

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 553 089**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/08** (2006.01)

**B32B 27/36** (2006.01)

**B01L 3/14** (2006.01)

**B32B 1/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2007 E 07022924 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.08.2015 EP 2065184**

54 Título: **Recipiente moldeado por inyección multicapa transparente que tiene una capa de barrera de fluoropolímero**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.12.2015**

73 Titular/es:

**LA SEDA DE BARCELONA S.A. (100.0%)  
AVDA REMOLAR Nº 2  
08820 EL PRAT DE LLOBREGAT, BARCELONA,  
ES**

72 Inventor/es:

**DEGROOTE, LAURENT**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 553 089 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**

Recipiente moldeado por inyección multicapa transparente que tiene una capa de barrera de fluoropolímero

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un nuevo recipiente de plástico multicapa moldeado por inyección novedoso que tiene una mejora en las propiedades de barrera de aire y barrera de agua. Los recipientes de la invención se pueden usar de forma ventajosa en el campo médico para recoger muestras biológicas, y en particular se pueden usar como  
10 tubos de extracción sanguínea. Los recipientes de la invención también se pueden usar en el campo médico, por ejemplo, como tubos para centrifugadoras, o cilindros de jeringuillas. Sin embargo, la invención no está limitada al campo médico, pero el recipiente de la invención se puede usar en cualquier campo en el que un material o muestra se tenga que almacenar y proteger del aire y del agua.

15 Técnica anterior

En el campo médico, por motivos de seguridad, existe una necesidad en el mercado de reemplazar los recipientes de vidrio para el diagnóstico médico, y más especialmente, los tubos de extracción sanguínea, por recipientes de plástico que son irrompibles de forma ventajosa.

20 Debido a su alta transparencia, resistencia a la fractura y buenas propiedades de barrera de aire, el poli(tereftalato de etileno) (PET) es un buen candidato para fabricar tubos de extracción sanguínea. Por tanto, los tubos de extracción sanguínea de PET a vacío, se comercializan de forma exitosa durante muchos años. Típicamente, estos tubos de PET retienen vacío suficiente para garantizar un período de validez de 18 meses.

25 Sin embargo, existe una demanda creciente en el mercado de tener tubos de extracción sanguínea a vacío y precargarlos con aditivos [polvo, gel o líquido (por ejemplo, anticoagulante)]. Este tipo de tubos de extracción sanguínea deben presentar entonces propiedades de tanto de barrera de aire (N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>) como de agua para garantizar el período de validez pedido de 18 meses.

30 Desafortunadamente, el PET es un polímero hidrófilo que no tiene propiedades de barrera de humedad lo suficientemente buenas, y, por tanto, no se puede usar para fabricar tubos de extracción sanguínea de monocapas a vacío y precargarlos con aditivos.

35 Por tanto, existe una necesidad de desarrollar un tubo de plástico transparente que tenga propiedades de barrera de aire similares en comparación con un tubo de monocapas de PET, pero que tenga propiedades de barrera de agua más altas.

40 Con el fin de mejorar las propiedades de barrera de tubos de extracción sanguínea de plástico, se ha propuesto en el pasado el uso de una etiqueta de barrera, y más en especial, una etiqueta multicapa envuelta alrededor y fijada a la superficie externa del tubo. Dicha solución técnica se divulga, por ejemplo, en las solicitudes de patente europea EP-A-0 512 612, EP-A-0 571 116, EP-A-0 580 095 y EP-A-0 603 712.

45 Sin embargo, el uso de una etiqueta de barrera no es satisfactorio por varios motivos. Se requiere una etapa adicional para fabricar la etiqueta multicapa, y una etapa de fabricación adicional para envolver alrededor y fijar la etiqueta sobre el tubo. Las propiedades de barrera se limitan a la superficie de la etiqueta. En el caso en el que la etiqueta se separe accidentalmente del tubo, las propiedades de barrera ya no están garantizadas.

50 Se divulgan estructuras multicapa, incluyendo recipientes de plástico moldeados por inyección, que comprenden una capa de barrera de fluoropolímero unida a una capa de polímero termoplástico, por medio de una capa de adhesivo intermedia, por ejemplo, en los documentos US2005/186379, US655190 o US2005/0181372.

Objetivo de la invención

55 El principal objetivo de la invención es proponer un recipiente de plástico transparente y rígido novedoso que tiene propiedades de barrera de agua y aire altas.

60 Un objetivo más particular de la invención es proponer un recipiente de plástico transparente y rígido novedoso que tiene un grosor de pared pequeño y/o una proporción alta L/WT (L: longitud del recipiente; WT: grosor de pared del recipiente) y que, sin embargo, tiene propiedades de barrera de agua y aire altas.

Sumario de la invención

65 De acuerdo con un primer aspecto, la invención se refiere a un recipiente de plástico transparente multicapa moldeado por inyección que tiene propiedades de barrera de aire y agua, y definido en la reivindicación 1.

El término "fluoropolímero" usado en el mismo, incluyendo las reivindicaciones, quiere decir, cualquier polímero que contenga átomos de flúor.

5 Es conocido en la técnica anterior que los polímeros que contienen flúor (es decir, fluoropolímeros), y más en especial homo o copolímero de policlorotrifluoroetileno (PCTFE), son polímeros transparentes que pueden presentar una WVTR (tasa de transmisión de vapor de agua) extremadamente baja. Pero en general, las calidades de los fluoropolímeros comercialmente disponibles, y en especial las calidades de PCTFE, tienen una viscosidad muy alta (típicamente, con una prueba de tiempo de resistencia cero (*Zero Strength Time test*) medida según el procedimiento ASTM D 1430-81 mayor de 80 ZST). Debido a esta viscosidad muy alta, los fluoropolímeros comercialmente disponibles, y más en especial, el homo o copolímero de PCTFE comercialmente disponible, son muy difíciles, e incluso imposibles, de procesar en un procedimiento de moldeo por inyección.

15 Dicha dificultad de procesamiento, se incrementa además de forma espectacular en el caso en el que el artículo moldeado por inyección es un recipiente que tiene un grosor de pared pequeño y/o una proporción L/WT alta, en la que L es la longitud del recipiente y WT es el grosor de pared del recipiente, tal como, por ejemplo, un tubo de extracción sanguínea.

20 Por tanto, es un mérito de la invención el que se haya superado este prejuicio y que se haya seleccionado un fluoropolímero, y más en especial homo- o copolímero de PCTFE, que tiene una viscosidad suficientemente baja, para que sea procesable en un procedimiento de moldeo coinyección y forme una capa de barrera de un recipiente de plástico transparente multicapa moldeado por inyección.

25 Para poner en práctica la invención, los homo o copolímeros de PCTFE son los mejores candidatos para fabricar la capa de barrera. Sin embargo, la invención no está limitada al uso de homo o copolímeros de PCTFE, sino que la capa de barrera puede comprender cualquier otro fluoropolímero, a condición de que el fluoropolímero seleccionado presente propiedades de barrera de agua suficientemente altas para la aplicación destinada y una viscosidad suficientemente baja para que sea procesable en un procedimiento de moldeo coinyección.

30 Más en particular, en una variante preferente de la invención, el recipiente comprende al menos tres capas adyacentes: la capa de barrera (CL) que está intercalada entre dos capas poliméricas.

35 Las dichas capas poliméricas se pueden fabricar a partir de cualquier polímero termoplástico que se pueda coinyectar y moldear con un fluoropolímero para formar un recipiente multicapa. Preferentemente, el polímero termoplástico es poliéster. Más preferentemente, el mejor candidato poliéster es homo o copolímero de PET (homo o copolímero).

40 El término "PET" usado en el mismo, incluyendo las reivindicaciones, quiere decir, además del poliéster específico "poli(tereftalato de etileno), cualquier poliéster similar derivado de la reacción de ácido tereftálico con un glicol o éter glicólico, o de la reacción de un diéster de ácido tereftálico no polimérico, por ejemplo, dimetiltereftalato y diésteres similares, con un glicol o éter glicólico. Los ejemplos de dichos glicoles y éteres glicólicos incluyen ciclohexanodimetanol y diésteres del mismo, etilenglicol y diésteres del mismo, dietilenglicol y diésteres del mismo, propilenglicol y diésteres del mismo, 1,3-propanodiol y diésteres del mismo, butanodiol y diésteres de los mismos, pentanodiol y diésteres de los mismos.

45 En una variante de la invención, para mejorar notablemente la claridad del recipiente y la distribución de capas en la pared del recipiente, el fluoropolímero usado para fabricar la capa de barrera de agua se selecciona para que tenga una viscosidad de cizallamiento aparente que sea menor que la viscosidad de cizallamiento aparente del material polimérico usado para fabricar las capas poliméricas adyacentes.

50 Preferentemente, pero no necesariamente, se ha irradiado el fluoropolímero de la capa de barrera, antes de que se coinyecte, para disminuir su viscosidad.

La invención es particularmente útil, pero no se limita a, para fabricar recipientes:

- 55
- que tengan una proporción (L/WT) alta al menos igual a 50, y preferentemente de más de 60, en la que L es la longitud del recipiente y WT es el grosor de pared del recipiente y/o
  - que tengan un grosor de pared bajo de menos de 2 mm, y más preferentemente de menos de 1,5 mm.

60 Preferentemente, la viscosidad de cizallamiento aparente del fluoropolímero en la capa de barrera (CL) es menor que la viscosidad de cizallamiento aparente del material polimérico en las capas poliméricas adyacentes ( $L_{in}$ ,  $L_{ex}$ ) al menos para algunos valores de tasa de cizallamiento aparente menores que  $5000 \text{ s}^{-1}$ .

Más en particular, la viscosidad de cizallamiento aparente del fluoropolímero en la capa de barrera (CL) es preferentemente menor que la viscosidad de cizallamiento aparente del material polimérico en las capas poliméricas adyacentes ( $L_{in}$ ,  $L_{ex}$ ) para todos los valores de tasa de cizallamiento aparente entre  $1000 \text{ s}^{-1}$  y  $5000 \text{ s}^{-1}$ .

5 Más en particular, la viscosidad de cizallamiento aparente del fluoropolímero en la capa de barrera (CL) es preferentemente menor que la viscosidad de cizallamiento aparente del material polimérico en las capas poliméricas adyacentes ( $L_{in}$ ,  $L_{ex}$ ) para todos los valores de tasa de cizallamiento aparente entre  $100 \text{ s}^{-1}$  y  $1000 \text{ s}^{-1}$ .

10 La invención también se refiere a un recipiente obtenido estirando biaxialmente en un molde el recipiente de plástico transparente multicapa moldeado por inyección mencionado anteriormente.

Otro objetivo de la invención es un montaje que comprende el recipiente multicapa mencionado anteriormente, que está herméticamente cerrado y en el que se crea un vacío en el interior del recipiente cerrado.

15 Opcionalmente, el dicho recipiente cerrado puede contener uno o varios aditivos.

Cuando se proporciona el montaje para la extracción sanguínea, al menos un aditivo contenido en el recipiente cerrado es, por ejemplo, un aditivo anticoagulante.

20 Otro objetivo de la invención es el uso del montaje mencionado anteriormente para extraer y almacenar una muestra biológica, y en particular para extraer y almacenar sangre.

Breve descripción de los dibujos

25 Las características técnicas y las ventajas de la invención resultarán más evidentes con la lectura de la siguiente descripción detallada que se realiza por medio de ejemplos no exhaustivos y no limitantes, y con referencia a los dibujos adjuntos, como sigue:

- la figura 1 es una vista isométrica de un tubo de la invención y de una tapa para cerrar el tubo,
- 30 - la figura 2 es una vista en sección transversal longitudinal del tubo de la figura 1,
- la figura 3 es un gráfico que muestra las propiedades de barrera de  $\text{O}_2$  de tubos de tres capas (PET/PCTFE/PET) en comparación con tubos de PET monocapa,
- la figura 4 es un gráfico que muestra las propiedades de barrera de agua de tubos de tres capas (PET/PCTFE/PET) en comparación con tubos de PET monocapa,
- 35 - la figura 5 es un gráfico que muestra la viscosidad de cizallamiento aparente frente a la tasa de cizallamiento aparente para un homopolímero de PET (A), un polímero de PCTFE no irradiado (muestra n.º 1) y varios polímeros de PCTFE que se han irradiado a diferentes niveles (muestras n.º 2 a n.º 6).

Descripción detallada

40 En referencia a las figuras 1 y 2, un tubo de extracción transparente 1 comprende una pared tubular 10 cerrada en un extremo (extremo inferior 11) y abierta en el otro extremo 12. Cuando este tubo de extracción 1 se usa, por ejemplo, en el campo médico, está cerrado herméticamente en su extremo abierto 12 por una tapa o tapón extraíble 2. Esta tapa extraíble 2 se fabrica, por ejemplo, de un elastómero y se puede perforar por una aguja.

45 Cuando este tubo de extracción 1 se usa en el campo médico, por ejemplo, para extraer muestras de sangre, opcionalmente se introducen uno o varios aditivos (por ejemplo, un anticoagulante en forma de un gel) en el interior del tubo 1. A continuación, el tubo de extracción 1 se cierra herméticamente, y se crea vacío en el interior del tubo de extracción 1. Este vacío se tiene que mantener en el interior del tubo 1 durante un periodo de tiempo mínimo (periodo de validez) para garantizar un determinado volumen de sangre extraída. Para los tubos de extracción sanguínea, el periodo de validez mínimo requerido típicamente es de 18 meses. Por este motivo, la pared del tubo de extracción 1 tiene que presentar propiedades de barrera de aire altas.

50 Además, cuando el tubo 1 se ha precargado con al menos un aditivo (polvo, gel o líquido), es esencial que la pared del tubo de extracción presente propiedades de barrera de agua altas. Estas propiedades de barrera de agua altas evitan, durante al menos el periodo de validez del tubo, que la humedad que viene desde el exterior del tubo penetre a través de la pared del tubo y degrade los aditivos. Estas propiedades de barrera de agua altas también evitan la pérdida de agua, es decir, evitan que el agua que viene desde el interior del tubo penetre a través de la pared del tubo; de este modo previene que la concentración de ingrediente activo en el aditivo líquido se incremente con el tiempo.

60 De acuerdo con la invención, para obtener un tubo de extracción 1 que tenga propiedades de barrera tanto de aire como de agua altas, el tubo de extracción 1 es un plástico transparente multicapa moldeado por inyección con unas propiedades de barrera de agua que se obtienen por medio de al menos una capa de núcleo que comprende un fluoropolímero.

65

Más en particular, en referencia a la figura 2, el tubo de extracción 1 de la invención comprende preferentemente al menos tres capas: una capa polimérica interior ( $L_{in}$ ), una capa polimérica exterior ( $L_{ex}$ ) y una capa de núcleo (CL), intercalada entre las capas poliméricas interior y exterior ( $L_{in}$ ,  $L_{ex}$ ). Dicha capa de núcleo (CL) comprende un fluoropolímero y presenta propiedades de barrera de agua altas.

Al menos una de dichas capas poliméricas interior ( $L_{in}$ ) o exterior ( $L_{ex}$ ), y preferentemente ambas capas poliméricas interior y exterior, presenta propiedades de barrera de aire altas.

Más en particular, pero no necesariamente, las capas interior y exterior ( $L_{in}$ ,  $L_{ex}$ ) están fabricadas del mismo material termoplástico.

Aunque la estructura de tres capas de la figura 2 es preferente, la invención no está limitada, sin embargo, a una estructura de tres capas para la pared del tubo moldeado por inyección 1, pero la invención se puede llevar a cabo con más de tres capas, con la condición de que al menos una de las capas poliméricas presente propiedades de barrera de aire, y al menos una de las capas comprenda o esté fabricada de un fluoropolímero y presente propiedades de barrera de agua.

### Resultados experimentales

#### Experimento n.º 1 - Propiedades de barrera de $O_2$ y humedad

Se fabricaron tubos de extracción sanguínea de 5 ml con una máquina de moldeo por coinyección estándar Netstal Synergy 1500 equipada con un canal caliente de coinyección de 2 cavidades. El diámetro de entrada de inyección d (figura 2) era de 4 mm.

La longitud total L de cada tubo era de 75 mm; el diámetro exterior  $D_{ex}$  de cada tubo era de 12,5 mm; el diámetro interior  $D_{in}$  de cada tubo era de 10,4 mm; el grosor de pared WT de cada tubo era de 1,16 mm. La proporción de longitud con respecto a grosor (L/WT) de cada tubo era, por tanto, aproximadamente igual a 65. Tubos de prueba estándar: se fabricaron tubos de PET monocapas por moldeo por inyección de un homopolímero de PET (A) comercializado por Eastman Chemical con la referencia 9921W, y con una viscosidad intrínseca de 0,82 dl/g +/- 0,02. Tubos de la invención: se fabricaron tubos de tres capas por coinyección y moldeo del homopolímero de PET (A) mencionado anteriormente y un fluoropolímero (B) con referencia "ACLON-1090". ACLON-1090 es un PCTFE especial comercializado por Honeywell Specialty Materials y con una viscosidad baja (peso molecular bajo).

El peso molecular del polímero de PCTFE (B) se puede comprobar llevando a cabo el procedimiento de prueba estándar ASTM-D 1430-81 a partir del que se valora un "tiempo de resistencia cero" o "ZST". ASTM-D 1430-81 utiliza una muestra de prueba moldeada por compresión formada del polímero de PCTFE que tiene dimensiones de aproximadamente 1,6 mm por 4,8 mm por 5,0 mm y que tiene una muestra conformada en "v" doble en la porción central de la muestra de prueba. Se suspende la muestra desde un extremo con un peso de 7,5 gramos y se suspende desde el otro extremo en un horno a 250 °C. El valor de ZST es el tiempo en segundos después de que la muestra se rompa.

El valor de ZST de ACLON-1090, determinado por el procedimiento de prueba ASTM-D 1430-81, fue de alrededor de 80 ZST.

La cantidad de PET (A) fue de un 85 % en peso y la cantidad de PCTFE (B) fue de un 15 % en peso. Se realizó el procedimiento de moldeo por coinyección para obtener la siguiente distribución de capas: capas interior y exterior ( $L_{in}$ ,  $L_{ex}$ ) fabricadas de PET (A) y capa de núcleo (CL) que comprende el polímero de PCTFE (B).

Se midieron las propiedades de barrera de  $O_2$  y las propiedades de barrera de humedad de los tubos de acuerdo con los siguientes procedimientos de prueba.

#### Propiedades de barrera de $O_2$ :

El objetivo de la prueba es determinar la tasa de transmisión de gas  $O_2$  del tubo, es decir, la cantidad de gas oxígeno que pasa a través de la superficie del tubo por unidad de tiempo.

El aparato de prueba es: Sistema de análisis de transmisión de oxígeno calibrado MOCON 2/20.

El vehículo gaseoso es: mezcla de un 97,5 % de  $N_2$  y un 2,5 %  $H_2$  (mínimo de 100 ppm de  $O_2$ )

El procedimiento de prueba se deriva de ASTM D 3895 (tasa de transmisión de gas oxígeno a través de película y láminas de plástico usando un sensor culombimétrico) y ASTM F 1307 (tasa de transmisión de oxígeno a través de envases secos usando un sensor culombimétrico).

Se sella la terminación del tubo vacío a prueba en una placa metálica del aparato de prueba usando pegamento epoxídico para tener un cierre estanco entre la terminación del tubo y la placa (tiempo de espera para dejar que se seque el pegamento epoxídico de alrededor de 2 horas).

5 Se acondiciona el tubo a prueba para retirar todo el oxígeno en el interior del tubo y para aclimatarlo a las condiciones de prueba.

10 Esto se realiza purgando el tubo con una corriente del vehículo gaseoso (flujo gaseoso de 10 ml/min) que transporta la mayoría de oxígeno fuera del tubo a través de la tubería en la placa metálica. Se expone el exterior del tubo a una concentración de aire conocida (= 20,9 % de O<sub>2</sub>) y el O<sub>2</sub> migrará a través de la pared del tubo al interior del tubo.

15 Después del periodo de acondicionamiento, se transporta la corriente de vehículo gaseoso con el oxígeno migrado (mismo flujo que el acondicionamiento) a un detector coulombimétrico que produce una corriente eléctrica con una magnitud que es proporcional a la cantidad de oxígeno que fluye en el detector por unidad de tiempo (tasa de transmisión de oxígeno en cm<sup>3</sup>/tubo/día). Se miden las tasas de transmisión durante un periodo determinado y el ordenador determinará cuando alcanza el equilibrio el tubo a prueba comparando los resultados de prueba sobre una base cronometrada. Esto se denomina prueba de convergencia y las horas de convergencia se ponen a 10. Esto quiere decir que el ordenador compara los resultados de prueba de 10 horas antes y examina las diferencias. Se alcanza el equilibrio cuando la tasa de transmisión varía entre los exámenes individuales en menos de un 1 %.

20 Se obtiene la cantidad de oxígeno (Z) que pasa a través de la pared del tubo en ppm de O<sub>2</sub>/año por la siguiente fórmula de conversión:

$$25 \quad Z \text{ (ppm O}_2\text{/año)} = [(32*X)/(22,4*Y)]*1000*365,$$

en la que:

X es la tasa de transmisión de oxígeno en cm<sup>3</sup>/tubo/día (medida por el aparato de prueba MOCON) e

30 Y es el volumen colmado del tubo de prueba en ml.

Los resultados para las medidas de las propiedades de barrera de O<sub>2</sub> se muestran en los gráficos de la figura 3. Los tubos de la invención presentan mejores propiedades de barrera de O<sub>2</sub> que los tubos de prueba.

### 35 Propiedades de barrera de humedad

Se han comprobado las propiedades de barrera de humedad de los tubos midiendo la tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) a 23 °C y un 50 % de HR (humedad relativa) de los tubos basándose en el procedimiento estándar ASTM E 96. Se llenaron los tubos con 3 ml de agua desmineralizada y se taparon con un tapón de caucho comercial. Se midió el peso inicial de cada tubo; a continuación se almacenaron a 23 °C y un 50 % de HR. Se midió el peso de cada tubo cada 2 semanas durante 100 días.

45 Los resultados de la medida de las propiedades de barrera de humedad se muestran en los gráficos de la figura 4. Estos resultados muestran que, con los tubos de la invención, las propiedades de barrera de agua mejoran de forma espectacular.

### Experimento n.º 2 - Reología de fusión

50 Se fabricaron diferentes muestras (n.º 1 a n.º 6) de los tubos de tres capas 1, con las mismas dimensiones que los tubos del experimento n.º 1 con una máquina para moldeo por coinyección estándar Netstal Synergy 1500 equipada con un canal caliente de coinyección de 2 cavidades. El diámetro de entrada de inyección (d) era de 4 mm.

Se fabricaron todas las muestras por coinyección y moldeo del mismo PET (A) mencionado anteriormente y un PCTFE (C).

55 La cantidad de PET (A) fue de un 85 % en peso y la cantidad de PCTFE (C) fue de un 15 % en peso. Se realizó el procedimiento de moldeo por coinyección para obtener la siguiente distribución de capas: capas interior y exterior (L<sub>in</sub>, L<sub>ex</sub>) fabricadas de PET (A) y capa de núcleo (CL) que comprende el polímero de PCTFE (C). Muestra n.º 1 (igual que el tubo de tres capas del experimento n.º 1):

60 El polímero de PCTFE (C) es el mismo que el polímero de PCTFE mencionado anteriormente (B) (es decir, ACLON-1090).

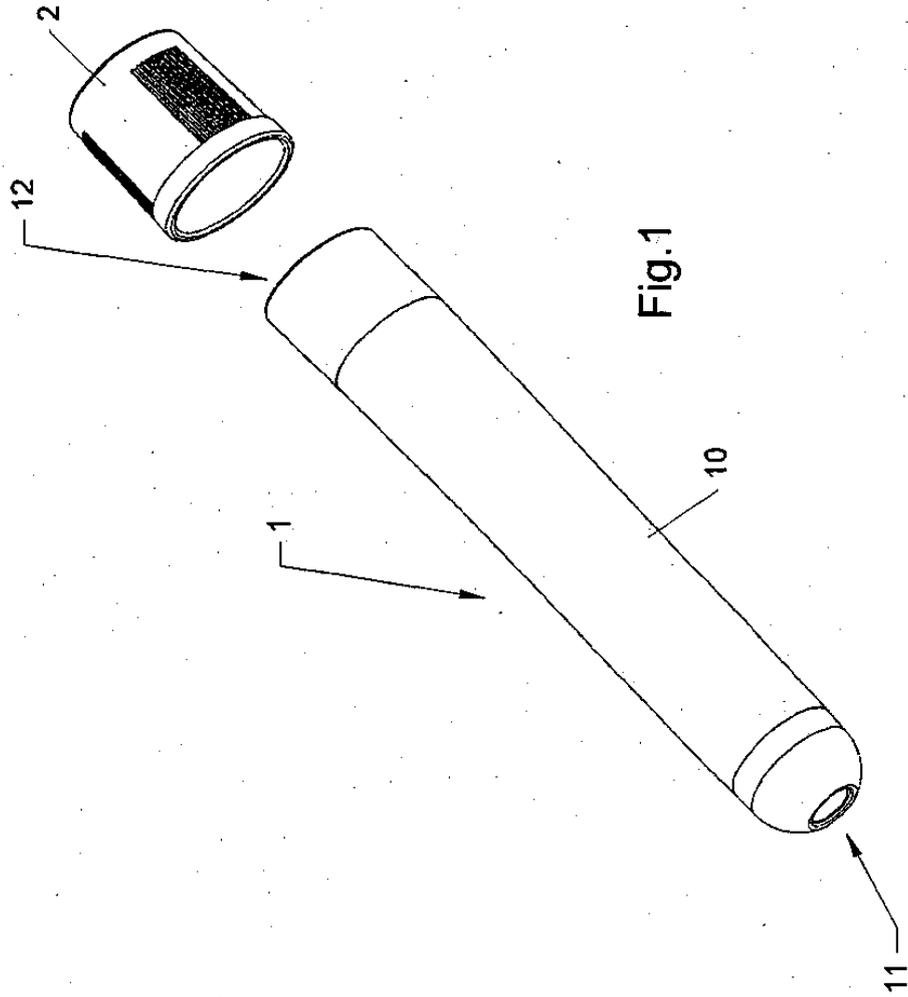
65 Para las muestras n.º 2 a n.º 6, el polímero de PCTFE (C) fue el polímero de PCTFE (B) denominado ACLON-1090, pero irradiado por radiaciones por haces-e (radiaciones por haces de electrones) a diferentes niveles de radiación, para disminuir la viscosidad del polímero de PCTFE como sigue:

Muestra n.º 2: ACLON-1090 irradiado a 2 megarrades (20 kGy)  
 Muestra n.º 3: ACLON-1090 irradiado a 6 megarrades (60 kGy)  
 Muestra n.º 4: ACLON-1090 irradiado a 12 megarrades (120 kGy)  
 Muestra n.º 5: ACLON-1090 irradiado a 16 megarrades (160 kGy)  
 Muestra n.º 6: ACLON-1090 irradiado a 20 megarrades (200 kGy)

- 5
- 10 Un experto en la técnica debe reconocer que se puede usar cualquier procedimiento de irradiación conocido (radiación gamma, radiación beta, radiación UV,...) para disminuir la viscosidad de un fluoropolímero, y en particular de polímeros de PCTFE dentro del alcance de la invención. Para una comprensión completa del efecto de las radiaciones de alta energía sobre un fluoropolímero, un experto en la técnica puede remitirse, por ejemplo, a la siguiente publicación: "Les polymères fluorés et l'industrie nucléaire P.T.F.E. et P.T.F.C.E.", A. Monnet y R.Bensa, Energie Nucléaire Vol 13, N°2, March - April 1971, páginas 127-132.
- 15 Se determinó la viscosidad de cizallamiento aparente del PET (A) y la viscosidad de cizallamiento aparente de los polímeros de PCTFE (C) [para cada muestra n.º 1 a n.º 6] llevando a cabo el procedimiento de prueba estándar ASTM D 3835-02 ("Standard Test Method for Determination of Properties of Polymeric Materials by Means of Capillary Rheometer").
- 20 El equipo usado para llevar a cabo el procedimiento de prueba estándar ASTM D 3835-02 fue un reómetro capilar Dynisco LCR 6000 con el siguiente procedimiento y parámetros:
- tamaño del molde: diámetro = 0,762 mm, longitud = 22,86 mm, ángulo de conicidad = 120°
  - la temperatura se fijó a: 280 °C
- 25
- se cargó el cilindro con una muestra de 15 a 20 ml (pellas)
  - se usó una varilla para compactar el material
  - se procesó la mezcla a de 10 a 10.000 segundos recíprocos (tasa de tensión)
- 30 Para cada polímero, se recogieron siete puntos de datos. Para cada polímero, se informó de la viscosidad de cizallamiento aparente (Pa·s) frente a la tasa de cizallamiento aparente (1/s) en la figura 5.
- 35 Las muestras n.º 1 a n.º 3 presentaron cierta turbidez visual, amarilleo y rayas negras en la pared 1 de los tubos. La viscosidad del polímero de PCTFE (C) usado para fabricar estas muestras era demasiado alta comparada con la viscosidad del PET (A).
- 40 Las muestras n.º 4 y n.º 5 para las que la viscosidad de cizallamiento aparente era menor que la viscosidad de cizallamiento aparente de PET (A) (véase la figura 5) dieron resultados muy buenos en términos de claridad (similar al PET monocapa) y de distribución de capas. Se obtuvo el resultado óptimo con las muestras n.º 4.
- 45 La invención no está limitada al tubo de PET/PCTFE/PET 1 particular que se ha descrito con referencia a los dibujos adjuntos, sino que se extiende a cualquier recipiente definido en las reivindicaciones adjuntas. Además, el recipiente de la invención definido en las reivindicaciones adjuntas también puede ser una preforma moldeada por inyección (recipiente intermedio) que está destinado a estirarse biaxialmente en un molde para formar un recipiente final de mayor volumen, por ejemplo, por medio de la técnica bien conocida de moldeo por estirado y soplado.
- 50 El recipiente de la invención no se usa necesariamente como tubo de extracción sanguínea, sino que también se puede usar como tubos para centrifugadoras o cilindros de jeringuillas. Los recipientes de la invención son útiles de forma ventajosa en el campo médico. Sin embargo, la invención no está limitada al campo médico, sino que los recipientes de la invención se pueden usar en cualquier campo en el que se requieran propiedades de barrera de aire y de barrera de agua para el recipiente.
- 55

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un recipiente de plástico transparente multicapa moldeado por inyección (1) que tiene propiedades de barrera de aire y agua, y que comprende al menos tres capas adyacentes: una capa de barrera (CL) que está intercalada entre dos capas poliméricas ( $L_{in}$ ,  $L_{ex}$ ), comprendiendo la capa de barrera (CL) un fluoropolímero, y en el que la viscosidad de cizallamiento aparente del fluoropolímero en la capa de barrera (CL) es menor que la viscosidad de cizallamiento aparente del material polimérico en las capas poliméricas adyacentes ( $L_{in}$ ,  $L_{ex}$ ) al menos para algunos valores de tasa de cizallamiento aparente menores que  $5000 \text{ s}^{-1}$ .
- 10 2. El recipiente de la reivindicación 1, en el que dicho fluoropolímero es un homo o copolímero de policlorotrifluoroetileno (PCTFE).
3. El recipiente de la reivindicación 1 o 2, en el que las capas poliméricas ( $L_{in}$ ,  $L_{ex}$ ) comprenden un poliéster.
- 15 4. El recipiente de la reivindicación 3, en el que dicho poliéster es un homo o copolímero de PET.
5. El recipiente de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la viscosidad de cizallamiento aparente del fluoropolímero en la capa de barrera (CL) es menor que la viscosidad de cizallamiento aparente del material polimérico en las capas poliméricas adyacentes ( $L_{in}$ ,  $L_{ex}$ ) para todos los valores de tasa de cizallamiento aparente entre  $1000 \text{ s}^{-1}$  y  $5000 \text{ s}^{-1}$ .
- 20 6. El recipiente de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la viscosidad de cizallamiento aparente del fluoropolímero en la capa de barrera (CL) es menor que la viscosidad de cizallamiento aparente del material polimérico en las capas poliméricas adyacentes ( $L_{in}$ ,  $L_{ex}$ ) para todos los valores de tasa de cizallamiento aparente entre  $100 \text{ s}^{-1}$  y  $1000 \text{ s}^{-1}$ .
- 25 7. El recipiente de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el fluoropolímero en la capa de barrera (CL) se ha irradiado para disminuir su viscosidad.
- 30 8. El recipiente de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que tiene una proporción ( $L/WT$ ) al menos igual a 50, y preferentemente de más de 60, en la que L es la longitud del recipiente y WT es el grosor de pared del recipiente.
- 35 9. El recipiente de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el grosor de pared del recipiente (WT) es de menos de 2 mm, y preferentemente de menos de 1,5 mm.
10. Recipiente obtenido estirando biaxialmente un recipiente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 40 11. Montaje que comprende un recipiente de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, cerrado herméticamente y en el que se crea un vacío dentro del recipiente cerrado.
12. Montaje de la reivindicación 11, en el que el recipiente cerrado contiene aditivo(s).
- 45 13. Montaje de la reivindicación 12, en el que el recipiente cerrado contiene al menos un aditivo anticoagulante.
14. Uso del montaje de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, para extraer y almacenar una muestra biológica.
- 50 15. El uso de la reivindicación 14, para extraer y almacenar sangre.



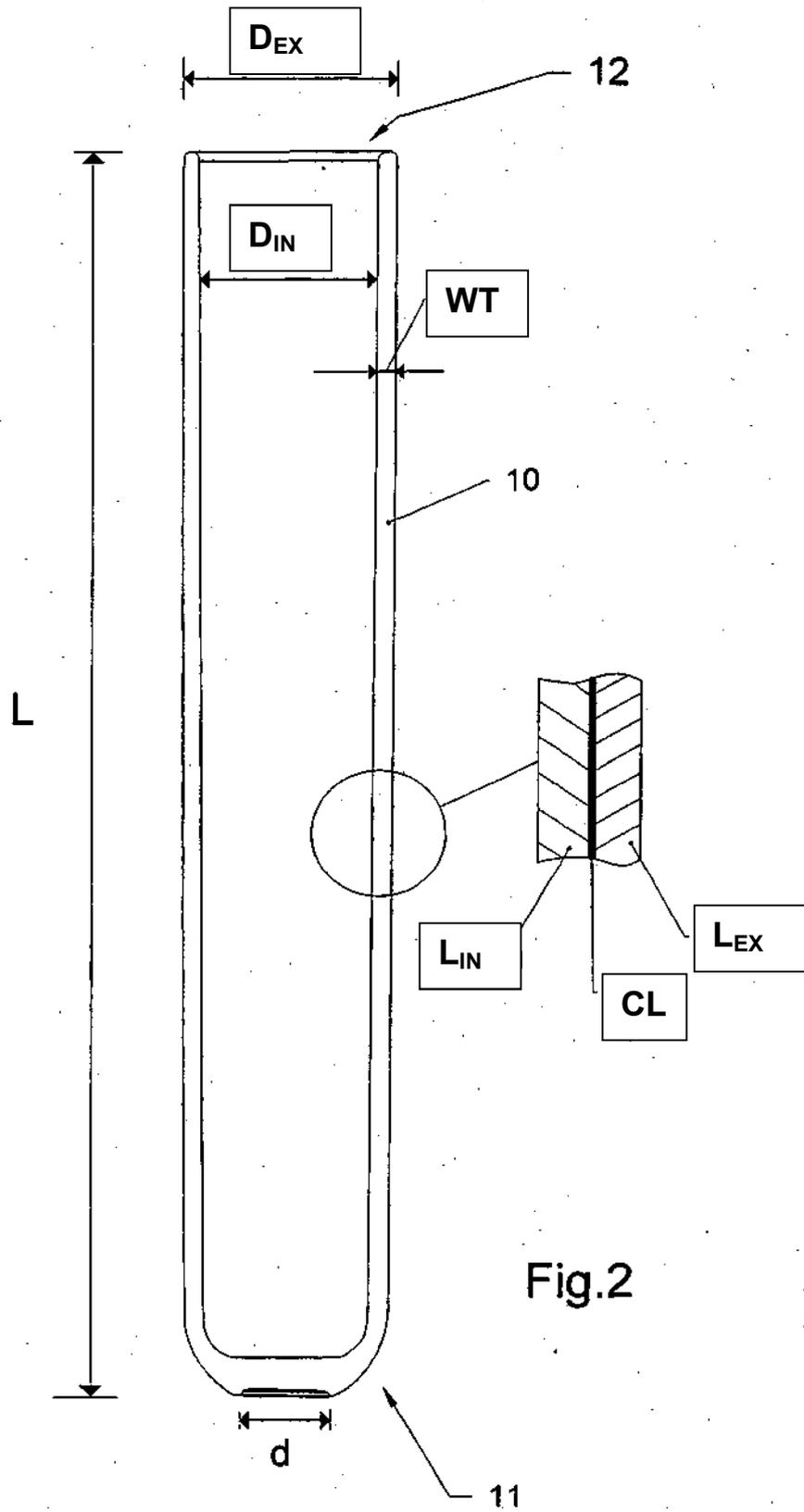


Fig.2

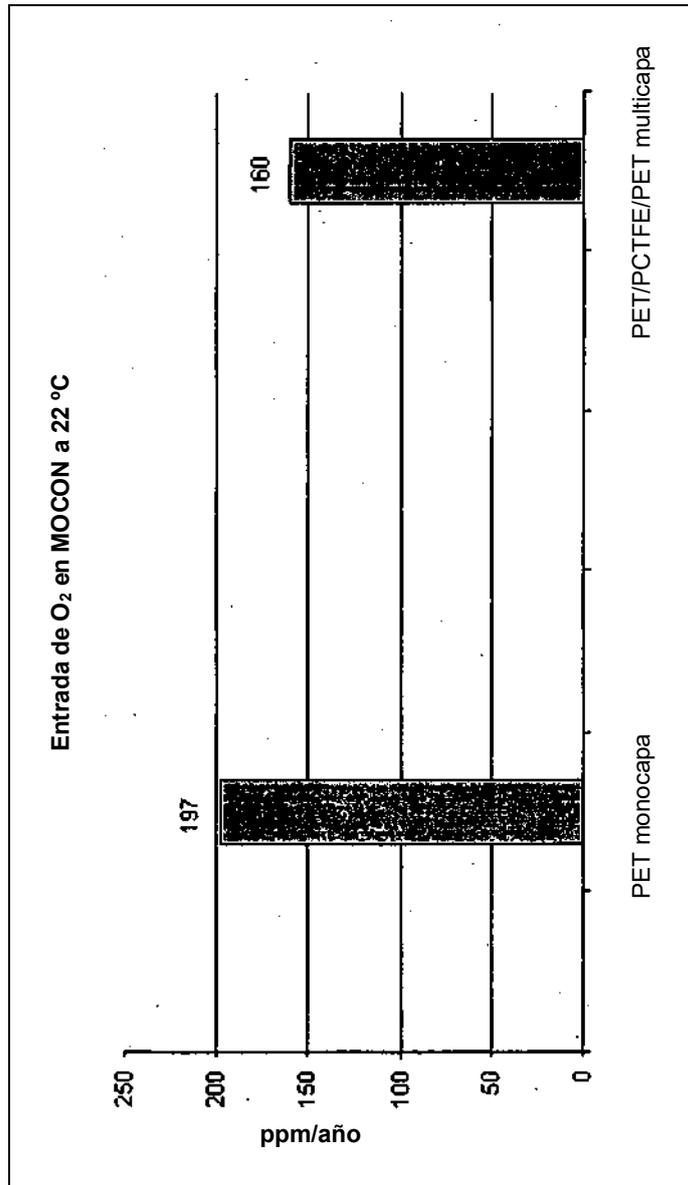


Fig. 3

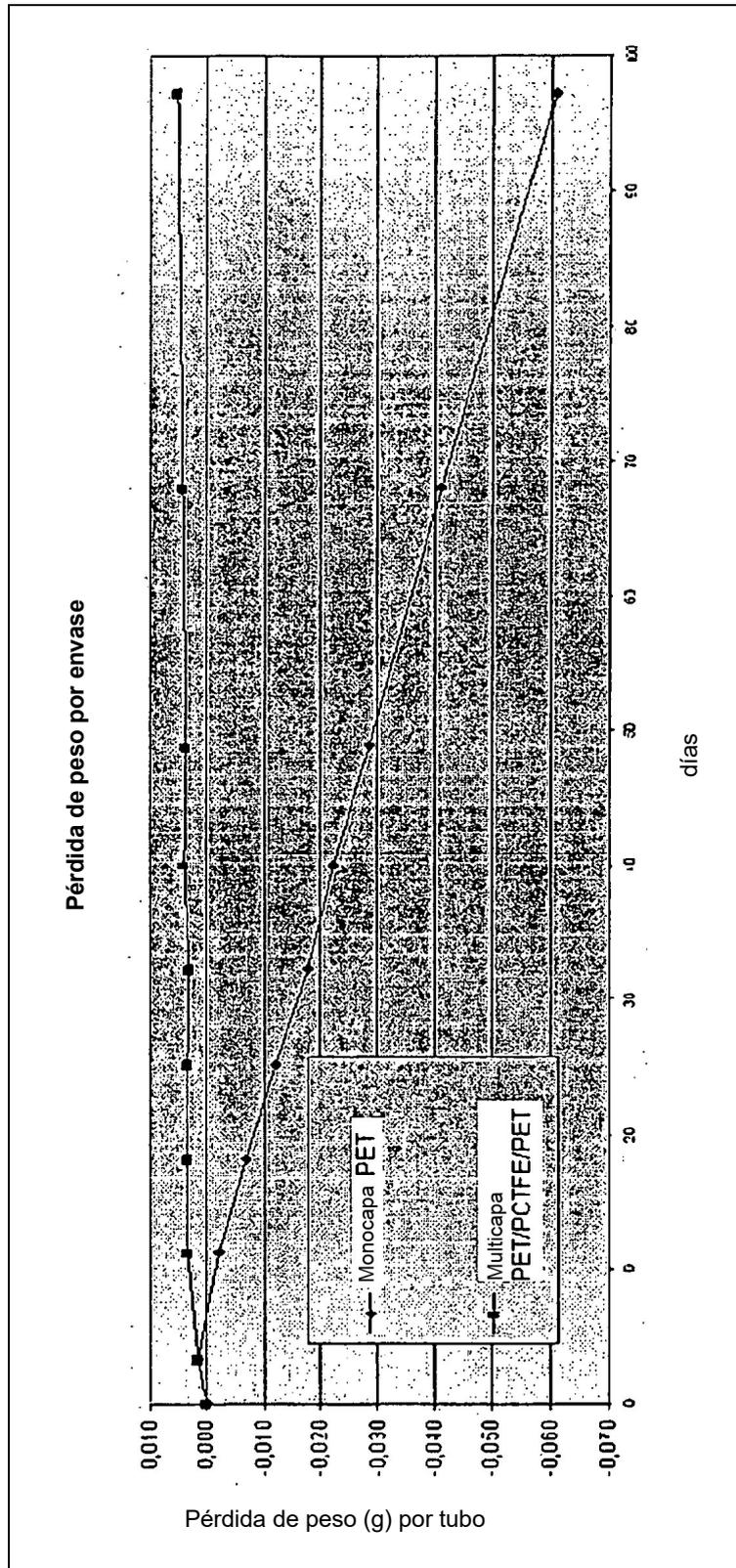


Fig. 4

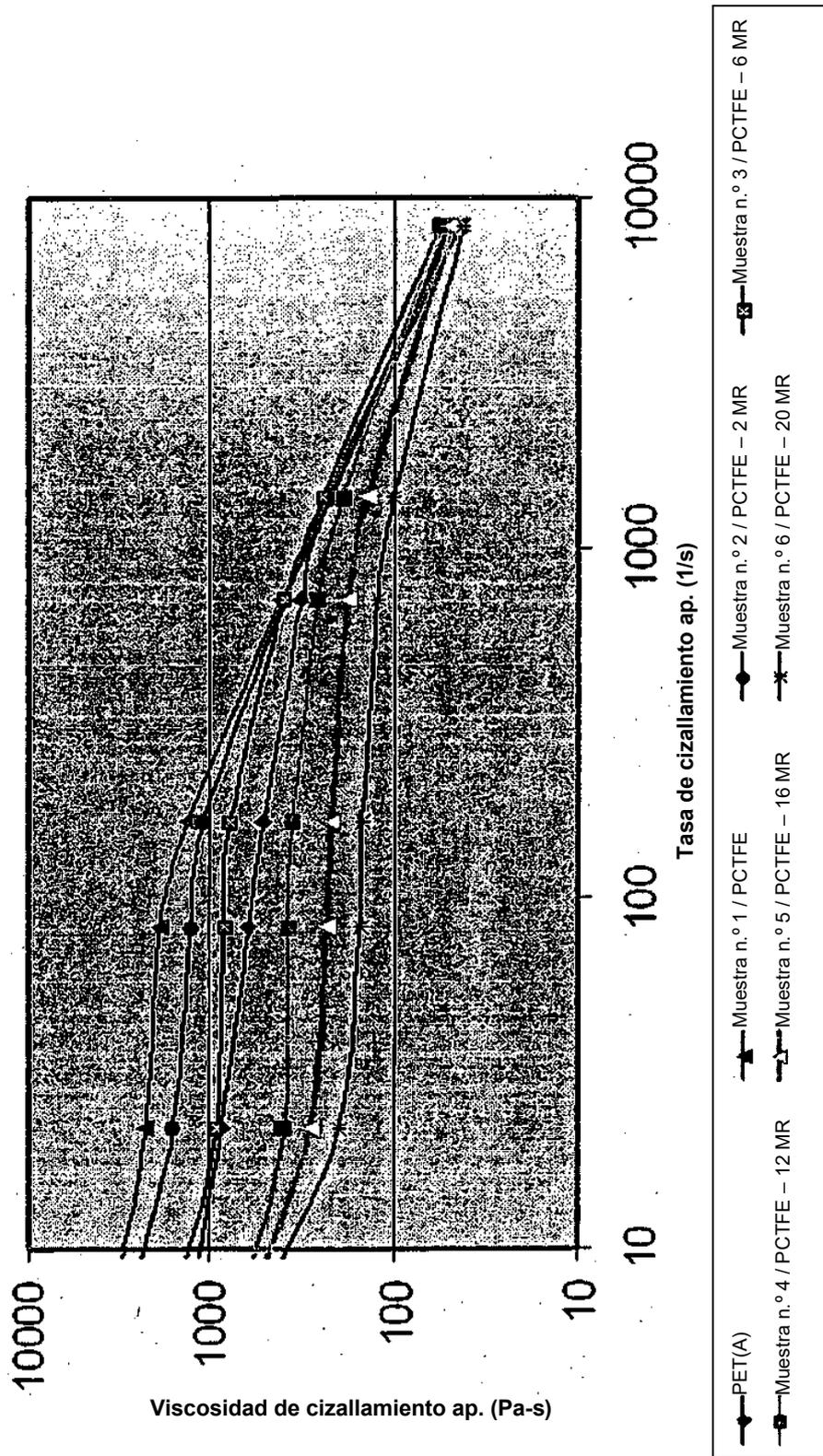


Fig. 5