

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 714 858**

(51) Int. Cl.:

**B05B 5/025** (2006.01)  
**A23N 15/06** (2006.01)  
**A23B 4/10** (2006.01)  
**A23B 7/16** (2006.01)  
**A23B 9/14** (2006.01)  
**A23P 20/15** (2006.01)  
**A23P 20/18** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2014 PCT/US2014/048707**  
(87) Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2015 WO15017450**  
(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2014 E 14831592 (2)**  
(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018 EP 3027008**

---

(54) Título: **Injerto de película agrícola**

(30) Prioridad:

**29.07.2013 US 201313953504**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.05.2019**

(73) Titular/es:

**APEEL TECHNOLOGY INC. (100.0%)  
6850 Del Playa Drive  
Goleta, California 93117, US**

(72) Inventor/es:

**ROGERS, JAMES T.**

(74) Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 714 858 T3

---

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

- Injerto de película agrícola
- Campo técnico
- 5 En la presente descripción se describen métodos y un aparato para depositar material sobre un sustrato, en particular para usar en la conservación del producto después de la cosecha.
- Antecedentes
- 10 Las dos causas principales del deterioro del producto son la pérdida de agua mediante la evaporación a través de la superficie del producto, y la oxidación mediante la reacción con el gas de oxígeno que se ha difundido en el producto. Los enfoques convencionales para prevenir el deterioro tal como la refrigeración o el empaque especial, son costosos de implementar. La refrigeración requiere equipos de capital costoso, debe administrarse activamente, tiene demandas constantes de energía durante el funcionamiento, y puede causar daños o pérdidas de calidad en el producto. El empaque especial requiere equipo costoso, debe administrarse activamente, y consume materiales de empaque. Incluso con la refrigeración y el empaque especial, la manipulación y la transportación del producto causan abrasión en la superficie o abolladuras que son estéticamente desagradables para el consumidor y sirven como puntos de entrada para bacterias y hongos.
- 15
- 20 Como defensa natural contra el deterioro, las superficies aéreas de todas las plantas terrestres están cubiertas por un poliéster delgado y altamente reticulado conocido como cutina. Se ha demostrado que depositar un recubrimiento comestible sobre esta capa cutánea reduce la oxidación y la pérdida de agua después de la cosecha mientras que ayuda a resistir la abrasión de la superficie. Sin embargo, es difícil generar estos recubrimientos a partir de solventes no tóxicos con propiedades de barrera de difusión óptimas, ya que las películas deben ser procesables (es decir, deben ser altamente solubles). Por lo tanto, la aplicación convencional de la mayoría de los recubrimientos comestibles requiere dos etapas; la deposición de la película, seguida de una etapa de reticulación separada. Estas múltiples etapas de procesamiento hacen que el uso de recubrimientos comestibles sea difícil de comercializar y aumente los requerimientos de manipulación del producto.
- 25
- 30 Un método para tratar huevos aviares fertilizados aplicando un agente de recubrimiento formador de película se conoce del documento US2010186674 A1.
- Resumen
- 35 Esta descripción describe métodos y aparatos para depositar material sobre o aplicar un recubrimiento a un sustrato. El recubrimiento puede ser, por ejemplo, un recubrimiento comestible para el producto que se cultiva en el lugar de deposición mediante el uso de solo una sola etapa de procesamiento, lo que da como resultado una reducción de la pérdida de agua y la oxidación del producto mientras que agrega integridad mecánica a la superficie. Mientras que los recubrimientos depositados por otros métodos típicamente no están unidos a la superficie recubierta, los métodos y aparatos que se describen en la presente descripción pueden dar como resultado un recubrimiento que está unido covalentemente a al menos una porción de la superficie. Esto puede dar como resultado propiedades de recubrimiento mejoradas, tal como una mayor durabilidad y un control más estricto de la permeabilidad y el grosor del recubrimiento. Además, la capa por deposición de capa de tales recubrimientos que se enlazan al material previamente depositado puede usarse para construir estructuras tridimensionales más sofisticadas (es decir, usadas como tinta para impresión tridimensional). Además, los métodos descritos en la presente descripción permiten el aumento o la disminución de las concentraciones de iones dentro de una solución inmediatamente antes de que la solución entre en contacto con el sustrato, lo que es útil en aplicaciones tales como lavados antimicrobianos.
- 40
- 50 En un primer aspecto, se describe un método para formar una estructura de material a partir de unidades estructurales contenidas dentro de una solución líquida en un cabezal de pulverización. La solución líquida incluye un solvente y un soluto, el soluto comprende una pluralidad de unidades estructurales, las unidades estructurales incluyen unidades monoméricas, unidades oligoméricas, o sus combinaciones. El método comprende formar gotas de la solución líquida que incluyen las unidades estructurales, y pulverizar las gotas sobre un sustrato, aumentando de esta manera sustancialmente la reactividad de las unidades estructurales dentro de las gotas con relación a las unidades estructurales dentro de la solución líquida en el cabezal de pulverización. La estructura de material se forma luego sobre el sustrato a partir de las unidades estructurales dentro de las gotas.
- 55
- 60 En un segundo aspecto, se describe un método para formar un recubrimiento sobre una superficie de un sustrato a partir de unidades estructurales contenidas dentro de una solución líquida en un cabezal de pulverización. El cabezal de pulverización comprende un dispositivo dispensador que tiene una pared eléctricamente conductora, y la solución líquida incluye un solvente y un soluto, el soluto comprende una pluralidad de unidades estructurales. Las unidades estructurales en el soluto incluyen unidades monoméricas, unidades oligoméricas, o sus combinaciones. El método comprende la aplicación de una tensión entre la pared del dispositivo dispensador y tanto un electrodo anular del cabezal de pulverización o tierra, lo que provoca de esta manera que la superficie de la solución líquida adyacente al dispositivo dispensador se cargue eléctricamente. El método incluye además formar gotas a partir de la solución líquida en la
- 65

superficie cargada eléctricamente, lo que provoca que las gotas tengan una carga eléctrica, y dirigir las gotas a la superficie del sustrato, en donde las gotas incluyen una pluralidad de unidades estructurales del soluto. El método incluye además formar el recubrimiento sobre la superficie del sustrato a partir de la pluralidad de las unidades estructurales en las gotas.

- 5 En un tercer aspecto, se describe un método para catalizar el enlace covalente de unidades estructurales sobre una superficie de un sustrato. Las unidades estructurales comprenden unidades monoméricas, unidades oligoméricas, o sus combinaciones. El método comprende proporcionar un cabezal de pulverización que incluye un dispositivo dispensador que tiene una pared eléctricamente conductora, el cabezal de pulverización contiene una solución líquida que incluye un solvente. El método incluye además la aplicación de una tensión entre la pared del dispositivo dispensador y tanto un 10 electrodo anular o tierra del cabezal de pulverización, en donde la tensión aplicada causa que una superficie de la solución líquida adyacente al dispositivo dispensador tenga una carga eléctrica neta. El método incluye además formar gotas a partir de la solución líquida en la superficie cargada eléctricamente adyacente al dispositivo dispensador, provocar que las gotas tengan una carga eléctrica neta, y pulverizar las gotas sobre la superficie del sustrato. El método incluye además permitir que el solvente en las gotas se evapore al menos parcialmente, en donde la carga eléctrica neta de las gotas 15 provoca que la concentración de iones de la solución líquida contenida dentro de las gotas cambie a medida que el solvente se evapora.

En un cuarto aspecto, se describe un método para modificar una concentración de iones de una solución líquida. El método incluye proporcionar un ensamble que comprende un yacimiento que se acopla a un dispositivo dispensador, el dispositivo dispensador comprende una pared eléctricamente conductora, el yacimiento contiene la solución líquida. El método incluye además aplicar una tensión entre la pared del dispositivo dispensador y tanto a tierra como a un electrodo anular del ensamble, lo que provoca de esta manera que la superficie de la solución líquida adyacente al dispositivo dispensador tenga una carga eléctrica neta. El método incluye además la formación de gotas a partir de la solución líquida en la superficie cargada eléctricamente adyacente al dispositivo dispensador, lo que provoca que las gotas tengan una 20 carga eléctrica neta, y permite que las gotas se evaporen parcialmente. La evaporación parcial de las gotas hace que la concentración de iones de la solución en las gotas difiera de la concentración de iones de la solución en el yacimiento.

En un quinto aspecto, se describe un ensamble que se adapta para formar una estructura de material a partir de una pluralidad de unidades estructurales, donde las unidades estructurales comprenden unidades monoméricas, unidades oligoméricas, o sus combinaciones. El ensamble incluye un cabezal de pulverización que se adapta para contener una solución líquida que incluye un solvente y un soluto, el soluto comprende las unidades estructurales en un estado no reactivo o en un estado de baja reactividad, de manera que las unidades estructurales no se enlazan sustancialmente entre sí, el cabezal de pulverización tiene un dispositivo dispensador adjunto cuyas paredes son eléctricamente conductoras. El ensamble incluye además un suministro de tensión que tiene un primer terminal y un segundo terminal, 30 con el primer terminal conectado eléctricamente a las paredes del dispositivo dispensador y el segundo terminal conectado eléctricamente tanto a tierra como a un electrodo anular del cabezal de pulverización. La aplicación de una tensión desde la fuente de tensión hace que se emitan gotas cargadas eléctricamente de la solución líquida desde el dispositivo dispensador, cambiando de esta manera el pH de las gotas a medida que se evapora el solvente en las gotas.

40 Los métodos, conjuntos, y aparatos descritos en la presente descripción pueden incluir cada uno una o más de las siguientes características. Sustancialmente el aumento de la reactividad de las unidades estructurales puede permitir que las unidades estructurales se unan covalentemente entre sí o con el sustrato a una velocidad mayor que antes del aumento de la reactividad. La estructura de material puede ser un recubrimiento, y el recubrimiento puede formarse sobre una totalidad y rodear completamente el sustrato. El sustrato puede ser comestible para los seres humanos, y el recubrimiento 45 puede ser un recubrimiento comestible. El recubrimiento puede configurarse para prevenir o suprimir la pérdida o absorción de agua por el sustrato, la pérdida o absorción volátil por el sustrato, la oxidación mediante la reacción con gas de oxígeno que puede difundirse en el sustrato, o la abrasión de la superficie. La estructura de material puede ser un recubrimiento, y el recubrimiento puede formarse sobre una porción del sustrato. El cabezal de pulverización puede incluir un capilar conectado eléctricamente a un primer terminal de un suministro de tensión, y la tensión proporcionada por la 50 fuente de tensión puede causar que una superficie de la solución líquida adyacente al capilar tenga una carga eléctrica neta. El cabezal de pulverización puede incluir además un electrodo anular, y un segundo terminal de la fuente de tensión puede conectarse eléctricamente al electrodo anular.

55 Un segundo terminal de la fuente de tensión puede conectarse eléctricamente a una tierra eléctrica. Las gotas pueden formarse a partir de una solución líquida en la superficie adyacente al capilar, lo que provoca que las gotas tengan una carga eléctrica neta. El método puede comprender además permitir que el solvente de las gotas se evapore al menos parcialmente, en donde la carga eléctrica neta de las gotas hace que la solución líquida contenida dentro de las gotas 60 tenga una concentración de iones diferente a la solución líquida contenida dentro del cabezal de pulverización después de al menos la evaporación parcial del solvente. La diferencia en la concentración de iones entre la solución líquida contenida dentro de las gotas y la solución líquida contenida dentro del cabezal de pulverización puede hacer que las unidades estructurales en las gotas sean sustancialmente más reactivas que las unidades estructurales contenidas dentro del cabezal de pulverización. La formación de la estructura de material puede comprender la polimerización de las unidades estructurales, en donde la polimerización ocurre directamente en o adyacente a la superficie del sustrato.

65 La formación del recubrimiento puede comprender la polimerización de las unidades estructurales, en donde la polimerización ocurre directamente en o adyacente a la superficie del sustrato. Las unidades estructurales pueden ser

moléculas monofuncionales, y formar el recubrimiento puede comprender formar un recubrimiento sustancialmente monocapa de las moléculas monofuncionales. La formación del recubrimiento puede comprender además hacer que una pluralidad de moléculas monofuncionales formen cada una un enlace covalente a un sitio de enlace en la superficie del sustrato. El método puede incluir además permitir que el solvente de las gotas se evapore al menos parcialmente, en donde la carga eléctrica neta de las gotas hace que la solución líquida contenida dentro de las gotas tenga una concentración de iones diferente a la solución líquida contenida dentro del cabezal de pulverización después de al menos la evaporación parcial del solvente. La diferencia en la concentración de iones entre la solución líquida contenida dentro de las gotas y la solución líquida contenida dentro del cabezal de pulverización puede hacer que las unidades estructurales en las gotas se encuentren en un estado sustancialmente más no equilibrado que las unidades estructurales contenidas dentro del cabezal de pulverización.

El sustrato puede ser comestible para los seres humanos, y el recubrimiento puede ser un recubrimiento comestible. La solución líquida dentro del yacimiento puede configurarse de manera que las unidades estructurales en el soluto dentro del yacimiento estén en un estado sustancialmente de equilibrio, de manera que no se unan sustancialmente entre sí. La formación de las gotas y la causa de que las gotas tengan una carga eléctrica neta puede dar como resultado que las gotas se encuentren en un estado más alejado del equilibrio que el estado de la solución contenida dentro del yacimiento, permitiendo que las unidades estructurales en las gotas formen enlaces covalentes entre sí o con el sustrato. El dispositivo dispensador puede comprender un capilar.

La concentración de iones de la solución líquida después de al menos la evaporación parcial del solvente en las gotas puede estar dentro de un intervalo que sea suficiente para catalizar el enlace covalente de las unidades estructurales adyacentes a las gotas en la superficie del sustrato. La catalización del enlace covalente puede comprender catalizar la polimerización de las unidades estructurales para formar una estructura de material polimérico sobre la superficie del sustrato. La catalización del enlace covalente puede comprender además catalizar la formación de enlaces covalentes entre al menos algunas de las unidades estructurales de la estructura de material polimérico y la superficie del sustrato. La estructura de material polimérico puede ser un recubrimiento protector que rodea el sustrato. El método puede comprender además pulverizar las gotas sobre un sustrato, en donde las gotas sirven para desinfectar el sustrato. El sustrato puede comprender equipo agrícola, productos agrícolas, o equipo médico.

La estructura de material puede comprender un polímero formado por las unidades estructurales. El ensamble puede comprender además un sustrato que se configura para recibir las gotas, en donde el sustrato es comestible por los seres humanos, y la estructura de material comprende un recubrimiento comestible. Al menos algunas de las unidades estructurales del recubrimiento comestible pueden enlazarse covalentemente a una superficie del sustrato.

Los detalles de una o más implementaciones de la invención se exponen en los dibujos acompañantes y en la descripción a continuación. Otras características y ventajas de la invención serán evidentes a partir de la descripción y los dibujos, y a partir de las reivindicaciones.

#### Descripción de los dibujos

Las Figuras 1 y 2 son vistas laterales de un sistema de deposición para un recubrimiento.

La Figura 3 es una representación esquemática de una reacción química que conduce a la formación de un recubrimiento.

La Figura 4 es una vista lateral de otro sistema de deposición para un recubrimiento.

Los símbolos de referencia similares en los diversos dibujos indican elementos similares.

#### Descripción detallada

En la presente descripción se describen métodos y aparatos para depositar un material o aplicar un recubrimiento a un sustrato. El material o recubrimiento depositado se forma a partir de una solución en un yacimiento, la solución incluye un solvente que contiene un soluto de monómeros y/u oligómeros del material a recubrir o depositar sobre el sustrato. Mientras están en el solvente, los monómeros y/u oligómeros del soluto están en un estado no reactivo, o en un estado de baja reactividad, de manera que no se enlazan sustancialmente entre sí y/o con otros constituyentes de la solución. Luego, se forman pequeñas gotas de la solución y se dirigen hacia la superficie a recubrir. Como se describe con más detalle a continuación, los métodos por los cuales se forman las gotas hacen que los monómeros/oligómeros en las gotas se vuelvan reactivos, o se vuelvan sustancialmente más reactivos de lo que eran en la solución antes de la formación de las gotas. Así, cuando las gotas alcanzan la superficie del sustrato, a medida que el solvente se evapora (aumentando la concentración de monómero/oligómero dentro de las gotas), los monómeros/oligómeros activados se enlazan covalentemente directamente con superficie del substrato o con las porciones previamente depositadas (es decir, unidades de monómero/oligómero depositadas previamente) del recubrimiento. De esta manera, el recubrimiento "crece" sobre la superficie del sustrato.

Como se usa en la presente descripción, el término "sustrato" se refiere a cualquier objeto o material al que se dirigen las gotas reactivas descritas en la presente descripción y sobre el cual se forma un recubrimiento resultante o se deposita un

material. Aunque en muchas aplicaciones los recubrimientos se forman sobre toda la superficie exterior del sustrato, en algunas aplicaciones los recubrimientos pueden no cubrir toda la superficie externa o pueden incluir aberturas o regiones porosas que exponen una porción de la superficie externa del sustrato.

- 5 En algunas implementaciones, el sustrato es comestible por los seres humanos, y el recubrimiento es un recubrimiento comestible. El recubrimiento evita o suprime la pérdida de agua del sustrato mediante la evaporación a través de la superficie del sustrato (o del área del tallo), así como también la oxidación a través de la reacción con el gas de oxígeno que se ha difundido en el sustrato y, además, retrasa la liberación de otros volátiles, aísla el producto, y también puede ayudar a prevenir la abrasión de la superficie. Los ejemplos de sustratos comestibles incluyen frutas, verduras, productos,
- 10 semillas, nueces, carne de res, pollo, y mariscos.

En algunas implementaciones, el recubrimiento se forma como o incluye un material orgánico, mientras que en otras implementaciones el recubrimiento se forma como o incluye un material inorgánico. En otras implementaciones, el recubrimiento se forma de o incluye tanto material orgánico como inorgánico. El sustrato puede ser una planta, tal como 15 una flor recolectada, y el recubrimiento puede ser un recubrimiento no tóxico que sirve para aumentar la vida útil de la planta y prevenir el deterioro.

Con referencia ahora a la Figura 1, se usa un cabezal de pulverización 100 para formar gotas reactivas 122 de solución y dirigirlas hacia el sustrato 112. Tal como se usa en la presente descripción, el término "cabezal de pulverización" se refiere 20 generalmente a cualquier recipiente o contenedor que es capaz de contener una solución, la solución es un líquido o fluido, y que hace que se formen y dirijan gotas de la solución (por ejemplo, "pulverizadas") en una o más direcciones deseadas. El cabezal de pulverización 100 incluye un yacimiento 102 que tiene un dispositivo dispensador tal como un capilar 104 en un extremo. La sección transversal del capilar 104 puede ser circular, cuadrada, rectangular, ovalada, o de cualquier forma arbitraria. Las paredes 105 del capilar 104 son metálicas o de cualquier otra manera formadas de un 25 material eléctricamente conductor, mientras que las paredes 103 del resto del yacimiento 102 se forman por un material eléctricamente aislante, tal como plástico o cualquier otro material aislante suficientemente rígido.

Los materiales de los cuales se forman las paredes del yacimiento 102 y el capilar 104 son químicamente inertes y no 30 deben reaccionar con la solución 118 contenida dentro del yacimiento. El cabezal de pulverización 100 incluye opcionalmente un electrodo anular 108, que también es metálico o eléctricamente conductor. El capilar 104 y el electrodo anular 108 se configuran de manera que sus respectivos diámetros internos promedio son ajustables. El diámetro interno promedio del capilar 104 está típicamente entre aproximadamente 10 micras y 1 metro, y el diámetro interno promedio del electrodo anular 108 está típicamente entre aproximadamente 10 micras y 1 metro. El electrodo anular 108 está 35 típicamente centrado sustancialmente alrededor de la punta 106 del capilar 104, de manera que el capilar 104 y el electrodo anular 108 pueden estar sustancialmente alineados coaxialmente. El cabezal de pulverización 100 puede configurarse de manera que la separación entre el electrodo anular 108 y la punta 106 del capilar 104 sea ajustable. Típicamente, la separación entre el electrodo anular 108 y la punta 106 del capilar 104 está entre aproximadamente 10 micras y 10 centímetros.

40 Aún con referencia a la Figura 1, las paredes del capilar 104 y el electrodo anular 108 se mantienen a un potencial eléctrico diferente mediante un suministro de tensión 110 cuya tensión de salida puede variar. Como se usa en la presente descripción, una "fuente de tensión" se refiere a un dispositivo o sistema que incluye dos salidas y genera una diferencia de potencial eléctrico entre las dos salidas. Algunos ejemplos de fuentes de tensión incluyen baterías, fuentes de energía de tensión variable, generadores fotovoltaicos o termoeléctricos, generadores de gas o diésel, y generadores Kelvin. Un terminal de la fuente de tensión 110 se conecta eléctricamente a las paredes del capilar 104, por ejemplo, con un cable conductor 114, y el terminal opuesto de la fuente de tensión 110 se conecta eléctricamente al electrodo anular 108, por ejemplo, con otro cable conductor 116.

50 Como también se muestra en la Figura 1, el yacimiento 102 está lleno, o al menos parcialmente lleno, con una solución que incluye un solvente 118 que contiene un soluto 120 compuesto de monómeros y/u oligómeros del material que se depositará sobre la superficie del sustrato 112. La presión dentro del yacimiento 102 se mantiene opcionalmente mediante una bomba externa 124.

55 Como se describió anteriormente, el soluto 120 incluye monómeros y/u oligómeros del material a depositar sobre la superficie del sustrato 112. Los monómeros u oligómeros pueden ser, por ejemplo, ácidos grasos de cadena corta que poseen tanto una funcionalidad carboxilo como una funcionalidad hidroxilo en o cerca de los extremos opuestos de una cadena de hidrocarburo saturada o insaturada, que puede contener opcionalmente componentes químicos adicionales (por ejemplo, epóxidos, hidroxilos, gliceroles, etcétera). Los monómeros también pueden incluir grupos salientes enlazados a una o más de las funcionalidades monoméricas, que pueden incluirse para influir en la cinética de la reacción y/o alterar la solubilidad del monómero. El solvente 118 puede ser cualquier solvente orgánico o inorgánico que solvata o al menos parcialmente solvata los monómeros/oligómeros que se bombean al yacimiento 102. El solvente 118 puede ser cualquier solvente polar, no polar, prótico, o aprótico, incluyendo cualquiera de sus combinaciones. Ejemplos de solventes que pueden usarse incluyen agua, metanol, etanol, acetona, isopropanol (es decir, alcohol isopropílico), o sus combinaciones.

Durante el tiempo que la solución está contenida dentro del yacimiento, la solución se configura de manera que los monómeros/oligómeros en el soluto 120 estén en un estado no reactivo, o en un estado de baja reactividad, de manera que no se enlacen sustancialmente entre sí y/o con otros constituyentes de la solución. Por ejemplo, para algunas composiciones de soluto de monómero/oligómero, el pH de la solución es suficientemente bajo (es decir, la solución es lo suficientemente ácida) para catalizar reacciones que dan como resultado un enlace covalente de los monómeros/oligómeros entre sí o con el sustrato. Cuando se usan estas composiciones de soluto de monómero/oligómero, la solución se configura de manera que mientras está contenida dentro del yacimiento, su pH es suficientemente alto (es decir, la solución es suficientemente neutra/básica) de manera que los monómeros/oligómeros en el soluto no se enlazan sustancialmente entre sí y/o con otros constituyentes de la solución. Para otras composiciones de soluto de monómero/oligómero, el pH de la solución es suficientemente alto (es decir, la solución es suficientemente neutra/básica) para catalizar las reacciones. Cuando se usan estas otras composiciones de soluto de monómero/oligómero, la solución se configura de manera que mientras está contenida dentro del yacimiento, su pH es suficientemente bajo (es decir, la solución es suficientemente neutra/ácida) de manera que los monómeros/oligómeros en el soluto no se enlacen sustancialmente entre sí y/o con otros constituyentes de la solución.

En vista de la configuración de la solución descrita anteriormente, sin activar los monómeros/oligómeros de manera que estén en un estado más reactivo, los monómeros/oligómeros serían incapaces de formar o es poco probable que formen enlaces covalentes con el sustrato 112 y/o entre sí cuando se aplican al sustrato, y por lo tanto no pueden formar un recubrimiento 113 que sea lo suficientemente protector. En el caso de que el pH de la solución esté por encima del valor mínimo requerido para catalizar una reacción, agregar un ácido a la solución puede activar los monómeros/oligómeros y colocarlos en un estado más reactivo, de manera que posteriormente sean capaces de formar covalentes se adhiere al sustrato 112 y/o entre sí. Sin embargo, tal proceso es indeseable en muchas aplicaciones. Por ejemplo, en la conservación del producto después de la cosecha, el uso de ciertos ácidos fuertes está prohibido en los aditivos alimentarios, ya que tal proceso puede hacer que el producto se clasifique como inseguro para el consumo humano. Además, una vez que el soluto está en un estado más reactivo, los monómeros/oligómeros comienzan a enlazarse indiscriminadamente entre sí y se polimerizan antes de colocarlos en la superficie del sustrato 112, lo que puede degradar las propiedades del recubrimiento resultante 113, o el resultado en que las propiedades del recubrimiento 113 sean menos controlables, como se describe con más detalle a continuación. De manera similar, en el caso donde el pH de la solución esté por debajo del valor mínimo requerido para catalizar las reacciones, agregar una base a la solución puede activar los monómeros/oligómeros y colocarlos en un estado más reactivo, de manera que sean, posteriormente, capaces de formar enlaces covalentes con el sustrato 112. Sin embargo, también persisten las preocupaciones y complicaciones similares al caso descrito anteriormente en el que se agrega un ácido a la solución.

Refiriéndose nuevamente a la Figura 1, para formar un recubrimiento 113 sobre el sustrato 112, la porción del substrato 112 que se recubre puede centrarse sustancialmente alrededor de la punta 106 del capilar 104 y mantenerse a una distancia controlable del electrodo anular 108, y la fuente de tensión 110 aplica una tensión entre el electrodo anular 108 y el capilar 104. La distancia entre la superficie del sustrato 112 que se recubre y el electrodo anular 108 puede fijarse o variar durante el proceso de deposición. Las gotas 122 del solvente 118 y el soluto 120 se forman y se dirigen hacia el sustrato 112, como se muestra.

Las gotas 122 se forman al aplicar una tensión entre el electrodo anular 108 y el capilar 104, dando como resultado una acumulación neta de carga eléctrica a lo largo de la superficie de la solución adyacente a la punta 106 del capilar 104. La polaridad de la carga (es decir, si es positiva o negativa) se determina por la polaridad de la tensión aplicada. Los efectos de tensión superficial, en combinación con la carga inducida en la superficie de la solución en la punta del capilar, dan como resultado la formación de gotas 122. El tamaño de la gota y la velocidad de formación pueden controlarse al ajustar uno o más de los siguientes: (1) la tensión y/o la salida de corriente por la fuente de tensión 110 (ajustando de esta manera la resistencia del campo eléctrico y la densidad de carga en la superficie de la solución); (2) la velocidad de rotación o la energía de la bomba 124 (ajustando de esta manera la presión dentro del yacimiento 102); (3) el radio promedio del capilar 104; (4) el radio promedio del electrodo anular 108; (5) la tensión superficial del solvente 118; y/o (6) la temperatura o conductividad de la solución.

Como resultado del campo eléctrico aplicado y la acumulación de carga resultante en la superficie de la solución, que hace que se formen las gotas 122, las gotas poseen un exceso de carga positiva o negativa. A medida que el solvente se evapora de la gota cargada 122, la carga en la gota conduce a una mayor o menor concentración de iones dentro de la gota. Por ejemplo, en el caso donde la gota está cargada positivamente y el ion es un catión de hidrógeno, la concentración del catión de hidrógeno en la gota aumenta, dando como resultado un aumento de la acidez de la gota. Alternativamente, en el caso en que la gota está cargada negativamente y el ion es hidróxido, la concentración del ion hidróxido en la gota aumenta, dando como resultado una mayor basicidad de la gota. Este cambio en la concentración de iones conduce a la formación de intermedios de reacción y hace que el soluto de monómero/oligómero 120 dentro de la gota se encuentre en un estado de no equilibrio y, por lo tanto, más altamente reactivo. En consecuencia, cuando la gota 122 golpea la superficie del sustrato 112 y el solvente 118 se evapora (o mientras se evapora), los monómeros/oligómeros están en un estado activado, de no equilibrio, y forman enlaces covalentes directamente con la superficie del sustrato 112 o las porciones previamente depositadas (es decir, unidades de monómero/oligómero previamente depositadas) del recubrimiento 113, en un intento de llevar el sistema a un estado más cercano al equilibrio. El proceso por el cual las unidades de monómero/oligómero forman enlaces covalentes con la superficie del sustrato se denomina comúnmente injerto superficial.

- En algunas implementaciones, se agregan aditivos tales como surfactantes, ácidos, o sales al solvente 118 para ajustar la tensión superficial o la conductividad del solvente y de esta manera ajustar el tamaño y la velocidad de formación de las gotas 122. En otras implementaciones, se agregan ácidos débiles, iones, o moléculas no reactivas a la solución para controlar o ajustar las propiedades de la película o del recubrimiento resultante 113. En otras implementaciones, la solución contiene estabilizadores de pH o modificadores. En otras implementaciones, la solución incluye materiales adicionales que también se transportan a la superficie del sustrato 112 en gotas (o se depositan por separado) 122 y posteriormente se encapsulan por el recubrimiento 113, es decir, el recubrimiento 113 se forma al menos parcialmente en el material adicional. Los ejemplos de tales materiales adicionales incluyen células, señales biológicas, vitaminas, minerales, pigmentos, aromas, enzimas, catalizadores, y medicamentos de liberación prolongada. Los materiales adicionales pueden ser materiales no reactivos, pueden ser reactivos tanto con el recubrimiento 113 como con la superficie del sustrato 112, pueden ser reactivos con la superficie del substrato 112 pero no con el recubrimiento 113, o pueden ser reactivos con el recubrimiento 113 pero no con la superficie del sustrato 112.
- En algunas implementaciones, las reacciones de oxidación o reducción tienen lugar en las gotas en la solución, mientras que las gotas están en o cerca del cabezal de pulverización, formando intermedios reactivos o conduciendo a la formación de nuevos compuestos que posteriormente reaccionan con el sustrato. Por ejemplo, a medida que el solvente se evapora de la gota cargada 122 antes de que la gota alcance la superficie del sustrato, las concentraciones de iones en la gota aumentan o disminuyen, y el estado de la solución en la gota cambia aún más hacia el no equilibrio con relación a la solución en el yacimiento. Esto impulsa la formación de intermedios reactivos o nuevos compuestos, ya que la formación de estos intermedios reactivos o nuevos compuestos representa un nuevo estado de equilibrio dentro de las gotas. Un ejemplo de esto podría incluir la formación de derivados reactivos de funcionalidades de ácido carboxílico tales como haluros de acilo (por ejemplo, cloruro de acilo) que reaccionan con alcoholes o aminas para formar ésteres de aminas. Otros ejemplos de intermedios reactivos incluyen la formación de carbocatión bajo altas concentraciones de catión de hidrógeno dentro de las gotas. En otras implementaciones, el intermedio reactivo es una sal.

Para muchas aplicaciones, es conveniente que el pH de la solución esté muy cerca del umbral requerido para activar los monómeros/oligómeros en el soluto 120 mientras que la solución está contenida en el yacimiento 102, antes de la formación de gotas. Esto se debe a que el cambio en el pH después de la formación de gotas puede ser pequeño, por lo que si el pH de la solución antes de la formación de gotas no es lo suficientemente cercano al valor umbral, el cambio en el pH después de la formación de gotas puede no ser adecuado para catalizar ciertos tipos de reacciones de polimerización. Por ejemplo, si se requiere un pH mínimo para activar los monómeros/oligómeros y catalizar las reacciones, el pH de la solución puede estar ligeramente por debajo de este valor de pH umbral mínimo (es decir, entre 0,5 y 0,999 veces el valor de pH umbral). Si se requiere un pH por debajo de algún valor máximo para activar los monómeros/oligómeros y catalizar las reacciones, el pH de la solución puede ser ligeramente mayor que este valor de pH umbral máximo (es decir, entre 1,001 y 2 veces el valor de pH umbral). Por ejemplo, si un pH inferior a 5 es óptimo para catalizar reacciones, el pH de la solución antes de la formación de gotas puede estar entre aproximadamente 5,1 y 8. En algunas aplicaciones donde se requiere un pH mínimo para activar los monómeros/oligómeros y catalizar una reacción, el pH de la solución antes de la formación de gotas puede ser menor que 0,9 veces o menor que 0,8 veces este valor umbral mínimo. En algunas aplicaciones donde el pH requerido para activar los monómeros/oligómeros y catalizar la reacción debe estar por debajo de algún valor de pH umbral máximo, el pH de la solución antes de la formación de gotas puede ser mayor que 1,1 veces o mayor que 1,3 veces este valor máximo de pH umbral.

El pH de la solución mientras está contenido en el yacimiento 102 puede ajustarse mediante la adición de ácidos o bases a la solución, ya sea antes o después de que se coloque en el yacimiento. Por lo tanto, aunque la solución puede estar libre de ácidos y bases fuertes, en algunos casos pueden agregarse o incluirse cantidades razonables de ácidos y bases en la solución para ajustar mejor el pH de la solución. La capacidad de modificar externamente el pH de la solución con la aplicación de un campo externo permite que las moléculas con valores de constante de dissociación ácida ( $pK_a$ ) muy altos (por ejemplo, por encima de 15,5) se agreguen a la solución en el yacimiento sin catalizar sustancialmente las reacciones dentro del yacimiento antes de la formación de gotas, mientras que aún se permiten reacciones en la superficie del sustrato después de que las gotas inciden sobre el sustrato.

Con referencia ahora a la Figura 2, se muestra una configuración alternativa para un cabezal de pulverización 200. El cabezal de pulverización 200 de la Figura 2 es similar al cabezal de pulverización 100 de la Figura 1, excepto que no es necesario incluir el electrodo anular 108 que se muestra en la Figura 1 (aunque opcionalmente aún puede incluirse). En cambio, en el cabezal de pulverización 200, un terminal de la fuente de tensión 110 se conecta eléctricamente a las paredes 105 del capilar 104, por ejemplo con un cable conductor 114, y el terminal opuesto de la fuente de tensión 110 se conecta eléctricamente a una fuente de carga 208. La fuente de carga 208 puede ser, por ejemplo, una conexión a tierra eléctrica o a un plano de tensión de DC. La fuente de carga 208 suministra/disipa la carga eléctrica hacia/desde el capilar 104 cuando la fuente de tensión 110 aplica una tensión. De manera similar al caso del cabezal de pulverización 100, la tensión aplicada entre el capilar 104 y la fuente de carga 208 da como resultado una acumulación neta de carga eléctrica a lo largo de la superficie de la solución adyacente a la punta 106 del capilar 104. La polaridad de la carga (es decir, si es positiva o negativa) se determina por la polaridad de la tensión aplicada. Los efectos de la tensión superficial de los capilares, en combinación con la carga en la superficie de la solución en la punta del capilar 104, dan como resultado la formación de las gotas 122. Este modo de operación para el cabezal de pulverización se conoce como modo de

conducción, mientras que el modo de operación en el que se aplica la tensión entre el capilar 104 y un electrodo anular 108 (como en la Figura 1) se conoce como modo de inducción.

En algunas implementaciones, los monómeros/oligómeros del soluto 120 son moléculas bifuncionales o polifuncionales.

5 Una molécula bifuncional o polifuncional es una que incluye dos sitios de enlace (en el caso de bifuncional) o múltiples (en el caso de polifuncional) para formar enlaces covalentes con otros átomos o moléculas. Como tales, cada una de las moléculas bifuncionales y polifuncionales es capaz de formar enlaces covalentes con muchos otros átomos o moléculas. Cuando se implementan moléculas bifuncionales/polifuncionales como los monómeros/oligómeros del soluto 120, el recubrimiento 113 se forma como sigue. Algunos o todos de los primeros monómeros/oligómeros reactivos que alcanzan 10 la superficie del sustrato 112 forman enlaces covalentes con el sustrato en un sitio de enlace en la superficie del sustrato (suponiendo que la superficie del sustrato esté compuesta de un material capaz de reaccionar con el intermedio reactivo 15 incidente). Debido a que cada uno de los monómeros/oligómeros incluye múltiples sitios de enlace, los monómeros/oligómeros subsiguientes forman un enlace covalente ya sea con el sustrato 112 en un sitio de enlace no ocupado en la superficie del sustrato, o con un sitio de enlace no ocupado de uno de los monómeros/oligómeros ya 20 enlazados. De esta manera, un recubrimiento de película polimérica se "hace crecer" sobre la superficie del sustrato, donde un número sustancial de las unidades de monómero/oligómero del recubrimiento 113 se enlazan covalentemente a una o más moléculas vecinas, y todo el recubrimiento 113 está estrechamente enlazado a la superficie del sustrato 112.

Los recubrimientos formados por la reacción de polimerización descrita anteriormente pueden tener una alta integridad

20 estructural y una permeabilidad muy baja, lo que los hace ideales para reducir la pérdida de agua y la oxidación en productos y otros productos comestibles, al mismo tiempo que ayudan a prevenir la abrasión de la superficie. Debido a que los ácidos fuertes no se usan para catalizar las reacciones de eliminación durante el proceso de crecimiento del recubrimiento, los recubrimientos pueden ser comestibles y seguros de consumir. Por lo tanto, en algunas aplicaciones 25 donde los recubrimientos se aplican a productos comestibles, los recubrimientos pueden permitir el transporte prolongado de los productos comestibles sin o con una necesidad reducida de refrigeración, y los recubrimientos pueden consumirse de manera segura junto con los productos comestibles.

Varias propiedades de los recubrimientos formados por la reacción de polimerización descrita anteriormente pueden 30 mejorarse al ajustar varios parámetros del precursor de deposición, así como también los parámetros de los componentes del cabezal de pulverización 100. Por ejemplo, la velocidad de maduración de la fruta y la producción después de la cosecha puede mejorarse al ajustar la densidad de reticulación del recubrimiento de polímero, su grosor, y/o su composición.

35 Los recubrimientos de polímeros que crecen a partir de unidades monoméricas bifuncionales o polifuncionales tienden a tener mayores densidades de reticulación que los cultivados a partir de unidades de oligómeros bifuncionales o polifuncionales (por ejemplo, dímeros, trímeros, tetrámeros, polímeros, etcétera), lo que resulta de esta manera en velocidades más lentas de maduración, transpiración, y/o senescencia. Por lo tanto, cuando se desean velocidades de maduración lenta, pueden usarse solutos formados por unidades monoméricas, mientras que si se desean velocidades de maduración más rápidas, pueden usarse solutos formados por unidades oligoméricas.

Cuando se usan unidades monoméricas, la densidad de reticulación puede disminuirse ligeramente permitiendo que

40 algunos de los monómeros reaccionen entre sí y formen cadenas de oligómeros antes de reaccionar en la superficie del sustrato 112. Por ejemplo, en gotas más grandes 122 (o en concentraciones de yacimiento más altas) que contienen un mayor número de unidades monoméricas, existe una mayor probabilidad de que los monómeros se enlacen entre sí para formar unidades oligoméricas antes de reaccionar con la superficie del sustrato 112. Por lo tanto, gotas más grandes, 45 mayores concentraciones de monómeros en la solución dentro del yacimiento, así como también una mayor separación entre la punta 106 del capilar 104 y el sustrato 112, tienden a conducir a densidades de reticulación más bajas.

Además, debido a que el solvente en las gotas 122 se evapora mientras las gotas viajan entre el cabezal de pulverización y el sustrato, la concentración del soluto que incide en la superficie del sustrato 112 puede mejorarse al ajustar tanto el

50 tamaño de las gotas como la distancia que las gotas viajan por el aire. Como se describió anteriormente, el tamaño de la gota y la velocidad de formación pueden controlarse al ajustar la tensión que sale de la fuente de tensión 110 (ajustando de esta manera la resistencia del campo eléctrico), la velocidad de rotación de la bomba 124 (ajustando de esta manera la presión dentro del yacimiento 102), el radio promedio del capilar 104, el radio promedio del electrodo anular 108, y/o la tensión superficial, la conductividad, o la temperatura del solvente 118.

55 En algunas implementaciones, los monómeros/oligómeros del soluto 120 son moléculas monofuncionales. Una molécula monofuncional es una que solo incluye un sitio de enlace único para formar un enlace covalente con otro átomo o molécula. Como tal, una vez que una molécula monofuncional ha formado un enlace covalente con otro átomo o molécula, no participará en otras reacciones. Cuando los monómeros/oligómeros del soluto 120 son moléculas monofuncionales, después de ser transportadas a la superficie del sustrato 112 en una gota cargada 122, las moléculas monofuncionales 60 reactivas forman cada una un enlace covalente con un sitio de enlace en la superficie del sustrato 112, después de lo cual no pueden participar en otras reacciones. A medida que los monómeros/oligómeros monofuncionales más reactivos se transportan a la superficie del sustrato 112, se enlazan covalentemente con los sitios de enlace de la superficie del sustrato hasta que todos los sitios de enlace están ocupados. Por lo tanto, el recubrimiento resultante está compuesto por una monocapa de los constituyentes monómero/oligómero, en lugar de ser una película de polímero. Tales películas son 65 típicamente más permeables que las películas formadas por las reacciones de polimerización descritas anteriormente, lo que las hace ideales para aplicaciones donde es conveniente una maduración más rápida. Adicionalmente, estas películas

de monocapa requieren típicamente cantidades más pequeñas de solución precursora y pueden formarse en un tiempo más corto que las películas de polímeros descritas anteriormente, lo que resulta en un costo reducido en comparación con el costo de crear las películas de polímeros. La inclusión de tales unidades monofuncionales en el proceso de deposición también puede usarse para controlar la densidad de reticulación de monómeros/oligómeros bifuncionales/polifuncionales depositados al reducir el número efectivo de unidades funcionales capaces de enlazarse covalentemente, ya que la reacción con unidades monofuncionales reduce el número de enlaces de injertos disponibles para los monómeros/oligómeros recién depositados.

La Figura 3 es una representación esquemática de un ejemplo de reacción química que conduce a la formación de los recubrimientos orgánicos descritos anteriormente. En este ejemplo, el sustrato o el material previamente depositado es una cadena de poliéster lineal representada por la fórmula 310 en la Figura 3. Esta cadena de polímero se enlaza covalentemente por enlaces éster y es polifuncional, conteniendo una funcionalidad de ácido carboxílico y funcionalidades hidroxilo  $n+1$ . La adición de una cadena de ácido graso hidroxi polifuncional (se muestra en la fórmula 320) en presencia de un catalizador ácido da como resultado la formación de un enlace éster entre el grupo hidroxilo de la cadena de poliéster lineal y el grupo ácido carboxílico del ácido hidroxi graso polifuncional a través de una reacción de eliminación en la que el agua es el subproducto (se muestra en la fórmula 330).

Aunque las Figuras 1 y 2 ilustran cada una un único cabezal de pulverización 100 o 200 que se usa para aplicar un recubrimiento 113 a un sustrato 112, una pluralidad de cabezales de pulverización (es decir, al menos 2, como se muestra en la Figura 4), al menos 3, o al menos pueden usarse 4 cabezales de pulverización que se configuran en una serie (no se muestra) para aplicar el recubrimiento 113. En este caso, los monómeros/oligómeros en las gotas activadas de cada cabezal de pulverización 400 pueden reaccionar con y formar enlaces covalentes con el sustrato 112 y con otras unidades de monómero/oligómero activadas de cualquiera de los cabezales de pulverización 400 en la serie. Mientras que en algunos casos la composición de la solución en cada uno de los cabezales de pulverización es similar o sustancialmente igual, en otros casos las composiciones de la solución en diferentes cabezales de pulverización de la serie pueden ser diferentes. En comparación con el uso de un solo cabezal de pulverización, una serie de este tipo puede reducir el tiempo requerido para recubrir un sustrato y puede permitir la producción a gran escala de los recubrimientos 113, como se describe en la presente descripción.

Además de formar recubrimientos que rodean o al menos parcialmente rodean a un sustrato, los cabezales de pulverización de las Figuras 1, 2, y 4, junto con los métodos asociados descritos en la presente descripción, también pueden usarse para formar otros tipos de estructuras de material. Por ejemplo, las unidades de monómero/oligómero pueden usarse como "tinta" en sistemas de impresión tridimensionales. Es decir, puede construirse una estructura de material tridimensional a partir de unidades de monómero/oligómero entregadas a un sustrato mediante el uso de los sistemas y métodos descritos anteriormente. Tales estructuras poliméricas tridimensionales impresas pueden ser muy baratas de fabricar y pueden tener un grado de integridad estructural que puede modificarse *in situ* debido a la capacidad de formar y controlar la densidad de los enlaces covalentes estrechos formados entre las unidades de monómero/oligómero adyacentes. En esta solicitud, las unidades de monómero/oligómero pueden ser reactivas entre sí, pero no con el sustrato sobre el que se depositan, de manera que la estructura tridimensional impresa resultante puede separarse fácilmente del sustrato.

Alternativamente, las unidades de monómero/oligómero pueden ser reactivas entre sí y también con el sustrato sobre el que se depositan, de manera que la estructura tridimensional impresa se forma como una extensión del sustrato. Un ejemplo de una aplicación de este tipo incluye imprimir la banda de rodadura directamente sobre un neumático (como una bicicleta o un neumático de automóvil hecho de un material adecuado), donde el neumático es suave antes de la impresión de la banda de rodadura pero incluye un dibujo de la banda de rodadura después de la impresión del patrón. Como otro ejemplo, las estructuras impresas pueden usarse como andamios para materiales biológicos tales como células o proteínas. En este ejemplo, las unidades de monómeros biocompatibles pueden depositarse capa por capa o "imprimir" en una forma deseada que luego puede servir como un andamio para el crecimiento celular. Esta técnica tiene la ventaja añadida de que durante la deposición, las secuencias peptídicas, las proteínas u otras moléculas de señalización biológica pueden enlazarse covalentemente a posiciones específicas del andamio, permitiendo así el crecimiento celular dirigido en el andamio.

En otra variación más de los sistemas y métodos descritos en la presente descripción, la solución en el yacimiento del cabezal de pulverización no contiene moléculas de soluto que sean capaces de experimentar reacciones de polimerización. En su lugar, la solución puede contener solo moléculas solventes, iones, ácidos, y/u otras moléculas altamente no polimerizables. En esta variación, las gotas que se forman no contienen unidades de monómero/oligómero. El campo generado por la fuente de tensión y la carga asociada de las gotas puede cambiar la concentración de iones o la acidez o basicidad de la solución en las gotas, en comparación con la solución en el yacimiento antes de la formación de las gotas. Cuando las gotas se dirigen hacia un sustrato, pueden catalizar reacciones (por ejemplo, polimerización o despolimerización) entre moléculas que ya están en el sustrato. Esta variación alternativa también puede usarse para modificar la superficie del sustrato antes de la deposición del recubrimiento. Es decir, las gotas de solvente acidificadas o basificadas sin ningún soluto de monómero/oligómero pueden aplicarse primero al sustrato para modificar la superficie del sustrato, seguido de la aplicación de gotas que contienen solvente y soluto de monómero/oligómero para formar un recubrimiento u otra estructura tridimensional. Alternativamente, tal proceso podría usarse para desinfectar equipos agrícolas, producir superficies, o equipos médicos, por ejemplo, sin el uso de químicos más tóxicos.

- Los métodos descritos en la presente descripción permiten la formación de gotas cargadas de composiciones de solvente/soluto controlables y concentraciones con un nivel controlable de acidez o pH o la formación de intermedios reactivos alternativos (por ejemplo, haluros de acilo). En algunas implementaciones, estos métodos proporcionan una técnica fisicoquímica mediante la cual se catalizan las reacciones de eliminación sin la adición de ácidos fuertes. Además, los métodos descritos en la presente descripción pueden permitir el suministro controlable de gotas que contienen monómeros/oligómeros activados que participan en reacciones (por ejemplo, reacciones de eliminación) una vez que se depositan sobre un sustrato.
- 5
- 10 Se ha descrito un número de implementaciones. Sin embargo, debe entenderse que pueden hacerse varias modificaciones sin apartarse del alcance de las técnicas y dispositivos que se describen en la presente descripción. Por ejemplo, aunque en las Figuras 1, 2, y 4 la solución se mantiene en el yacimiento de uno o más cabezales de pulverización antes de la formación de gotas, la solución puede mantenerse en un yacimiento externo y puede proporcionarse al cabezal de pulverización, por ejemplo a través de un tubo, o por goteo fuera del yacimiento, ya que se necesita una solución 15 adicional. Adicionalmente, mientras que en las Figuras 1, 2, y 4 las gotas se forman y se hacen reactivas por una tensión aplicada entre el capilar y el electrodo anular o una conexión a tierra eléctrica, pueden implementarse otros métodos para formar gotas activadas o altamente reactivas. Por ejemplo, en lugar de aplicar una tensión directamente a o entre porciones del cabezal de pulverización, puede crearse un campo eléctrico externo, y la superficie de la solución en la que 20 se forman las gotas se coloca dentro del campo eléctrico. También pueden emplearse otros procesos para ayudar a dirigir las gotas hacia la superficie, por ejemplo, corrientes de aire o campos eléctricos adicionales. En consecuencia, la invención se limita solamente por el alcance de las siguientes reivindicaciones.

## Reivindicaciones

1. Método para formar una estructura de material a partir de unidades estructurales contenidas dentro de una solución líquida en un cabezal de pulverización (100), la solución líquida incluye un solvente (118) y un soluto (120), el soluto comprende una pluralidad de unidades estructurales, las unidades estructurales incluyen unidades monoméricas, unidades de oligómeros, o sus combinaciones, en donde el pH de la solución en el cabezal de pulverización está en un intervalo que hace que las unidades estructurales dentro del cabezal de pulverización (100) estén en un estado no reactivo o en un estado de baja reactividad, el método comprende:  
 5 formar gotas cargadas eléctricamente (122) de la solución líquida que incluye las unidades estructurales, y  
 10 pulverizar las gotas sobre un sustrato (112); en donde la carga eléctrica neta de las gotas (122) aumenta la reactividad de las unidades estructurales dentro de las gotas (122) con relación a las unidades estructurales dentro de la solución líquida en el cabezal de pulverización (100) a medida que las gotas (122) se evaporan, permitiendo de esta manera que las unidades estructurales se enlacen covalentemente entre sí o con el sustrato a una velocidad mayor que antes del aumento de la reactividad y causan  
 15 que la estructura de material se forme directamente sobre el sustrato (112) a partir de las unidades estructurales dentro de las gotas.
2. Método de la reivindicación 1, en donde el cabezal de pulverización incluye un capilar (104) conectado eléctricamente a un primer terminal de una fuente de tensión (110), y la tensión proporcionada por la fuente de tensión (110) causa una superficie de la solución líquida adyacente al capilar (104) para tener una carga eléctrica neta.  
 20
3. Método de la reivindicación 2, en donde las gotas (122) se forman a partir de la solución líquida cargada eléctricamente en la superficie del capilar (104).  
 25
4. Método de la reivindicación 2, el cabezal de pulverización que incluye además un electrodo anular (108), en donde un segundo terminal de la fuente de tensión se conecta eléctricamente al electrodo anular (108).
5. Método de la reivindicación 2, en donde un segundo terminal de la fuente de tensión (110) se conecta eléctricamente a una tierra eléctrica.  
 30
6. Método de la reivindicación 1, en donde a medida que las gotas se evaporan, la carga eléctrica neta de las gotas (122) hace que la solución líquida contenida dentro de las gotas (122) tenga una concentración de iones diferente a la solución líquida contenida dentro del cabezal de pulverización (100) después de al menos la evaporación parcial del solvente.  
 35
7. Método de la reivindicación 6, en donde la diferencia en la concentración de iones entre la solución líquida contenida dentro de las gotas (122) y la solución líquida contenida dentro del cabezal de pulverización (100) hace que las unidades estructurales en las gotas (122) sean más reactivas que las unidades estructurales contenidas dentro del cabezal de pulverización.  
 40
8. Método de la reivindicación 6, en donde la concentración de iones dentro de las gotas (122) después de al menos la evaporación parcial del solvente en las gotas (122) está dentro de un intervalo que es suficiente para catalizar el enlace covalente de las unidades estructurales en la superficie del sustrato (112).  
 45
9. Método de la reivindicación 8, en donde la catalización del enlace covalente comprende catalizar la polimerización de las unidades estructurales para formar una estructura de material polimérico sobre la superficie del sustrato (112).
- 50 10. Método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la estructura de material es un recubrimiento comestible (113).
11. Método de la reivindicación 10, en donde el recubrimiento (113) se configura para prevenir o suprimir la pérdida o captación de agua por el sustrato (112), la pérdida o captación volátil por el substrato, la oxidación a través de la reacción con gas de oxígeno que puede difundirse en el substrato, o abrasión superficial.  
 55
12. Método de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde la pulverización de las gotas (122) sobre el sustrato hace que las gotas desinfecten el substrato.
- 60 13. Método de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde la estructura de material es un recubrimiento (113), y el recubrimiento se forma sobre una porción del sustrato (112).
14. Método de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde la formación de la estructura de material comprende la polimerización de las unidades estructurales, en donde la polimerización se produce directamente en o adyacente a la superficie del sustrato.  
 65

15. Método de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde las unidades estructurales son moléculas monofuncionales, y formar el recubrimiento comprende formar un recubrimiento de monocapa sustancialmente de las moléculas monofuncionales.

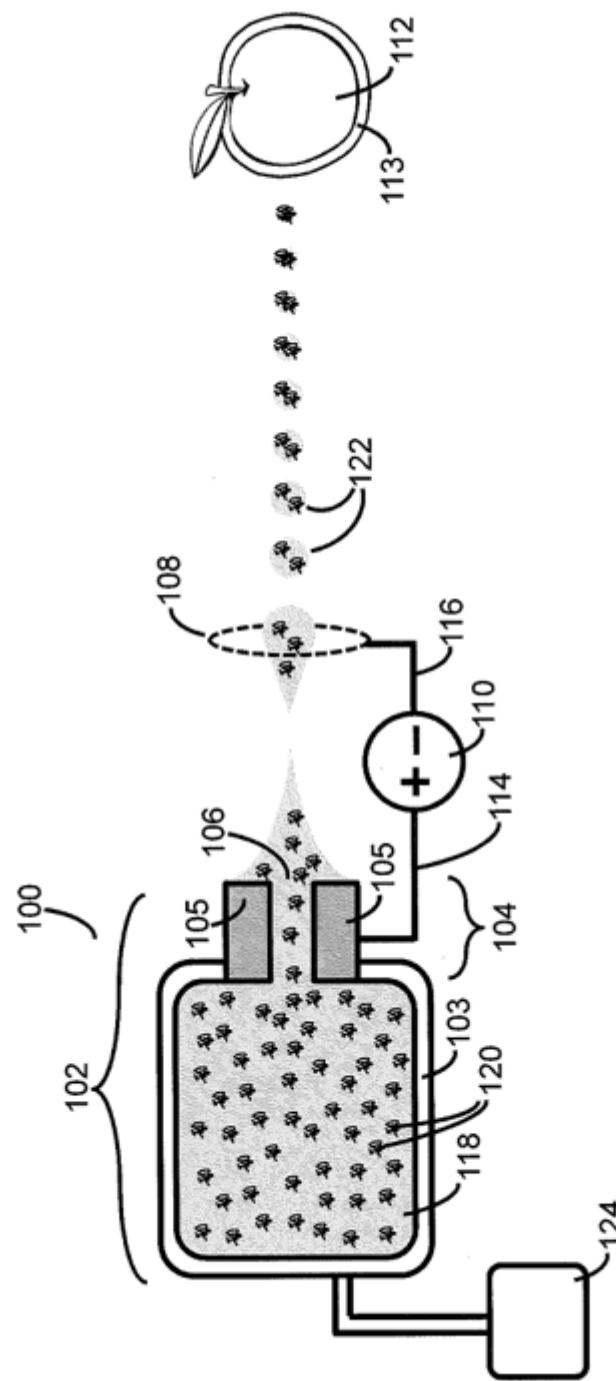


Figura 1

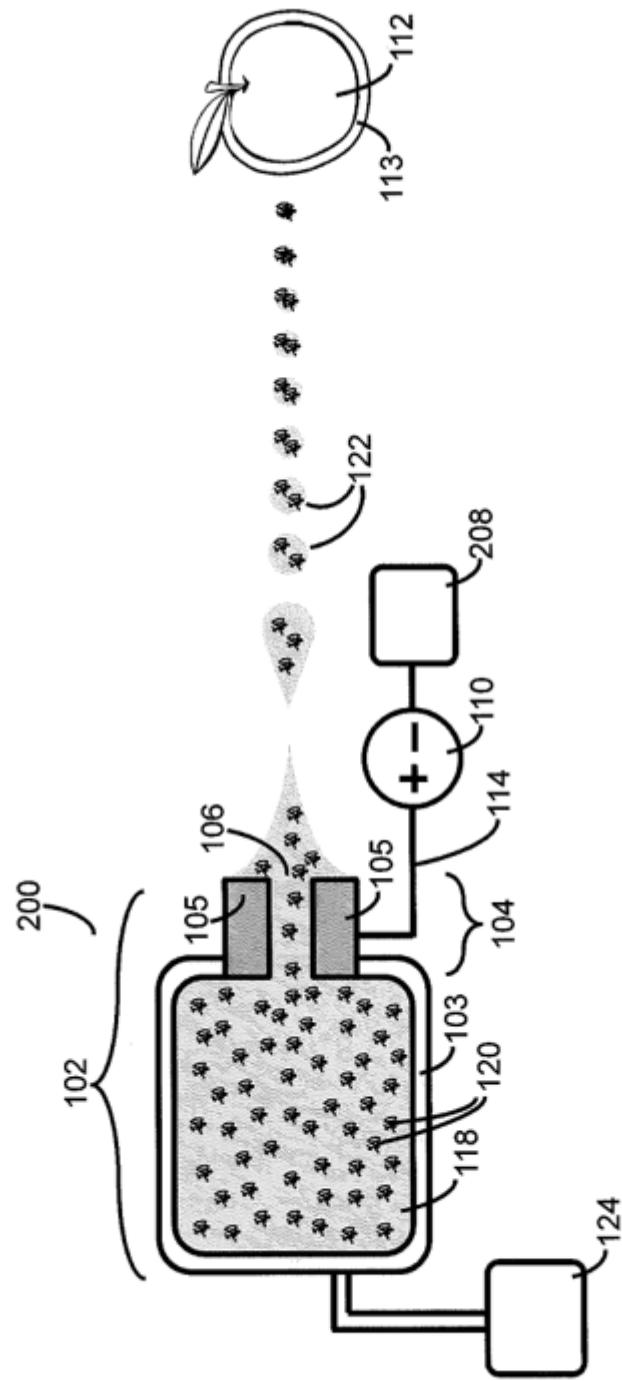


Figura 2

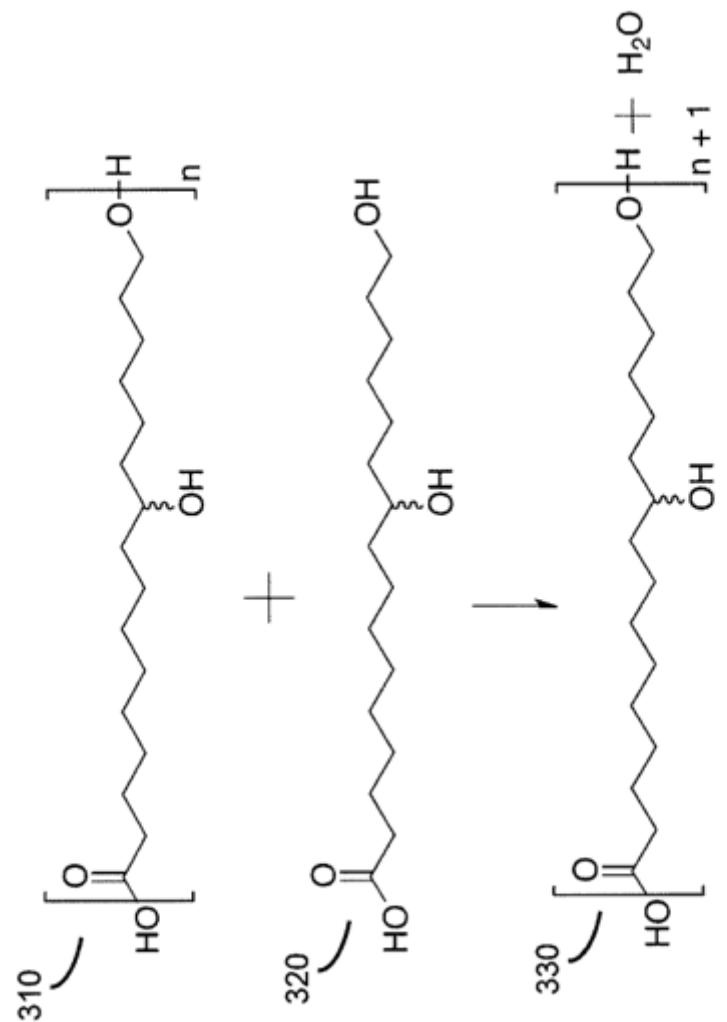


Figura 3

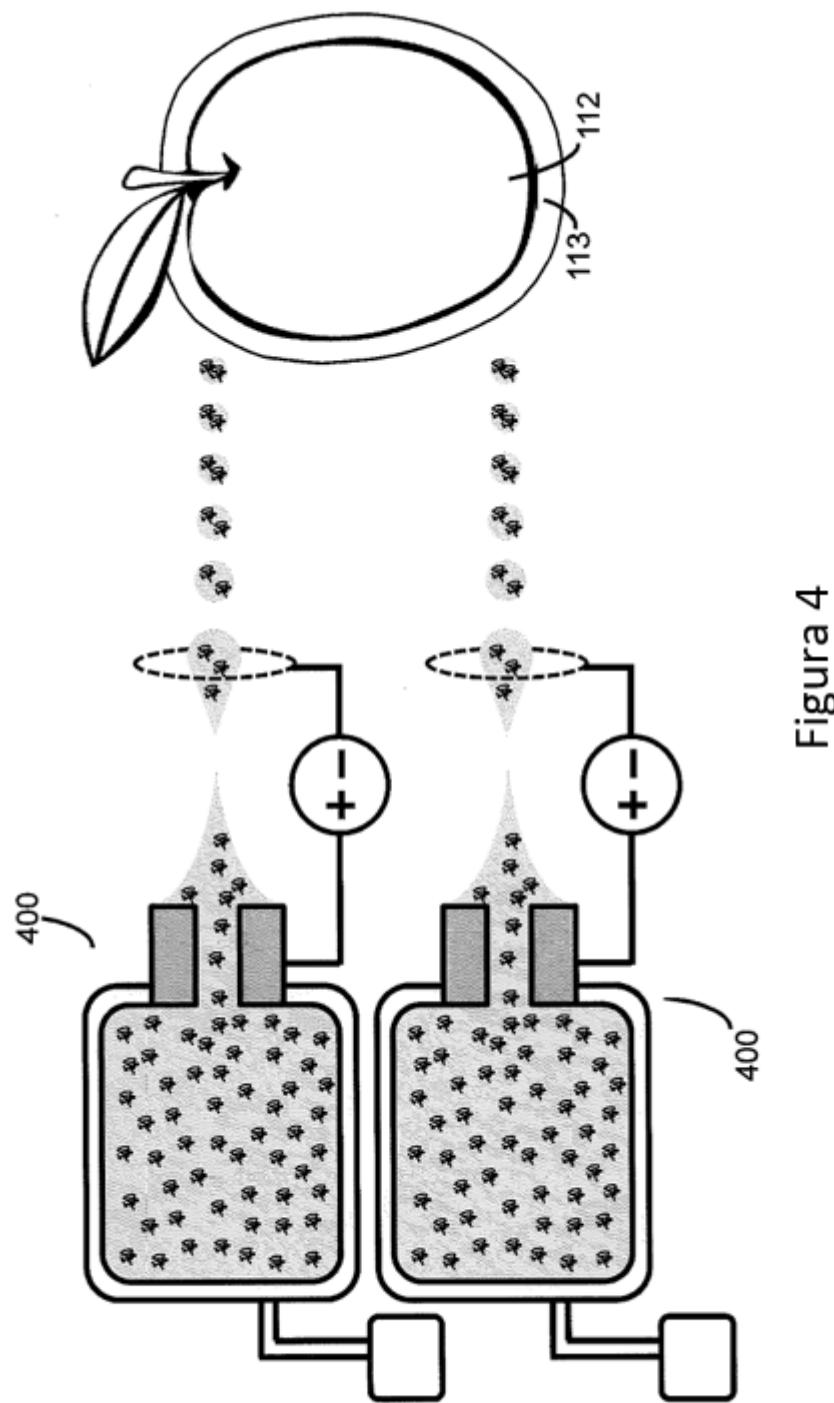


Figura 4