

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 500**

51 Int. Cl.:

A61M 5/178 (2006.01)

B05D 1/00 (2006.01)

B05D 5/08 (2006.01)

C03C 17/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.01.2010 PCT/US2010/021238**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.07.2010 WO10083437**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2010 E 10732164 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 2387502**

54 Título: **Método para tratamiento de una superficie hidrófila**

30 Prioridad:

16.01.2009 US 354950

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

09.04.2019

73 Titular/es:

**TRIBOFILM RESEARCH, INC. (100.0%)
625 Hutton Street Suite 105
Raleigh, NC 27606, US**

72 Inventor/es:

**SAKHRANI, VINAY G. y
TOMASINO, CHARLES**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 708 500 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

Método para tratamiento de una superficie hidrófila

Referencia cruzada con solicitudes relacionadas

5 La presente solicitud es una Continuación en Parte de la Solicitud de Patente de EE.UU. con número de serie 11/464.819 presentada el 15 de agosto de 2006 y se relaciona con la Patente de EE.UU. n.º. 7.431.989 expedida el 7 de octubre de 2008, titulada como "Article with Lubricated Surface and Method," que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

Antecedentes

10 Es bien sabido en la técnica que la fricción es la fuerza resistente que evita que dos objetos se deslicen libremente cuando están en contacto entre sí. Existe un número de diferentes tipos de fuerzas por fricción dependiendo del movimiento en particular que se esté observando. La fricción estática es la fuerza que retiene un objeto estacionario hasta el punto donde el objeto comienza a moverse. La fricción cinética es la fuerza resistiva entre dos objetos en movimiento que están en contacto entre sí. Para cualquiera de los dos objetos en contacto entre sí, se puede determinar un valor conocido como coeficiente de fricción que es una medida relativa de esas fuerzas por fricción. De este modo, hay un coeficiente estático de fricción y un coeficiente cinético de fricción. Dicho de otro modo, el coeficiente de fricción se refiere a la cantidad de fuerza necesaria para iniciar el movimiento entre dos superficies en contacto entre sí o para mantener este movimiento deslizante una vez que se inicia. Debido a su composición química, propiedades físicas y dureza superficial, diversos objetos tienen diferentes coeficientes de fricción. Los materiales más suaves y más compatibles tales como caucho y elastómeros tienden a tener valores de coeficiente de fricción más altos (más resistentes al deslizamiento) que materiales menos compatibles. Entre más bajo el valor del coeficiente de fricción, más baja la fuerza resistiva o más pulidas son las superficies. Por ejemplo, un bloque de hielo sobre una superficie de acero pulida podría tener un bajo coeficiente de fricción, mientras que un ladrillo sobre una superficie de madera podría tener un coeficiente de fricción mucho más alto.

25 La diferencia entre los coeficientes de fricción estático y cinético se conoce como "pegue y despegue." El valor de pegue y despegue es muy importante para los sistemas que se someten a un movimiento hacia atrás y hacia delante, pare y arranque o muy lento. En tales sistemas, típicamente se aplica una fuerza a uno de los dos objetos que están en contacto. Esta fuerza se debe aumentar gradualmente hasta que el objeto comience a moverse. En el punto de movimiento inicial, que se denomina como "ruptura," se ha superado la fricción estática y las fuerzas por fricción cinéticas se vuelven dominantes. Si el coeficiente estático de fricción es mucho mayor que el coeficiente cinético de fricción, entonces puede haber un movimiento repentino y rápido del objeto. Este movimiento rápido puede ser indeseado. Adicionalmente, para sistemas de movimiento lento, los objetos pueden pegarse nuevamente después del movimiento inicial, seguido de otra ruptura repentina. Este ciclo repetitivo de pegarse y ruptura se denomina como "adherencia estática."

35 Para minimizar la fricción entre dos superficies, se puede aplicar un lubricante que reduce la fuerza requerida para iniciar y mantener el movimiento deslizante. Sin embargo, cuando dos superficies lubricadas permanecen en contacto durante periodos prolongados de tiempo, el lubricante tiene una tendencia a migrar fuera del área de contacto debido a la fuerza de compresión entre las dos superficies. Este efecto tiende a aumentar a medida que aumenta la fuerza de compresión. A medida que más lubricante migra entre las dos superficies, la fuerza requerida para iniciar el movimiento entre las superficies se puede revertir a las de las superficies no lubricadas y puede ocurrir adherencia estática. Este fenómeno también puede ocurrir en sistemas de movimiento lento. Debido a la velocidad lenta, el intervalo de tiempo es suficiente para provocar que el lubricante migre fuera del área de contacto. Una vez que el objeto se mueve más allá del área agotada de lubricante, el objeto entra en contacto con un área rica en lubricante. La fuerza por fricción es menor en el área rica en lubricante y puede ocurrir un movimiento rápido repentino del objeto.

45 Se han hecho intentos para reducir la migración de lubricante entre superficies en contacto entre sí. En particular, existen métodos que usan una fuente de energía para tratar un lubricante aplicado a una o más de las superficies de modo tal que se reduce la migración.

50 La información relevante de intentos para solucionar los problemas anteriores usando un plasma de gas como fuente de energía para varias realizaciones específicas se puede encontrar en las siguientes Patentes de EE.UU.: n.º. 4.536.179; n.º. 4.767.414; n.º. 4.822.632; n.º. 4.842.889; n.º. 4.844.986; n.º. 4.876.113; n.º. 4.960.609; n.º. 5.338.312; y n.º. 5.591.481. Sin embargo, cada una de esas referencias tiene la desventaja de que trata la capa de lubricante con un plasma de gas ionizante generado al vacío, lo que hace que los métodos sean poco prácticos para operaciones de producción a gran escala.

55 Existe una necesidad, por lo tanto, por un método para producir una superficie lubricada en donde se reduzca la migración de lubricante del área de contacto entre dos superficies de modo tal que se minimicen la fuerza de ruptura y la fuerza de fricción por deslizamiento, en donde tal método no se conduce al vacío. También existe una necesidad por artículos producidos por tal método.

Compendio

Los inventores de la presente invención son coinventores de la Patente de EE.UU. n.º. 7.431.989, titulada "Article with Lubricated Surface and Method" que se incorpora por la presente por referencia en su totalidad. Se ha comprobado que la Patente de EE.UU. n.º. 7.431.989 es útil para lubricar jeringas médicas. Las jeringas médicas típicamente se usan en dos formas generales. En la primera, la jeringa se llena con líquido, después el líquido se dispensa casi inmediatamente. En la segunda, conocida comúnmente como jeringas prellenadas, la jeringa se llena con líquido y después se almacena durante un periodo de tiempo. Mientras que la invención de la Patente de EE.UU. n.º. 7.431.989 se puede usar en cualquier caso, se ha descubierto que se puede usar un método nuevo y novedoso en combinación con la invención de la Patente de EE.UU. n.º. 7.431.989 para potenciar adicionalmente la estabilidad de la capa de lubricante en superficies hidrófilas tales como el vidrio. En particular, la presente invención es útil cuando el líquido se almacena en la jeringa durante un periodo de tiempo.

Una realización de la presente invención comprende un método para lubricar una superficie al aplicar un agente de acoplamiento a la superficie, exponer la superficie a un primer plasma de gas ionizante a aproximadamente la presión atmosférica, aplicar un lubricante a la superficie y exponer la superficie a un segundo plasma de gas ionizante a aproximadamente la presión atmosférica. Tanto el primer como el segundo plasma de gas ionizante se pueden generar a partir de un gas de proceso que puede estar compuesto por uno o más gases portadores y/o uno o más gases reactivos. El gas portador puede estar compuesto por uno o más gases inertes y el gas reactivo puede estar compuesto por uno o más compuestos de hidrocarburo, fluorocarburo u organometálicos. En una realización, el agente de acoplamiento es un agente de acoplamiento de tipo silano. Una realización comprende aplicar el agente de acoplamiento a la superficie, seguido de la aplicación del lubricante. La superficie después se expone a un plasma de gas ionizante a aproximadamente la presión atmosférica.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama esquemático de un polímero y un sustrato de vidrio de acuerdo con una realización.

La Figura 2 es un diagrama esquemático de la función de un agente de acoplamiento de tipo silano de acuerdo con una realización.

La Figura 3 es un gráfico de medidas experimentales de la fuerza aplicada a un émbolo de jeringa como una función de tiempo de infusión, donde el cilindro de la jeringa se revistió con un lubricante específico y se expuso a un plasma de gas ionizante a aproximadamente el plasma atmosférico. En este gráfico, los cilindros de jeringa estaban vacíos.

La Figura 4 es un gráfico de medidas experimentales de la fuerza aplicada a un émbolo de jeringa como una función de tiempo de infusión, donde el cilindro de la jeringa se revistió con un lubricante específico y se expuso a un plasma de gas ionizante a aproximadamente el plasma atmosférico. En este gráfico, los cilindros de jeringa se llenaron con agua desionizada.

La Figura 5 es un gráfico de medidas experimentales de la fuerza aplicada a un émbolo de jeringa como una función de tiempo de infusión, donde el cilindro de la jeringa se expuso a un plasma de gas ionizante a aproximadamente la presión atmosférica, se revistió con un lubricante específico y se expuso a un plasma de gas ionizante a aproximadamente el plasma atmosférico. En este gráfico, los cilindros de jeringa se llenaron con agua desionizada.

La Figura 6 es un gráfico de medidas experimentales de la fuerza aplicada a un émbolo de jeringa como una función de tiempo de infusión, donde el cilindro de la jeringa se revistió con un agente de acoplamiento y un lubricante específico, después se expuso a un plasma de gas ionizante a aproximadamente el plasma atmosférico de acuerdo con una realización de la presente invención. En este gráfico, los cilindros de jeringa se llenaron con agua desionizada.

La Figura 7 es un gráfico de medidas experimentales de la fuerza aplicada a un émbolo de jeringa como una función de tiempo de infusión, donde el cilindro de la jeringa se revistió con un agente de acoplamiento, se expuso a un plasma de gas ionizante a aproximadamente la presión atmosférica, se revistió con un lubricante específico, después se expuso a un plasma de gas ionizante a aproximadamente la presión atmosférica de acuerdo con una realización de la presente invención. En este gráfico, los cilindros de jeringa se llenaron con agua desionizada.

Descripción

En la siguiente descripción se usan un número de expresiones. Para proporcionar un entendimiento claro y consistente de la memoria descriptiva y de las reivindicaciones adjuntas, incluyendo el alcance que se da a tales expresiones, se proporcionan las definiciones a continuación:

Presión atmosférica. Una realización de la invención implica la generación de un plasma de gas ionizante. Mientras que los plasmas de gas se pueden producir bajo diversos niveles de vacío, la invención usa un plasma generado esencialmente a presión atmosférica. Si bien no se producen deliberadamente condiciones de vacío o por encima de la presión atmosférica realizando el método de la invención, las características del flujo de gas pueden crear una desviación de presión atmosférica. Por ejemplo, cuando se usa un método de la invención para tratar el interior de un objeto cilíndrico, el gas que fluye en el cilindro puede resultar en una presión más alta dentro del cilindro que fuera del cilindro.

Ruptura. Una realización de la invención implica superficies en contacto deslizante entre sí. Cuando las superficies están en contacto pero en reposo, se debe aplicar una fuerza a una de las superficies para iniciar el movimiento. Esta fuerza aplicada se debe aumentar hasta que se superan las fuerzas por fricción que se oponen al movimiento. El punto en el que la fuerza aplicada apenas sobrepasa la fuerza por fricción y se inicia el movimiento se conoce como ruptura.

5 Vibración. El movimiento de pegue y despegue repetitivo asociado al movimiento de superficies en contacto entre sí se conoce como vibración. Cuando un lubricante está presente entre las superficies, puede ocurrir vibración cuando el lubricante se comprime entre las superficies, resultando en un aumento del coeficiente de fricción. Por lo tanto, se debe aplicar una fuerza más grande a las superficies para iniciar el movimiento, lo que puede provocar un movimiento exagerado repentino. La vibración ocurre cuando este ciclo es repetitivo.

10 Coeficiente de fricción. El coeficiente de fricción se refiere a la cantidad de fuerza necesaria para iniciar el movimiento entre dos superficies que están en contacto entre sí, o para mantener este movimiento deslizante una vez que se inicia. Numéricamente, la expresión se define como la relación de la fuerza resistiva de fricción dividida por la fuerza normal o perpendicular que empuja los objetos entre sí.

15 Radiación de haz de electrones. La radiación de haz de electrones es una forma de radiación ionizante producida por, primero, generar electrones por medio de un conjunto disparador de electrones, acelerando los electrones y enfocando los electrones en un haz. El haz puede ser tanto pulsado como continuo.

Fricción. La fricción es una fuerza resistiva que evita que dos objetos se deslicen libremente uno contra el otro.

Perfluoropoliéter Funcionalizado. Un perfluoropoliéter que contiene uno o más grupos funcionales reactivos.

20 Radiación gamma. La radiación gamma es un tipo de forma de onda electromagnética, a menudo emitida al mismo tiempo en que el núcleo inestable de determinados átomos emite tanto una partícula alfa como una beta cuando se descompone el núcleo. La radiación gamma, que es una forma de onda electromagnética, es similar a la luz visible y a los rayos x pero con un nivel de energía mayor que permite que penetre profundamente en los materiales.

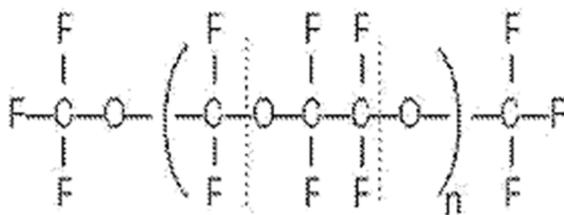
25 Plasma de Gas. Cuando se le imparte suficiente energía a un gas, los electrones se pueden extraer de los átomos del gas, creando iones. El plasma contiene electrones e iones de movimiento libre, así como un espectro de electrones y fotones.

Ionización. Ionizar significa que hay suficiente energía presente para romper enlaces químicos.

Solución de lubricante-disolvente (solución de revestimiento). El lubricante se puede diluir con un disolvente apropiado antes de aplicar el lubricante sobre la superficie. La mezcla de lubricante y disolvente resultante se conoce como una solución de lubricante-disolvente.

30 Inmovilización. Las jeringas usadas en aplicaciones a menudo se prellenan antes del uso y se almacenan. La cantidad de tiempo entre el llenado de la jeringa y la descarga de la jeringa se conoce como tiempo de inmovilización. En general, la inmovilización aumenta la fuerza de ruptura.

Perfluoropoliéter. Un perfluoropoliéter es un compuesto con la estructura química general de:



35 Pegue y despegue. La diferencia entre los coeficientes de fricción estático y cinético se conoce como pegue y despegue. En sistemas donde hay presente un lubricante, grandes fuerzas de acoplamiento pueden comprimir el lubricante entre las superficies en contacto entre sí. Por lo tanto, se requiere un aumento de la fuerza para iniciar el movimiento deslizante de las superficies. Este movimiento puede ocurrir repentinamente, provocado por las superficies que entran en contacto con un área rica en lubricante. Si el lubricante se fuerza nuevamente fuera entre las superficies, pueden comenzar a unirse. El movimiento de deslizamiento puede detenerse hasta que se aumenta la fuerza lo suficiente para iniciar una vez más el movimiento. Esta alternancia entre pegarse y deslizarse se conoce como pegue y despegue.

Adherencia estática. El fenómeno general de pegue y despegue se conoce como adherencia estática.

45 En la Patente de EE.UU. nº. 7.431.989 se ha descrito un método para la reducción de la migración de lubricante entre superficies en contacto entre sí, que comprende aplicar un lubricante a una o más de las superficies, después, tratar la superficie revestida con lubricante exponiéndola a una fuente de energía. Otra realización descrita en esa patente

comprende exponer la superficie a una fuente de energía, específicamente, a un plasma de gas ionizante a aproximadamente la presión atmosférica, antes de la aplicación del lubricante. Se ha teorizado que exponer la superficie al plasma de gas ionizante a aproximadamente la presión atmosférica antes de aplicar el lubricante crea sitios activos sobre la superficie que facilitan la migración reducida del lubricante. Como resultado de estos métodos, el lubricante resiste la migración entre las superficies en contacto entre sí, reduciendo, de esa manera, la fuerza de ruptura y la fuerza de fricción por deslizamiento.

Experimentos adicionales han mostrado que, sobre superficies hidrófilas tales como vidrio, se puede formar una fina capa de agua sobre la superficie después de que la superficie se expone a una fuente de energía y antes de la aplicación del lubricante. De hecho, en condiciones ambientales, siempre puede estar presente una capa de agua sobre la superficie de vidrio. La aplicación subsiguiente del lubricante sobre la capa de agua puede llevar a mayor migración del lubricante entre superficies que están en contacto entre sí. Se ha teorizado que la capa de agua disminuye la retención de la capa de lubricante sobre la superficie como se alcanzó mediante los métodos de la Patente de EE.UU. n.º. 7.431.989. El agua, que puede estar presente en el aire que circunda la superficie, se condensa sobre la superficie casi inmediatamente después de la exposición a la fuente de energía a menos que la superficie se mantenga a una temperatura de al menos aproximadamente 130 °C. Mantener tales temperaturas es poco práctico en un ambiente de producción a gran escala.

La experimentación también ha mostrado que, cuando una jeringa médica hecha de vidrio se llena con un líquido y el émbolo se inmoviliza durante un periodo de tiempo, el líquido tiene una tendencia a migrar bajo la capa de lubricante y disminuir la resistencia del enlace del lubricante a la superficie de vidrio. Este fenómeno es el resultado de la naturaleza hidrófila de la superficie de vidrio. El líquido en la jeringa tiene una tendencia a humedecer la superficie de vidrio debido a la naturaleza hidrófila de la superficie. La presente invención sirve para modificar las características de superficie del vidrio para aumentar su hidrofobia. Como tal, se reduce la afinidad entre la superficie de vidrio y del líquido almacenado en la jeringa y el líquido ya no tiende a humedecer la superficie de vidrio. Esto minimiza la migración del líquido bajo la capa de lubricante y permite que la invención de la Patente de EE.UU. n.º. 7.431.989 funcione, así como con las jeringas llenas e inmovilizadas como con las que se usan inmediatamente después del llenado.

En una realización de la presente invención, la fuente de energía es un plasma de gas ionizante compuesto por uno o más gases portadores y uno o más gases reactivos. El gas portador puede ser un gas noble que incluye, por ejemplo, helio, neón, argón, criptón y xenón. Alternativamente, el gas portador puede ser un gas oxidativo que incluye, por ejemplo, aire, oxígeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y vapor de agua. Aún en otra alternativa, el gas portador puede ser un gas no oxidativo que incluye, por ejemplo, nitrógeno e hidrógeno. También se pueden usar mezclas de cualquiera de estos gases portadores.

El gas reactivo puede ser cualquier gas de hidrocarburo, tal como un alcano representado por la fórmula química C_nH_{2n+2} , un alqueno representado por la fórmula química C_nH_{2n} y un alquino representado por la fórmula química C_nH_{2n-2} . Ejemplos de alcanos son metano, etano, propano, butano y semejantes. Ejemplos de alquenos son etileno, propileno, isobutileno y semejantes. Ejemplos de alquinos son etino (acetileno), propino, 1-butino y semejantes. Adicionalmente, el gas reactivo puede estar compuesto por fluorocarburo, en donde uno o más de los átomos de hidrógeno en los compuestos de hidrocarburo listados anteriormente se reemplazan con un átomo de flúor. Ejemplos de estos compuestos fluoroquímicos son tetrafluorometano, tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno. Adicionalmente, el gas reactivo puede ser un compuesto organometálico. Ejemplos de compuestos organometálicos son tetrametilsilano y hexametildisiloxano. También se pueden usar mezclas de cualquiera de estos gases reactivos.

El método, de acuerdo con una realización de la presente invención, comprende aplicar un agente de acoplamiento a la superficie hidrófila antes de exponer la superficie al plasma de gas ionizante. En una realización, el agente de acoplamiento es un agente de acoplamiento de tipo silano. Los agentes de acoplamiento de tipo silano tienen la habilidad de formar un enlace entre materiales orgánicos y materiales inorgánicos tales como los materiales con propiedades silíceas. Un material inorgánico común adecuado para una realización de la presente invención es vidrio.

La estructura química general de un agente de acoplamiento de tipo silano es $R-(CH_2)_n-Si-X_3$. Esta estructura ilustra las dos clases de funcionalidad típicas de agentes de acoplamiento. El grupo R puede ser un grupo organofuncional no hidrolizable unido al átomo de silicio a través de un enlace silicio-carbono. La funcionalidad del grupo R se selecciona para impartir características deseadas, tales como aumentar la propiedad hidrofóbica de la superficie inorgánica o proporcionar la habilidad para enlazarse con un polímero orgánico. El grupo X puede ser un grupo hidrolizable capaz de formar grupos silanol (Si-OH). Los grupos silanol se pueden enlazar con grupos hidroxilo en superficies poliméricas tales como materiales silíceos. Los grupos hidrolizables pueden ser halógenos, alcoxi (-O-R), o aciloxi (-O-COR). Cada uno de estos grupos es capaz de reaccionar con agua para formar silanoles que, a su vez, se pueden condensar para formar enlaces de siloxano o reaccionar con grupos hidroxilo en superficies poliméricas.

Las Figuras 1 y 2 ilustran esquemáticamente la función de un agente de acoplamiento de tipo silano en combinación con vidrio como material inorgánico. La Figura 1 ilustra un compuesto de polímero con un grupo organofuncional R' que se desea que se enlace al sustrato de vidrio. El grupo R' del polímero tiene una afinidad muy baja para los grupos hidroxilo (-OH) del sustrato de vidrio. De este modo, puede ocurrir poco o ningún enlace entre el polímero y el sustrato de vidrio. Mientras que se puede aplicar el polímero al sustrato de vidrio, la falta de enlace entre los dos permite que

el polímero sea removido fácilmente del sustrato de vidrio. A modo de ejemplo, se puede aplicar una silicona lubricante al cilindro de una jeringa de vidrio, pero el movimiento del tapón dentro del cilindro limpiará el lubricante de la superficie de vidrio.

En la Figura 2, el agente de acoplamiento de tipo silano incluye un grupo organofuncional R que se puede enlazar con el grupo organofuncional R' del polímero. El agente de acoplamiento también incluye grupos hidrolizables (grupos -OH como se ilustra en la Figura 2) capaces de enlazarse con el sustrato. En esta realización, los grupos hidrolizables se hidrolizan para formar especies que contienen silanol. Después se produce la condensación a oligómeros y los oligómeros hidrógeno se enlazan con los grupos -OH del sustrato. Después puede suceder una etapa de secado o cura, formando un enlace covalente entre el agente de acoplamiento y el sustrato. Debido a que el polímero se adhiere al grupo organofuncional R del agente de acoplamiento, el polímero se enlaza efectivamente al sustrato de vidrio. Usando nuevamente el ejemplo de la jeringa de vidrio cilindro, un polímero (por ejemplo, un lubricante de perfluoropoliéster) se puede adherir mejor al cilindro de jeringa usando un agente de acoplamiento de modo tal que la mayoría del polímero, si no es que todo, permanece en el lugar en el cilindro de jeringa cuando se mueve el tapón dentro del cilindro de jeringa. Como se usa en la presente memoria, el término "adherir" simplemente se refiere al polímero que permanece en el lugar en la superficie de vidrio cuando se somete a fuerzas mecánicas, tales como las fuerzas impartidas al mover el tapón dentro del cilindro de jeringa. El uso del término no debería interpretarse como que implica cualquier mecanismo adhesivo en particular, ya sea mecánico o químico y no debe implicarse ninguna limitación.

Típicamente, los agentes de acoplamiento de tipo silano tienen un grupo organofuncional (R) y tres grupos hidrolizables (X), como se ilustró en la anterior estructura química general. La reacción del agente de acoplamiento típicamente es a proceso de cuatro etapas que comienza hidrolizando los tres grupos hidrolizables para formar especies que contienen silanol tales como R-Si(OH)₃. A continuación sigue la condensación de las especies que contienen silanol a oligómeros. Los oligómeros después forman enlaces de hidrógeno con grupos hidroxilo (-OH) del sustrato. En la etapa final, ocurre el secado o curado, durante el cual se pierde agua y se forma un enlace covalente entre el agente de acoplamiento y el sustrato.

Por lo menos hay dos clases generales de agentes de acoplamiento de tipo silano que se pueden usar benéficamente con la presente invención. La primera clase se conoce como silanos hidrofóbicos. Los silanos hidrofóbicos se pueden clasificar adicionalmente de acuerdo con el número de átomos de carbono en el grupo organofuncional (R) y la estructura del grupo hidrolizable (X). El grupo organofuncional, en el caso de un silano hidrofóbico puede ser un grupo metilo, grupo alquilo lineal de la fórmula general CH₃(CH₂)_n donde n=1 a aproximadamente 33, grupo alquilo ramificado o cíclico, grupo fenilo, grupo fenilalquilo o grupo naftilo. El grupo hidrolizable puede ser un grupo cloro, grupo metoxi, grupo etoxi, grupo propoxi, grupo butoxi, grupo acetoxi, grupo amino o grupo silizano.

La segunda clase general de agentes de acoplamiento de tipo silano son los silanos insaturados. Estos silanos se pueden clasificar de manera similar a la clasificación de los silanos hidrofóbicos. El grupo organofuncional en el caso de un silano insaturado puede ser un grupo alilo, grupo acriloxi, grupo metacriloxi o un grupo vinilo. Además, los silanos de vinilo pueden incluir un grupo hidrolizable de acetoxi. La anterior lista de silanos hidrofóbicos e insaturados se proporciona como ejemplo y no se pretende que sea limitante de ninguna forma. Se pueden usar otros agentes de acoplamiento de tipo silano en la presente solicitud.

Los ejemplos no limitadores de agentes de acoplamiento de tipo silano específicos que se pueden usar en la presente invención incluyen metiltriclorosilano, metiltriacetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, etiltriclorosilano, etiltriacetoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltriethoxisilano, propil triclorosilano, propil trimetoxisilano, propil triethoxisilano, octadeciltriclorosilano, octadeciltrimetoxisilano, octadeciltriethoxisilano, isobutil triclorosilano, isobutil trimetoxisilano, t-butiltriclorosilano, isopentiltriclorosilano, ciclohexiltriclorosilano, ciclohexiltrimetoxisilano, feniltriclorosilano, feniltrimetoxisilano, feniltriacetoxisilano, feniltriethoxisilano, p-toliltriclorosilano, p-toliltrimetoxisilano, 1-naftiltrimetoxisilano, (1-naftilmetil)triclorosilano, dietildiclorosilano, dietildiethoxisilano, dibutildiclorosilano, dibutildimetoxisilano, acetoxietiltriclorosilano, acetoxietiltrimetoxisilano, etoxietiltriethoxisilano, acriloximetiltrimetoxisilano, (3-acriloxipropil)triclorosilano, (3-acriloxipropil)trimetoxisilano, alidimetoxisilano, alidiclorosilano, alilmetiltriclorosilano, aliltriclorosilano, aliltrimetoxisilano, aliltriethoxisilano, metilacriloximetiltriethoxisilano, metacriloximetiltrimetoxisilano, metilacriloxipropil triethoxisilano, metacriloxipropil trimetoxisilano, viniltriclorosilano, viniltriacetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, divinildiclorosilano, 1,3-diviniltetraetoxidisolano, 1-8-bis(trimetoxisilil)octano, 1-8-bis(triethoxisilil)octano, 1-6-bis(trimetoxisilil)hexano, 1-6-bis(triethoxisilil)hexano, 1-2-bis(trimetoxisilil)decano, bis(trimetoxisilil)etano, bis(3-trimetoxisililpropil)amino, N,N'-bis[(3-trimetoxisililpropil)etil]enodiamino, metacriloxipropil triethoxisilano, acriloxipropil triethoxisilano, metacriloximetil triethoxisilano, acriloximetil triethoxisilano, vinil triethoxisilano, etil triacetoxisilano y n-octadecil trimetoxisilano.

En una realización, el agente de acoplamiento de tipo silano es un disilano perfluoroéter polimérico tal como FluoroSil™ FSD-2500 y FSD-4500 disponibles en Cytonix Corporation, Beltsville, Maryland y Fluoro link S10 de Solvay Solexis, Inc. En una realización, el agente de acoplamiento de tipo silano es un polisilano perfluoroéter polimérico tal como FluoroSil™ FSQ-3000 disponible en Cytonix Corporation, Beltsville, Maryland.

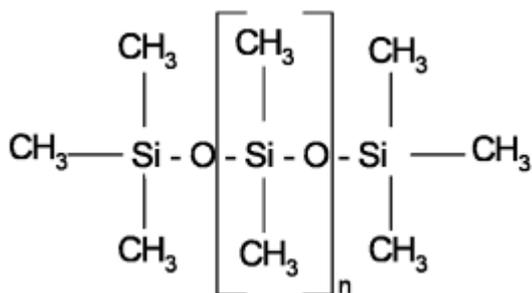
El plasma de gas ionizante se puede generar usando al menos un gas portador y/o al menos un gas reactivo. La concentración de gas reactivo puede variar de aproximadamente 0,001 por ciento a aproximadamente 10 por ciento.

El tiempo en el que la superficie se expone al plasma de gas ionizante puede variar de aproximadamente 0,1 segundos a aproximadamente 5 minutos. El plasma de gas ionizante deposita una capa de material directamente sobre el agente de acoplamiento, creando una barrera entre la superficie y el agua en el aire, en oposición a la creación de sitios de enlace activos como en el método de la Patente de EE.UU. n.º. 7.431.989. De este modo, ahora la superficie es hidrofóbica y casi no se forma una capa de agua sobre la superficie. La capa de lubricante reticulada formada mediante el método de la Patente de EE.UU. n.º. 7.431.989 se puede aplicar a la capa de barrera sin la interferencia de una capa de agua. Adicionalmente, se evita que el líquido migre bajo la capa de lubricante reticulada debido a que el líquido ya no tiene una tendencia a humedecer la superficie de vidrio debido a la nueva naturaleza hidrofóbica de la superficie.

Los parámetros exactos bajo los cuales se genera el plasma de gas ionizante, tales como el nivel de potencia y caudal de flujo de gas, no son críticos para los métodos de la presente invención. Estos parámetros se seleccionan con base en factores que incluyen, por ejemplo, el gas en el que se debe generar el plasma, la geometría de electrodo, la frecuencia de la fuente de potencia y las dimensiones de la superficie que se va a tratar.

El lubricante se puede aplicar a la superficie del objeto por cualquiera de los diversos métodos conocidos en la técnica. A modo de ejemplo, los métodos de aplicación adecuados incluyen pulverización, atomización, moldeo por rotación, pintura, inmersión, barrido, tamboreación y ultrasónicos. El método usado para aplicar el lubricante no es esencial para el desempeño de la invención.

El lubricante puede ser un compuesto fluoroquímico o un compuesto a base de polisiloxano. En una realización de la presente invención, el compuesto fluoroquímico es un perfluoropoliéter (PFPE). Ejemplos representativos de PFPE disponibles comercialmente incluyen, por ejemplo, Fomblin M®, Fomblin Y®, y Fomblin Z® familias de lubricantes de Solvay Solexis; Krytox® de E.I. du Pont de Nemours and Company; y Demnum™ de Daikin Industries, Limited. La Tabla 1 presenta las estructuras químicas de estos compuestos y la Tabla 2 presenta los pesos moleculares y viscosidades. En otra realización de la invención de la aplicación en tramitación con la presente, el lubricante es un PFPE funcionalizado. Ejemplos representativos de PFPE funcionalizado disponible comercialmente incluyen, por ejemplo, Fomblin ZDOF®, Fomblin ZDOF TXS®, Fomblin ZDIAC®, Fluorolink A10®, Fluorolink C®, Fluorolink D®, Fluoro link E®, Fluoro link E10®, Fluoro link F10®, Fluoro link L®, Fluoro link L10®, Fluoro link S10®, Fluorolink T®, y Fluorolink T10®, de Solvay Solexis como se muestra en la Tabla 3. Aún en otra realización de la invención de la Patente de EE.UU. n.º. 7.431.989, el PFPE funcionalizado puede ser una emulsión. Un ejemplo representativo de emulsiones de PFPE funcionalizado disponibles comercialmente son, por ejemplo, Fomblin FE-20C® y Fomblin FE-20AG® de Solvay Solexis. En otra realización de la invención de la Patente de EE.UU. n.º. 7.431.989, el compuesto a base de polisiloxano es un aceite de silicona con una formulación química de dimetilpolisiloxano de la siguiente estructura química general:



donde n = 10 - 50.000

El número (n) de unidades de solano de repetición en la cadena polimérica determinará el peso molecular y viscosidad del aceite de silicona. A medida que el número de unidades de siloxano aumenta, el polímero se vuelve más grande y tanto el peso molecular como la viscosidad aumentan. Generalmente, el intervalo de velocidad usable de aceites de silicona es de aproximadamente 5 a aproximadamente 100.000 centistokes.

Mientras que se puede aplicar el lubricante en una forma no diluida, a menudo es ventajoso diluir el lubricante antes de aplicarlo para evitar la retención de lubricante en exceso sobre la superficie. Por ejemplo, se puede aplicar el lubricante a un cilindro de jeringa llenando el cilindro con el lubricante, después drenando el lubricante en exceso del cilindro. Dependiendo de la viscosidad del lubricante, puede permanecer una cantidad excesiva de lubricante en el cilindro, o el tiempo para drenar el cilindro puede ser excesivo. Al diluir primero el lubricante, se puede controlar la viscosidad de modo tal que el lubricante en exceso no permanezca sobre la superficie. Alternativamente, se puede aplicar el lubricante como una dispersión de agua o como una emulsión. Se puede usar cualquier disolvente adecuado como el diluyente que es compatible con el lubricante o una combinación de lubricantes usados. A modo de ejemplo, se puede usar un disolvente perfluorinado con un lubricante de perfluoropoliéter. La mezcla resultante de uno o más lubricantes y uno o más disolventes se conoce como una solución de lubricante-disolvente. La relación de dilución o el porcentaje de peso de lubricante en la solución de lubricante-disolvente variará y dependerá de un número de factores que incluyen la geometría de la superficie que se está revistiendo, la viscosidad del lubricante no diluido y el tiempo entre el revestimiento la superficie y la exposición de la superficie revestida a la fuente de energía. El porcentaje

de peso de lubricante en el disolvente, cuando se usa un disolvente, puede ser mayor o igual que aproximadamente 0,1 por ciento, tal como, por ejemplo, 1, 10, 20, 30, 40 y 50. El porcentaje de peso del lubricante en el disolvente también puede ser menor o igual que aproximadamente 95 por ciento, tal como, por ejemplo, 90, 80, 70 y 60. El disolvente de diluyente se evapora antes de que se exponga a la fuente de energía.

5 Para fines de comercialización, cuando se usa una solución de lubricante-disolvente, puede ser ventajoso calentar la superficie después de la aplicación de la solución de lubricante-disolvente pero antes de la exposición de la superficie revestida a la fuente de energía. El fin de esta etapa es facilitar la evaporación del disolvente. Cuando se producen en masa artículos de acuerdo con los métodos de la presente invención, puede ser necesario minimizar el tiempo entre la aplicación de la mezcla de lubricante-disolvente y la exposición de la superficie revestida a la fuente de energía. Por
10 lo tanto, la etapa de calentamiento causará que el disolvente se evapore más rápido que en condiciones ambientales. Mientras que el disolvente se puede evaporar en condiciones ambientales, se pueden usar temperaturas elevadas hasta aproximadamente 150 °C. Dependiendo del material de superficie, de manera general, se puede realizar la etapa de calentamiento a cualquier temperatura conveniente entre el ambiente y aproximadamente 150 °C, generalmente, en el intervalo de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 130 °C. La cantidad de tiempo que se calienta la superficie revestida depende de un número de factores que incluyen, a modo de ejemplo, la viscosidad y presión de vapor del disolvente, la espesura de la capa de solución de lubricante-disolvente aplicada a la superficie y la configuración geométrica de la superficie. La cantidad de tiempo que se calienta la superficie revestida puede ser mayor o igual que aproximadamente 0,5 minutos, tal como, por ejemplo, 1, 5, 10 y 20 minutos. La cantidad de tiempo que se calienta la superficie revestida también puede ser menor que aproximadamente 60 minutos, tal como, por
20 ejemplo, aproximadamente 50, 40 y 30 minutos.

Además de que se diluye antes de la aplicación, el lubricante también puede incluir aditivos. Los aditivos incluyen, por ejemplo, iniciadores por radicales libres tales como peróxidos y azonitrilos; modificadores de viscosidad tales como partículas de fluoroelastómeros, sílica y Teflon®; tensioactivos o agentes humectantes; agentes anticorrosivos; antioxidantes; agentes antidesgaste; agentes de tamponamientos; y tintes.

25 En una realización de la presente invención, la superficie revestida con lubricante se expone a radiación ionizante. La fuente de radiación ionizante puede ser radiación gamma o radiación por haz de electrones. Típicamente, los sistemas de procesamiento de irradiación gamma comerciales usan cobalto-60 como la fuente de radiación gamma, aunque el cesio-137 o también se puede usar otra fuente de radiación gamma. Los sistemas de radiación por haz de electrones comerciales generan electrones de una fuente eléctrica que usa un conjunto disparador de electrones, acelera los electrones, después enfoca los electrones en un haz. Este haz de electrones después se dirige hacia el material que se va a tratar. La superficie revestida con lubricante se puede exponer a una dosis de radiación ionizante que varía de aproximadamente 0,1 megarad a aproximadamente 20 megarad, además variando de aproximadamente 0,5 megarad a aproximadamente 15 megarad y variando además de aproximadamente 1 megarad a aproximadamente 10 megarad.

30 Como se usa en la presente memoria, las expresiones "que tiene", "que contiene", "que incluye", "que comprende" y semejantes son términos abiertos que indican la presencia de elementos o características declarados, pero no excluyen elementos o características adicionales. Los artículos "un", "una", "el" y "la" se destinan a incluir el plural así como el singular, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

35 La presente invención se puede llevar a cabo en otros modos específicos diferentes de los que se establecen en la presente memoria sin apartarse del alcance y características de la invención. Las presentes realizaciones, por lo tanto, se deben considerar en todos los aspectos como ilustrativas y no restrictivas y todos los cambios que se realicen dentro del significado e intervalo de equivalencia de las reivindicaciones adjuntas pretenden incluirse en las mismas.

Tabla 1

ESTRUCTURA QUÍMICA DE EJEMPLOS DE COMPUESTOS DE PERFLUOROPOLIÉTER (PFPE)	
Compuesto de PFPE	Estructura Química
Fomblin M® y Fomblin Z® (Solvay Solexis)	$\text{CF}_3[(-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_p-(\text{O}-\text{CF}_2)_q]-\text{O}-\text{CF}_3$ <p>(p + q = 40 a 180; p/q = 0,5 a 2)</p>
Fomblin Y® (Solvay Solexis)	$\text{CF}_3[(-\text{O}-\underset{\text{CF}_3}{\text{CF}}-\text{CF}_2)_m-(\text{O}-\text{CF}_2)_n]-\text{O}-\text{CF}_3$ <p>(m + n = 8 a 45; m/n = 20 a 1.000)</p>
Krytox® (E.I. du Pont de Nemours and Company)	$\text{F}-(\text{CF}-\underset{\text{CF}_3}{\text{CF}_2}-\text{O})_n-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ <p>(n = 10 a 60)</p>
Demnum™ (Daikin Industries, Limited)	$\text{F}-(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O})_n-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ <p>(n = 5 a 200)</p>

Tabla 2

PESO MOLECULAR Y VISCOSIDAD DE EJEMPLOS DE COMPUESTOS DE PERFLUOROPOLIÉTER (PFPE)		
Compuesto de PFPE	Peso Molecular (unidades de masa atómica)	Viscosidad (centistokes, 20°C)
Fomblin M® y Fomblin Z® (Solvay Solexis)	2.000 - 20.000	10 - 2.000
Fomblin Y® (Solvay Solexis)	1.000 - 10.000	10 - 2.500
Krytox® (E.I. du Pont de Nemours and Company)	500 - 12.000	7 - 2.000
Demnum™ (Daikin Industries, Limited)	1.000-20.000	10 - 2.000

Tabla 3

GRUPOS FUNCIONALES, PESO MOLECULAR Y VISCOSIDAD DE COMPUESTOS DE PERFLUOROPOLIÉTER FUNCIONALIZADO (PFPE)					
Compuesto de PFPE Funcionalizado	Grupo Funcional	Número de grupos funcionales por Molécula	Peso Molecular (unidades de masa atómica)		Viscosidad (centistokes, 20°C)
Fomblin ZDOL®	Alcohol	1-2	1.0	4.000	50 - 150
Fluorolink D® (Solvay Solexis)	-CH ₂ (OH)				
Fomblin ZDOL	Alcohol	1-2	1.0	2.500	80 - 150
TXS®					
Fluorolink E® link E10® (Solvay Solexis)	Fluoro -CH ₂ (OCH ₂ CH ₂) _n OH				
Fluoro link T® link T10® (Solvay Solexis)	Alcohol -CH ₂ OCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	2-4	1.000 - 3.000		2.000 - 3.000
Fomblin ZDIAC®	Alquilamida	1-2	1.800		Cera
Fluorolink C® (Solvay Solexis)	-CONHC ₁₈ H ₃₇				
Fluorolink L® link L10® (Solvay Solexis)	Fluoro Éster -COOR	1-2	1.000 - 2.000		10 - 25
Fluoro link S10® (Solvay Solexis)	Silano	1-2	1.750 - 1.950		170
Fluoro link F10® (Solvay Solexis)	Fosfato	1-2	2.400-3.100		18.000

5 Ejemplo 1

El ejemplo 1 es un ejemplo comparativo. Jeringas de vidrio - Pretratamiento Sin Plasma (Figuras 3 y 4)

Los cilindros de jeringa de vidrio (1 ml de tamaño) se pulverizaron con 0,3 microlitros de lubricante de perfluoropoliéter en las superficies internas del cilindro de jeringa. Estos cilindros de jeringa después se trataron con plasma a aproximadamente la presión atmosférica usando gas portador de helio pero sin cualquier gas reactivo durante 0,5 segundos. Las jeringas se ensamblaron usando tapones de caucho de halohufileo limpios.

Las jeringas tratadas se dividieron en dos grupos. El primer grupo se ensambló vacío sin ningún fluido en el mismo. El segundo grupo se llenó con agua desionizada. Los tapones de jeringa de cada conjunto se inmovilizaron en una posición en el cilindro y después se almacenaron en una estufa a 50 °C durante 72 horas. Las jeringas se removieron de la estufa y se dejaron acondicionar en condiciones ambientales durante 5 horas. Después del acondicionamiento, las fuerzas de la jeringa se midieron usando una bomba de jeringa de Aparato de Harvard montado con un dinamómetro digital Dillon AFG-100N.

Ejemplo 2

El ejemplo 2 es un ejemplo comparativo. Las jeringas de vidrio - Con Pretratamiento con Plasma de Etileno (Figuras 3, 4 y 5)

5 Los cilindros de jeringa de vidrio (1 ml tamaño) primero se trataron con plasma a aproximadamente la presión atmosférica usando las siguientes condiciones de pretratamiento:

Gas reactivo - etileno (caudal de flujo - 4 cc/min)

Gas portador - helio (caudal de flujo - 2 litros/min)

Tratamiento con plasma - 5 segundos

10 Para verificar la efectividad del pretratamiento con plasma, la superficie interna de las jeringas se probó para humedecer con una gota de agua desionizada. Antes del pretratamiento, el ángulo de contacto con agua fue de aproximadamente 5 grados indicando un humedecimiento completo de la superficie. En el pretatamiento subsiguiente con plasma de etileno, el ángulo de contacto fue mayor que 50 grados indicando una superficie hidrofóbica.

15 En el pretatamiento subsiguiente con plasma de etileno, los cilindros de jeringa de vidrio se pulverizaron con 0,3 microlitros de lubricante de perfluoropoliéter en las superficies internas del cilindro de jeringa. Los cilindros de jeringa pulverizados se trataron con plasma a presión atmosférica usando gas de helio durante 0,5 segundos. Las jeringas se ensamblaron usando tapones de caucho de halobutilo limpios.

20 Las jeringas pretratadas ensambladas se dividieron en tres grupos. El primer grupo se dejó al vacío (Figura 3). El segundo grupo se llenó con agua desionizada y se almacenó a 50 °C durante 72 horas (Figura 4). El tercer grupo se llenó con agua desionizada y se almacenó a 50 °C durante 6 semanas (Figura 5). Las jeringas se removieron de la estufa y se dejaron acondicionar en condiciones ambientales durante 5 horas. Después del acondicionamiento, las fuerzas de la jeringa se midieron usando una bomba de jeringa de Aparato de Harvard montado con un dinamómetro digital Dillon AFG-10QN.

Ejemplo 3

25 El ejemplo 3 es un ejemplo de acuerdo con una realización de la invención. Las jeringas de vidrio - Tratamiento con agente de acoplamiento de tipo silano, Sin pretratamiento (Figura 6)

30 Los cilindros de jeringa de vidrio (1 ml tamaño) se pulverizaron con 0,25% de solución de n-octadecil trimetoxisilano en isopropanol y se calentaron a 100 °C durante 5 minutos. Después de la etapa de calentamiento, se encontró que la superficie resultante era hidrofóbica con un ángulo de contacto con el agua desionizada mayor que 50 °. Los cilindros de jeringa después se pulverizaron con 0,3 microlitros de lubricante de perfluoropoliéter en las superficies internas del cilindro de jeringa. Los cilindros de jeringa pulverizados se trataron con plasma a presión atmosférica usando gas de helio durante 0,5 segundos. Los cilindros de jeringa se ensamblaron usando tapones de caucho de halobutilo limpios.

35 Las jeringas ensambladas después se llenaron con agua desionizada y se almacenaron a 50 °C durante 6 semanas con el tapón inmovilizado a aproximadamente el punto medio del cilindro de jeringa. Las jeringas se removieron de la estufa y se dejaron acondicionar en condiciones ambientales durante 5 horas. Después del acondicionamiento, las fuerzas de la jeringa se midieron usando una bomba de jeringa de Aparato de Harvard montado con un dinamómetro digital Dillon AFG-100N (Figura 6).

Ejemplo 4

El ejemplo 4 es un ejemplo de acuerdo con una realización de la invención. Las jeringas de vidrio - Con agente de acoplamiento de tipo silano y pretratamiento con plasma de etileno (Figura 7)

40 Los cilindros de jeringa de vidrio (tamaño 1 ml) se pulverizaron con 0,5% de solución de metacriloxiopropil trimetoxisilano en isopropanol y se calentaron a 100 °C durante 5 minutos. Después de la etapa de calentamiento, se encontró que la superficie resultante era hidrofóbica con a ángulo de contacto con el agua desionizada mayor que 50 °C.

Después de la aplicación del agente de acoplamiento de tipo silano, los cilindros de jeringa de vidrio se trataron con plasma a aproximadamente la presión atmosférica usando las siguientes condiciones de pretratamiento:

45 Gas reactivo - etileno (caudal de flujo - 4 cc/min)

Gas portador - helio (caudal de flujo - 2 litros/min)

Tratamiento con plasma - 5 segundos

50 Después el tratamiento con plasma de etileno, los cilindros de jeringa se pulverizaron con 0,3 microlitros de lubricante de perfluoropoliéter en las superficies internas del cilindro de jeringa. Los cilindros de jeringa pulverizados se trataron con plasma a presión atmosférica usando gas de helio durante 0,5 segundos. Las jeringas se ensamblaron usando

tapones de caucho de halobutilo limpios.

5 Las jeringas ensambladas después se llenaron con agua desionizada y se almacenaron a 50 °C durante 6 semanas con el tapón inmovilizado a aproximadamente el punto medio del cilindro de jeringa. Las jeringas se removieron de la estufa y se dejaron acondicionar en condiciones ambientales durante 5 horas. Después del acondicionamiento, las fuerzas de la jeringa se midieron usando una bomba de jeringa de Aparato de Harvard montado con un dinamómetro digital Dillon AFG-10ON (Figura 7).

Discusión de Resultados

10 La Figura 3 demuestra las fuerzas de la jeringa para jeringas vacías. Un conjunto de jeringas contenidas sin cualquier pretratamiento con plasma (Ejemplo 1) y el segundo conjunto demostraron fuerzas para las jeringas procesadas con el pretratamiento con plasma de etileno (Ejemplo 2). Las jeringas se ensamblaron "vacías" sin ningún fluido en los cilindros de jeringa.

Resultados:

1. Fuerza desencadenante - las jeringas pretratadas con etileno miden una fuerza 60 por ciento menor que las no pretratadas
- 15 2. Fuerza dinámica - Ambos conjuntos de jeringas demostraron fuerzas dinámicas de la jeringa comparables.

La Figura 4 demuestra las fuerzas de la jeringa para jeringas llenas con agua desionizada. Un conjunto contiene jeringas sin ningún pretratamiento con plasma (Ejemplo 1), y el segundo conjunto demuestran fuerzas para las jeringas procesadas con el pretratamiento con plasma de etileno (Ejemplo 2).

Resultados:

- 20 1. Fuerza desencadenante - las jeringas pretratadas con etileno midieron una fuerza 60 por ciento menor que las jeringas no pretratadas.
2. Fuerza dinámica - sin pretratamiento las fuerzas dinámicas aumentaron rápidamente a niveles altamente inaceptables. Muestras de etileno pretratado demostraron una fuerza dinámica baja y consistente que es comparable con la de las jeringas vacías como se representa en la Figura 3.

25 La Figura 5 demuestra las fuerzas de la jeringa para jeringas llenas con agua desionizada que han sido pretratadas con plasma de etileno y almacenadas durante un periodo prolongado (Ejemplo 2).

Resultados:

1. Fuerza desencadenante - La fuerza desencadenante de las jeringas almacenadas durante 6 semanas se acercó a la de las jeringas no pretratadas.
- 30 2. Fuerza dinámica - La fuerza dinámica de las jeringas almacenadas durante 6 semanas no fue consistente y aumentó rápidamente, indicando también una deslaminación del polímero de plasma de etileno de la superficie de vidrio. Las partículas del polímero de plasma de etileno también eran visibles en la solución de la jeringa confirmando este modo de falla.

35 La Figura 6 demuestra las fuerzas de la jeringa para jeringas llenas con agua desionizada que han sido tratadas con un agente de acoplamiento de tipo silano (0,25% de solución de n-octadecil trimetoxisilano en isopropanol) pero no pretratadas con plasma de etileno, y después se almacenaron durante un periodo prolongado (Ejemplo 3).

Resultados:

1. Fuerza desencadenante - La fuerza desencadenante de las jeringas almacenadas durante 6 semanas se acercó a la de las jeringas no pretratadas.
- 40 2. Fuerza dinámica - Después de alcanzar la fuerza desencadenante, la fuerza dinámica de las jeringas almacenadas durante 6 semanas cayó a un nivel muy bajo y permaneció consistente al bajo nivel indicando que no hay deslaminación. La inspección visual no reveló ninguna partícula en la solución de la jeringa.

45 La Figura 7 demuestra las fuerzas de la jeringa para jeringas llenas con agua desionizada que han sido tratadas con un agente de acoplamiento de tipo silano (0,5% de solución de metacriloxipropil trimetoxisilano en isopropanol) y pretratadas con plasma de etileno, y después se almacenaron durante un periodo prolongado (Ejemplo 4).

Resultados:

1. Fuerza desencadenante - La fuerza desencadenante de las jeringas almacenadas durante 6 semanas fue de aproximadamente la mitad que la de las jeringas del Ejemplo 3.

2. Fuerza dinámica - Después de alcanzar la fuerza desencadenante, la fuerza dinámica de las jeringas almacenadas durante 6 semanas cayó a un nivel muy bajo y permaneció consistente al bajo nivel indicando que no hay deslaminación. La inspección visual no reveló ninguna partícula en la solución de la jeringa.

Conclusión

- 5 El pretratamiento con plasma de etileno resulta en una caída de 60 por ciento en la fuerza desencadenante por encima de jeringas sin tratar cuando se probaron jeringas llenas con agua desionizada así como vacías. Esto indica que la acción compresiva que resulta de las fuerzas compresivas ejercidas por el tapón inmovilizado no desplaza completamente el lubricante en el caso del cilindro de jeringa pretratado con plasma de etileno, indicando un mejor enlazamiento entre el lubricante y la superficie pretratada.
- 10 Para las jeringas llenas con agua desionizada, las fuerzas dinámicas en el caso de jeringas sin pretratamiento con plasma de etileno se elevan rápidamente a niveles altamente inaceptables, mayores que las fuerzas desencadenante iniciales. Esto indica que el agua ha desplazado el lubricante y las fuerzas aumentaron a medida que el tapón se traslada hacia abajo en el cilindro de jeringa. En el caso del plasma de jeringas pretratadas con etileno, las fuerzas dinámicas son consistentemente bajas, indicando que no hay desplazamiento del lubricante inducido por el medio de fluido. Sin embargo, después del condiciones de almacenamiento prolongadas de hasta 6 semanas, que podrían ser comunes para una jeringa prellenada, el pretratamiento con plasma de etileno falla y se deslaminación de la superficie de vidrio. Esto resulta nuevamente en un aumento de las fuerzas dinámicas de la jeringa indicando una falla de la jeringa (Figura 5). Esto indica que el pretratamiento con plasma de etileno solo resulta en una protección a corto plazo, pero que eventualmente falla cuando se expone a fluidos de base acuosa durante periodos prolongados.
- 15
- 20 La Figura 6 demuestra el uso de tratamientos con agente de acoplamiento de tipo silano y su efectividad al proporcionar estabilidad a largo plazo para la jeringa lubricada con perfluoropoliéter. Incluso después del almacenamiento de 6 semanas a temperaturas elevadas, la jeringa funciona como se desea con fuerzas de jeringa dinámicas consistentes sin causar ninguna deslaminación.
- 25 Finalmente, la Figura 7 combina el tratamiento con agente de acoplamiento de tipo silano y el pretratamiento con plasma de etileno demostrando un enlazamiento superior de la capa de pretratamiento con plasma de etileno sobre el agente de acoplamiento de tipo silano. El agente de acoplamiento de tipo silano se usa como un adhesivo de coextrusión para aumentar la compatibilidad entre la superficie de vidrio inorgánica y el polímero de plasma de etileno orgánico.
- 30 Estos resultados muestran claramente un aumento del desempeño inesperado pero extremadamente importante, de manera particular, para jeringas de vidrio que se prellenan con el medicamento (fluido) y se almacenan durante un periodo prolongado de tiempo antes de su uso.

REIVINDICACIONES

1. Un método para lubricar una superficie, que comprende proporcionar la superficie;
- aplicar un agente de acoplamiento a la superficie;
- 5 exponer la superficie a un primer plasma de gas ionizante a aproximadamente la presión atmosférica;
- aplicar un lubricante a la superficie; y
- exponer la superficie a un segundo plasma de gas ionizante.
2. El método según la reivindicación 1, en donde el primer plasma de gas ionizante está compuesto por una mezcla de un gas portador y un gas reactivo y, el segundo plasma de gas ionizante está compuesto solo por un gas portador,
- 10 en donde la concentración del gas reactivo en la mezcla de gas varía, preferiblemente, de aproximadamente 0,001 por ciento a aproximadamente 10 por ciento.
3. El método según la reivindicación 2, en donde el gas portador se selecciona a partir de uno o más grupos que comprenden helio, neón, argón, criptón, xenón, aire, oxígeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, vapor de agua, nitrógeno, hidrógeno y mezclas de los mismos.
- 15 4. El método según la reivindicación 2, en donde el gas reactivo es un compuesto de hidrocarburo.
5. El método según la reivindicación 4, en donde el gas reactivo se selecciona a partir de uno o más grupos que comprenden un alcano, un alqueno, un alquino y mezclas de los mismos.
6. El método según la reivindicación 5, en donde el gas de alcano reactivo se selecciona a partir de uno o más grupos que comprenden metano, etano, propano, butano y mezclas de los mismos
- 20 7. El método según la reivindicación 5, en donde el gas de alqueno reactivo se selecciona a partir de uno o más grupos que comprenden etileno, propileno, isobutileno y mezclas de los mismos.
8. El método según la reivindicación 5, en donde el gas de alquino reactivo se selecciona a partir de uno o más grupos que comprenden etino, propino, 1-butino y mezclas de los mismos.
9. El método según la reivindicación 2, en donde el gas reactivo es un compuesto de fluorocarburo.
- 25 10. El método según la reivindicación 9, en donde el gas reactivo de fluorocarburo se selecciona a partir de uno o más grupos que comprenden tetrafluorometano, tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y mezclas de los mismos.
11. El método según la reivindicación 2, en donde el gas reactivo es un compuesto organometálico.
12. El método según la reivindicación 11, en donde el gas reactivo organometálico se selecciona a partir de uno o más grupos que comprenden tetrametilsilano, hexametildisiloxano y mezclas de los mismos.
- 30 13. El método según la reivindicación 1, en donde en una cantidad de tiempo la superficie se expone a intervalos del primer plasma de gas ionizante de aproximadamente 0,1 segundo a aproximadamente 5 minutos.
14. El método según la reivindicación 1, en donde una cantidad de tiempo que la superficie se expone a intervalos del segundo plasma de gas ionizante de aproximadamente 0,1 segundo a aproximadamente 5 minutos.
- 35 15. El método según la reivindicación 1, en donde la superficie es una superficie de vidrio y en donde el agente de acoplamiento es un agente de acoplamiento de tipo silano que tiene la fórmula general $R-(CH_2)_n-Si-X_3$, en donde
- R es un grupo organofuncional unido a un átomo de silicio a través de un enlace silicio-carbono y
- X es un grupo hidrolizable capaz de formar grupos silanol; y que adicionalmente comprende:
- exponer la superficie de vidrio con el agente de acoplamiento de tipo silano a un primer plasma de gas ionizante a aproximadamente la presión atmosférica;
- 40 aplicar un lubricante de perfluoropoliéter a la superficie de vidrio; y
- exponer la superficie de vidrio con el lubricante de perfluoropoliéter a un segundo plasma de gas ionizante.
16. Un método para lubricar una superficie, que comprende:
- (a) proporcionar la superficie;

(b) aplicar un agente de acoplamiento a la superficie;

(c) posteriormente a la aplicación del agente de acoplamiento, aplicar un lubricante a la superficie para formar una superficie revestida; y

5 (d) exponer la superficie revestida a un plasma de gas ionizante a aproximadamente la presión atmosférica durante un periodo de tiempo predeterminado.

17. El método según la reivindicación 1 o 16, en donde la superficie es una superficie de vidrio.

18. El método según la reivindicación 1 o 16, en donde el agente de acoplamiento es un agente de acoplamiento de tipo silano que tiene la fórmula general $R-(CH_2)_n-Si-X_3$, en donde

R es un grupo organofuncional unido a un átomo de silicio a través de un enlace silicio-carbono; y

10 X es un grupo hidrolizable capaz de formar grupos silanol.

19. El método según la reivindicación 1 o 16, en donde el lubricante es un compuesto fluoroquímico, en particular, un perfluoropoliéter, o en donde el lubricante es un compuesto a base de polisiloxano, en particular, un aceite de silicona con una formulación química de dimetilpolisiloxano.

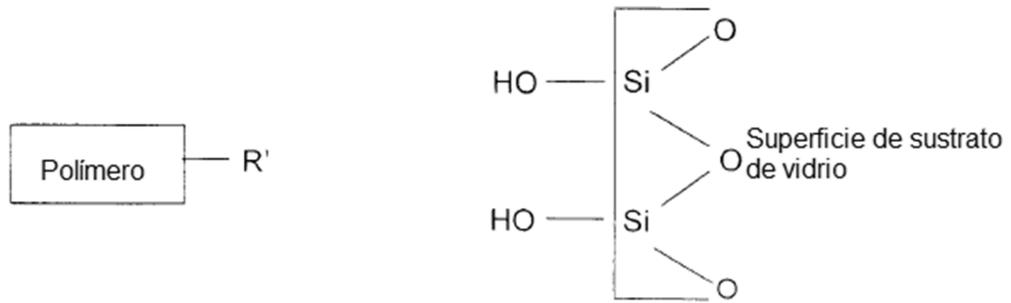


Fig. 1

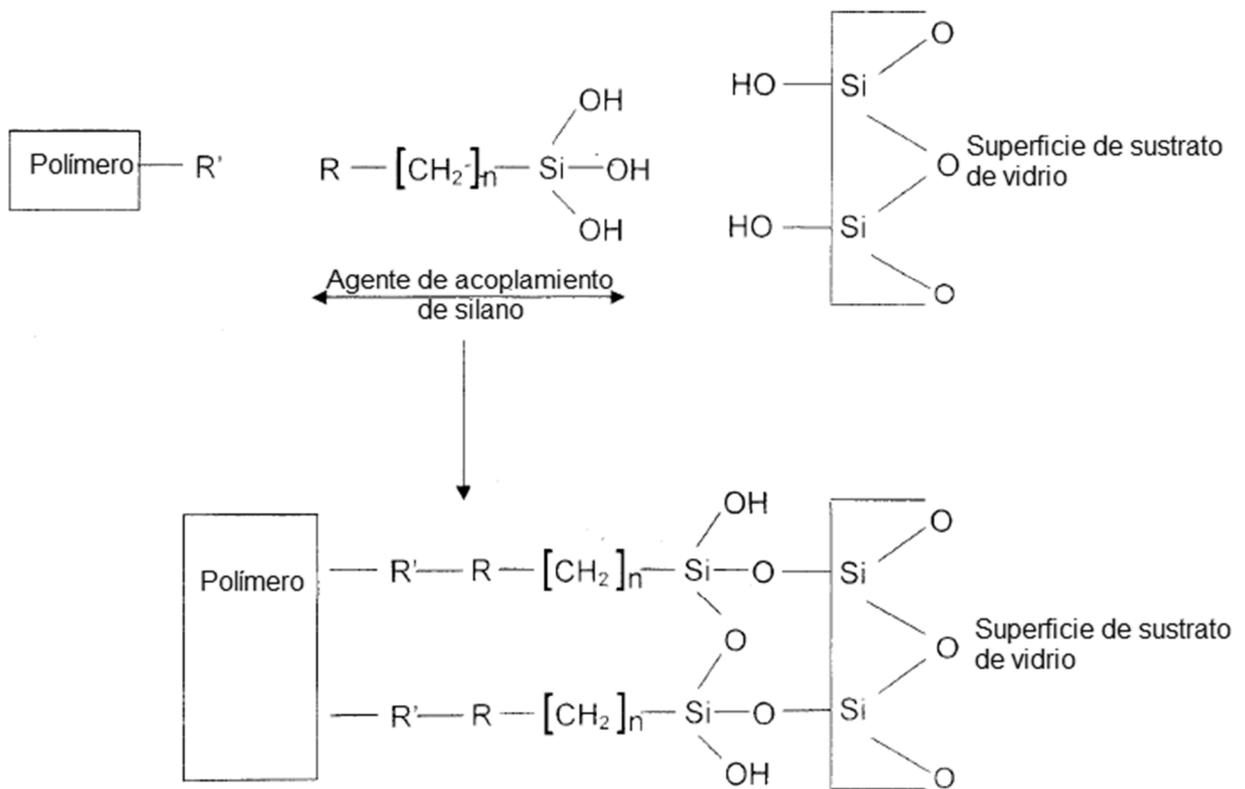


Fig. 2

Influencia de Jeringa Vacía de Pretratamiento con Plasma de Etileno

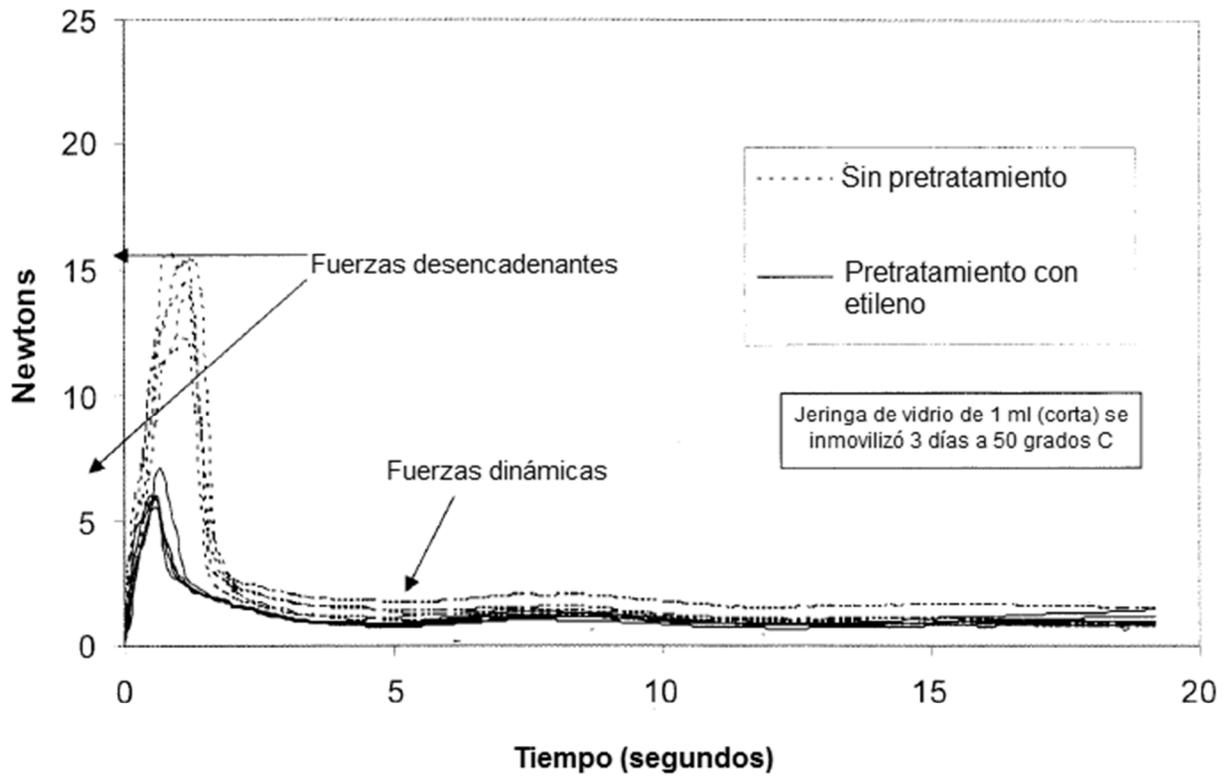


Fig. 3

**Influencia de Jeringa Llena con Agua Desionizada de
Pretratamiento con Plasma de Etileno**

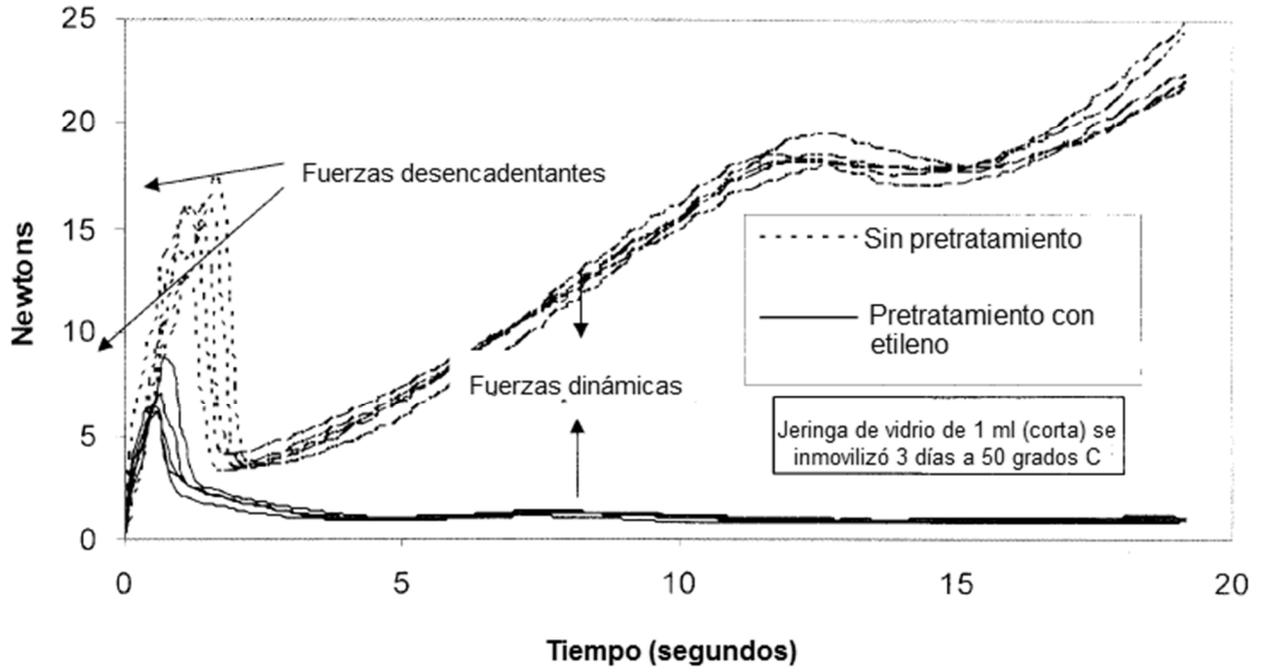


Fig. 4

Jeringa llena con agua desionizada. Jeringa pretratada con plasma de etileno. Almacenamiento a 50 grados C durante 6 semanas

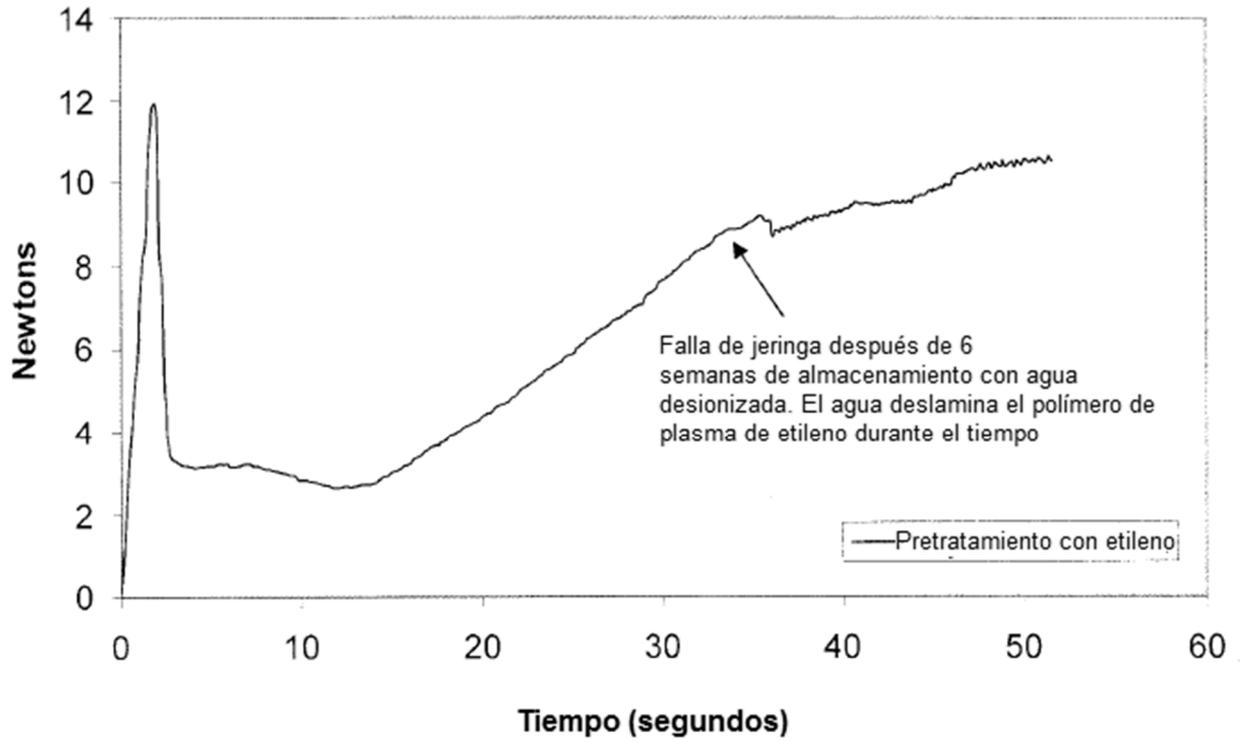


Fig. 5

Tratamiento con Iniciador de Silano (N-octadecil Trimetoxisilano). Jeringa Llena con Agua Desionizada Almacenada a 50 Grados C Durante 6 Semanas.

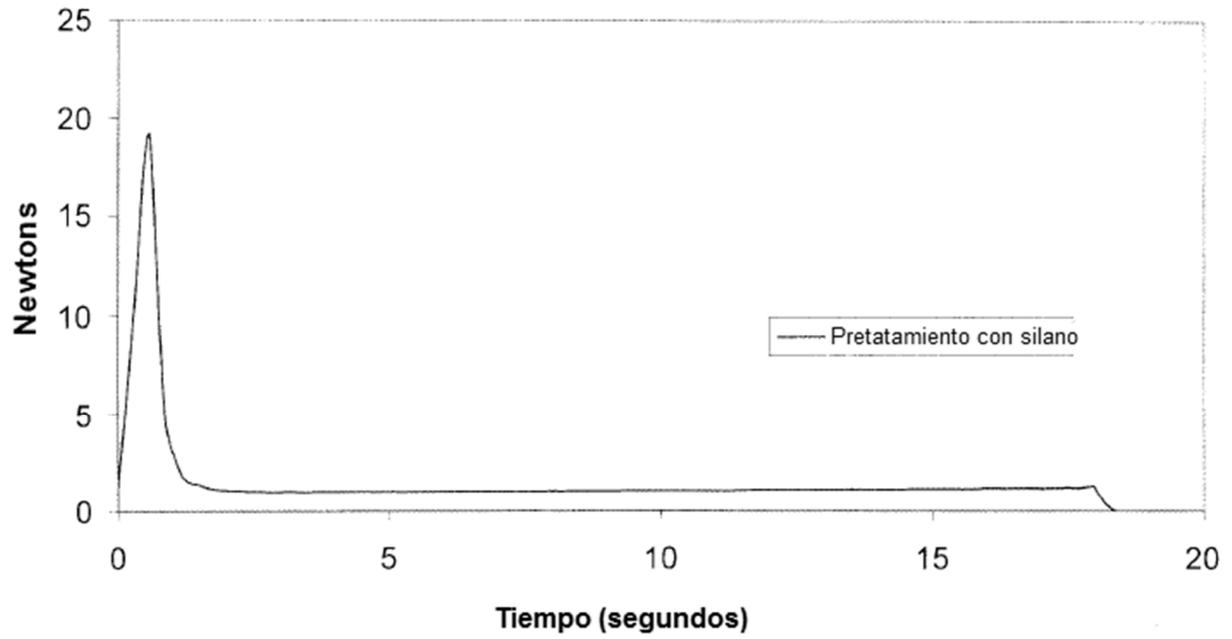


Fig. 6

Iniciador de silano (metacriloxipropil trimetoxisilano) seguido de pretratamiento con plasma de etileno. Jeringa llena con agua desionizada almacenada a 50 grados C durante 6 semanas

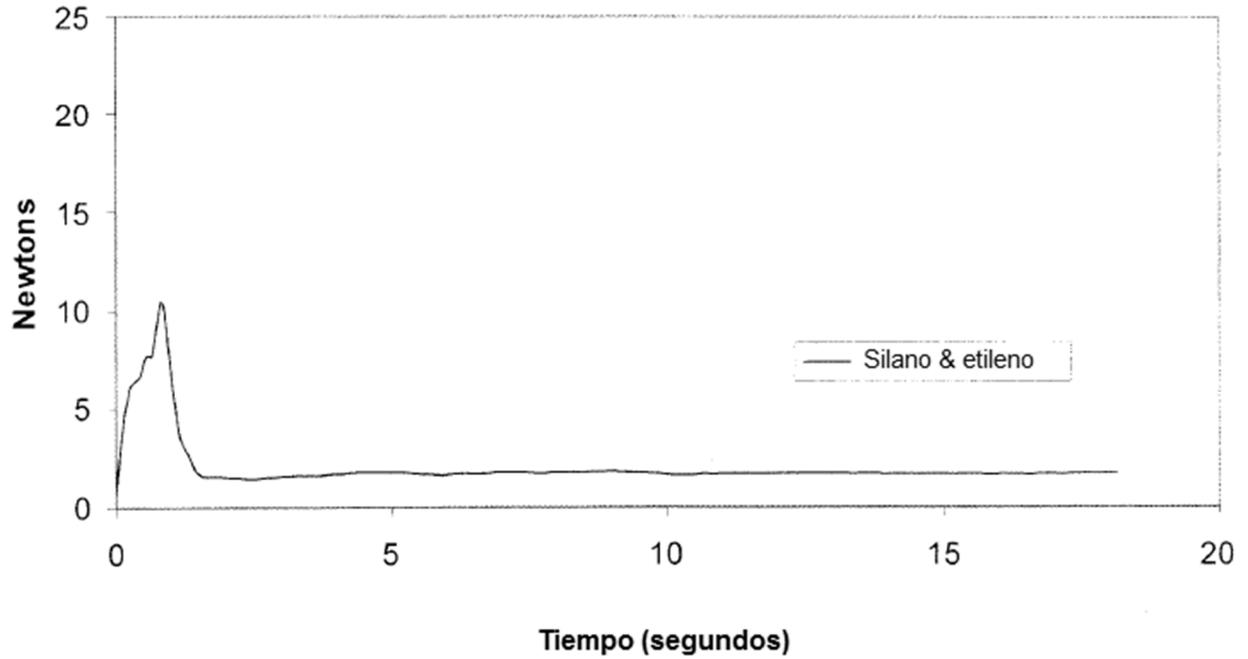


Fig. 7