesivo provido em sua superfície.

O produto de acordo com a invenção inclui, desta forma, pelo menos uma "primeira camada", a qual compreende pelo menos um polímero eletricamente condutor que é misturado com um ligante constituindo uma matriz. Esta camada, que é possível de ser a única, é ou contínua ou descontínua. Se há apenas uma camada no produto, esta camada compreende também as microcápsulas. As

microcápsulas podem estar também em uma camada diferente da do polímero. As microcápsulas na "segunda camada" podem estar também misturadas com um ligante, que pode ser o mesmo ou diferente do ligante da primeira camada. A

5 "matriz" refere-se a uma rede ou camada polimérica, que é pelo menos parcialmente contínua de tal forma que é capaz de formar superfícies e camadas uniformes. Devido ao polímero eletricamente condutor, a primeira camada é pelo menos parcialmente eletricamente condutora ou pode ser

10 tornada eletricamente condutora. Tipicamente, a resistividade superficial da primeira camada em sua forma eletricamente condutora é de cerca de  $10^2$  a  $10^{11}$  ohm, preferivelmente de cerca de  $10^3$  a  $10^{10}$  ohm, particularmente de cerca de  $10^4$  a  $10^9$  ohm.

15 Em adição ao acima, os produtos multicamada podem apresentar uma camada intermediária entre a primeira e a segunda camadas, aumentando a adesão mútua das camadas. Tal "camada de fixação" pode consistir em um ligante que é o mesmo ou diferente daquele na primeira e na segunda

20 camadas. A camada pode também compreender uma termoplástico.

Em adição às camadas prévias, o produto multicamada compreende tipicamente uma camada adicional, que é colocada em cima da primeira camada ou da segunda camada. Tal

25 camada adicional pode consistir em um filme plástico - por exemplo, um filme de poliolefina - que é extrudado sobre a superfície do produto. Alternativamente a camada adicional pode compreender uma camada de revestimento que é aplicada em cima da camada superficial. A camada adicional forma

30 assim a camada superficial do produto ou confere ao produto

propriedades de barreira e vedação. Conseqüentemente, o produto pode ser fixado a uma forração plástica por meio da camada adicional, por exemplo.

Em adição às alternativas precedentes, a estrutura lamelar de acordo com a invenção pode ser livremente modificada de acordo com a utilização pretendida. Várias camadas de barreira, tais como camadas de poliéster e EVAL, e filmes de alumínio, podem ser incorporadas na estrutura.

10 Geralmente, a estrutura contém de 1 a 10 camadas, particularmente de 2 a 5 camadas, pelo que é essencial que pelo menos uma das camadas seja uma camada polimérica condutora (isto é, a "primeira camada"), preferivelmente de tal forma que sua condutividade possa ser determinada através das camadas sobre ela.

15 A quantidade de ligante utilizada nas diferentes camadas pode variar dentro de uma faixa ampla, no entanto, tipicamente é de cerca de 0,1 a 10 g/m<sup>2</sup>, preferivelmente de cerca de 0,5 a 5 g/m<sup>2</sup>, mais preferivelmente de cerca de 1 a 3,5 m<sup>2</sup>. O ligante utilizado é um ligante que é solúvel ou  
20 dispersível em água, compreendendo, por exemplo, dextrina, carboximetil celulose, álcool polivinílico, acetato de polivinila ou um ligante a base de amido ou derivado de amido.

O ligante é utilizado em uma forma que permita ser  
25 espalhado a temperatura ambiente ou a uma temperatura ligeiramente elevada, tipicamente de cerca de 10 a 50°C. Em geral, tal mistura ligante compreende um ligante que é misturado com ou disperso em um meio, tal como água ou um solvente, preferivelmente água. O teor seco da composição  
30 ligante é de cerca de 1 a 80% em peso, preferivelmente

cerca de 5 a cerca de 75% em peso, de acordo com o ligante. É essencial que a composição ligante possa ser espalhada para formar uma camada.

a mistura ligante pode incluir um ou mais componentes  
5 ligantes. No que diz respeito aos ligantes a base de amido, por exemplo, a mistura pode conter álcool polivinílico ou copolímero de etileno/álcool vinílico (em uma quantidade de 0 a 35% em peso, uma quantidade típica mínima sendo de cerca de 1% em peso); se assim desejado,  
10 uma resina de pegajosidade (em uma quantidade de 0 a 70% em peso) a quantidade mínima típica sendo de cerca de 1% em peso) ou antioxidantes (em uma quantidade de 0 a 3% em peso, a quantidade mínima típica sendo de cerca de 0,1% em peso). Pode incluir também agentes anti-fungo e outros  
15 biocidas, tipicamente cerca de 0,1 a 3% em peso.

O polímero eletricamente condutor é misturado com o ligante na forma de dispersão, por exemplo. É preferível se selecionar um dispersante que corresponda ao solvente do  
ligante. Assim, a polianilina pode ser utilizada como uma  
20 pasta a base de água no caso de ligantes aquosos. Seu teor de polianilina é de, por exemplo, 0,1 a 25% em peso, preferivelmente de cerca de 0,5 a 20% em peso, particularmente de cerca de 5 a 17% em peso. A polianilina está preferivelmente na forma condutora, pelo que a  
25 quantidade mencionada acima contém a quantidade de agente de dopagem. Geralmente, a quantidade de polianilina (sem o agente de dopagem) é de cerca de 0,1 a 15% em peso. Quando adicionados adesivos não aquosos, a polianilina é primeiramente dispersa em solventes orgânicos (tais como

tolueno). As quantidades utilizadas sendo as mesmas que acima.

De acordo com a invenção, é provida uma mistura ligante polimérica em que o teor de polímero eletricamente condutor (com seu agente de dopagem) é de cerca de 10 a 90%, preferivelmente de cerca de 30 a 70% do peso da mistura.

O ligante juntamente com o polímero eletricamente condutor forma uma mistura, que geralmente é "homogênea". Neste caso, a homogeneidade da mistura é examinada visualmente como um filme por cima de um papelão, onde a mistura parece homogênea. Na prática, entretanto, toda mistura é uma dispersão em algum grau, incluindo também partículas muito pequenas; desta forma, a mistura dificilmente é sempre perfeitamente homogênea.

A mistura do polímero e do ligante pode ser aplicada com um rolo, um bastão, por aspensão, atomização ou espalhamento. A mistura pode ser também alimentada a partir de um bocal de adesivo como uma camada ou filme contínuo, possibilitando uma aplicação sem contato (a distância entre o bocal e a superfície do produto pode ser de cerca de 1 a 50 mm). A mistura pode ser também espalhada por métodos de impressão típicos, tais como métodos de "offset", flexo, gravura, tela ou impressão por jato de tinta.

O objetivo da aplicação é se obter uma camada de adesivo sobre a superfície de um produto (por exemplo, uma embalagem de papelão), a camada sendo pelo menos parcialmente contínua e aderente à superfície após o espalhamento. Se o polímero eletricamente condutor está em

sua forma eletricamente condutora, é preferível o espalhar sobre uma área que é ácida ou ligeiramente básica, no máximo, de maneira a que a condutividade elétrica do polímero permaneça inalterada. O valor de pH da área neste caso é preferivelmente não maior que 8.

Os agentes de dopagem utilizados na presente invenção podem variar extensivamente e podem ser substâncias que são bem conhecidas para a dopagem de polímeros conjugados na forma eletricamente condutora ou semicondutora. Tais agentes de dopagem contêm ácidos inorgânicos e orgânicos e seus derivados, dos quais os exemplos a seguir devem ser mencionados: ácidos minerais, ácidos fosfóricos, ácidos sulfônicos, ácido n-nitrobenzênico, ácido dicloroacético, e ácidos poliméricos. Pode ser utilizado mais de um ácido de dopagem, quando desejado. Quando se seleciona o agente de dopagem, o objetivo é se alcançar um estado em que a afinidade da ligação mútua do polímero eletricamente condutor e o produto, ao qual o polímero é adicionado, é tão alta quanto possível. A afinidade depende do material da superfície à qual o polímero está fixado. Na medida em que estes materiais podem ser diferentes (tanto hidrofóbicos quanto hidrofílicos), há também a necessidade por polímeros que apresentem grupos funcionais muito diferentes (tais como alifáticos ou aromáticos), e assim, formas de ligação.

Um ácido funcional, tal como ácido sulfônico, ácido sulfônico aromático em particular, é preferivelmente utilizado para a dopagem, contendo um anel aromático ou dois anéis fundidos, pelo que pelo menos um anel pode

apresentar um substituinte polar ou não polar, tal como um grupo funcional ou uma cadeia de hidrocarboneto.

Ácidos especialmente preferidos incluem ácido dodecil-benzeno-sulfônico (DBSA), ácido canforsulfônico, ácido para-toluenosulfônico e ácido fenolsulfônico.

Valores de pH muito baixos podem apresentar um efeito adverso sobre as propriedades mecânicas dos produtos manufaturados pelo método de acordo com a presente invenção, especialmente as fibras que constituem a moldura de produtos de papel e papelão, por isso é preferível uma faixa de pH na "área ativa", isto é, a área em que as microcápsulas foram adicionadas, é de cerca de 2 a 6, mais preferivelmente de 2 a 4, nos produtos após as microcápsulas ácidas terem se rompido.

Soluções básicas funcionam como possíveis agentes de dopagem para polianilina ou outros polímeros, as mais comuns destas sendo as soluções de hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, e carbonato de cálcio. Outras soluções convencionais de hidróxido, carbonato e amina podem ser também consideradas. Em geral, tanto os ácidos quanto as bases são utilizados como soluções relativamente diluídas (soluções de cerca de 0,01 - 10 M), especialmente quando se trata de produtos de papel ou outros produtos fibrosos, de maneira a que a matriz de fibra sob tratamento não se torne excessivamente frágil.

De acordo com uma realização preferida da invenção, as microcápsulas provocam uma reação colorida quando reagem com o polímero ou uma outra substância no produto. O precursor do corante pode ser ou incorporado ao produto ou pode estar na microcápsula como um ácido ou uma base.

Desta forma, a identificação pode ser provida no produto, sendo visível a olho nu ou verificável por meio de um auxiliar ótico. Deve ser possível também se combinar a reação de alteração de cor com a alteração da condutividade elétrica.

a presente invenção se baseia na utilização de microcápsulas, as quais preferivelmente contêm uma agente de preenchimento consistindo em uma substância, preferivelmente um líquido, que apresenta um pH ou ácido ou básico. A carga das microcápsulas pode compreender também um corante básico, tal como o corante que reage com a bentonita no papel, ou um precursor de corante. O líquido básico pode ser utilizado para desdopar o polímero condutor, entre outros, isto é, o alterar para sua forma não condutora. As cápsulas podem ser quebradas e desdopadas, por exemplo, por tratamento térmico, radiação, por ruptura mecânica, química ou fotoquímica, biodegradação, ruptura por meio de sensibilidade a sais ou a faixa de pH, sensibilidade à pressão ou radiação, ou por dissolução em vários solventes. As microcápsulas podem ser preferivelmente também preparadas de tal forma que se rompam lentamente, se dissolvam lentamente ou lentamente liberem seus conteúdos, pelo que a condutividade do polímero se altera lentamente com o tempo.

Quando as microcápsulas se quebram, seus efeitos de dopagem ou desdopagem não cobrem uma área muito ampla, mas se um número grande o suficiente de cápsulas é utilizado, os efeitos de dopagem ou desdopagem podem ser implementados em uma escala macro. Se o efeito não é extenso, a alteração da condutividade da área pode, no entanto, ser

verificada pela utilização de um método de determinação capacitiva.

Um contato não é necessário para a determinação da condutividade. Determinações sem contato podem ser realizadas a uma distância curta, por exemplo, pela utilização de determinação capacitiva, como acima. A possibilidade de se realizar a determinação sem contato é preferível na realização de acordo com a invenção, onde o polímero condutor não está localizado na camada mais externa do produto. Outros métodos de determinação viáveis incluem os métodos galvânicos e indutivos. Por outro lado, o método de determinação por contato tem suas vantagens em certos casos, especialmente se o polímero eletricamente condutor está na camada mais externa do produto.

Variando-se a quantidade de polímero eletricamente condutor, um nível selecionado de condutividade pode ser alcançado, por exemplo,  $10^2$  -  $10^{11}$  ohm/quadrado, preferivelmente cerca de  $10^4$  -  $10^8$  ohm/quadrado. Quando a resistência quadrada é de  $10^8$  ohm ou menos, é fácil se distinguir o produto de um produto não condutor.

De acordo com a invenção, podem ser providos produtos apresentando uma condutividade elétrica que ou permanece por períodos longos de tempo ou se altera durante o tempo.

As vantagens mais significativas para a utilização de microcápsulas no produto para ativar ou desativar o polímero eletricamente condutor localizado no mesmo produto são:

- prover uma nova embalagem,

- prover aplicações ou sensores de segurança para diferentes propósitos, sendo fácil a verificação quando em ativação ou sendo ativadas,
- obtenção de um novo método de verificação do valor dos conteúdos da embalagem,
- prover uma alteração elétrica,
- obtenção de um método de determinação fácil e quantitativo,
- materiais vantajosos podem ser utilizados para os sensores,
- é provida uma estrutura sensora simples, e
- os padrões dos símbolos de segurança podem ser mais feitos mais precisos.

Os produtos de acordo com a presente invenção podem ser utilizados, entre outros, na fabricação de sensores, em aplicações antiestáticas, no armazenamento de dados de identificação, e símbolos de segurança.

De acordo com o método da presente invenção, as aplicações de segurança podem ser utilizadas para se obter símbolos de segurança em embalagens e outros produtos, pelo que a autenticidade do produto pode ser verificada rompendo-se as cápsulas no produto, pelo que os padrões condutores são obtidos. Os símbolos de segurança podem ser também marcações localizadas nas embalagens do produto, tais como embalagens de telefone, sendo ativadas por pressão dos dedos, por exemplo, desta forma, indicando que a embalagem foi aberta, e não pode ser reutilizada após a abertura. Isto provaria para o consumidor que o produto que comprou é novo.

A ruptura do revestimento das microcápsulas e a liberação de seus conteúdos podem ser realizadas conscientemente, para se obter os padrões de segurança, por exemplo, conforme descrito acima. Adicionalmente, a

5 sensibilidade das microcápsulas à quebra pode ser utilizada para se fabricar estruturas sensoras que indicam as condições de transporte do produto, por exemplo, ou pode ser utilizada para indicar quaisquer medidas realizadas no produto, por exemplo, a abertura mencionada acima da

10 embalagem. Quaisquer medidas observadas ou realizadas podem ser também identificadas eletricamente, na medida em que os conteúdos liberados pelas microcápsulas provocam uma alteração da condutividade do polímero condutor.

A identificação de abertura indesejável de uma

15 embalagem é um grande desafio em conexão com alguns produtos dispendiosos ou de alguma outra forma significativos, tais como eletrônicos de consumo e medicamentos. Por exemplo, os fabricantes de telefones

20 celulares e câmeras digitais desejam assegurar que, quando o consumidor compra seus produtos, a embalagem inclua os instrumentos auxiliares originais. Em algumas áreas do mercado, tais como Ásia, por exemplo, as embalagens de produtos de marca são freqüentemente abertos e os instrumentos auxiliares originais são substituídos por

25 produtos falsos. Por exemplo, baterias falsas que podem explodir, e , desta forma, em adição às perdas econômicas, também provocam danos à saúde.

Para alguns medicamentos, existe o problema adicional da substituição das embalagens primárias dos fármacos

30 originais (conhecidas como blisters) com fármacos

adulterados no interior das embalagens secundárias. Freqüentemente, fármacos adulterados não têm o mesmo efeito dos originais, e podem mesmo causar mortes. Desta forma, seria aconselhável se ter algum tipo de mecanismo também para embalagens de fármacos, identificando uma possível abertura da embalagem ou uma substituição dos fármacos. No momento, as soluções mais avançadas são os assim chamados de selos de "adulteração evidente" que mostram óticamente se a embalagem foi aberta ou não. Entretanto, como a técnica é brandamente conhecida e a identificação ótica não é completamente confiável, estas soluções não fornecem uma proteção completa contra tentativas de falsificação.

A estrutura de acordo com a presente invenção pode ser preferivelmente utilizada para determinar as condições no interior da embalagem do produto ou para determinar as condições no exterior da embalagem do produto, ou determinar ambas. O mesmo produto pode conter microcápsulas que se quebram de diferentes formas. Por exemplo, um produto pode conter microcápsulas que são sensíveis tanto a calor quanto a umidade, pelo que o sensor ou uma outra aplicação de segurança, aos quais estas microcápsulas foram adicionadas, podem ser ativados por uma alteração tanto da temperatura quanto da umidade. Estas formas de ativação podem ser também feitas dependentes do tempo ocorrido.

Pelo exame das condições no interior da embalagem é possível se verificar sem se abrir a embalagem, se, por exemplo, as condições circundantes a um medicamento em uma embalagem de fármaco permaneceram dentro dos limites requeridos. Similarmente, pelo exame das condições

externas da embalagem de fármaco, se pode observar se a embalagem foi ou não armazenada de acordo com as condições apropriadas.

De acordo com o método da presente invenção, pela  
5 combinação, nos sensores ou detectores que ocorrem em diferentes produtos, das microcápsulas que contêm material básico ou ácido com o polímero eletricamente condutor, é possível levar-se a propriedade sensora das aplicações sensoras para a forma elétrica. Os métodos de liberação  
10 dos conteúdos compreendem força mecânica, que é preferivelmente provida por uma caneta, radiação, que é preferivelmente provida por um laser, tratamento térmico, degradação química, biodegradação, sensibilidade a sais, sensibilidade a pressão, degradação fotoquímica,  
15 sensibilidade a faixa de pH, e dissolução em solventes. As microcápsulas no sensor podem ser rompidas quando expostas à substância indicada pelo sensor. Desta forma, muitos tipos de soluções sensoras podem ser obtidas a partir da combinação de polianilina com microcápsulas. Exemplos das  
20 aplicações sensoras incluem o indicador de abertura, indicador de ruptura/pressão, detector de luz e sensor de solvente. Podem haver dois tipos estruturais diferentes de construções de sensor (ver Fig. 2).

O sensor ou o detector é ativado por meio das  
25 substâncias liberadas pelas microcápsulas quebradas. A ativação ocorre ou pela quebra das cápsulas em um ponto desejado no tempo ou deixando que se quebrem por si só com o tempo.

As microcápsulas podem ser adicionadas à estrutura do sensor em uma camada diferente da do polímero, ou misturadas com o polímero de acordo com a Fig. 2.

Na técnica RFID mencionada previamente [identificação legível (ID) em frequência de rádio (RF)], o método de acordo com a presente invenção pode ser também utilizado para alterar os circuitos RFID, que são fabricados com polímeros condutores ou contêm polímeros condutores, na forma não condutora por desdopagem, utilizando-se microcápsulas contendo uma base, e, desta forma, tornar os circuitos RFID inativos, isto é, voltá-los para zero para os tornar ilegíveis.

Microcápsulas ácidas ou básicas podem ser utilizadas, entre outros, para formar circuitos RFID graváveis que são fabricados utilizando-se polímeros condutores. Desta forma, as cápsulas podem ser utilizadas para se obter novos condutores ou interromper os antigos. A ID gravável pode ser utilizada, entre outros, para se estabelecer uma identidade individual para cada linha de embalagem pela utilização de várias técnicas de ruptura de microcápsulas, tais como laser.

O exemplo não limitativo a seguir ilustra a invenção.

#### **Exemplo 1**

De acordo com a Fig. 3, camadas condutoras de duas dispersões aquosas diferentes de um polímero condutor (polianilina) foram formadas em dois tipos diferentes de folhas de papelão, sendo feitos padrões nas camadas. As folhas eram de graus que foram revestidos duas vezes com um revestimento mineral, suas marcas sendo SimCote 270 g/m<sup>2</sup> e Avanta Prima 300 g/m<sup>2</sup>. Foi utilizado revestimento com

bastão como método de revestimento do polímero condutor. Cinco padrões foram formados na folha condutora por meio do método de desdopagem. Um polímero condutor em sua forma não condutora (desdopado) constitui uma área (4) e um polímero em sua forma condutora constitui os padrões 6 a 11 na área (4). No revestimento com bastão, um bastão com fendas nº 3 foi utilizado em ambas as folhas, formando um filme de revestimento úmido com uma espessura média de 28 µm. O grau SimCode foi revestido com a dispersão do polímero condutor, contendo 3% da dispersão aquosa de polianilina e 11,7% de um ligante polimérico, e o grau Avanta Ultra foi revestido com uma dispersão do polímero condutor, contendo 4,8% da dispersão aquosa de polianilina e 8,6% de um ligante polimérico. As quantidades totais de matéria seca nas dispersões aquosas foram de 14,7% e 13,4%, respectivamente. As gramaturas das camadas assim formadas foram de 4,1 g/m<sup>2</sup> (0,8 g/m<sup>2</sup> de polianilina) e 3,8 g/m<sup>2</sup> (1,3 g/m<sup>2</sup> de polianilina), respectivamente. Foi utilizado hidróxido de sódio 0,2 M (NaOH) para a desdopagem e padronização.

Nos padrões condutores, foram utilizadas pedações (6) com tamanhos de 26 mm x 28 mm para se determinar as resistências entre os pontos. A determinação de ponto duplo foi utilizada como método de determinação e o multímetro Wavetek Meterman 37XR foi utilizado como medidor, sua faixa de medição sendo limitada a 40 MΩ no máximo. O erro de medida do medidor é de cerca de ± 2%. Na prática, as medidas foram lidas com uma precisão de dois números significativos, e o erro foi sempre arredondado para uma precisão do número significativo menor. Os

sensores de determinação utilizados são redondos e seus diâmetros são de 17 mm. Os pontos de determinação (6) são conectados por uma linha ligeiramente fina (7 a 11), que é do polímero em sua forma condutora. As larguras das linhas eram de 1 mm (7), 2 mm (8), 4 mm (9), 6 mm (10) e 8 mm (11). O comprimento da linha em todos os padrões é de 36 mm. Os padrões foram medidos para resistências por meio da determinação de ponto duplo antes do espalhamento das microcápsulas (ver Tabela 2). A marcação "Max" significa que a resistência medida foi acima da faixa de operação do medidor. A amostra 1 foi muito fracamente condutora, por esta razão, a amostra não foi utilizada nos estágios seguintes. Por outro lado as resistências medidas se comportaram logicamente em relação tanto às diferentes larguras da linha quanto às espessuras das camadas poliméricas.

Uma área de cerca de 10 mm x 10 mm foi adicionada sobre as linhas 7 a 11, consistindo em microcápsulas (2) em uma camada suficientemente espessa. As microcápsulas foram fixadas à forração por meio de um filme polimérico separado que apresentava uma camada de adesivo em sua superfície. O revestimento das microcápsulas foi cera de parafina e os conteúdos foram de hidróxido de sódio (NaOH). O tamanho das microcápsulas foi de cerca de 400 a 500  $\mu\text{m}$ . Os padrões foram medidos para as resistências por meio da determinação de ponto duplo após o espalhamento das microcápsulas antes de sua quebra (ver Tabela 2). Foi observado que algumas amostras mostraram um ligeiro aumento da resistência, o qual foi provavelmente provocado pelo fato dos conteúdos de

algumas microcápsulas terem vazado e, desta forma, alteraram ligeiramente a condutividade da linha.

As microcápsulas que foram espalhadas foram rompidas por meio de força mecânica e o NaOH contido foi liberado.

5 Neste caso, foi utilizada uma força mecânica relativamente alta, na medida em que a camada de revestimento das microcápsulas utilizada era bem espessa. Pela alteração da espessura e do material da camada, é possível se ajustar a sensibilidade à quebra. A resistência entre os pontos de

10 determinação foi medida 4 horas após a ruptura das microcápsulas (ver Tabela 2), uma vez que tanto o efeito de desdopagem quanto o espalhamento do agente de desdopagem requerem um certo tempo de ação antes do efeito ser visível no teste de resistência.

15

**Tabela 2. Resistências medidas dos padrões**

Nº da amostra	Cartão base e revestimento	Larg. linha (mm)	1. Medida [ $\Omega$ ]	2. Medida [ $\Omega$ ]	3. Medida [ $\Omega$ ]
1	SimCote	1	Max	-	-
2	SimCote	2	$(33 \pm 1)^6$	$(33 \pm 1)^6$	Max
3	SimCote	4	$(22 \pm 1)^6$	$(24 \pm 1)^6$	Max
4	SimCote	6	$(18 \pm 1)^6$	$(19 \pm 1)^6$	$(20 \pm 1)^6$
5	SimCote	8	$(13 \pm 1)^6$	$(13 \pm 1)^6$	$(13 \pm 1)^6$
6	Avanta Ultra	1	$(3,7 \pm 0,1)^6$	$(3,9 \pm 0,1)^6$	Max
7	Avanta Ultra	2	$(880 \pm 10)^3$	$(890 \pm 10)^6$	$(27 \pm 1)^6$
8	Avanta Ultra	4	$(340 \pm 10)^3$	$(330 \pm 10)^3$	$(900 \pm 10)^3$
9	Avanta Ultra	6	$(230 \pm 10)^3$	$(200 \pm 10)^3$	$(300 \pm 10)^3$
10	Avanta Ultra	8	$(180 \pm 10)^3$	$(150 \pm 10)^3$	$(200 \pm 10)^3$

Pelo exame da Tabela 2, pode ser observado que as resistências das Amostras 2, 3, 6, 7 e 8 mostraram um aumento significativo após a ruptura das microcápsulas. Desta forma, a estrutura mais funcional para uma estrutura que mede a força mecânica é uma em que a largura da área sensora que altera sua condutividade é pequena e, desta forma, o gradiente da alteração é o mais alto. Além disto, é preferível para o sensor apresentar uma linha espessa, isto é, uma linha bem condutora. Isto pode ser observado quando se compara as Amostras 1 e 6.

Nenhum efeito pode ser observado nas linhas mais largas (Amostras 4, 5, 9 e 10). Isto é provavelmente devido ao fato do NaOH contido nas microcápsulas, tendo em vista seu volume pequeno, não se espalhar extensivamente e, por esta razão, ser fácil para a linha ampla manter sua condutividade.

**REIVINDICAÇÕES**

1. Estrutura sensora **caracterizada** pelo fato de compreender:

5 - pelo menos uma primeira camada contendo um polímero eletricamente condutor opcionalmente misturado com um ligante que forma uma matriz de agente ligante, e

- pelo menos uma segunda camada, que é separada e próxima da primeira camada ou a uma distância desta, ou  
10 pelo menos parcialmente unida com a primeira camada, pelo que a segunda camada compreende microcápsulas que contêm uma substância ou ácida ou básica, opcionalmente misturada com o ligante, a substância ácida ou básica alterando a condutividade elétrica do polímero quando  
15 liberada das microcápsulas.

2. Estrutura sensora de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de ser ou parte de um produto de papel ou papelão ou ser fixada sobre a superfície do produto de papel ou papelão.

20 3. Estrutura sensora de acordo com as reivindicações 1 ou 2, **caracterizada** pelo fato do diâmetro das microcápsulas ser de 1 a 500  $\mu\text{m}$ , preferivelmente de 1 a 10  $\mu\text{m}$ .

4. Estrutura sensora de acordo com qualquer uma das  
25 reivindicações precedentes, **caracterizada** pelo fato da proporção de preenchimento das microcápsulas ser de cerca de 20 a 95%, mais preferivelmente de cerca de 50 a 95%.

5. Estrutura sensora de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizada** pelo fato do  
30 material de revestimento das microcápsulas poder ser

rompido por meio de força mecânica, radiação, calor ou mais de uma destas.

6. Estrutura sensora de acordo com a reivindicação 5, **caracterizada** pelo fato do material de revestimento ser  
5 proteína, polissacarídeo, amido, cera, gordura, polímero ou resina naturais ou sintéticos, preferivelmente melamina formaldeído.

7. Estrutura sensora de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato do polímero eletricamente condutor  
10 ser polianilina, polipirrol, poliacetileno, poliparafenileno ou politiofeno ou um derivado ou misturas destes.

8. Estrutura sensora de acordo com a reivindicação 7, **caracterizada** pelo fato de em adição ao polímero  
15 eletricamente condutor, serem utilizadas outras partículas eletricamente condutoras, tais como metal ou grafite.

9. Estrutura sensora de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato do ligante ser um ligante a base de  
20 amido, dextrina, carboximetil celulose, ou um ligante a base de polímero, tal como álcool polivinílico ou acetato de polivinila.

10. Estrutura sensora de acordo com as reivindicações 1 ou 9, **caracterizada** pelo fato da quantidade de ligante ser de cerca de 0,1 a 10 g/m<sup>2</sup>, tipicamente de cerca de 0,5  
25 a 5 g/m<sup>2</sup>, preferivelmente de cerca de 1 a 3,5 g/m<sup>2</sup>.

11. Estrutura sensora de acordo com as reivindicações 1, 9 ou 10, **caracterizada** pelo fato do teor de polímero eletricamente condutor na camada formada pelo polímero e o  
ligante ser de cerca de 10 a 90% em peso, tipicamente de  
30 cerca de 30 a 70% em peso.

12. Estrutura sensora de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizada** pelo fato de na área em que as microcápsulas ácidas foram adicionadas, o pH no produto após a ruptura das microcápsulas ser de cerca de 2 a 6, preferivelmente de cerca de 2 a 4.

13. Estrutura sensora de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizada** pelo fato da espessura da camada formada pelas microcápsulas no produto ser de 1  $\mu\text{m}$  a 1 mm, preferivelmente de 1 a 50  $\mu\text{m}$ .

14. Estrutura sensora de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizada** pelo fato da resistividade da superfície da camada polimérica em sua forma eletricamente condutora ser de cerca de  $10^2$  a  $10^{11}$  ohm, preferivelmente de cerca de  $10^2$  a  $10^8$  ohm.

15. Estrutura sensora de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizada** pelo fato de haver uma camada intermediária entre a camada polimérica e a camada de microcápsulas, que aumenta a fixação mútua das camadas e consiste em um ligante que é o mesmo ou diferente do na camada polimérica ou do na camada de microcápsulas.

16. Estrutura sensora de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizada** pelo fato da substância que preenche as microcápsulas ser líquida.

17. Estrutura sensora de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, **caracterizada** pelo fato da substância que preenche as microcápsulas ser um agente ácido de dopagem, tal como um ácido inorgânico ou orgânico ou um derivado ou mistura destes, o ácido sendo preferivelmente um ácido mineral, ácido sulfônico, ácido pícrico, ácido n-nitrobenzênico, ácido dicloroacético ou

ácido polimérico ou ácido dodecilbenzeno-sulfônico (DBSA), ácido canforsulfônico, ácido paratoluenosulfônico ou ácido fenolsulfônico.

18. Estrutura sensora de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, **caracterizada** pelo fato do agente de preenchimento das microcápsulas ser um agente de dopagem básico, preferivelmente hidróxido, carbonato ou amina.

19. Estrutura sensora de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizada** pelo fato do agente de preenchimento das microcápsulas ser um corante ácido ou básico, tal como um corante que reage com a bentonita no papel, ou um precursor do corante.

20. Estrutura sensora de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizada** pelo fato do agente de preenchimento das microcápsulas ser utilizado como uma solução de cerca de 0,01 a 10M.

21. Estrutura sensora de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizada** pelo fato dos métodos de ruptura das microcápsulas utilizados compreenderem força mecânica, radiação, tratamento térmico, degradação química, biodegradação, sensibilidade a sais, sensibilidade a pressão, degradação fotoquímica, sensibilidade a faixa de pH, e dissolução em solventes.

22. Estrutura sensora de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizada** pelo fato das microcápsulas no sensor serem rompidas quando expostas à substância indicada pelo sensor.

23. Estrutura sensora de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizada** pelo fato do sensor ser um indicador de abertura, indicador de

temperatura, indicador de ruptura/pressão, detector de luz ou sensor de solvente.

24. Estrutura sensora de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizada** pelo fato de  
5 haver um agente de volume em torno das microcápsulas.

25. Estrutura sensora de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizada** pelo fato da cor alterada do polímero poder ser verificada a olho nu ou por meio de um dispositivo ótico.

10 26. Estrutura sensora de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizada** pelo fato da condutividade elétrica alterada do polímero poder ser verificada por uma determinação de condutividade sem contato ou por contato, por métodos galvânicos, capacitivos  
15 ou indutivos, ou algum outro método de determinação de condutividade elétrica.

27. Uso de uma estrutura sensora conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 26, **caracterizado** pelo fato de ser para determinar as condições internas de uma  
20 embalagem de produto.

28. Uso de uma estrutura sensora conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 26, **caracterizada** pelo fato de ser para determinar as condições externas a uma embalagem de produto.

25 29. Método para a fabricação de uma estrutura sensora, **caracterizado** pelo fato de se obter:

- pelo menos uma camada contendo um polímero eletricamente condutor, que é opcionalmente misturado com um ligante, e

- pelo menos uma segunda camada, que é adaptada para ser separada e adjacente à primeira camada ou a uma distância desta ou pelo menos parcialmente conectada à primeira camada,

5 pelo que a segunda camada é formada de microcápsulas, opcionalmente misturadas com o ligante, as microcápsulas contendo uma base ou um ácido.

30. Método para a fabricação de um produto contendo uma estrutura sensora, **caracterizado** pelo fato de:

10 - de ser adicionado ao produto um polímero eletricamente condutor (3), opcionalmente misturado com um ligante; e

- serem adicionadas ao produto microcápsulas (2) contendo substâncias básicas ou ácidas, opcionalmente  
15 misturadas com o ligante.

31. Método de acordo com as reivindicações 29 ou 30, **caracterizado** pelo fato das microcápsulas serem fixadas sobre a camada contendo o polímero eletricamente condutor pela utilização de um agente ligante, que pode ser um  
20 adesivo, fita, ou um outro filme ou um material correspondente apresentando um adesivo provido em sua superfície.

32. Método de acordo com a reivindicação 30, **caracterizado** pelo fato das microcápsulas serem adicionadas  
25 ao produto no estágio de produção, ou de tratamento posterior ou de refino.

33. Método de acordo com as reivindicações 30 ou 32, **caracterizado** pelo fato da ruptura das microcápsulas adicionadas ao produto poder ser observada como uma

alteração da condutividade elétrica do polímero eletricamente condutor.

34. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 29 a 33, **caracterizado** pelo fato do polímero eletricamente condutor, o qual está conectado ao produto, poder ser dopado por meio da substância básica liberada das microcápsulas.

35. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 29 a 33, **caracterizado** pelo fato do polímero eletricamente condutor poder ser dopado por meio da substância ácida liberada das microcápsulas.

36. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 29 a 35, **caracterizado** pelo fato das microcápsulas serem adicionadas ao produto misturadas com o polímero.

37. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 29 a 35, **caracterizado** pelo fato das microcápsulas serem adicionadas ao produto em uma camada diferente da do polímero.

38. Método de acordo com a reivindicação 37, **caracterizado** pelo fato da camada de microcápsulas e a camada polimérica serem mantidas separadas pelo menos durante o estágio de produção e não serem unidas até os estágios de processamento posterior ou de refino ou em um estágio posterior de maneira a prover uma reação entre as substâncias liberadas das microcápsulas e o polímero eletricamente condutor, ou o sensor ser ativado por uma reação posterior.

39. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 29 a 38, **caracterizado** pelo fato das

microcápsulas poderem ser rompidas pela utilização de força mecânica, radiação, tratamento térmico, degradação química, biodegradação, sensibilidade a sais, sensibilidade a pressão, degradação fotoquímica, sensibilidade e faixa de

5 pH, ou dissolução em solventes.

40. Produto de papel ou papelão **caracterizado** pelo fato de conter uma estrutura sensora de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 28 ou ser fabricado pelo método de acordo com a reivindicação 29, ou pelo fato de ser

10 fabricado pelo método de acordo com qualquer uma das reivindicações 30 a 39.

DESENHOS

Fig. 1.

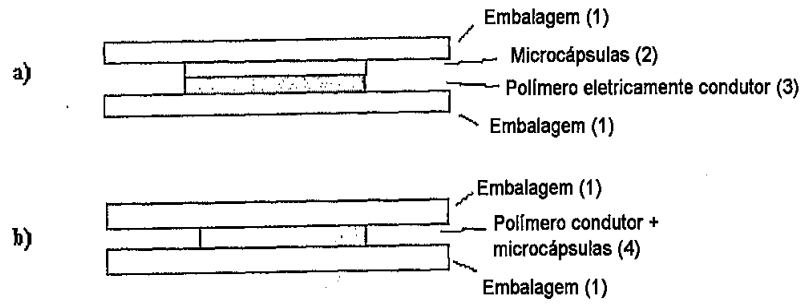


Fig. 2.

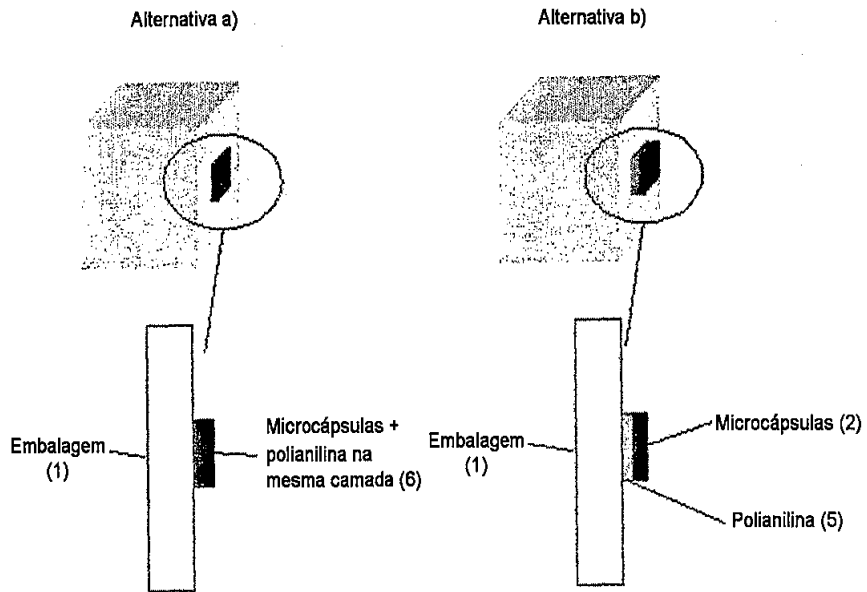
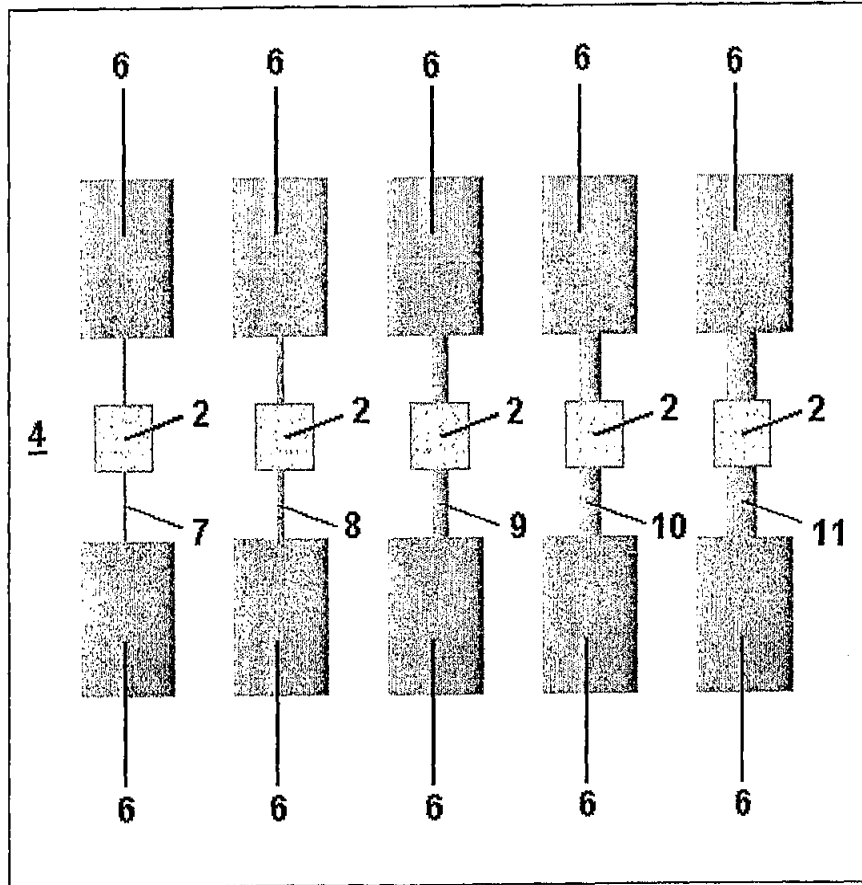


Fig. 3



**RESUMO****MÉTODO PARA CONSTRUIR UMA ESTRUTURA SENSORA**

5           A invenção refere-se a uma estrutura sensora  
compreendendo pelo menos uma primeira camada contendo um  
polímero eletricamente condutor, opcionalmente misturado  
com um ligante que constitui uma matriz de agente ligante,  
e pelo menos uma segunda camada, que é separada e adjacente  
10 à primeira camada ou a uma distância, ou pelo menos  
parcialmente unida à primeira camada, pelo que a segunda  
camada compreende microcápsulas contendo uma substância ou  
básica ou ácida, opcionalmente misturadas com o ligante, a  
substância básica ou ácida alterando a condutividade  
15 elétrica do polímero quando liberada das microcápsulas. A  
invenção refere-se também ao método de fabricação e ao uso  
da estrutura sensora.