

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 785 979**

51 Int. Cl.:

**B01L 3/00** (2006.01)

**A61B 5/15** (2006.01)

**A61B 5/154** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.03.2009 PCT/US2009/001742**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.09.2009 WO09117129**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2009 E 09722389 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 2276573**

54 Título: **Ensamblaje de recipientes de recolección con recubrimiento de barrera de nanocompuestos**

30 Prioridad:

**20.03.2008 US 70128**

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

**08.10.2020**

73 Titular/es:

**INMAT, INC. (50.0%)**

**216 Route 206 Suite 7**

**Hillsborough, NJ 08844, US y**

**BECTON, DICKINSON AND COMPANY (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SOSKEY, PAUL, R.;**

**PARMER, JEROME, F, JR.;**

**GOLDBERG, HARRIS, A.;**

**KARIM, DOUGLAS, P.;**

**SAMANTARA, LAXMI;**

**FEENEY, CARRIE, A. y**

**FARRELL, MICHELE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 785 979 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**

Ensamblaje de recipientes de recolección con recubrimiento de barrera de nanocompuestos

5 Campo de la Invención

La presente solicitud se refiere a un ensamblaje de recipientes plásticos de recolección, que incluye un recubrimiento de barrera de nanocompuestos para reducir la permeabilidad de los gases y aumentar la vida útil.

10 Antecedentes de la Invención

10 Los tubos de plástico tienen una permeabilidad inherente al transporte de gases y/o vapor de agua debido a las propiedades físicas de los materiales plásticos utilizados en la fabricación de dichos tubos. Por lo tanto, resulta especialmente difícil mantener la vida útil de los tubos de plástico al vacío que contienen un aditivo líquido de la clase utilizada en relación con la extracción de sangre. También se aprecia que el deterioro del volumen y la concentración del aditivo líquido pueden interferir con el uso previsto del tubo. A veces, se utilizan ensamblajes híbridos para la extracción de sangre, lo cual incluye un tubo de tereftalato de polietileno, para la barrera contra el oxígeno y otros gases, y un tubo de polipropileno, para la barrera contra el agua. Dichos ensamblajes son relativamente caros para los artículos desechables y relativamente difíciles de reciclar. Aunque las propiedades de barrera pueden mejorarse de alguna manera utilizando más material, esto también agrega un costo que es particularmente indeseable en los productos desechables.

20 Además, los tubos de plástico que se usan para la extracción de sangre requieren que ciertas normas de desempeño sean aceptables para su uso en aplicaciones médicas. Tales normas de desempeño incluyen la capacidad de mantener un volumen de extracción original superior al 90 % durante un período de un año, que sea esterilizable por radiación y que no interfiera en las pruebas y análisis.

25 El documento de patente estadounidense US 2005/0037165 describe un ensamblaje de recipientes al vacío, adecuado para su uso en relación con un ensamblaje para la recolección de muestras biológicas, el cual comprende lo siguiente:

- 30 (a) una pieza que constituye el recipiente, formada de un primer material polimérico y que tiene una pared lateral que define una cavidad con una superficie interna, así como uno o más extremos abiertos;
- (b) un recubrimiento dispuesto sobre la pieza que constituye el recipiente, que tiene un espesor de hasta 30 μm y
- 35 (c) una pieza de sellado, dispuesta en la abertura de la pieza que constituye el recipiente, que actúa para sellar herméticamente la cavidad;

en donde la cavidad se encuentra al vacío y se mantiene una presión inferior a la presión atmosférica.

40 WARD W J ET AL; GAS BARRIER IMPROVEMENT USING VERMICULITE AND MICA IN POLYMER FILMS”, JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER BV, NL, vol. 55, no. 1/02, 1 de enero de 1991 (1991-01-01), páginas 173-180 y el documento de patente internacional WO 00/49072 describen la preparación de un recubrimiento de barrera nanocompuestos, que incluye una carga de silicato exfoliada a partir de una dispersión acuosa.

45 El documento de patente estadounidense US 5.925.428 describe un método para producir una botella polimérica recubierta, adecuada para su uso en un ensamblaje para la recolección de muestras biológicas, en el que la superficie de la botella se trata con plasma antes de la aplicación del recubrimiento, y el recubrimiento está hecho de una vermiculita exfoliada dispersa en un polisilicato de metal alcalino.

50 Compendio de la Invención

La presente invención se refiere a un ensamblaje de recipientes al vacío, adecuado para su uso con relación a un ensamblaje para la recolección de muestras biológicas que comprende lo siguiente:

- 55 (a) una pieza que constituye el recipiente, formada por un primer material polimérico y que tiene una pared lateral que define una cavidad con una superficie interna, así como uno o más extremos abiertos;
- (b) un recubrimiento de barrera de nanocompuestos, dispuesto sobre una superficie de la pieza que constituye el recipiente, que tiene un espesor de hasta 30 μm y que se obtiene a partir de una dispersión acuosa, la cual incluye: (i) un polímero de matriz de barrera disperso; y (ii) una carga de silicato sustancialmente exfoliada que tiene una relación de aspecto de más de 50, en la que el material de carga de silicato sustancialmente exfoliado está presente en un porcentaje de entre 20 % y 50 % en peso de los sólidos totales del recubrimiento de barrera de nanocompuestos y
- 60 (c) una pieza de sellado dispuesta en la o las aberturas de la pieza que constituye el recipiente, para sellar herméticamente la cavidad;

65 en el que la cavidad se encuentra al vacío y se mantiene una presión inferior a la presión atmosférica y presenta una pérdida de volumen de extracción inferior a la de un ensamblaje similar sin un recubrimiento de barrera de

nanocompuestos, por un factor de al menos 1,5.

Además, la invención se refiere a lo siguiente:

5 Un método para producir un recipiente tubular con un recubrimiento de barrera adecuado para su uso en un ensamblaje para la recolección de muestras biológicas; dicho método comprende lo siguiente:

- 10 (a) proporcionar una pieza que constituye el recipiente, formada por un primer material polimérico y que tiene una base cerrada, una parte superior abierta y una pared lateral entre ellas;
- (b) tratar la pieza que constituye el recipiente polimérico para aumentar su energía superficial;
- (c) aplicar una composición acuosa de recubrimiento de barrera de nanocompuestos directamente a la superficie tratada; la composición acuosa de recubrimiento de barrera de nanocompuestos incluye: (i) un polímero de matriz de barrera disperso y (ii) una carga de silicato sustancialmente exfoliada, que tiene una relación de aspecto de más de 50 y
- 15 (d) secar la composición acuosa de recubrimiento de barrera de nanocompuestos para producir un recubrimiento de barrera que exhiba una permeabilidad al oxígeno que sea al menos 100 veces menor que un recubrimiento similar que no incluya material de carga de silicato, en donde material de carga de silicato sustancialmente exfoliado está presente en un porcentaje de entre 20 % a 50 % en peso de los sólidos totales de la composición de recubrimiento de barrera del
- 20 nanocompuestos.

También se describen tubos para muestras que tienen un recubrimiento de barrera de nanocompuestos con un tinte marcador invisible, que actúa para indicar el espesor del recubrimiento. En tales casos, tanto el tubo como el recubrimiento pueden ser transparentes con respecto a la luz visual, y absorbentes con respecto a la luz de infrarrojo cercano.

25

Otras características y ventajas más de la invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción.

En la siguiente descripción, los detalles referidos a los recubrimientos de barrera con un tinte marcador invisible no están de acuerdo con la invención.

30

Breve descripción de los dibujos:

A continuación, la invención se describe en detalle con referencia a los dibujos, en los cuales:

35

La figura 1 es una vista en perspectiva de un tubo de recolección.

Las figuras 2 y 3 ilustran un cierre perforable para el tubo de la figura 1, en donde la figura 3 muestra la sección transversal en la línea 3-3.

La figura 4 es una vista en perspectiva de un ensamblaje para la recolección de sangre de la invención, que incluye el tubo y el cierre de las figuras 1-3.

40

La figura 4A es un detalle que muestra una construcción en tres capas de un tubo al vacío.

La figura 4B es un detalle que ilustra una construcción en dos capas de un tubo al vacío.

La figura 4C es un detalle que muestra un ensamblaje de tapón y blindaje, que puede usarse de acuerdo con la presente invención.

45

La figura 5 es un gráfico de pérdida de volumen de extracción de unos tubos de PP recubiertos con una barrera, con control de PET [*Polyethylene terephthalate*, tereftalato de polietileno], a 25° C.

La figura 6 es un gráfico de pérdida de volumen de extracción de unos tubos de PP recubiertos con una barrera, con control PET, a 40° C.

La figura 7 es un gráfico de los resultados de la prueba de cinta cualitativa del recubrimiento en tubos de PP tratados con plasma de llama.

50

La figura 8 es un diagrama que muestra los valores de permeabilidad al oxígeno de tres composiciones preparadas de acuerdo con diferentes métodos, donde se observa que las dispersiones concentradas tienen la permeabilidad más baja.

La figura 9 es un espectro de absorbancia de diferentes concentraciones de tinte marcador invisible SDB 4927 en agua.

55

La figura 10 es un espectro de absorbancia de diferentes concentraciones del tinte marcador invisible SDA 8700 en agua.

La figura 11 es una absorbancia a diferentes longitudes de onda, para varias concentraciones de tinte marcador invisible SDB 4927 en agua, que muestra una tendencia lineal dentro del intervalo de concentraciones medido.

60

La figura 12 es un espectro de absorbancia de una composición de recubrimiento de barrera que contiene el tinte SDB 4927 del ejemplo 4 (ocho por ciento en peso de sólidos totales con 10 mg/l de tinte SDB 4927, que da como resultado 35 % en peso de montmorillonita en el recubrimiento seco), diluida en agua a varias concentraciones.

La figura 13 es un espectro de absorbancia de sustratos de BOPP [*Biaxially Oriented Polypropylene*, propileno orientado biaxialmente] recubiertos, que están revestidos con una composición de recubrimiento

65

de barrera que contiene el tinte SDB 4927 del ejemplo 4 (ocho en peso de sólidos totales con 20 mg/l del tinte SDB 4927, que da como resultado 35 % en peso de montmorillonita en el recubrimiento seco).

La figura 14 es un espectro de absorbancia de una película con una línea de base lineal; la película se formó a partir de una composición de barrera que contenía el tinte SDB 4927 del ejemplo 5 (ocho por ciento en peso de sólidos totales con 20 mg/l de tinte SDB 4927, que dio como resultado un 35 % en peso de montmorillonita en la película seca).

La figura 15 es un espectro de absorbancia de una película con una línea de base polinómica; la película se formó a partir de una composición de barrera que contenía el tinte SDB 4927 del ejemplo 5 (ocho por ciento en peso de sólidos totales con 20 mg/l de tinte SDB 4927, que dio como resultado 35 % en peso de montmorillonita en la película seca).

La figura 16 es un espectro corregido de la figura 14, que muestra el espectro de absorción sustraído de la línea de base lineal de la película ((absorbancia - línea de base lineal), en función de la longitud de onda (nm)).

La figura 17 es un espectro corregido de la figura 15, que muestra el espectro de absorción sustraído de la línea de base polinómica de la película ((absorbancia - línea de base polinómica), en función de la longitud de onda (nm)).

La figura 18 ilustra una relación con la concentración del tinte SDB 4927 en la composición de recubrimiento de barrera del ejemplo 5 y el área pico de absorbancia (es decir, el área bajo la curva (AUC, *area under curve*) a 846 nm), usando la línea de base polinómica.

La figura 19 muestra una correlación con el espesor y el área pico de absorbancia de los recubrimientos sobre el portaobjetos de vidrio del ejemplo 6, que utilizó las composiciones de recubrimiento que se describen en el ejemplo 5 (composición de recubrimiento concentrada de poliéster-montmorillonita, con ocho por ciento de sólidos totales, que contenía 20 mg/l de tinte SDB 4927, lo cual dio como resultado 35 % en peso de montmorillonita en la película seca).

La figura 20 muestra una comparación del espesor frente al área pico de absorbancia de los recubrimientos sobre unas películas BOPP y PET, que usaron composiciones de recubrimiento como las que se describen en el ejemplo 5 (composición de recubrimiento concentrada de poliéster-montmorillonita, con un ocho por ciento de sólidos totales, que contenía 20 mg/l de tinte SDB 4927, lo cual dio como resultado 35 % en peso de montmorillonita en la película seca).

La figura 21 muestra espectros de absorción de una composición de recubrimiento que contiene tinte diluido a lo largo del tiempo (véase el ejemplo de recubrimiento de barrera 8 presentado más adelante, para obtener más detalles).

La figura 22 es un gráfico de absorbancia en función de la longitud de onda en nanómetros, para un recubrimiento con un espesor de 1  $\mu\text{m}$  y con un espesor de 0,8  $\mu\text{m}$ .

La figura 23 es un gráfico del espesor frente al área pico absorbente.

Y la figura 24 es un gráfico de espesor, según se mide por perfilometría frente al espesor, determinado por un fotómetro espectral.

#### Descripción detallada de la Invención

La invención se describe en detalle a continuación. A menos que se defina lo contrario, la terminología y las abreviaturas, como se usan en este documento, tienen su significado común. En adelante se presentan algunas definiciones ejemplares de los términos empleados en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas.

Las frases “dispersión concentrada”, “dispersión concentrada de nanocompuestos” o una terminología similar se refieren a una suspensión, dispersión, emulsión o lechada de material de carga de silicato exfoliado y a un polímero de matriz en un medio portador líquido, donde la dispersión se concentra mediante la eliminación de una parte del medio portador líquido.

El “volumen de extracción”, la “pérdida de volumen de extracción”, etc., se determinan mediante la extracción de agua desionizada, como se describe en el presente documento.

El término “nanocompuesto” o “nanocompuesto del polímero de carga” se refiere a la mezcla de carga sustancialmente exfoliada y polímero.

La “tasa de transmisión de oxígeno” u “OTR” [*oxygen transmission rate*] de los recubrimientos utilizados en la invención se mide de acuerdo con la norma ASTM D-3985-02 o cualquier otro protocolo adecuado que utilice un módulo MOCON® OXTRAN 2/20 y las siguientes condiciones: presión de 1 atm (correspondiente a 0,101 MPa), una temperatura de 23° C y una humedad relativa del 0 %.

La “permeabilidad al oxígeno”, como se usa en el presente documento, se refiere a una propiedad de un material que describe la facilidad con la que el gas oxígeno se transmite a través de una película hecha del material. Las películas compuestas de la presente invención tienen una permeabilidad al oxígeno que es al menos 10 veces menor que la de películas similares (del mismo espesor) que no contienen la carga.

Una “composición de recubrimiento de barrera” o “mezcla de recubrimiento de barrera” incluye un líquido que contiene sólidos en suspensión, que se utiliza para aplicar los sólidos a un sustrato. Esto incluye una dispersión

coloidal, una suspensión, una emulsión y látex, del modo que se definen de manera convencional. Por ejemplo, por “dispersión coloidal o látex” se entiende cualquier dispersión o suspensión de partículas en el líquido, en la que las partículas tienen un tamaño mayor que la escala molecular —por ejemplo, 0,001 a 0,1  $\mu\text{m}$ . Una emulsión generalmente contiene partículas de 0,05 a 1,0  $\mu\text{m}$ , en el líquido. Una “suspensión” generalmente contiene partículas de más de 1,0  $\mu\text{m}$  en el líquido. Un aspecto novedoso de la presente invención reside en que las composiciones de recubrimiento de barrera proporcionan una mejor dispersión de las cargas minerales exfoliadas en el líquido en el contenido de sólidos, por ejemplo, entre 5 y 20 % de sólidos, según se describe con más detalle a continuación. Según esta invención, una vez que la “mezcla de recubrimiento” se seca, a veces se la denomina “recubrimiento seco” o “película”.

La frase “tinte marcador invisible” se refiere a una sustancia colorante que está esencialmente libre de máximos de absorción en longitudes de onda visibles y, con preferencia, exhibe un pico de absorción fuerte único en la región de infrarrojo cercano (NIR, *near infrared*) a la región de infrarrojo (IR). Es decir, una fuerte absorción en la región de más de 700 nm a 1200 nm. Con preferencia, el tinte marcador invisible utilizado es soluble en agua y forma una mezcla homogénea con la composición de recubrimiento de barrera. De un modo opcional, el tinte también puede ser soluble en disolventes miscibles en agua, tales como alcoholes, por ejemplo, metanol, etanol o isopropanol y similares, cetonas tal como acetona, metil etil cetona y similares, ésteres como el acetato de etilo, acetato de n-butilo y afines. También se pueden emplear otros disolventes polares miscibles con agua, tales como dimetilformamida (DMF), N-metilacetamida (NMAC), dimetilsulfóxido (DMSO), acetonitrilo y similares. El tinte marcador invisible suele caracterizarse por que el recubrimiento de barrera formado no se puede distinguir visualmente de un recubrimiento similar, formado sin un tinte marcador invisible, y el tinte es efectivo para indicar el espesor del recubrimiento en todo el recubrimiento, por absorción de luz fuera del espectro visible.

Los recubrimientos son transparentes porque transmiten libremente la luz visible, sin impartir color ni dispersar la luz en un grado sustancial. En muchas realizaciones preferidas, los tubos o recipientes recubiertos son igualmente transparentes.

Un “ensamblaje similar sin una película de barrera de nanocompuestos” se refiere a un ensamblaje de recipientes sustancialmente idéntico, que no tiene una película de barrera de nanocompuestos.

El medio portador líquido utilizado para los recubrimientos de nanocompuestos es acuoso; es decir, tiene al menos un 50 % de agua y, por lo general, consiste esencialmente en agua. Si se desea, se pueden incluir cantidades menores de disolventes orgánicos en el medio portador. Los disolventes adecuados pueden incluir etanol, metanol, isopropanol, acetato de n-butilo, acetato de etilo, acetona, metil etil cetona, tolueno, hexano, otros hidrocarburos y combinaciones de los mismos. Con preferencia, el medio portador líquido es agua, libre de cualquier otro disolvente.

Los materiales de carga de silicato exfoliados que se dispersan en el medio portador líquido incluyen compuestos de arcilla en capas, que están hechos de plaquetas que tienen una alta relación de aspecto. Para las cargas en capas, “exfoliación” se define como la separación de capas individuales de las partículas de plaquetas; el material de carga usado en la invención está al menos parcialmente exfoliado y, con preferencia, está sustancialmente exfoliado. La relación de aspecto es el producto de la dimensión lateral de una partícula de carga de plaquetas dividida por el espesor de la plaqueta. La relación de aspecto de la carga utilizada en la invención es típicamente de al menos 50 y, en algunos casos, de al menos 1000. En otros casos quizás, desde 5000 hasta 30.000. El espesor de al menos algunas partículas de carga es inferior a 1  $\mu\text{m}$ , y probablemente muy inferior a 100 nm, con preferencia, inferior a 10 nm. El material de carga de silicato exfoliado puede incluir, por ejemplo, bentonita, vermiculita, montmorillonita, nontronita, beidellita, volkonskoíta, hectorita, saponita, laponita, sauconita, magadiíta, kenyaíta, ledikita y sus mezclas. Las cargas que más se prefieren son montmorillonita o vermiculita. Las montmorillonitas adecuadas se comercializan como SCPX-2973, montmorillonita de Na exfoliada en suspensión, SCPX-2953, montmorillonita de Na exfoliada, sólida, y SCPX-2041, montmorillonita de Na exfoliada, sólida y en suspensión, todas ellas de Southern Clay Products (Gonzales, Texas).

El material de carga de silicato puede ser un ácido o una base, pretratado como se conoce en la técnica. Los ácidos preferidos para el tratamiento previo de la carga se seleccionan entre ácido acético, glicina y ácido cítrico, y las bases preferidas se seleccionan entre hidróxido de amonio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. La cantidad de ácido o base a emplear debe estar en una cantidad de 10 % a 20 % en peso del recubrimiento de barrera seca.

El material de carga exfoliado está presente en una cantidad de 5 a 80 % en peso de los sólidos totales de las formulaciones de recubrimiento y, con preferencia, de entre 20 y 50 % en peso de los sólidos totales. Las composiciones de la presente invención, cuando se secan, retienen la carga en forma bien dispersa, lo que resulta en propiedades de permeabilidad muy disminuidas.

Los polímeros de matriz útiles en las formulaciones de recubrimiento de la presente invención no tienen limitaciones particulares. Las resinas de matriz pueden incluir homopolímeros y/o copolímeros y se dispersan en el medio portador líquido como una emulsión o látex. El polímero de matriz forma una película en los

recubrimientos de la invención, en la cual las partículas de plaquetas se dispersan para formar un recubrimiento de barrera de nanocompuestos. El polímero de matriz puede estar presente en cantidades de 5 a 80 % en peso del total de sólidos en la dispersión, con preferencia de 30 a 60, o de 70 % en peso.

- 5 Los polímeros no elastoméricos, incluidos los poliésteres, poliamidas, polímeros clorados, poliolefinas, poliuretanos, poliéteres, policetonas, policarbonatos, acrílicos, vinílicos y fluoropolímeros se prefieren en muchos casos. Los polímeros no elastoméricos generalmente se consideran aquellos que tienen una temperatura de transición vítrea de más de 23° C, y/o aquellos con una cristalinidad superior al 10 %.
- 10 Los polímeros adecuados incluyen resinas de poliéster, tales como las que se comercializan como Eastek (Eastman Chemical Company, Kingsport TN). Los polímeros Eastek son sulfopolíésteres con una Tg [*glass transition temperature*, temperatura de transición vítrea] de 30 a 35 °C.

- 15 Las resinas preferidas incluyen polímeros que suelen seleccionarse de entre muchas clases. Los polímeros seleccionados pueden ser polímeros curables, polímeros parcialmente curados o polímeros no curados, y son dispersables en agua.

- 20 El tinte marcador invisible puede ser un compuesto orgánico o inorgánico o compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos sensibles al infrarrojo (IR), solubles en agua. Se prefiere en particular que el tinte tenga una fuerte absorción a una longitud de onda estrecha. Incluso se prefiere aún más un tinte adecuado que tenga una fuerte absorción en la región del infrarrojo cercano (NIR) del espectro electromagnético, es decir, en la región de 700 nm a 1200 nm, con mayor preferencia, en el intervalo de 750 nm a 1000 nm, y por excelencia, en el intervalo de 750 nm a 850 nm. Como ya se ha mencionado con anterioridad, se prefiere un tinte marcador invisible soluble en agua, aunque también puede ser adecuado un tinte soluble en otros disolventes miscibles en agua.

- 25 Los ejemplos de tales tintes de NIR se describen en JOEM Handbook 2 Absorption Spectra of Dyes for Diode Lasers, Matsuoka, Ky., bunshin Shuppan, 1990 and Chapters, 2,3 of Development and Market Trend of Functional Coloring Materials in 1990's, CMC Editorial Department, CMC, 1990, tales como un material colorante del tipo polimetina, un material colorante del tipo ftalocianina, un material colorante del tipo sal de complejo metálico de ditiol, un material colorante del tipo antraquinona, un material colorante del tipo trifenilmetano, un tinte de dispersión del tipo azo y un material colorante CT intermolecular. Los ejemplos representativos incluyen N-[4-[5-(4-dimetilamino-2-metilfenil)-2,4-pentadienilideno]-3-metil-2-,5-ciclohexadien-1-ilideno]-N,N-dimetilamonio acetato, N-[4-[5-dimetilaminofenil)-3-fenil-2-penten-1-ilideno]-2,5-ciclohexadien-1-ilideno]-N,N-dimetilamonio perclorato, bis(diclorobencen-1,2-ditiol) níquel (2:1) tetrabutil-amonio y complejo de polivinilcarbazol-2,3-diciano-5-nitro-1,4-naftoquinona. Algunos productos comerciales específicos que pueden emplearse incluyen Pro-jet 830NP, una ftalocianina de cobre modificada de Avecia of Blackley, Lancashire en el Reino Unido, y ADS 830A, un tinte absorbente de infrarrojos de American Dye Source Inc. de Montreal, Quebec, Canadá. Otros ejemplos de tintes de NIR incluyen 2,4,5,7-tetranitrofluorenona o (2,4,7-trinitrofluoreniliden)-malononitrilo, que se describen en la patente de los Estados Unidos No. 7.323.889.

- 40 Los tintes de NIR solubles en agua se prefieren particularmente. Algunos productos comerciales solubles en agua específicos que pueden emplearse incluyen: SDA 1910 (absorción máxima: 910 nm), SDA 6122 (absorción máxima: 868 nm), SDA 1868 (absorción máxima: 868 nm), SDA 8700 (absorción máxima: 844 nm), SDA 8208 (absorción máxima: 824 nm), SDB 4927 (absorción máxima: 822 nm), SDA 9362 (absorción máxima: 820 nm)
- 45 SDA 7563 (absorción máxima: 819 nm), SDA 9158 (absorción máxima: 808 nm), SDA 1842 (absorción máxima: 807 nm), SDB 8662 (absorción máxima: 784 nm), SDA 1372 (absorción máxima: 782 nm) y SDD5712 (absorción máxima: 781 nm), de HW Sands Corp. El SDA 8700 y el SDB 4927 resultan particularmente preferidos.

- 50 SDB-4927 es un tinte absorbente de infrarrojos, a saber, sal inerte, ácido libre de 2-(2-(2-cloro-3-(2-(1,3-dihidro-1,1-dimetil-3-(4-sulfobutil)-2H-benc[e]indol-2-ilideno)etilideno)-1-ciclohexen-1-il)etenil)-1,1-dimetil-3-(4-sulfobutil)-1H-benz[o]indolinio, que tiene el número CAS [162411-28-1], comercializado por H. W. Sands Corp., Jupiter, Fla. Tiene una absorción máxima de 822 nanómetros (en metanol), un coeficiente de extinción de 240.000 l/(mol·cm), un punto de fusión de 253-255 grados centígrados (descomposición), una solubilidad: 30 mg/ml (en metanol); aspecto: polvo verde oscuro, peso molecular de 827 gramos por mol, y es sinónimo de sal inerte, ácido libre de 2-[2-[2-(cloro-3-[2-(1,3-dihidro-1,1-dimetil-3-(4-sulfobutil)-2H-benc[e]indol-2-ilideno)etiliden]-1-ciclohexen-1-il]etenil]-1,1-dimetil-3-(4-sulfobutil)-1H-benz[o]indolinio, número CAS: 162411-28-1.

- 60 SDA-5802 es un tinte absorbente de infrarrojos, sal inerte, sal sódica de 2-[2-[2-(2-pirimidinotio)-3-[2-(1,3-dihidro-1,1-dimetil-3-(4-sulfobutil)-2H-benc[e]indol-2-ilideno)etiliden-1-ciclopenten-1-il]etenil]-1,1-dimetil-3-(4-sulfobutil)-1H-benz[e]indolio, que tiene la fórmula molecular C<sub>41</sub>H<sub>47</sub>N<sub>4</sub>NaO<sub>6</sub>S<sub>3</sub> y un peso molecular de 811 gramos por 30 moles, comercializado por H. W. Sands Corp., Jupiter, Fla. Véase la patente de los Estados Unidos No. 6.881.526 y la publicación de solicitud de los Estados Unidos No. US 2005/0214659.

- 65 Se prefiere particularmente que el tinte marcador invisible tenga un pico de absorción único fuerte en la región del NCR o del IR, con preferencia en la región del NIR del espectro electromagnético. Con mayor preferencia, el

tinte marcador invisible está sustancialmente libre de color, por lo que no imparte color a las composiciones de recubrimiento. Se prefiere aún más que el tinte marcador invisible forme una película transparente cuando se usa en las composiciones de recubrimiento. Por lo general, el tinte está presente en la dispersión en una cantidad de al menos 5 mg/litro, tal como en una cantidad de al menos 5 mg/litro y hasta 100 mg/litro. En algunos casos, el tinte está presente en la dispersión en una cantidad de al menos 10 mg/litro y hasta 50 mg/litro.

De un modo opcional, las formulaciones de recubrimiento de barrera de la invención pueden emplear al menos uno o más tensioactivos adecuados para reducir la tensión superficial y ayudar en la dispersión. Los tensioactivos incluyen materiales conocidos de otro modo como agentes humectantes, agentes antiespumantes, emulsionantes, agentes dispersantes, agentes niveladores etc. Los tensioactivos pueden ser aniónicos, catiónicos y no iónicos, y se comercializan muchos tensioactivos de cada tipo. Un tensioactivo adecuado para su inclusión en estas composiciones posee una concentración micelar crítica lo suficientemente baja como para asegurar un recubrimiento de barrera más seco, sin compromisos por el tensioactivo residual. En el caso de una interacción desfavorable del emulsionante aniónico presente en la dispersión de látex, los aditivos iónicos adicionales deben mantenerse en un mínimo. Esta variable se elimina cuando el tensioactivo o emulsionante es no iónico. El aumento de la concentración iónica de las composiciones, por ejemplo, mediante la adición de una base para ajustar el pH, por ejemplo, KOH, NH<sub>4</sub>OH y NaOH pueden causar la aglomeración de la carga, lo que afecta negativamente la reducción de la permeabilidad.

Los tensioactivos convenientes pueden incluir SURFYNOL® PSA 336 (Air Products, Inc.), SILWET® L-77 (OSI Specialties, Inc.) y ZONYL® FSP y 8952 (DuPont Performance Chemicals and Intermediates). La cantidad y el número de tensioactivos añadidos a la composición de recubrimiento dependerán del o de los tensioactivos particulares que se seleccionen, pero deben limitarse a la cantidad mínima de tensioactivo que es necesaria para lograr la humectación del sustrato, sin comprometer el desempeño del recubrimiento barrera seco. Por ejemplo, las cantidades típicas de tensioactivo pueden ser inferiores o iguales al 15 % en peso del recubrimiento barrera seco.

Las dispersiones también pueden incluir aditivos adicionales tales como biocidas, dispersantes coloidales, agentes antiespumantes, agentes dispersantes, agentes humectantes, agentes niveladores y espesantes. Otros componentes opcionales de la mezcla de recubrimiento incluyen agentes convencionales para ajustar el pH, tales como bases, por ejemplo, NH<sub>4</sub>OH, NaOH o KOH; o ácidos, por ejemplo, ácido acético, ácido cítrico o glicina, siempre que se tenga cuidado para evitar la aglomeración, como se discutió anteriormente.

Tal como se indicó con anterioridad, las dispersiones de la invención se producen de acuerdo con un método mediante el cual la carga de silicato y el componente polimérico se dispersan en el medio líquido a una concentración dada, y luego esta dispersión inicial se condensa, eliminando selectivamente una parte del medio portador líquido. En la etapa de condensación, una parte del medio portador líquido se elimina selectivamente para aumentar el contenido de sólidos de la dispersión. Los métodos de eliminación adecuados incluyen: evaporación, destilación y similares. El líquido puede evaporarse por calentamiento; con preferencia, a una temperatura de 80° C a 100° C, durante 70 a 100 minutos, mientras se agita, hasta que se evapore del 1 % al 30 % del portador líquido.

Las dispersiones suelen condensarse de modo que el contenido de sólidos de la dispersión aumente al menos un 5 %, es decir, que tengan un contenido de sólidos al menos 1,05 veces el de la dispersión inicial no concentrada. Con mayor preferencia, se elimina el líquido suficiente como para que el contenido de sólidos aumente al menos un 25 % o al menos un 50 %. Por lo general, la dispersión concentrada incluye del 5 al 25 % en peso de sólidos, y con preferencia, del 7 al 15 % en peso de sólidos. Antes de concentrarse, la dispersión suele incluir del 3 al 7 % en peso de sólidos. No se prevé que la dispersión pueda concentrarse por evaporación sin hacer que la formulación se gelifique. Por ejemplo, muchos materiales de carga de silicato, tales como la montmorillonita, forman geles con un contenido de sólidos relativamente bajo, y el contenido de sólidos del componente de silicato a menudo limita el contenido de sólidos finales del recubrimiento de barrera.

El tinte marcador invisible se añade luego a la dispersión concentrada. El tinte en una cantidad deseable se disuelve en agua y, si se desea, se diluye más a una concentración conveniente. Luego, la solución acuosa de tinte se agrega a la dispersión concentrada mientras se agita, para obtener un tinte bien disperso que contiene la dispersión concentrada.

Las formulaciones de recubrimiento de la invención se aplican generalmente a un tubo y se secan para formar un recubrimiento de barrera de baja permeabilidad, como se describirá más adelante. Las películas de recubrimiento que se fabrican proporcionan una excelente barrera contra los gases. En general, los recubrimientos producidos según la invención exhiben una reducción en la permeabilidad del oxígeno de al menos 100 veces, en comparación con un recubrimiento barrera similar que no incluye material de carga de silicato. Con mayor preferencia, el recubrimiento de barrera producido según la presente invención exhibe una reducción de al menos 200 veces, de al menos 400 veces e incluso, de más de 900 veces en la permeabilidad al gas, en comparación con un recubrimiento de barrera que no incluye el material de carga de silicato. Los valores de permeabilidad adecuados para el recubrimiento pueden ser menores que 0,02 cm<sup>3</sup> mm/m<sup>2</sup>-día-atm, o

menores que  $0,01 \text{ cm}^3 \text{ mm/m}^2\text{-día-atm}$  ( $1 \text{ atm} = 0,101 \text{ MPa}$ ). Cabe señalar, además, que la adición de la solución de tinte a la dispersión concentrada no compromete las propiedades de barrera de la dispersión resultante que contiene tinte, cuyo aspecto se torna aún más evidente a partir de los ejemplos específicos que se describirán con más detalle a continuación.

5 Además, de acuerdo con la presente invención, se ha descubierto con asombro que los recubrimientos que se hicieron a partir de dispersiones concentradas —es decir, condensadas— exhiben propiedades superiores de barrera contra el oxígeno, en comparación con un recubrimiento similar (a igual composición y espesor) que se prepara a partir de una dispersión similar, que no se sometió a una eliminación selectiva del medio portador  
10 líquido, es decir, una dispersión preparada mediante la adición del material de carga, a un mayor contenido de sólidos en el látex polimérico, sin someter la dispersión a una evaporación sustancial u otra eliminación de líquido. Sorprendentemente, las propiedades de barrera de la invención son superiores a las formulaciones no condensadas, incluso cuando el contenido de sólidos y la composición sean los mismos. En comparación con las películas formadas a partir de dispersiones que no se sometieron a una etapa de evaporación, los  
15 recubrimientos de la invención denotan valores de permeabilidad que son al menos 10 % y, con preferencia, al menos 20 %, más bajos.

Además de la reducción de la permeabilidad a los gases, la formulación para el recubrimientos con alto contenido de sólidos producida de acuerdo con la presente invención proporciona un producto con menores tiempos de  
20 secado, una mayor viscosidad y, por lo tanto, muestras recubiertas por inmersión más gruesas en un solo paso, mejor estabilidad de la suspensión, menores costos de envío, recubrimientos por pulverización más gruesos sin goteo, menor penetración del recubrimiento en la porosidad del sustrato y menos defectos, y un recubrimiento más grueso en aplicaciones de recubrimiento con papel y película continua.

25 Otra ventaja no limitativa de esta invención reside en que el uso de un tinte marcador invisible en las composiciones de recubrimientos proporciona recubrimientos transparentes con altas propiedades de barrera, en espesores de 1 a  $10 \mu\text{m}$ , que incluyen un tinte de NIR o IR que permite una medición rápida del espesor del recubrimiento y de la uniformidad. Con preferencia, el tinte marcador invisible de esta invención no imparte  
30 cambios observables de color o aspecto y, por lo tanto, también puede funcionar como marcador de seguridad para determinar si un producto ha usado recubrimientos de barrera y en qué cantidad.

Además, los nanocompuestos se pueden usar para recubrir en un tubo, y el espesor del recubrimiento puede medirse a una longitud de onda fija, a la que el tinte exhibe una fuerte absorción. Por lo tanto, de acuerdo con el  
35 método de esta invención, en un sistema de recubrimiento dado, el tinte preferido en el recubrimiento produce una absorción que aumenta con el espesor, sobre el probable intervalo de espesores del recubrimiento de manera uniforme. Se prefiere aún más que el aumento sea reproducible y capaz de representar el espesor como una función de la intensidad de absorción. Con mayor preferencia, la relación entre el espesor del recubrimiento y la intensidad de absorción es lineal. Resultará más evidente a partir de los ejemplos que siguen, que tales composiciones de recubrimiento que contienen un tinte marcador invisible se pueden formar fácilmente con el  
40 fin de controlar el espesor del recubrimiento así como la cobertura.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un ensamblaje de recipientes al vacío, adecuado para su uso en relación con la extracción de sangre en general, que incluye: (a) un pieza que constituye el recipiente, formada por un primer material polimérico y que tiene una base cerrada, una parte superior abierta y una pared  
45 lateral entre ellas, definiendo así una cavidad de recolección con una superficie interna; (b) un recubrimiento de barrera de nanocompuestos, dispuesto sobre la pieza que constituye el recipiente, que tiene un espesor de hasta  $30 \mu\text{m}$  y que se obtiene a partir de una dispersión acuosa, la cual incluye: (i) un polímero de matriz de barrera disperso y (ii) una carga de silicato sustancialmente exfoliada, que tiene una relación de aspecto de más de 50 y (c) un pieza de sellado dispuesta en la abertura, que actúa para sellar herméticamente la cavidad; en donde la  
50 cavidad se encuentra al vacío y se mantiene a una presión inferior a la presión atmosférica y exhibe una pérdida de volumen de extracción menor que la de un ensamblaje similar, sin una película de barrera de nanocompuestos, por un factor de al menos 1,5. Una construcción típica se muestra esquemáticamente en las figuras 1-4.

55 Las figuras 1-4 ilustran un tubo de recolección de sangre y un cierre, de acuerdo con una realización de la invención. En la figura 1, se ve que el tubo 10 tiene una parte de pared inferior 12 y una parte de pared lateral 14, continua con ella. (El recubrimiento multicapa de la parte de pared lateral 14 no se muestra en la figura 1). La parte de pared lateral 14 tiene un borde superior 16 y define un extremo abierto 18. Se muestra una parte de pared lateral recta 14 para el tubo 10, pero también son posibles formas complejas de paredes laterales, para  
60 otros recipientes. Las figuras 2-3 ilustran un cierre útil o pieza de sellado 20, para el extremo abierto 18 de la figura 1. Son posibles otras configuraciones para el cierre, de cualquier material adecuado. El cierre 20 incluye una parte superior anular 22 que tiene una pared superior 24. La parte superior 22 tiene una pared inferior o labio 26, que se extiende sobre el borde superior 16 del tubo 10 cuando el cierre está en el tubo. El tapón 20 también incluye una parte inferior anular o faldón 28, que tiene una pared externa 30, que forma un calce de interferencia con la superficie de la pared interna del tubo 10 para mantener el tapón en el tubo. El faldón 28  
65 también tiene una superficie de la pared interna 32, que define un pozo 34. La pared superior 24 define una

cavidad de la tapa del cierre 36. Un tabique 38 separa el pozo 34 y la cavidad 36 para la penetración de una cánula cuando el ensamblaje de tubos está listo para usar. La figura 4 ilustra el ensamblaje de tubos y tapón listo para extraer una muestra de sangre y recogerla en el espacio interior cerrado o cavidad de recolección 40.

5 En la figura 4, el tubo 10 se muestra recubierto con una capa de barrera 15 entre una capa adhesiva 17 y una capa de acabado 19. El tubo 10 suele ser un tubo de tereftalato de polietileno o polipropileno, y el recubrimiento de barrera 15 es un recubrimiento de barrera de nanocompuestos, como se describe en este documento. La capa adhesiva 17 puede ser una resina de uretano, tal como por ejemplo, Neorez R600. La capa de acabado 19 puede ser una resina vinílica acrílica, como por ejemplo, Flexbond 325, o una resina como DigiGuard™ gloss  
10 110. Alternativamente, el estrato de la capa de acabado 19 puede ser un polímero o una mezcla de monómeros y/o macrómeros basados en acrilato, di-acrilato, acrilato multifuncional o resinas de acrilato de uretano u otras resinas adecuadas que permiten el curado por radiación usando, por ejemplo, radiación UV o curado por calor. El estrato de la capa de acabado 19 protege la capa de barrera y proporciona un aspecto superior al producto.

15 La figura 4A ilustra en más detalle la construcción del tubo 10. En la realización que se muestra en la figura 4A, el tubo 10 incluye un pieza que constituye el recipiente 14, una capa de barrera 15, así como una capa de acabado 19. Del mismo modo, la figura 4B muestra una construcción del tubo 10, que incluye un recipiente 14, así como un recubrimiento de barrera 15. La figura 4C ilustra un ensamblaje de tapón y blindaje 50, que incluye un tapón 20, así como también, un blindaje 52. El blindaje 52 tiene una parte protectora alargada 54, mientras  
20 que el tapón 20 está configurado para recibir el tubo 10 en el reborde 60. Se muestran más detalles relacionados con un ensamblaje adecuado de tapón y blindaje en la patente de los Estados Unidos No. 6.602.206 de Niermann et al.

25 Por lo anterior, se apreciará que los tubos útiles en relación con la invención se distinguen de las preformas utilizadas para el moldeo por soplado en el sentido que no tienen roscas. Además, la invención ofrece ventajas sobre los tubos no recubiertos, ya que el defecto resultante de la "compuerta" de moldeo por inyección típica en el fondo del tubo está cubierta por los recubrimientos de barrera indicados anteriormente.

30 En las siguientes referencias se encuentran más detalles sobre la fabricación y composición del tubo 10 y del cierre 20, así como los niveles de vacío, anticoagulantes, etc.: publicación de solicitud de patente de los Estados Unidos No. US 2005/0037165 A1, publicada el 17 de febrero de 2005, titulada "Recipientes multicapa y proceso para formar recipientes multicapa", de Ahern et al.; patente de los Estados Unidos No. 6.749.078, emitida el 15 de junio de 2004, titulada "Ensamblaje de recolección", a Iskra; patente de los Estados Unidos No. 6.651.835, emitida el 25 de noviembre de 2003, titulada "Ensamblaje de recipientes de recolección", a Iskra; patente de los Estados Unidos No. 6.354.452, emitida el 12 de marzo de 2002, titulada "Ensamblaje de recipientes de recolección", a DeSalvo et al; patente de los Estados Unidos No. 5.871.700, emitida el 16 de febrero de 1999, titulada "Dispositivo de retención con un recipiente cilíndrico y tubo de muestreo de sangre con dicho dispositivo de retención", a Konrad, y patente de los Estados Unidos No. 4.830.217, emitida el 16 de mayo de 1989, titulada  
35 "Ensamblaje de tubos de recolección de muestras de fluidos corporales", a Dufresne et al.

40 Ejemplos de ensamblajes de recipientes al vacío

Los siguientes materiales y métodos se usaron para fabricar y probar los ensamblajes de recipientes de recolección al vacío de la invención y ensamblajes similares, sin un recubrimiento de barrera:

45 **MATERIALES**

- 1) Tubos de polipropileno (PP) de 13 x 75 mm, con un volumen interno = 5,8424 ml.
- 2) Tubos de tereftalato de polietileno (PET) de 13 x 75 mm, con un volumen interno = 5,988 ml.
- 3) Recubrimiento.
  - a) Material de recubrimiento de barrera: Nanolok® PT MM 3580.
  - 50 b) Material de imprimación: NeoRez® R600.
  - c) Material de la capa de acabado: Flexbond® 325.
- 4) Cierres Hemogard de citrato de 13 mm (tapón y blindaje), lubricados con SF-96-100.
- 5) Rodamientos de bolas - stock de laboratorio, tamaño (cantidad): 1/16" = 1,5875 mm (1), 1/4" = 6,35 mm (1), 5/16" = 7,9375 mm (1). Volumen total de rodamientos de bolas = 0,3980 ml.

55 **MÉTODOS**

- 1) Los tubos de PP se moldearon por inyección.
- 2) Los tubos de PP se recubrieron aplicando un proceso de recubrimiento de tres inmersiones, como se explica a continuación:

60 Inmersión 1: capa de imprimación

La capa de imprimación se prepara diluyendo NeoRez® R600 (Neoresins) hasta alcanzar el 25 % de sólidos. El tubo se sumerge en la solución y se retira de inmediato. El tubo se mantiene durante 15 segundos y luego se da vuelta y se seca con una pistola de calor a 50° C, durante  
65 aproximadamente 30 segundos.

## ES 2 785 979 T3

Sólidos en solución: 25 %  
Proceso de inmersión: 1 inmersión  
Tiempo de secado: 15 segundos, 30 segundos  
Condiciones de secado: temperatura ambiente, 50° C, pistola de calor  
Orientación del tubo: parte superior hacia arriba; parte superior hacia abajo

### Inmersión 2: capa de barrera

La capa de barrera es Nanolok® PT MM 3580 (nanocompuesto de polímero de poliéster con carga de montmorillonita), con preferencia, con un porcentaje de entre 8 y 9 % de sólidos. Se recomienda agitar lentamente la formulación. El tubo imprimado se sumerge por completo en la formulación, con la parte superior hacia arriba. Se lo retira de inmediato y se agita durante 45 segundos, para que deje de chorrear. Después de 45 segundos, el tubo se invierte, para que quede la parte superior hacia abajo y se seca a temperatura ambiente, durante 15 minutos. El secado se puede acelerar con aire forzado, pero no se siguió tal procedimiento con estos tubos.

Sólidos en solución: 8-9 %  
Proceso de inmersión: 1 inmersión  
Tiempo de secado: 45 segundos, 15 minutos  
Condiciones de secado: temperatura ambiente, temperatura ambiente (aceleración posible)  
Orientación del tubo: parte superior hacia arriba; parte superior hacia abajo

### Inmersión 3: estrato de la capa de acabado

El estrato de la capa de acabado se hace diluyendo Flexbond © 325 (Air Products) hasta alcanzar un 25 % de sólidos. El tubo se sumerge en la solución y se retira de inmediato. El tubo se mantiene durante 15 segundos con la parte superior hacia arriba y luego se invierte y se seca con una pistola de calor a 50° C, durante 30 segundos.

Sólidos en solución: 25 %  
Proceso de inmersión: 1 inmersión  
Tiempo de secado: 15 segundos, 30 segundos  
Condiciones de secado: temperatura ambiente, 50° C, pistola de calor  
Orientación del tubo: parte superior hacia arriba; parte superior hacia abajo

3) Cada tubo recubierto se llenó con 0,3980 ml de rodamientos de bolas, para que representaran 0,40 ml del DI H<sub>2</sub>O presente en un producto de tubo de citrato realizado. El uso de rodamientos de bolas en lugar de H<sub>2</sub>O elimina el efecto de la transmisión de humedad en las mediciones de retención del volumen de extracción.

4) Los tubos se sometieron a vacío, con una presión de vacío = 0,029 MPa (215,335 mmHg) y se almacenaron inmediatamente después del vacío. Condiciones de almacenamiento: 25° C, 50 % de HR; 40° C, 50 % de HR.

5) Los tubos se retiraron del almacenamiento en momentos determinados y se sometieron a prueba para determinar el volumen de extracción.

a) Cronología: día 0, 1, 3, 6, 13, 20, 30, 62, 91, 122.

6) Prueba de volumen de extracción en condiciones de laboratorio (20-25° C):

- Ensamblaje de tubos vacíos en masa.
- Se coloca DI H<sub>2</sub>O en el tubo, usando el aparato Draw Volume, R&DPAS-010.
- La presión se ajusta a 0,101 MPa (760 mmHg).
- El dispositivo de transferencia de sangre Luer-Lok transfiere agua durante 15 segundos.

### EQUIPO

1) Método de extracción de volumen gravimétrico: el equipo utilizado fue una balanza analítica, para determinar el volumen de extracción en peso. La balanza analítica era una Bohdan, modelo BA-200, de Mettler Toledo (número de serie 1322470389).

### ANÁLISIS DE LOS DATOS

1) La tasa de pérdida de volumen de extracción en el tiempo se calculó mediante una regresión lineal de los datos.

2) Para obtener un ajuste de regresión adecuado, la ventana de datos se desplazó a la transmisión de aire en estado estable solamente, durante tres meses.

3) Se sabe que el polipropileno expulsa gases (libera aire disuelto desde el interior de la matriz polimérica hacia el interior del tubo una vez que está al vacío) más rápido que el PET, por lo que el punto de partida del análisis de datos se retrasó hasta que el control de PET alcanzara un estado estable (día 30 en

adelante).

4) Puntos temporales finales incorporados en el análisis de regresión: día 30, 60, 90,120. Puntos de datos totales por regresión = 80.

5) Todos los análisis estadísticos se realizaron en una MiniTab. Cada punto de datos se evaluó contra el valor de ajuste de regresión estimado. Se identificaron valores atípicos significativos mediante el análisis de distancia de Cook, lo que demostró un peso desequilibrado en las constantes de regresión.

6) Si algún punto de datos mostraba una distancia de Cook elevada en relación con el resto del grupo, se lo eliminaba del análisis de regresión.

7) La pendiente de cada regresión lineal refinada se usó como una estimación para la pérdida de volumen de extracción promedio en el tiempo. La pérdida de volumen de extracción actúa como un punto de comparación entre diferentes sistemas de recubrimiento y resinas de tubos.

RESULTADOS

Los tubos de polipropileno revestidos con un recubrimiento de barrera superan a los tubos de PET en las pruebas de volumen de extracción, demostrando una mejora de 1,72x a 25° C. En el rendimiento del recubrimiento inciden los aumentos de temperatura, en mayor grado que el PET nativo. A 40 °C, el PP recubierto mostró una mejora de 0,92x con respecto al control con PET.

Tabla 1. Datos de pérdida del volumen de extracción de tubos de polipropileno recubiertos frente al control de PET

	Tasa de pérdida de volumen de extracción [μl/día]	Error estándar [μl/día]	Cociente de mejora [/control de PET]
Tubo de PP recubierto con barrera - 25° C	1,24	0,13	1,72x
Tubo de control de PET - 25° C	2,13	0,06	1,00x
Tubo de PP recubierto con barrera - 40° C	3,23	0,27	0,92x
Tubo de control de PET - 40° C	2,97	0,06	1,00x
Referencia de PP - 25° C	53,3	-	0,04x
Referencia de TNT - 25 °C†	2,06	-	
Referencia de TNT - 25 °C†	1,78	-	

† Las pruebas incluyeron tubos llenos de líquido, lo cual mejora el rendimiento de la barrera de aire realizada, que se refiere a una estructura de PET/PP.

La pérdida de volumen de extracción a lo largo del tiempo se presenta gráficamente en las figuras 5 y 6, y los datos del espesor figuran en la tabla 2 que sigue. Por las tablas 1 y 2 y por las figuras 5 y 6 se aprecia que el recubrimiento de barrera reduce en gran medida la pérdida de volumen de extracción, más de 40 veces, a pesar de que la película tiene un espesor de apenas 4-6 μm.

Tabla 2. Tubos con espesor recubierto\*

	Espesor objetivo [μm]	Perfilometría óptica [μm] (No. de tubos)	Filmetrics [μm] (No. de tubos)
Vidrio - recubrimiento con barrera	4-6	4,5-6,0 (2)	5,5 -6,2 (2)
PET - recubrimiento con barrera	4-6	5,5 - 8,0 (2)	6,1-6,6 (4)
PP - recubrimiento con barrera	4-6	10-12 (2)	6,3 (1)
PP - recubrimiento de imprimación	-	-	10-13,4 (2)
PP - recubrimientos de imprimación y barrera	4-6 (barrera)	-	5,8-6,4 (2)‡

- 5 \* Todas las medidas se tomaron en el centro del tubo. El espesor del recubrimiento tiene una variabilidad potencial dentro de un tubo dado debido al proceso de inmersión.  
 ‡ La medición podría ser una consecuencia de la técnica Filmetrics.

10 En lugar de usar una capa adhesiva, el tubo 10 puede tratarse con plasma y la capa de barrera 15 puede aplicarse directamente al tubo 10 antes de colocar la capa de acabado. Con este fin, se evaluó un material de tratamiento con plasma tridimensional Dyne-A@Flame™ (DF200), de Enercon Industries Corporation. El material de tratamiento Dyne-A-Flame™ utiliza un sofisticado sistema de control de combustión y un quemador Power Flame de alta velocidad para formar llamas de tratamiento contorneadas con precisión. El tratamiento intenso aumenta la energía superficial y la tensión superficial de los objetos tratados.

15 Una combinación de gas inflamable y aire crea un campo de plasma que forma una llama azul intensa, de modo que una breve exposición de la llama a la superficie de la muestra afecta la distribución y densidad de los electrones que están en la superficie de la muestra y polariza las moléculas de la superficie a través de la oxidación. La energía superficial sobre la muestra aumenta, promoviendo una mejor adhesión de los recubrimientos. El tratamiento con plasma por llamas genera más calor que otros métodos de tratamiento, aunque crea mayores energías superficiales con una vida útil más prolongada.

20 Se probaron diferentes técnicas para el tratamiento con llama en tubos de PP. Se los enumera en la tabla 3. Las diferentes condiciones experimentales se presentan en las tablas 4 y 5.

25 Tabla 3. Diferentes tipos de tratamiento con plasma en tubos de PP antes del recubrimiento de barrera

Conjunto de muestra	Etiqueta del envase	Tipo de tratamiento de Enercon	Tipo de cabezal/quemador	Orientación del cabezal/de la muestra	Área tratada	Pasadas
1	Cabezal HP perpendicular	Dyne-A-Mite HP	Punta Deluxe Wide	Perpendicular	1/3 de la	1
2	HP, 1 pasada	Dyne-A-Mite HP	Punta Deluxe Wide	Paralela	Por puntos	1
3	HP, 2 pasadas	Dyne-A-Mite HP	Punta Deluxe Wide	Paralela	Por puntos	2
4	VCP, 1 pasada	Dyne-A-Mite VCP	Estándar	-	-	1
5	VCP, 2 pasadas	Dyne-A-Mite VCP	Estándar	-	-	2
6	Llama	Dyne-A-Flame	24 Series	-	-	-

30 En la tabla 3, HP se refiere a un proceso en el que el plasma de aire de arco soplado se forma al soplar aire atmosférico a través de dos electrodos alimentados por alto voltaje, y a veces se lo denomina tratamiento corona. La descarga eléctrica carga positivamente las partículas de iones que lo rodean. A través del contacto directo, estas partículas cargan positivamente el área tratada de la superficie del objeto. Esto hace que la superficie sea más receptiva a cualquier sustancia aplicada, tal como las tintas. El plasma de aire es una tecnología popular para el tratamiento de superficies porque es eficaz, fácil de usar y económica para trabajar.

Dyne-A-Flame™ se refiere al tratamiento con llama estándar de Enercon, donde se forma un campo de plasma cuando el gas inflamable y el aire se combinan y se queman, para formar una llama azul intensa. La breve exposición a las partículas energizadas dentro de la llama afecta la distribución y la densidad de los electrones que están en la superficie del sustrato y polariza las moléculas superficiales a través de la oxidación. Este método también deposita otros grupos químicos funcionales que promueven aún más la humectación y adhesión de la tinta. El tratamiento con llama/plasma genera más calor que otros métodos de tratamiento, pero crea mayores energías superficiales con una vida útil más prolongada. El tratamiento con llama se utiliza comúnmente para procesar productos moldeados por inyección y soplado, debido al espesor, al tamaño y a la forma de las partes.

5 El método Dyne-A-Mite VCP combina aire (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) con otros gases que depositan varios grupos químicos en la superficie del sustrato, para mejorar su energía superficial. El tratamiento con plasma de química variable es esencialmente un proceso de grabado y funcionalización, que proporciona diferentes características de superficie dependiendo de la química del gas empleada.

15 Tabla 4. Diferentes parámetros durante y después del tratamiento

Conjunto de muestra	Largo de los cabezales a la cubierta	Ancho tratado	Velocidad de la línea FPM [feet per minute, pies por minuto]	Nivel Dyne inicial	Nivel Dyne final
1	1	-	75	30	70
2	2	-	75	30	-
3	2	-	75	30	-
4	2	1,75	75	30	70
5	2	1,75	10	30	70
6	-	-	75	30	70-72

20 Tabla 5. Parámetros experimentales utilizados en los tubos de PP

Distancia entre el quemador y los tubos de prueba	3,81 cm (1,5")
Distancia entre tubos	3,81 cm (1,5")
Velocidad	0,381 m/seg (75 fpm)
Relación aire/gas	10:1
Flujo de aire	200 l/min
Flujo de gas	20 l/min

Los tubos de polipropileno tratados con plasma se recubrieron con Nanolok © PT MM 3580, y la adherencia básica se evaluó con una cinta 610 estandarizada (300 g/pulgada de resistencia al desprendimiento). Los resultados se presentan en la figura 7. Los tubos tratados se compararon con tubos imprimados y no tratados. Los tubos que denotaron los mejores resultados fueron el tubo de control imprimado y el tubo tratado con llama. El tubo perpendicular con cabezal HP tuvo una adhesión moderada, con un 20 % de pérdida por la prueba de la cinta.

#### EJEMPLOS DE RECUBRIMIENTOS DE BARRERA

30 En los siguientes ejemplos, se preparan unas composiciones de recubrimiento de barrera de nanocompuestos adecuadas para su uso en ensamblajes de recipientes de recolección, de la clase descrita anteriormente y se aplican a sustratos de poliéster y placas de vidrio y luego se prueban para determinar la velocidad de transmisión del oxígeno. Las películas de recubrimiento de barrera de nanocompuestos se preparan en un medio acuoso con una resina de poliéster (Eastek 1000, Eastman, 30 % de sólidos poliméricos), como matriz polimérica, y montmorillonita (SCPX-2973, SCPX-2953 o SCPX-2041), como carga de silicato exfoliada.

Si bien las permeabilidades de las películas son representativas, un experto en la materia apreciará que las permeabilidades del tapón empleado también son una característica destacada de los tubos al vacío producidos. Si un tapón se reviste con un nanocompuesto adecuado, las propiedades de barrera se optimizan aún más. Cuando se tienen materiales en serie (como con el recubrimiento en el PP), se utiliza la ecuación 1/tasa de permeación total = 1/tasa de permeación de la capa 1 + 1/tasa de permeación de la capa 2, donde la tasa de permeación de las capas individuales es la tasa que tendrían si la otra capa no hubiera estado presente. Si se desea recubrir el tapón, puede ser preferible usar una resina elastomérica/un nanocompuesto mineral exfoliado como se describe, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos No. 6.087.016, a Feeny et al.

45

PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

## Pruebas de tasa de transmisión de oxígeno (OTR)

5 Las películas y los sustratos recubiertos se someten a prueba para determinar la tasa de transmisión de oxígeno usando un módulo Mocon® OXTRAN 2/20 o 2/60, a 23° C, 0 % de HR y 1 atm. Las muestras se cargan en los módulos y se acondicionan durante 2 horas antes de realizar las pruebas para el oxígeno. Una vez que se alcanza el equilibrio, la OTR se expresa en unidades de cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>-día-atm. A continuación, en la presente, se aplican las siguientes conversiones:

10 1 atm = 0,101 MPa  
8 onzas (oz) = 236,59 ml  
16 oz = 473,18 ml

## MEDICIONES DE ESPESOR

15 Todos los cálculos de espesor se basan en el peso del recubrimiento y en una densidad supuesta. Para los fines de la presente invención, se supone que la densidad para la fase polimérica es de 0,95 g/cm<sup>3</sup> en todos los casos, aunque se reconoce que cada polímero tiene una densidad diferente. La densidad del nanocompuesto se estimó utilizando una regla de mezclas y una densidad supuesta de la arcilla de 2 g/cm<sup>3</sup>.

20 El espesor del recubrimiento sobre un sustrato se mide después de que se informa la OTR. Cada muestra se retira del módulo Mocon y se recorta un círculo de ella de un tamaño especificado. El círculo cortado se pesa. El peso del recubrimiento se obtiene restando el peso del círculo sin recubrir, y el espesor se calcula a partir del tamaño del círculo y del peso del recubrimiento. Para un espesor de recubrimiento inferior a 5 µm, el espesor se mide utilizando un perfilómetro óptico. El espesor de la película se expresa en milímetros y se utiliza para calcular la permeabilidad de la película.

La permeabilidad de los recubrimientos se calcula de la siguiente manera:

30 Permeabilidad del recubrimiento de barrera = 
$$\frac{X_1}{[(1/OTR) - (X_2P_{x2})]}$$

donde X<sub>1</sub> es el espesor del recubrimiento de barrera; X<sub>2</sub> es el espesor del sustrato, P<sub>x2</sub>, es la permeabilidad del sustrato y OTR es la tasa de transmisión de oxígeno medida para el recubrimiento de barrera. La reducción en la permeabilidad se calcula de la siguiente manera:

35 Reducción en la permeabilidad = 
$$= \left[ 1 - \frac{\text{Permeabilidad de un recubrimiento de barrera preparado de acuerdo con el método de la invención}}{\text{Permeabilidad de un recubrimiento de barrera preparado por otro método}} \right] \times 100 \%$$

40 El beneficio de obtener la permeabilidad del recubrimiento frente a la OTR de la muestra reside en que la permeabilidad informa la OTR a un espesor especificado. Por lo tanto, se pueden comparar directamente recubrimientos con diferentes espesores. Las unidades de OTR son cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> día a 1 atmósfera, 0 % de humedad relativa, a 23 °C.

Ejemplo de recubrimiento de barrera 1A: nanocompuesto de poliéster con 5 % de sólidos, usando una suspensión de montmorillonita SCPX-2973

45 En un frasco de 8 oz, se pesaron 0,02 gramos de Acusol® 880 (35,2 %, Rohm & Haas), 0,05 gramos de Acusol® 882 (17,1 %, Rohm & Haas) y 41,54 gramos de agua destilada. Se añadió una barra de agitación, y la solución se agitó hasta que los materiales Acusol® se disolvieron. A esta solución se le añadió una mezcla de 5,65 gramos de látex de poliéster (Eastek 1000, Eastman) y 1 gota de Surfynol® PSA 336 (Air Products, 100 %). La solución resultante se mezcló a fondo.

50 A la solución anterior, se le mezclaron 14,25 gramos de suspensión de montmorillonita SCPX-2973 (carga de silicato al 9,21 %) con 3,49 gramos de glicina (Lab Safety Supply, 20 % de glicina en peso) y 10 gramos de agua destilada. La solución resultante se agitó con una barra de agitación durante 1 hora, y se añadió 1 gota de Mergal® 680 (Troy Chemical Corporation, 26,3 % en peso de antimicrobiano). El porcentaje de sólidos de la formulación se midió como 5,0 %, usando técnicas estándar.

55 Después de que esta solución de recubrimiento se aplica a un sustrato de película de poliéster y se deja secar, el recubrimiento contiene: 45,4 % en peso de poliéster; 35,1 % en peso de carga; 18,7 % de glicina; 0,3 % de agente humectante Surfynol® PSA 336; 0,2 % en peso de Acusol® 880; 0,2 % en peso de Acusol® 882 y 0,05 % en peso de agente antimicrobiano Mergal® 680.

60

La tasa de transmisión de oxígeno (OTR) se mide usando un módulo MOCÓN® OXTRAN 2/20. La OTR es 11,9 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> día a 1 atmósfera, 0 % de HR, a 23° C. La permeabilidad del nanocompuesto de poliéster de 0,5 µm es de 0,008 cm<sup>3</sup> mm/m<sup>2</sup> día-atmósfera, al 0 % de HR, a 23° C. La reducción en la permeabilidad de este recubrimiento es 337 veces la reducción en la permeabilidad de un recubrimiento hecho de látex de poliéster sin carga.

Ejemplo de recubrimiento de barrera 1B: nanocompuesto de poliéster con 8 % de sólidos, usando una suspensión de montmorillonita SCFX-2973

En un frasco de 8 oz, se pesaron 0,04 gramos de Acusol® 880 (35,2 %, Rohm & Haas), 0,08 gramos de Acusol® 882 (17,1 %, Rohm & Haas) y 37,4 gramos de agua destilada. Se añadió una barra de agitación, y la solución se agitó hasta que los materiales Acusol® se disolvieron. A esta solución se le añadió una mezcla de 9,0 gramos de látex de poliéster (Eastek 1000, Eastman) y 1 gota de Surfynol® PSA 336 (Air Products, 100 %). La solución resultante se mezcló a fondo.

A la solución anterior, se le mezclaron 22,8 gramos de suspensión de montmorillonita SCPX-2973 (9,21 %) con 5,59 gramos de glicina (Lab Safety Supply, 20 %). La solución resultante se agitó con una barra de agitación, durante 1 hora y se añadió 1 gota de Mergal® 680 (Troy Chemical Corporation, 26,3 %). El porcentaje de sólidos de la formulación se midió como 8,1 % usando técnicas estándar.

Después de aplicar esta solución de recubrimiento a un sustrato de película de poliéster y dejar secar, el recubrimiento contiene: 45,4 % en peso de poliéster; 35,1 % en peso de carga; 18,7 % de glicina; 0,3 % de agente humectante Surfynol® PSA 336; 0,2 % en peso de Acusol® 880; 0,2 % en peso de Acusol® 882 y 0,05 % en peso de agente antimicrobiano Mergal® 680.

La tasa de transmisión de oxígeno (OTR) se mide usando un módulo MOCÓN® OXTRAN 2/20. La OTR es 6,1 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> día a 1 atmósfera, 0 % de HR, a 23° C. La permeabilidad del nanocompuesto de poliéster de 0,6 µm es de 0,004 cm<sup>3</sup> mm/m<sup>2</sup>-día-atmósfera, al 0 % de HR, a 23° C. La reducción en la permeabilidad de este recubrimiento es 675 veces la reducción en la permeabilidad de un recubrimiento hecho de látex de poliéster sin carga.

Ejemplo de recubrimiento de barrera 1C: nanocompuesto de poliéster con 8 % de sólidos, usando la suspensión de montmorillonita SCPX-2973 concentrada del ejemplo 1A.

Se colocaron 50 gramos del nanocompuesto del ejemplo 1A en un tarro de 8 oz. El tarro, al que se le había retirado la tapa, se colocó luego en un baño de agua a 95° C durante 90 minutos, mientras se agitaba. La temperatura interna de la formulación se mantuvo a 75 °C. Después del tiempo asignado, la formulación se retiró del baño de agua y se agitó durante la noche con la tapa puesta. El porcentaje de sólidos de la formulación concentrada se midió como 8,3 % usando técnicas estándar.

Después de que esta solución de recubrimiento se aplica a un sustrato de una película de poliéster y se deja secar, el recubrimiento contiene: 45,4 % en peso de poliéster; 35,1 % en peso de carga; 18,7 % glicina; 0,3 % de agente humectante Surfynol® PSA 336; 0,2 % en peso de Acusol® 880; 0,2 % en peso de Acusol® 882 y 0,05 % en peso del agente antimicrobiano Mergal® 680.

La tasa de transmisión de oxígeno (OTR) se mide utilizando un módulo MOCÓN® OXTRAN 2/20. La OTR es 5,0 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> día a 1 atmósfera, 0 % de HR, 23 °C. La permeabilidad del nanocompuesto de poliéster de 0,6 µm es 0,003 cm<sup>3</sup> mm/m<sup>2</sup>-día-atmósfera, a 0 % de HR, a 23° C. La reducción en la permeabilidad de este recubrimiento es de 900 veces la reducción en la permeabilidad de un recubrimiento hecho de látex de poliéster sin carga. La permeabilidad también es un 25 % más baja que la dispersión que se preparó con un contenido de sólidos objetivo del 8 %.

Ejemplo de recubrimiento de barrera 2A: nanocompuesto de poliéster con 5 % de sólidos usando montmorillonita SCPX-2953 sólida

En un tarro de 16 oz, se pesaron 0,05 gramos de Acusol® 880 (35,2 %, Rohm & Haas), 0,1 gramos de Acusol® 882 (17,1 %, Rohm & Haas) y 78,9 gramos de agua destilada. Se añadió una barra de agitación y la solución se agitó hasta que los materiales de Acusol se disolvieron. A esta solución se le añadió una mezcla de 11,3 gramos de látex de poliéster (Eastek 1000, Eastman) y 2 gotas de Surfynol® PSA 336 (Air Products, 100 %). La solución resultante se mezcló completamente.

A la solución anterior, se le mezclaron 2,63 gramos de montmorillonita SCPX-2953 sólida (100 %) con 6,98 gramos de glicina (Lab Safety Supply, 20 %) y 50 gramos de agua destilada. La solución resultante se agitó con una barra de agitación durante 1 hora y se añadieron 2 gotas de Mergal® 680 (Troy Chemical Corporation, 26,3 %). El porcentaje de sólidos de la formulación se midió como 4,8 % usando técnicas estándar.

Después de aplicar esta solución de recubrimiento a un sustrato de película de poliéster y dejar secar, el recubrimiento contiene: 45,4 % en peso de poliéster; 35,1 % en peso de carga; 18,7 % de glicina; 0,3 % de agente humectante Surfynol® PSA 336; 0,2 % en peso de Acusol® 880; 0,2 % en peso de Acusol® 882 y 0,05

% en peso de agente antimicrobiano Mergal® 680.

La tasa de transmisión de oxígeno (OTR) se mide usando un módulo MOCON® OXTRAN 2/20. La OTR es 6,5 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> día a 1 atmósfera, 0 % de HR, a 23° C. La permeabilidad del nanocompuesto de poliéster de 0,5 µm es de 0,004 cm<sup>3</sup> mm/m<sup>2</sup>-día-atmósfera, al 0 % de HR, a 23° C. La reducción en la permeabilidad de este recubrimiento es 675 veces la reducción en la permeabilidad de un recubrimiento hecho de látex de poliéster sin carga.

Ejemplo de recubrimiento de barrera 2B: nanocompuesto de poliéster con 8 % de sólidos usando la montmorillonita sólida SCPX-25 2953

En un tarro de 8 oz, se pesaron 0,04 gramos de Acusol® 880 (35,2 %, Rohm & Haas), 0,09 gramos de Acusol® 882 (17,1 %, Rohm & Haas) y 38,16 gramos de agua destilada. Se añadió una barra de agitación y la solución se agitó hasta que los materiales de Acusol se disolvieron. A esta solución se le añadió una mezcla de 9,0 gramos de látex de poliéster (Eastek 1000, Eastman) y 1 gota de Surfynol® PSA 336 (Air Products, 100 %). La solución resultante se mezcló completamente.

A la solución anterior, se le mezclaron 2,1 gramos de montmorillonita SCPX-2953 sólida (100 %), con 5,59 gramos de glicina (Lab Safety Supply, 20 %) y 20 gramos de agua destilada. La solución resultante se agitó con una barra de agitación durante 1 hora y se añadió 1 gota de Mergal® 680 (Troy Chemical Corporation, 26,3 %). El porcentaje de sólidos de la formulación se midió como 7,8 % usando técnicas estándar.

Después de aplicar esta solución de recubrimiento a un sustrato de película de poliéster y dejar secar, el recubrimiento contiene: 45,4 % en peso de poliéster; 35,1 % en peso de carga; 18,7 % de glicina; 0,3 % de agente humectante Surfynol® PSA 336; 0,2 % en peso de Acusol® 880; 0,2 % en peso de Acusol® 882 y 0,05 % en peso de agente antimicrobiano Mergal® 680.

La tasa de transmisión de oxígeno (OTR) se mide usando un módulo MOCON® OXTRAN 2/20. La OTR es 11,5 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> día a 1 atmósfera, 0 % de HR, a 23° C. La permeabilidad del nanocompuesto de poliéster de 0,6 µm es de 0,009 cm<sup>3</sup> mm/m<sup>2</sup>-día-atmósfera, al 0 % de HR, a 23° C. La reducción en la permeabilidad de este recubrimiento es 300 veces la reducción en la permeabilidad de un recubrimiento hecho de látex de poliéster sin carga.

Ejemplo de recubrimiento de barrera 2C: nanocompuesto de poliéster con 8 % de sólidos usando la montmorillonita SCPX-2953 sólida concentrada del ejemplo 2A.

Se colocaron 50 gramos de la formulación de nanocompuestos del ejemplo 2A en un tarro de 8 oz. El tarro, al que se le había quitado la tapa, se colocó luego en un baño de agua a 95° C durante 90, minutos mientras se agitaba. La temperatura interna de la formulación se mantuvo a 75° C. Después del tiempo asignado, la formulación se retiró del baño de agua y se agitó durante la noche, con la tapa puesta. El porcentaje de sólidos de la formulación se midió como 7,8 % usando técnicas estándar.

Después de aplicar esta solución de recubrimiento a un sustrato de película de poliéster y dejar secar, el recubrimiento contiene: 45,4 % en peso de poliéster; 35,1 % en peso de carga; 18,7 % de glicina; 0,3 % de agente humectante Surfynol® PSA 336; 0,2 % en peso de Acusol® 880; 0,2 % en peso de Acusol® 882 y 0,05 % en peso de agente antimicrobiano Mergal® 680.

La tasa de transmisión de oxígeno (OTR) se mide usando un módulo MOCON® OXTRAN 2/20. La OTR es 3,0 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> día a 1 atmósfera, 0 % de HR, a 23° C. La permeabilidad del nanocompuesto de poliéster de 0,6 µm es de 0,002 cm<sup>3</sup> mm/m<sup>2</sup>-día-atmósfera, al 0 % de HR, a 23° C. La reducción en la permeabilidad de este recubrimiento es 1350 veces la reducción en la permeabilidad de un recubrimiento hecho de látex de poliéster sin carga. La permeabilidad también es un 78 % más baja que la dispersión que se preparó con un contenido de sólidos objetivo del 8 %,

Ejemplo de recubrimiento de barrera 3A: nanocompuesto de poliéster con 5 % de sólidos, usando la montmorillonita SCPX-2041 sólida

En un tarro de 16 oz, se pesaron 0,05 gramos de Acusol® 880 (35,2 %, Rohm & Haas), 0,1 gramos de Acusol® 882 (17,1 %, Rohm & Haas) y 78,94 gramos de agua destilada. Se añadió una barra y la solución se agitó hasta que los materiales Acusol® se disolvieron. A esta solución se le añadió una mezcla de 11,3 gramos de látex de poliéster (Eastek 1000, Eastman) y 2 gotas de Surfynol® PSA 336 (Air Products, 100 %). La solución resultante se mezcló a fondo.

A la solución anterior, se le mezclaron 2,63 gramos de montmorillonita SCPX-2041 sólida (100 %) con 6,98 gramos de glicina (Lab Safety Supply, 20 %) y 50 gramos de agua destilada. La solución resultante se agitó con una barra de agitación durante 1 hora y se añadieron 2 gotas de Mergal® 680 (Troy Chemical Corporation, 26,3 %). El porcentaje de sólidos de la formulación se midió como 5,0 % usando técnicas estándar.

Después de aplicar esta solución de recubrimiento a un sustrato de película de poliéster y dejar secar, el

recubrimiento contiene: 45,4 % en peso de poliéster; 35,1 % en peso de carga; 18,7 % de glicina; 0,3 % de agente humectante Surfynol® PSA 336; 0,2 % en peso de Acusol® 880; 0,2 % en peso de Acusol® 882 y 0,05 % en peso de agente antimicrobiano Mergal® 680.

5 La tasa de transmisión de oxígeno (OTR) se mide usando un módulo MOCON® OXTRAN 2/20. La OTR es 17,1 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> día a 1 atmósfera, 0 % de HR, a 23° C. La permeabilidad del nanocompuesto de poliéster de 0,5 µm es de 0,013 cm<sup>3</sup> mm/m<sup>2</sup>-día-atmósfera, al 0 % de HR, a 23° C. La reducción en la permeabilidad de este recubrimiento es 207 veces la reducción en la permeabilidad de un recubrimiento hecho de látex de poliéster sin carga.

10 Ejemplo de costeo de barrera 3R: nanocompuesto de poliéster con 8 % de sólidos usando la montmorillonita SCPX-2041 sólida

15 En un tarro de 8 oz, se pesaron 0,04 gramos de Acusol®880 (35,2 %, Rohm & Haas), 0,09 gramos de Acusol® 882 (17,1 %, Rohm & Haas) y 38,16 gramos de agua destilada. Se añadió una barra de agitación, y la solución se agitó hasta que los materiales Acusol® se disolvieron. A esta solución se le añadió una mezcla de 9,02 gramos de látex de poliéster (Eastek 1000, Eastman) y 1 gota de Surfynol® PSA 336 (Air Products, 100 %). La solución resultante se mezcló a fondo.

20 A la solución anterior, se le mezclaron 2,1 gramos de montmorillonita SCPX-2041 sólida (100 %) con 5,59 gramos de glicina (Lab Safety Supply, 20 %) y 20 gramos de agua destilada. La solución resultante se agitó con una barra de agitación durante 1 hora y se añadió 1 gota de Mergal® 680 (Troy Chemical Corporation, 26,3 %). El porcentaje de sólidos de la formulación se midió como 7,8 % usando técnicas estándar.

25 Después de aplicar esta solución de recubrimiento a un sustrato de película de poliéster y dejar secar, el recubrimiento contiene: 45,4 % en peso de poliéster; 35,1 % en peso de carga; 18,7 % de glicina; 0,3 % de agente humectante Surfynol® PSA 336; 0,2 % en peso de Acusol® 880; 0,2 % en peso de Acusol® 882 y 0,05 % en peso de agente antimicrobiano Mergal® 680.

30 La tasa de transmisión de oxígeno (OTR) se mide usando un módulo MOCON® OXTRAN 2/20. La OTR es 9,7 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> día a 1 atmósfera, 0 % de HR, a 23° C. La permeabilidad del nanocompuesto de poliéster de 0,6 µm es de 0,007 cm<sup>3</sup> mm/m<sup>2</sup>-día-atmósfera, al 0 % de HR, a 23° C. La reducción en la permeabilidad de este recubrimiento es 386 veces la reducción en la permeabilidad de un recubrimiento hecho de látex de poliéster sin carga.

35 Ejemplo de recubrimiento de barrera 3C: nanocompuesto de poliéster con 8 % de sólidos usando la montmorillonita SCPX-2041 sólida concentrada del ejemplo 3A

40 Se colocaron 50 gramos de la formulación de nanocompuestos del ejemplo 3A en un tarro de 8 onzas. El tarro, al que se le había retirado la tapa, se colocó luego en un baño de agua a 95° C, durante 90 minutos mientras se agitaba. La temperatura interna de la formulación se mantuvo a 75° C. Después del tiempo asignado, la formulación se retiró del baño de agua y se agitó durante la noche con la tapa puesta. El porcentaje de sólidos de la formulación se midió como 9,0 % usando técnicas estándar.

45 Después de aplicar esta solución de recubrimiento a un sustrato de película de poliéster y dejar secar, el recubrimiento contiene: 45,4 % en peso de poliéster; 35,1 % en peso de carga; 18,7 % de glicina; 0,3 % de agente humectante Surfynol® PSA 336; 0,2 % en peso de Acusol® 880; 0,2 % en peso de Acusol® 882 y 0,05 % en peso de agente antimicrobiano Mergal® 680.

50 La tasa de transmisión de oxígeno (OTR) se mide usando un módulo MOCON® OXTRAN 2/20. La OTR es 7,5 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> día a 1 atmósfera, 0 % de HR, a 23° C. La permeabilidad del nanocompuesto de poliéster de 0,6 µm es de 0,005 cm<sup>3</sup> mm/m<sup>2</sup>-día-atmósfera, al 0 % de HR, a 23° C. La reducción en la permeabilidad de este recubrimiento es 540 veces la reducción en la permeabilidad de un recubrimiento hecho de látex de poliéster sin carga. La permeabilidad también es un 28 % más baja que la dispersión que se preparó con un contenido de sólidos objetivo del 8 %.

55 Los datos de permeabilidad para los ejemplos 1A a 3C se resumen en la siguiente [tabla] 6.

60

65

Tabla 6. Resumen de resultados

Ejemplo	Permeabilidad del oxígeno (cm <sup>3</sup> mm/m <sup>2</sup> día atm, a 23 °C, 0 % de HR)		
	5 % de sólidos	8 % como se preparó	8 % concentrada
Ejemplos 1A-1C SCPX-2973, en suspensión	0,008	0,004	0,003
Ejemplos 2A-2C SCPX-2953 sólida	0,0035	0,009	0,0025
Ejemplos 3A-3C SCPX-2041 sólida	0,013	0,007	0,005

5 Los resultados anteriores se ilustran, además, en la figura 8, donde se puede ver que para cada composición, las dispersiones concentradas al 8 % de la invención lograron las mejores propiedades de barrera. Esto es sorprendente porque, aparte del método de preparación, uno pensaría que la composición y la estructura serían sustancialmente idénticas a las que se prepararon a un nivel de sólidos del 8 %. Además, la mejora es drástica, en donde las dispersiones concentradas proporcionan recubrimientos que tienen valores de permeabilidad que son 20 % más bajos que la composición al 8 % tal como se preparó, y en algunos casos muestran mejoras de más del 70 %.

10 Si bien los ejemplos anteriores describen algunos nanocompuestos preferidos para su uso en relación con la presente invención, las siguientes solicitudes de patente en trámite conjunto y las patentes emitidas proporcionan más detalles y ejemplos de compuestos adecuados que pueden usarse como recubrimiento de barrera: solicitud de patente de los Estados Unidos de América serie no. 11/901,192, presentada el 14 de septiembre de 2007, titulada "Dispersiones acuosas concentradas de nanocompuestos para recubrimientos de barrera"; solicitud de patente de los Estados Unidos de América serie no. 11/272,351 (publicación de solicitud de patente de los Estados Unidos no. US 2006-0110615), presentada el 10 de noviembre de 2005, titulada "Estructuras multicapa de barrera de nanocompuestos"; solicitud de patente de los Estados Unidos de América serie no. 11/113.349 (publicación de solicitud de patente de los Estados Unidos no. US 2005-0228104), presentada el 22 de abril de 2005, titulada "Mezclas para recubrimientos de barrera que contienen polímero acrílico no elastomérico con carga de silicato y artículos recubiertos", ahora, patente de los Estados Unidos no. 7.473.739 emitida 6 de enero de 2009; solicitud de patente de los Estados Unidos de América serie no. 10/741.741 (publicación de la solicitud de patente de los Estados Unidos no. US 2007-0213446 A1), presentada el 19 de diciembre de 2003, titulada "Recubrimiento de barrera de un polímero no elastomérico y un carga estratificada dispersa en un portador líquido y artículos recubiertos"; patente de los Estados Unidos no. 7.119.138, emitida el 10 de octubre de 2006, titulada "Recubrimiento de barrera de una mezcla de polímeros elastoméricos curados y no curados y un carga estratificada dispersa en un portador líquido y artículos recubiertos", a Feeney et al y la patente de Estados Unidos no. 7.078.453, expedida el 18 de julio de 2006, titulada "Recubrimiento de barrera de un elastómero no butílico y un carga estratificada dispersa en un portador líquido y artículos recubiertos", a Feeney et al.

35 También se ha encontrado que los tintes marcadores invisibles, es decir, aquellos que exhiben una fuerte absorbancia fuera del espectro visible (es decir, a longitudes de onda menores que 400 nm o mayores que 700 nm) puede usarse para medir el espesor de ciertos recubrimientos de barrera de nanocompuestos, sin afectar negativamente las propiedades ópticas de los productos con respecto a la luz visible. Con este fin, se prepararon composiciones de recubrimiento de nanocompuestos como las que se describieron anteriormente, excepto que se añadió un tinte marcador invisible a la dispersión acuosa antes de aplicar la composición de recubrimiento a un sustrato. Los detalles aparecen a continuación. La experimentación es solo para ilustración.

40 Ejemplo de recubrimiento de barrera 4: correlación del espesor usando tinte de infrarrojo cercano (NIR)  
Se compraron dos tintes, SDA 8700 y SDB 4927 en H.W, Sands Corp, y se seleccionaron como marcadores para la medición del espesor. Muestras similares a las del ejemplo 3C que contenían el tinte SDB 4927 (35 % de material de carga con ocho por ciento de sólidos totales y con una concentración de tinte de 20 mg/l) para diferentes tiempos de inmersión, a fin de obtener un intervalo de espesores. Los espectros de absorbancia se midieron en diferentes puntos sobre portaobjetos de vidrio en un espectrómetro Evolution 300. Los espesores sobre los portaobjetos de vidrio se midieron usando perfilometría óptica. Los espectros de absorbancia y el espesor de la película se midieron en la misma región de los portaobjetos de vidrio. Las dos mediciones se promediaron sobre diferentes tamaños y áreas conformadas. El área pico de absorbancia que se calculó usando un ajuste polinómico a la línea de base de fondo mostró la mejor correlación con el espesor, con una tendencia lineal (con regresión,  $R^2 = 0,93$ ), en comparación con la altura pico y las áreas pico, usando una línea de base lineal. El tinte también es estable en la formulación durante un mínimo de ocho semanas, como se describe en

detalle a continuación.

Ejemplo de recubrimiento de barrera 4A: preparación de la solución acuosa del tinte:

5 Las muestras de tinte se disolvieron en agua para formar un lote maestro, que contenía una concentración de tinte de 10 mg/100 ml y se diluyó según las necesidades, para obtener una serie de muestras de solución acuosa de SDB 4927 y SDA 8700. Los espectros de absorbancia de estas soluciones se midieron de 500 a 1100 nm. La figura 9 y la figura 10 muestran, respectivamente, los espectros de absorbancia de diferentes concentraciones de SDB 4927 y SDA 8700. Como se desprende de estas figuras para todo el intervalo de concentraciones estudiado, la naturaleza del pico se mantuvo igual. El pico de mayor intensidad se observó a 846 nm para el SDB 4927. La absorción siguió la tendencia lineal con una concentración de tinte con regresión,  $R^2 = 0,99$ , como se muestra en la figura 11. Se observó un pico de absorbancia más amplio para el tinte SDA 8700. Se observó un pico de absorbancia comparativamente estrecho para tinte SDB 4927 en la región del infrarrojo cercano.

15 Ejemplo de recubrimiento de barrera 4B: preparación de composiciones de recubrimiento de barrera de que contiene colorante

En este ejemplo 4B, se usaron composiciones similares a las del ejemplo 3C. Se añadió una cantidad medida de tinte SDB 4927 (tinte en polvo de NIR) a la formulación de nanocompuestos en una botella de plástico y se agitó usando un agitador magnético, durante aproximadamente 16 horas. Se prepararon dos muestras de composiciones de recubrimiento que contenían el tinte SDB 4927, a concentraciones de 10 mg/100 ml y 10 mg/l. De manera similar, también se prepararon dos muestras adicionales de composiciones de recubrimiento que contenían SDA 8700, a concentraciones de 10 mg/100 ml y 10 mg/l.

25 Se prepararon películas de las cuatro formulaciones sobre una película PET de 23,4  $\mu\text{m}$  (1 mil) y se probó la tasa de transmisión de oxígeno (OTR). La intención era determinar si había algún efecto del tinte sobre la propiedad de barrera de la formulación. También se ejecutó la OTR de las películas con la formulación inicial. Todos los recubrimientos de barrera pueden considerarse como del mismo espesor, dentro del error experimental. Los resultados se tabulan en la tabla 7. Los resultados demuestran claramente que el tinte no afecta la tasa de transmisión de oxígeno.

30 Tabla 7. Resumen de resultados

Formulación	Tinte	Concentración mg/l	OTR	
			cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> día-atm, a 23 °C, 0% de HR	
Control	Ninguno	0	1,9	1,0
1	SDB4927	10	1,5	0,9
2	SDB4927	100	1,5	1,5
3	SDA8700	10	2,0	1,4
4	SDA8700	100	1,8	1,3

35 Las formulaciones que contenían el tinte SDB 4927 se diluyeron luego a diversas concentraciones y se tomaron espectros de absorción, que se muestra en la figura 12. Es evidente a partir de esta figura que la naturaleza del pico permaneció igual que en la figura 9 y el pico no cambió.

40 Dos espesores diferentes de recubrimiento (composiciones que contenían el tinte SDB 4927 a concentraciones de 20 mg/l) se fundieron sobre una película BOPP. El espesor de las películas se midió mediante un método de perfilometría. El espectro de absorción se midió en películas BOPP recubiertas, como se muestra en la figura 13. Es evidente a partir de esta figura que la naturaleza del pico permaneció igual para ambos espesores de película,

45 Ejemplo de recubrimiento de barrera 5: composiciones de recubrimiento que contienen el tinte SDB 4927 del ejemplo 3C para correlacionar los espectros de absorbancia con línea de base lineal y polinómica

Este ejemplo ilustra cómo desarrollar una curva de calibración de espesores de recubrimiento en el intervalo de espesor de 2-8  $\mu\text{m}$  para el tinte SDB 4927 de 5 y 20 mg/l recién preparado, contenido en una composición de recubrimiento de barrera similar a la del ejemplo 3C.

50 El tinte SDB 4927 a una concentración de 20 mg/l en la composición del ejemplo 3C se diluyó usando agua desionizada (DI) a una variedad de concentraciones. Los espectros de absorbancia se midieron para todas las concentraciones. La altura pico y el área se determinaron considerando la línea de base lineal y polinómica, como se muestra en las figuras 14-17 y se correlacionó con la concentración de tinte en la formulación. La línea de base lineal se traza entre el inicio y el final del pico. El inicio y el final del pico son aproximadamente 720 y 900 nm, respectivamente. La línea de base lineal se extrapola a 500 nm en un extremo y a 1100 nm en el otro extremo. Una vez que se determina la línea de base lineal, se resta de la absorbancia como se muestra en la

figura 16. Para la línea de base polinómica, se eliminaron los datos del pico de absorbancia (datos de absorbancia de ~720 a ~ 900 nm) y los datos restantes se ajustaron con un polinomio de tercer orden. Una vez que se determina la línea de base polinómica, se resta de la absorbancia, como se muestra en la figura 15 y se determina el área bajo el pico. La figura 18 muestra la linealidad de la concentración de tinte en la formulación con área pico de absorbancia, considerando la línea de base polinómica. Confirma la solubilidad y la distribución uniformes del tinte en la formulación.

Ejemplo de recubrimiento de barrera 6: composiciones de recubrimiento que contienen el tinte SDB 4927 para correlacionar los espectros de absorción y el espesor sobre portaobjetos de vidrio recubiertos

Los portaobjetos de vidrio se recubrieron con tinte SDB 4927, a una concentración de 20 mg/l en la formulación, que por lo demás era similar a la del ejemplo 3C para diferentes tiempos de inmersión, para obtener un intervalo de espesores. Los espectros de absorbancia se midieron en diferentes puntos sobre el portaobjetos de vidrio. Los espesores se midieron mediante perfilometría óptica.

Los espectros de absorbancia y el espesor de la película se midieron en el mismo punto, dentro del error experimental. El área pico, considerando la línea de base polinómica, mostró una mejor correlación con el grosor. El área pico se correlacionó con el grosor medido por perfilometría, como se muestra en la figura 19. Según se observa en la figura 19, el área pico del tinte SDB 4927 es lineal con el espesor del recubrimiento.

Ejemplo de recubrimiento de barrera 7: composiciones de recubrimiento que contienen el tinte SDB 4927 del ejemplo 3C para correlacionar espectros de absorción y el espesor en películas de BOPP y PET

El tinte SDB 4927, a una concentración de 20 mg/l en la composición de recubrimiento, por lo demás similar al del ejemplo 3C, se fundió sobre películas BOPP y PET, y se midieron los espectros de absorbancia. La medición del espesor del recubrimiento se realizó utilizando perfilometría óptica. El espesor se correlacionó con el espectro de absorbancia medido a partir del recubrimiento. Como se muestra en la figura 20, el área pico del tinte con espesor en la película sigue casi la misma linealidad (1,07 en PET y 1,05 en sustrato BOPP) que en el vidrio (1,09).

Ejemplo de recubrimiento de barrera 8: estudios de estabilidad de las composiciones de recubrimiento que contienen el tinte SDB 4927 del ejemplo 3C

Se preparó una formulación que contenía tinte SDB 4927, a una concentración de 20 mg/l en la composición de recubrimiento, que por lo demás era similar a lo explicado en el ejemplo 3C. Los espectros de esta formulación diluidos con agua se midieron periódicamente. El tinte parece estable, y el espectro de absorbancia del tinte en la formulación no cambió durante cuatro semanas. Para la misma concentración del tinte en la formulación, el área pico permanece igual, como se evidencia de la figura 21. El área pico de absorbancia observada a lo largo del tiempo también se resume en la tabla 8.

Tabla 8. Área pico de absorbancia

Tiempo (semana)	Área pico de absorbancia
0	99,2
1	97,7
2	103,0
3	101,0
4	96,9
6	94,6
8	93,2
<i>Desviación estándar</i>	<i>3,45</i>

Ejemplo 9. Medición del espesor para películas delgadas, <1 μm

El tinte SDB 4927 a diferentes concentraciones en las composiciones de recubrimiento, por lo demás similares a las del ejemplo 3C, se fundieron sobre una película de sustrato BOPP, y los espectros de absorbancia se midieron y compararon. Específicamente, se añadió el tinte SDB 4927 de NIR a la dispersión de nanocompuestos para medir el espesor del recubrimiento de películas muy delgadas (<1 μ) usando 50 mg/l de tinte y 20 mg/l de tinte. Para las composiciones con 50 mg/l de tinte, este se añadió a la dispersión en una botella de vidrio y se agitó usando un agitador magnético durante aproximadamente 7 horas, a temperatura ambiente.

La figura 22 muestra la comparación de los espectros de absorbancia de las películas (<1 μ). Está claro en la figura 22 que el pico de tinte de NIR se definió mucho mejor cuando la concentración de tinte se incrementó de

20 a 50 mg/l.

5 Los espectros de absorbancia se midieron en diferentes puntos sobre la película, junto con los espesores, utilizando perfilometría óptica. Los espectros de absorbancia y los espesores de las películas se midieron en el mismo punto dentro del error. El área pico se correlacionó con el espesor medido por perfilometría, como se muestra en la figura 23. En la figura 23 se ve que el área pico del tinte es lineal con el espesor del recubrimiento, muy similar a nuestros resultados anteriores de recubrimiento sobre el portaobjetos de vidrio, con 20 mg/l de tinte en películas más gruesas. Si correlacionamos la pendiente del área pico de absorbancia frente al espesor (perfilometría) para dos concentraciones diferentes de tinte (20 y 50 mg/l), y escalamos a 20 mg/l, se determina que son de 1 (véanse la figura 12 y la figura 13) y 0,95 ( $=0,38 \times 50/20$ , figura 23), respectivamente, mostrando una buena concordancia. Así también, los valores del espesor por perfilometría corresponden al espesor determinado por el método del espectrofotómetro de la descripción, como se ve en la figura 24.

10 En esta serie de ejemplos, se observa que pueden usarse niveles elevados de tinte marcador invisible para mediciones de espesores de menos de 1  $\mu\text{m}$ . En general, la técnica puede usarse para medir espesores de recubrimientos delgados aumentando la concentración de tinte en el compuesto líquido antes del recubrimiento, a más de 20 mg/l cuando se emplean películas delgadas. Se cree que las concentraciones de tinte de más de 25 mg/l hasta 75 mg/l son particularmente adecuadas para espesores de recubrimiento de barrera que van de 0,1 a 1  $\mu\text{m}$ .

20

**REIVINDICACIONES**

1. Un ensamblaje de recipientes al vacío (10), adecuado para su uso con relación a la recolección de muestras biológicas que comprende lo siguiente:
- 5 (a) una pieza que constituye el recipiente, formada por un primer material polimérico y que tiene una pared lateral (14) que define una cavidad con una superficie interna (32), así como uno o más extremos abiertos (18);
- 10 (b) un recubrimiento de barrera de nanocompuestos (15), dispuesto sobre una superficie de la pieza que constituye el recipiente que tiene un espesor de hasta 30  $\mu\text{m}$  y que se obtiene a partir de una dispersión acuosa, la cual incluye: (i) un polímero mate de barrera disperso y (ii) una carga de silicato sustancialmente exfoliada, que tiene una relación de aspecto de más de 50, en la que el material de carga de silicato sustancialmente exfoliado está presente en un porcentaje de entre 20 % y 50 % en peso de los sólidos
- 15 (c) una pieza de sellado (20) dispuesta en la o las aberturas de la pieza que constituye el recipiente, que actúa para sellar herméticamente la cavidad; en donde la cavidad se encuentra al vacío y se mantiene una presión inferior a la presión atmosférica y exhibe una pérdida de volumen de extracción menor que la de un ensamblaje similar, sin un recubrimiento de barrera de nanocompuestos, por un factor de al menos 1,5.
- 20 2. El ensamblaje de recipientes al vacío (10) de la reivindicación 1, en el que la pared lateral (14) tiene un espesor promedio de entre 5 mm y 1,5 mm, en el que el espesor del recubrimiento de barrera de nanocompuestos es inferior a 20  $\mu\text{m}$ , con preferencia, inferior a 10 micras, con mayor preferencia, inferior a 6  $\mu\text{m}$ .
- 25 3. El ensamblaje de recipientes al vacío (10) de la reivindicación 1, en el que un espesor combinado promedio del recubrimiento de barrera (15) y la pieza que constituye el recipiente es inferior a 1,5 mm, y el porcentaje del espesor aportado por el recubrimiento es inferior al 4 % del espesor, con preferencia, en donde el recubrimiento de barrera (15) comprende menos que el 3 % del espesor, con mayor preferencia, en donde el recubrimiento de barrera (15) comprende menos que el 2 % del espesor.
- 30 4. El ensamblaje de recipientes al vacío (10) según la reivindicación 1, que comprende, además, una capa de acabado (19) dispuesta sobre el recubrimiento de barrera de nanocompuestos (15), con preferencia, en el que la capa de acabado (19) comprende una resina vinílica acrílica.
- 35 5. El ensamblaje de recipientes al vacío (10) según la reivindicación 1, que comprende, además, una capa adhesiva (17), dispuesta entre el cuerpo del recipiente y el recubrimiento de barrera de nanocompuestos (15), con preferencia, en donde la capa adhesiva (17) comprende una resina de uretano.
- 40 6. El ensamblaje de recipientes al vacío (10) según la reivindicación 5, en el que la capa adhesiva (17) comprende una superficie modificada por tratamiento con plasma gaseoso.
7. El ensamblaje de recipientes al vacío (10) según la reivindicación 1, en el que la pieza que constituye el recipiente comprende un polímero basado en poliolefina o un polímero basado en poliéster.
- 45 8. El ensamblaje de recipientes al vacío (10) según la reivindicación 1, en el que la pieza que constituye el recipiente comprende un polímero seleccionado entre polipropileno, tereftalatos de polietileno y copolímeros de olefina cíclica.
- 50 9. El ensamblaje de recipientes al vacío (10) según la reivindicación 1, en el que el recubrimiento de barrera de nanocompuestos (15) tiene un espesor de 2 a 20  $\mu\text{m}$  o de 3 a 10  $\mu\text{m}$ , o de 4 a 6  $\mu\text{m}$ .
- 55 10. El ensamblaje de recipientes al vacío (10) según la reivindicación 1, en el que el material de carga de silicato exfoliado incluye un compuesto, seleccionado del grupo que consiste en bentonita, vermiculita, montmorillonita, nontronita, beidellita, volkonskoíta, hectorita, saponita, laponita, sauconita, magadiíta, kenyaíta, ledikita y sus combinaciones.
- 60 11. El ensamblaje de recipientes al vacío (10) según la reivindicación 1, en donde el material de carga de silicato exfoliado comprende plaquetas con una relación de aspecto promedio de al menos 100, o de al menos 250, o de al menos 500, o de al menos 1000 o de al menos 5000.
- 65 12. El ensamblaje de recipientes al vacío (10) según la reivindicación 1, en el que el polímero de matriz de barrera incluye un polímero seleccionado del grupo que consiste en poliésteres, poliamidas, polímeros clorados, poliolefinas, poliuretanos, poliéteres, policetonas, policarbonatos, acrílicos, vinílicos, fluoropolímeros y sus combinaciones.
13. El ensamblaje de recipientes al vacío (10) según la reivindicación 1, en el que el polímero de matriz de barrera

incluye una resina de poliéster, con preferencia, en donde el polímero de matriz de barrera incluye una resina de poliéster sulfonada.

5 14. El ensamblaje de recipientes al vacío (10) según la reivindicación 1, en el que el recubrimiento de barrera tiene una permeabilidad al oxígeno característica de menos de  $0,02 \text{ cm}^3\text{-mm/m}^2\text{-día-atm}$ , con preferencia de menos de  $0,01 \text{ cm}^3\text{-mm/m}^2\text{-día-atm}$ .

10 15. El ensamblaje de recipientes al vacío (10) según la reivindicación 1, en el que el ensamblaje presenta una pérdida de volumen de extracción menor que la de un ensamblaje similar sin un recubrimiento de barrera de nanocompuestos, por un factor de al menos 10.

16. Un método para producir un recipiente tubular con un recubrimiento de barrera (15), adecuado para su uso en un ensamblaje para la recolección de muestras biológicas, en donde dicho método comprende lo siguiente:

15 (a) proporcionar una pieza que constituye el recipiente, formada por un primer material polimérico y que tiene una base cerrada (12), una parte superior abierta (18) y una pared lateral (14) entre ellas;  
20 (b) tratar la pieza que constituye el recipiente polimérico para aumentar su energía superficial;  
(c) aplicar una composición de recubrimiento de barrera acuosa de nanocompuestos directamente a la superficie tratada; la composición de recubrimiento de barrera acuosa de nanocompuestos incluye: (i) un  
25 (d) secar la composición de recubrimiento de barrera acuosa de nanocompuestos para producir un recubrimiento de barrera (15) que exhiba una permeabilidad al oxígeno que sea al menos 100 veces menor que un recubrimiento similar que no incluya un material de carga de silicato, en donde el material de carga de silicato sustancialmente exfoliado está presente en porcentajes de entre el 20 % y el 50 % en peso de los sólidos totales de la composición de recubrimiento de barrera de nanocompuestos.

17. El método según la reivindicación 16, en el que la pieza que constituye el recipiente polimérico se trata con plasma gaseoso o con plasma de llama antes de aplicar la composición de barrera de nanocompuestos.

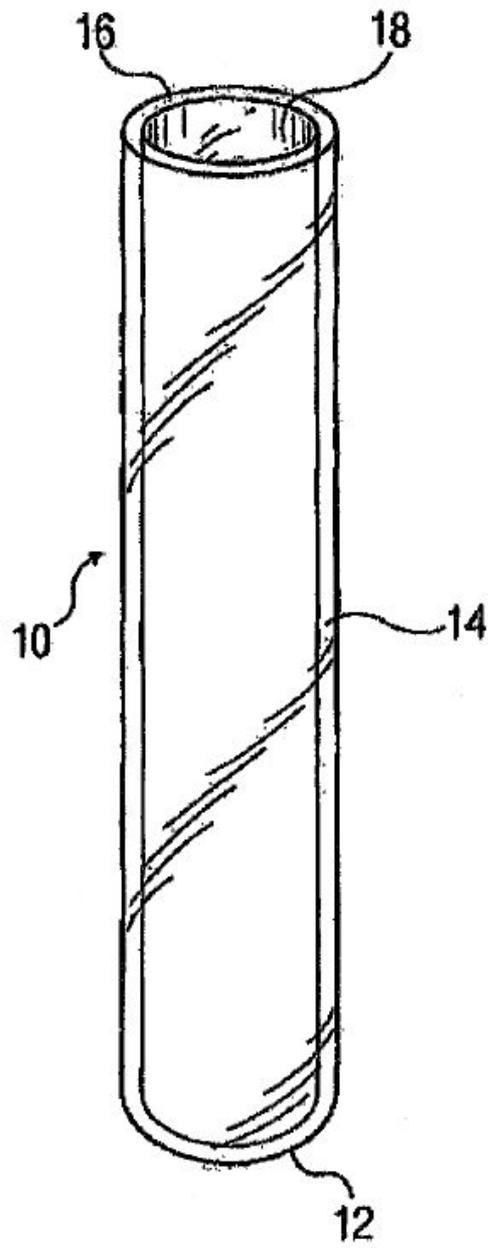


FIGURA 1

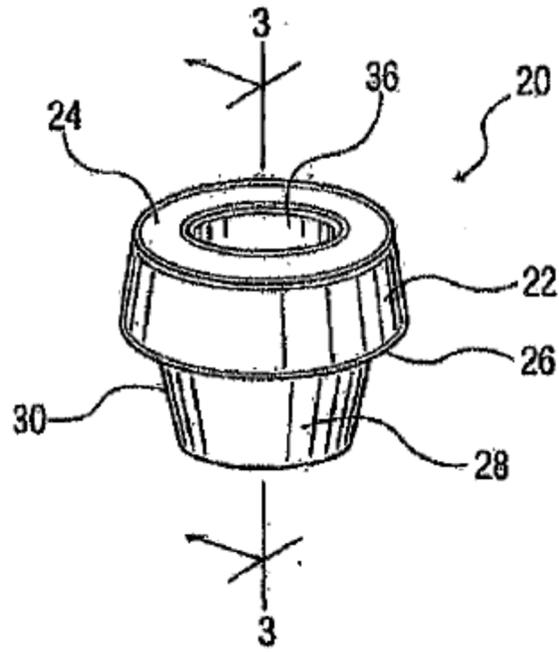


FIGURA 2

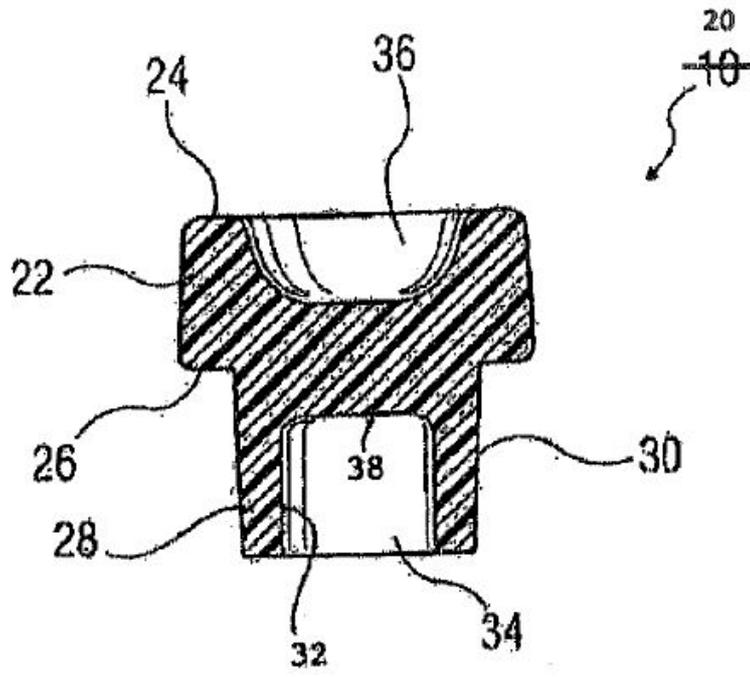


FIGURA 3

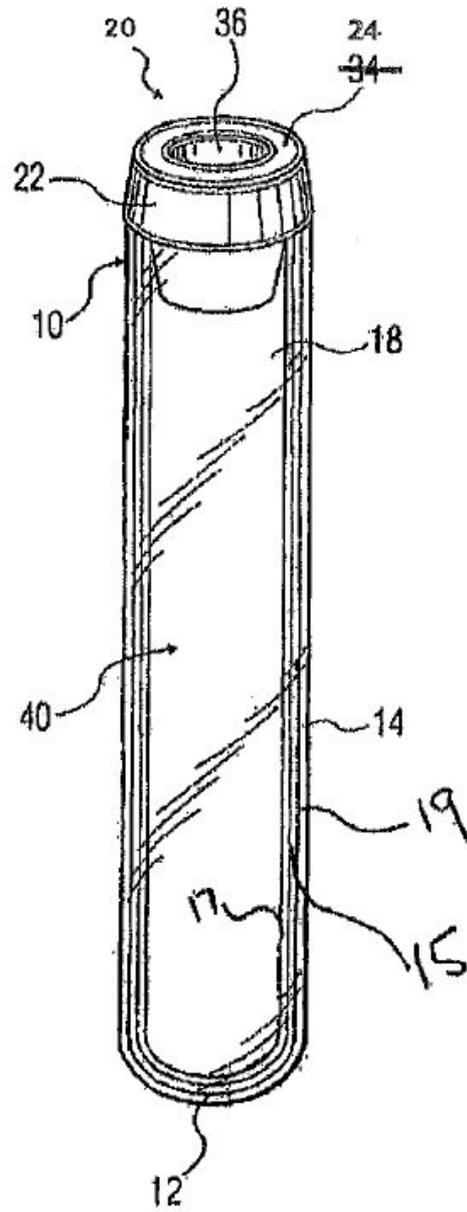


FIGURA 4

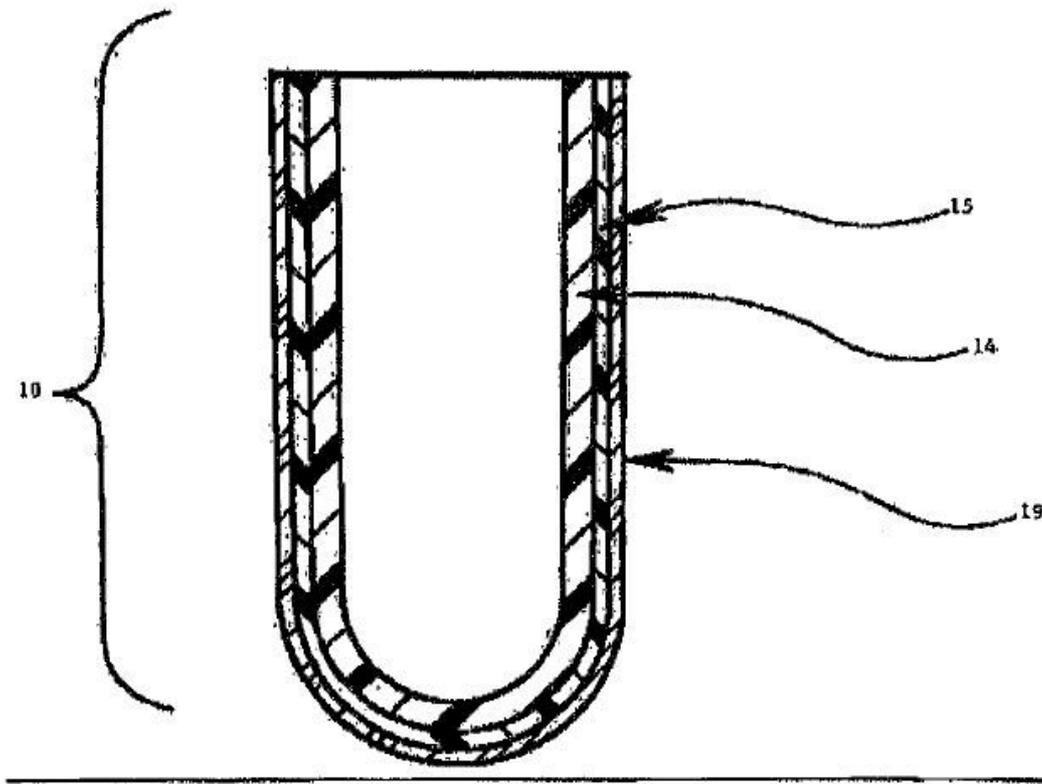


FIGURA 4A

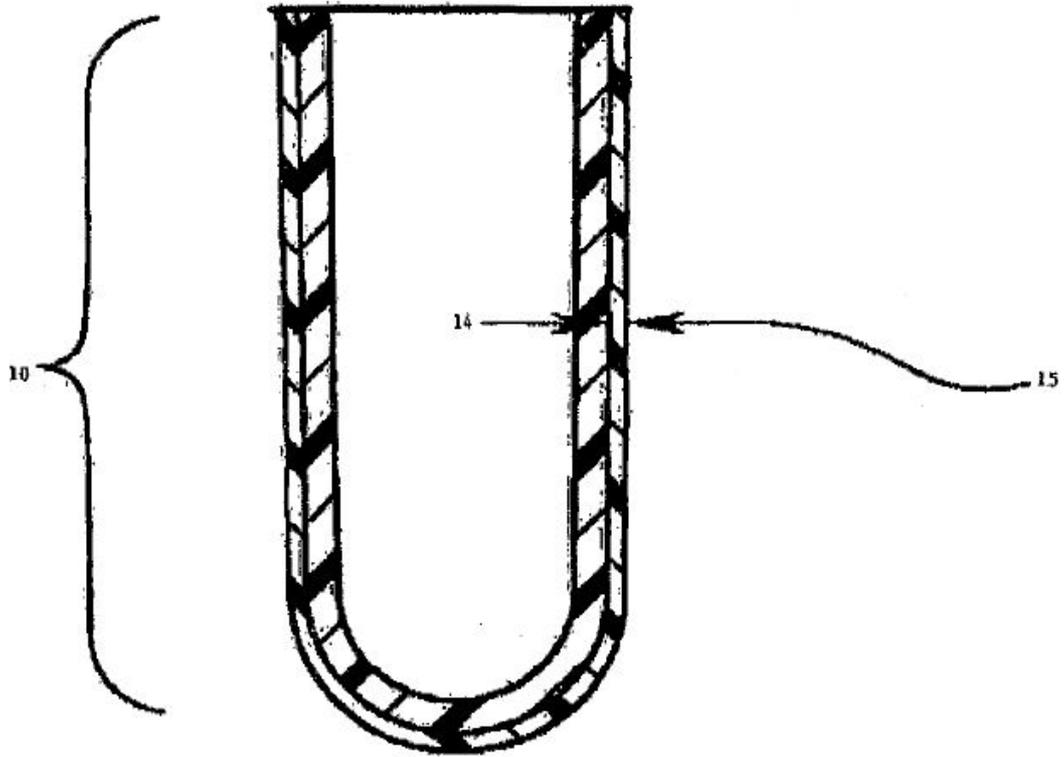


FIGURA 4B

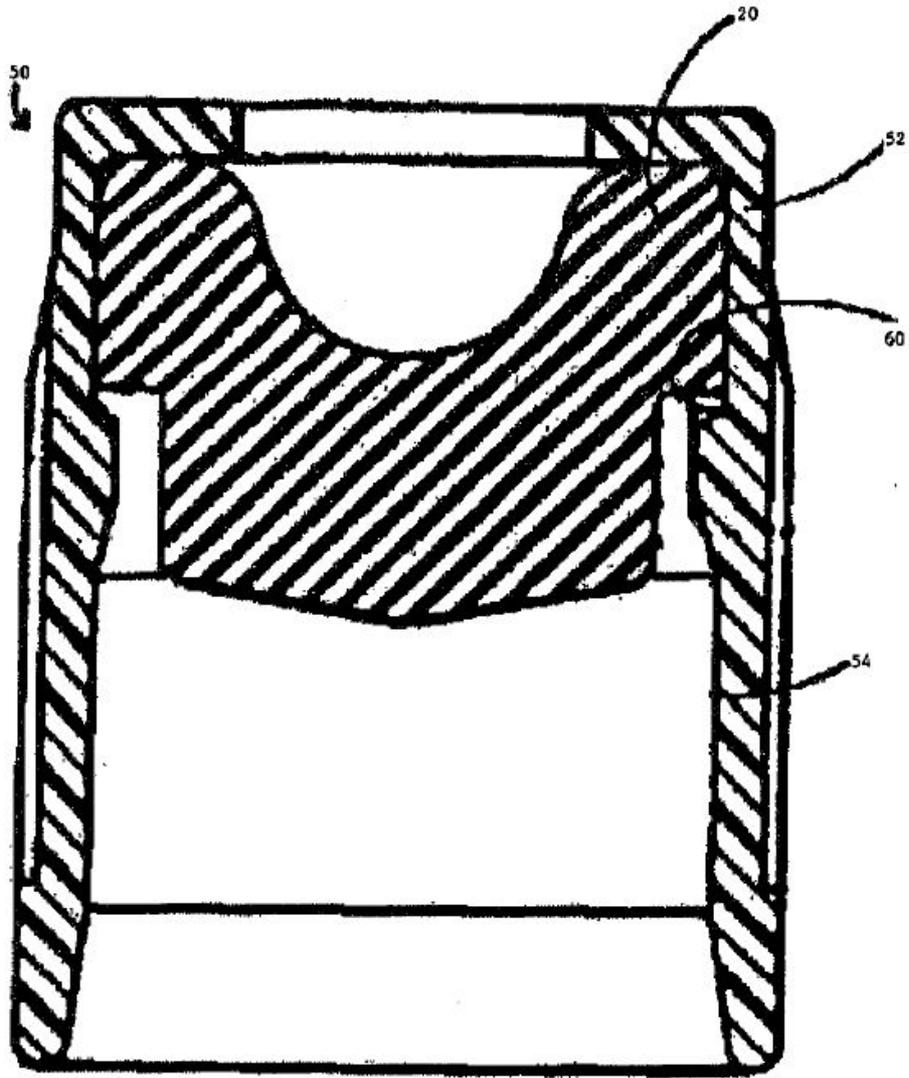


FIGURA 4C

Pérdida de volumen de extracción de PP frente a PET recubierto, a 25 °C/50 % de HR

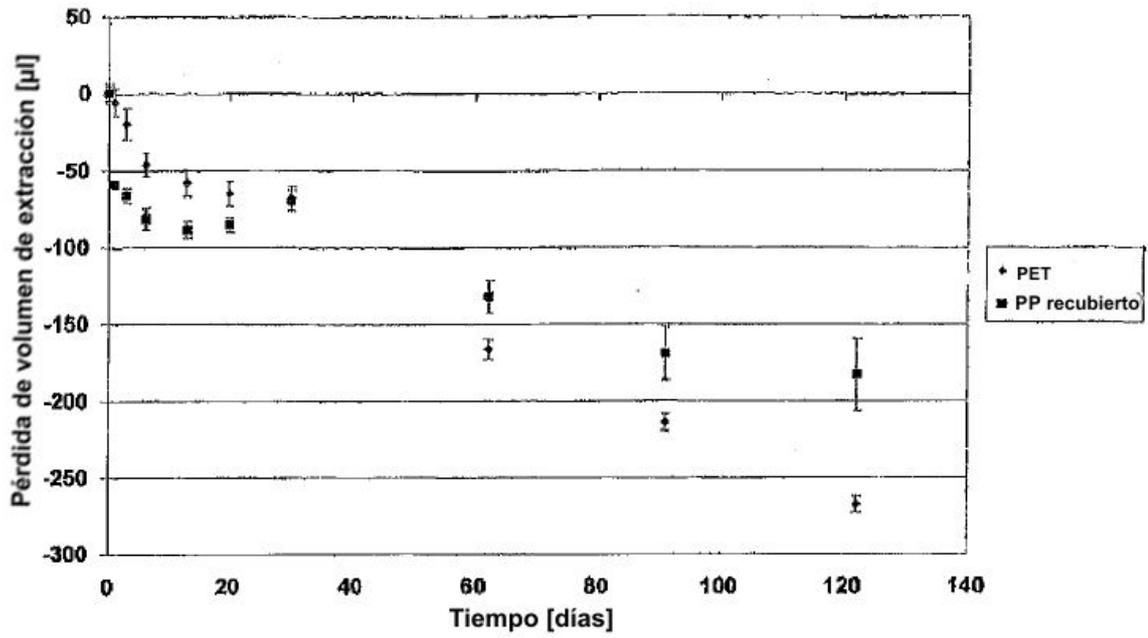


Figura 5. Pérdida de volumen de extracción de unos tubos de PP recubiertos con una barrera, con control de PET, a 25° C.

Volumen de extracción de PP frente a PET recubierto; almacenamiento: 40 °C/50 % de HR

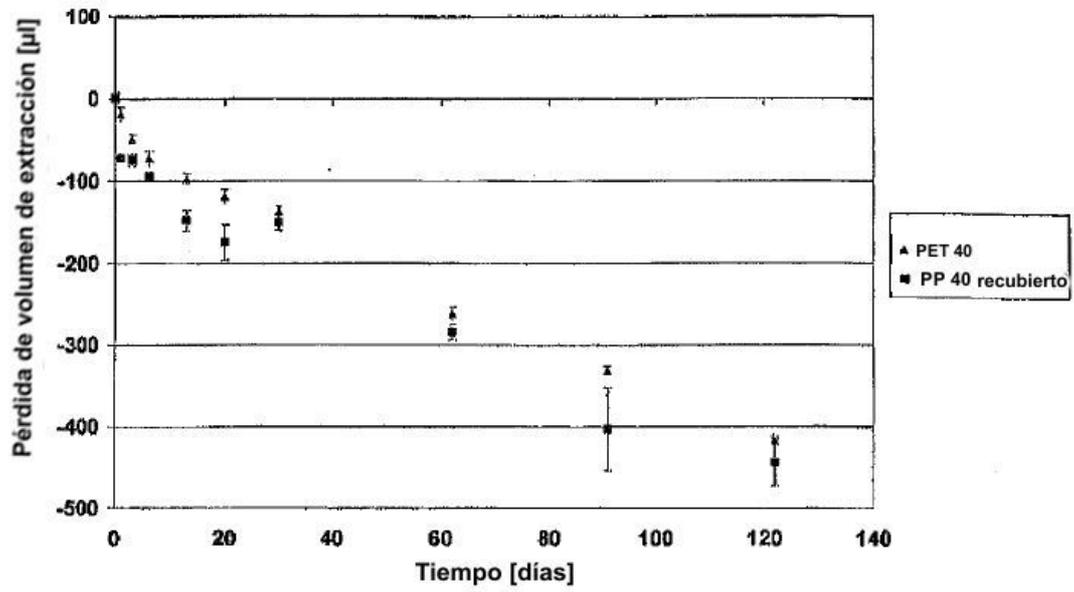


Figura 6. Pérdida de volumen de extracción de unos tubos de PP recubiertos con una barrera, con controles PET, a 40° C.

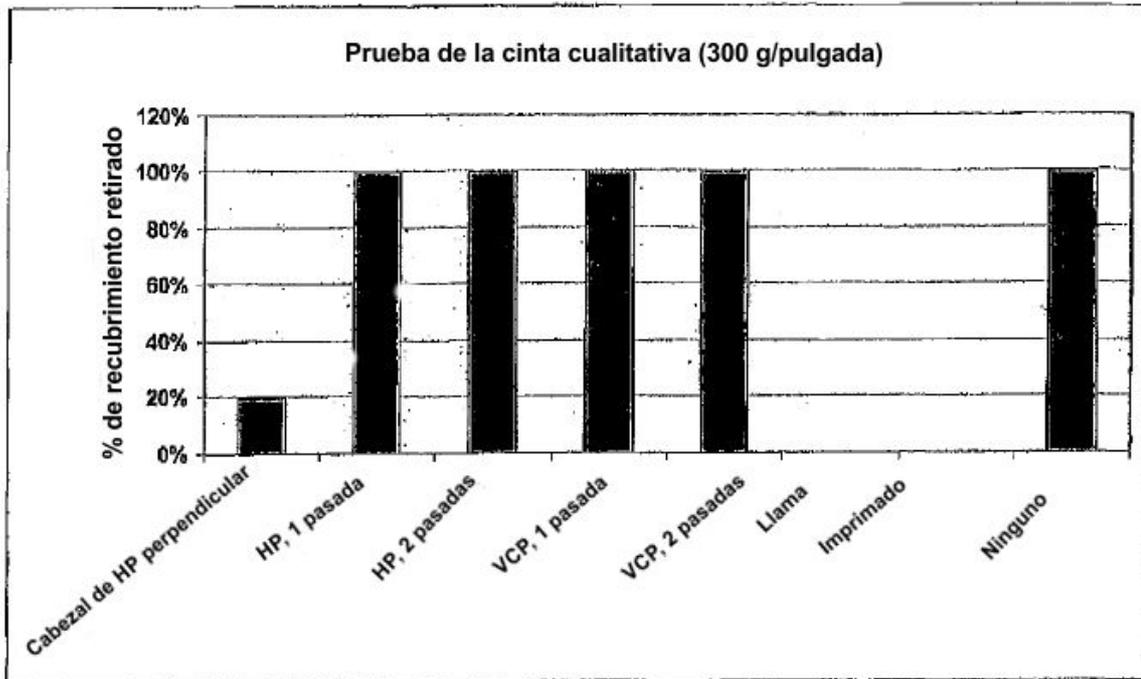


Figura 7. Resultado de la prueba de cinta cualitativa del recubrimiento, sobre tubos de PP tratados con Enercon.

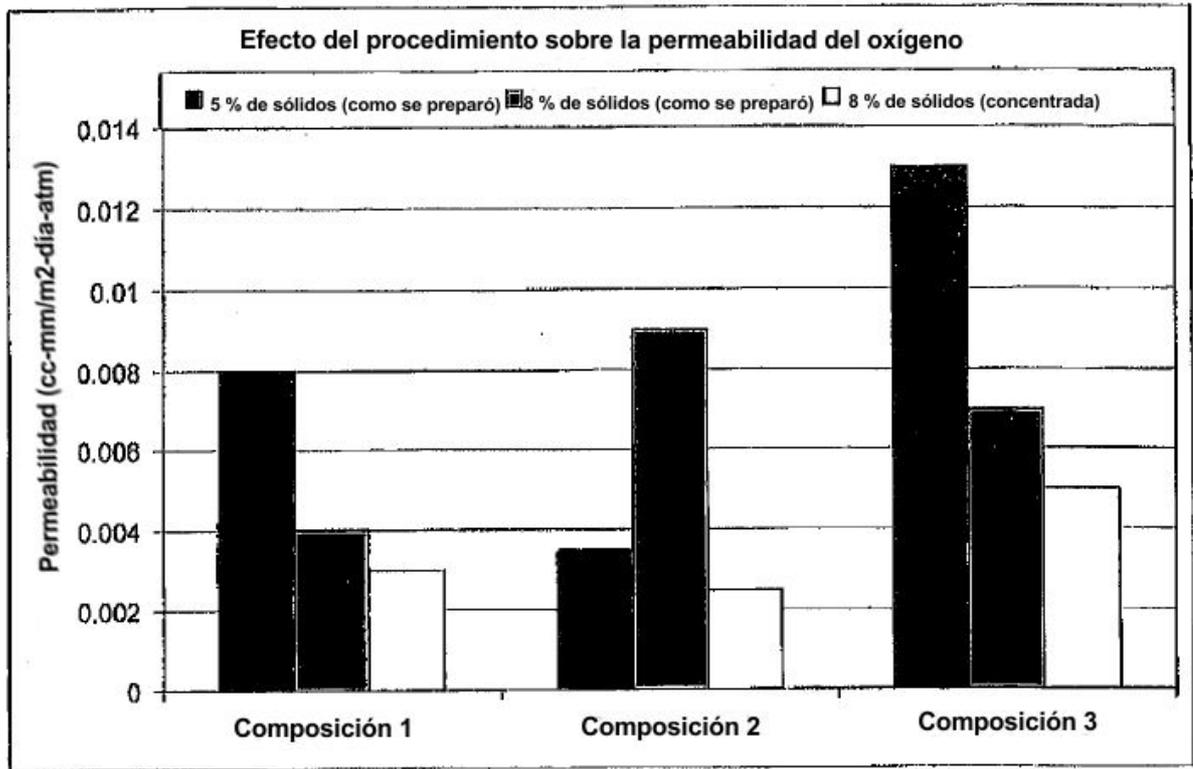


Figura 8

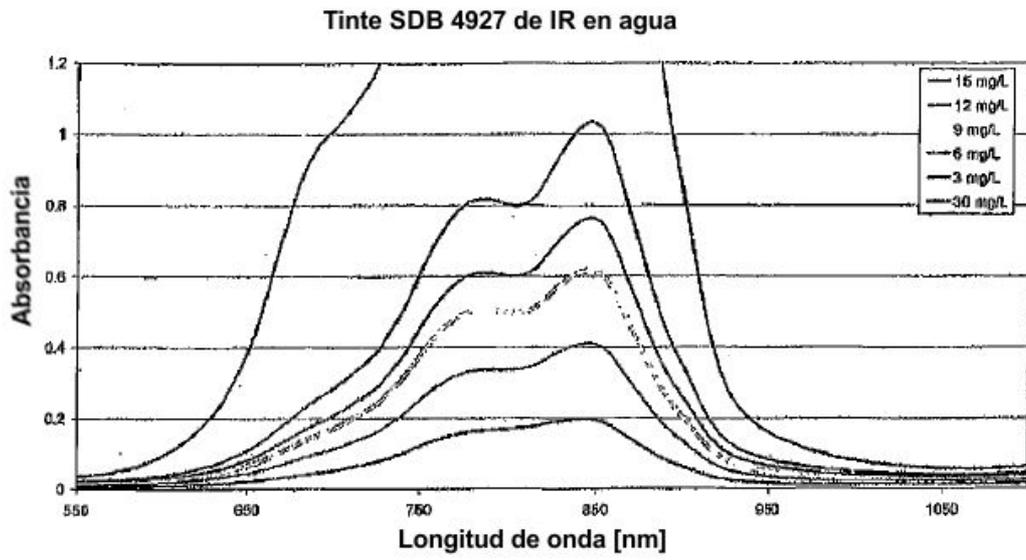


Figura 9

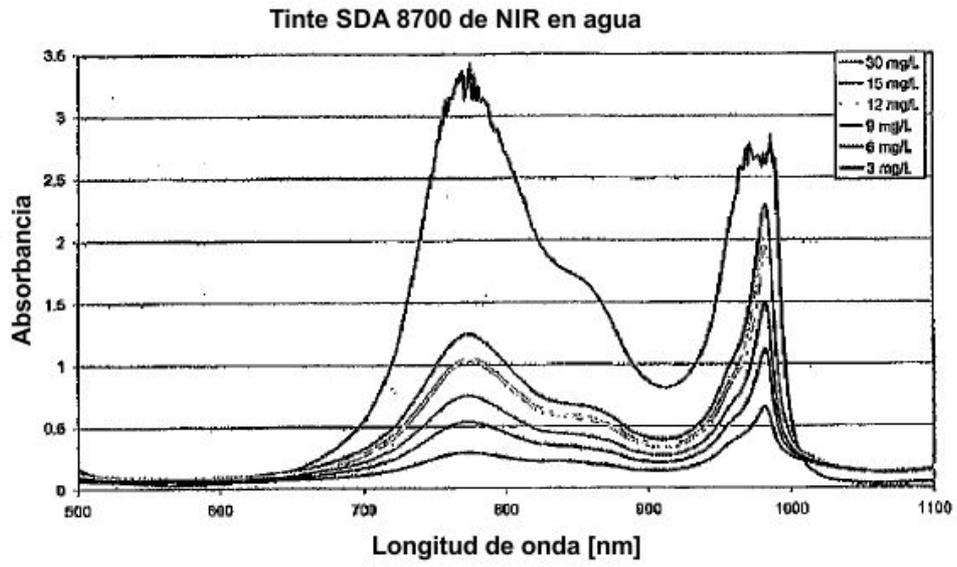


Figura 10

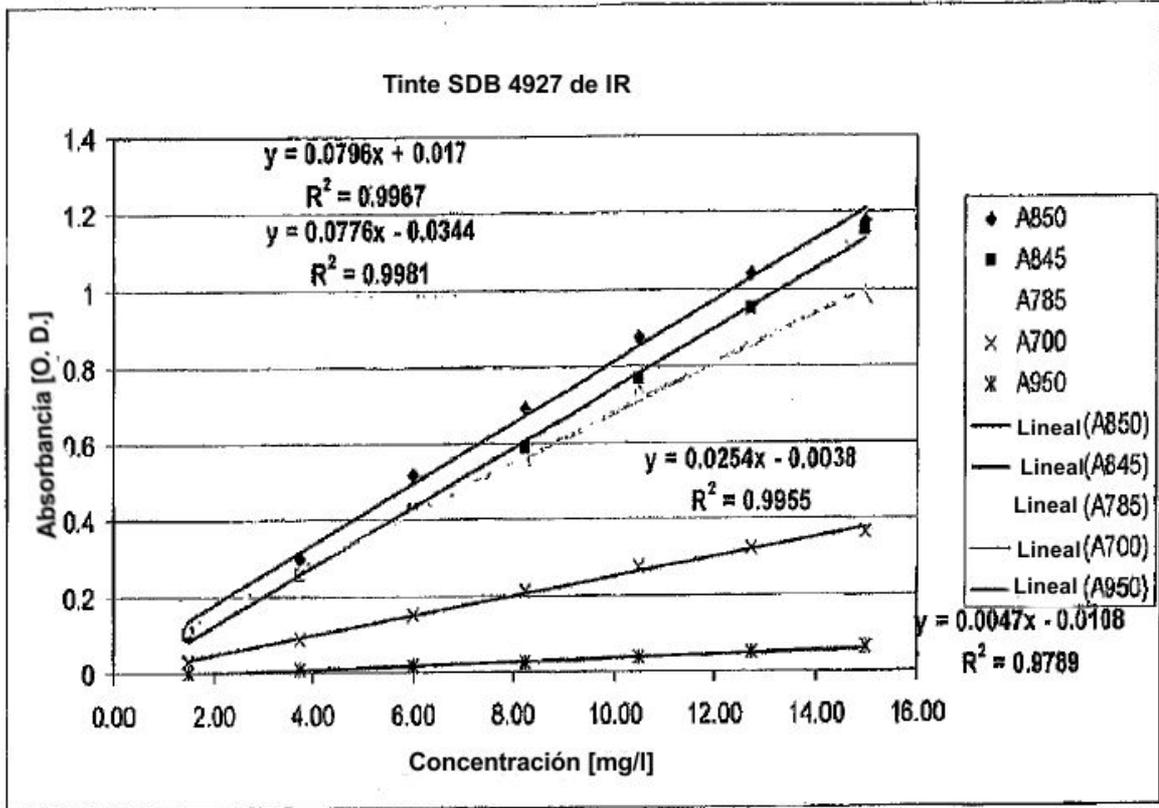


Figura 11

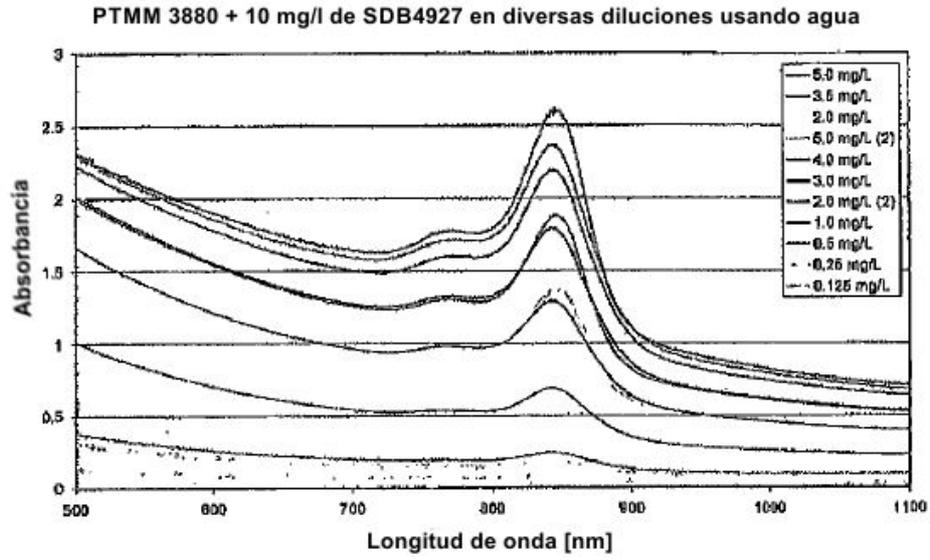


Figura 12

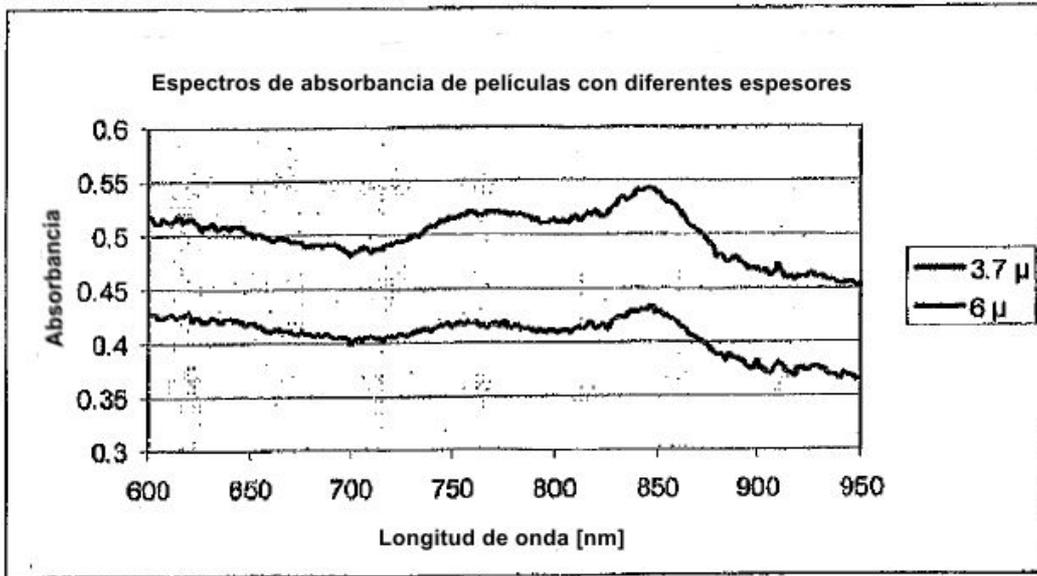


Figura 13

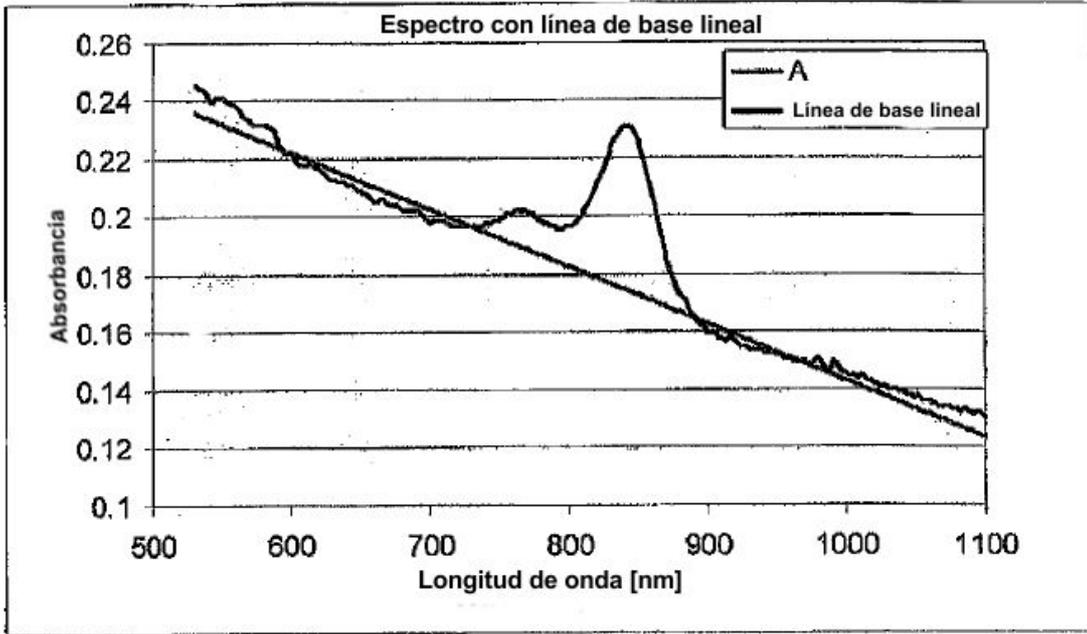


Figura 14

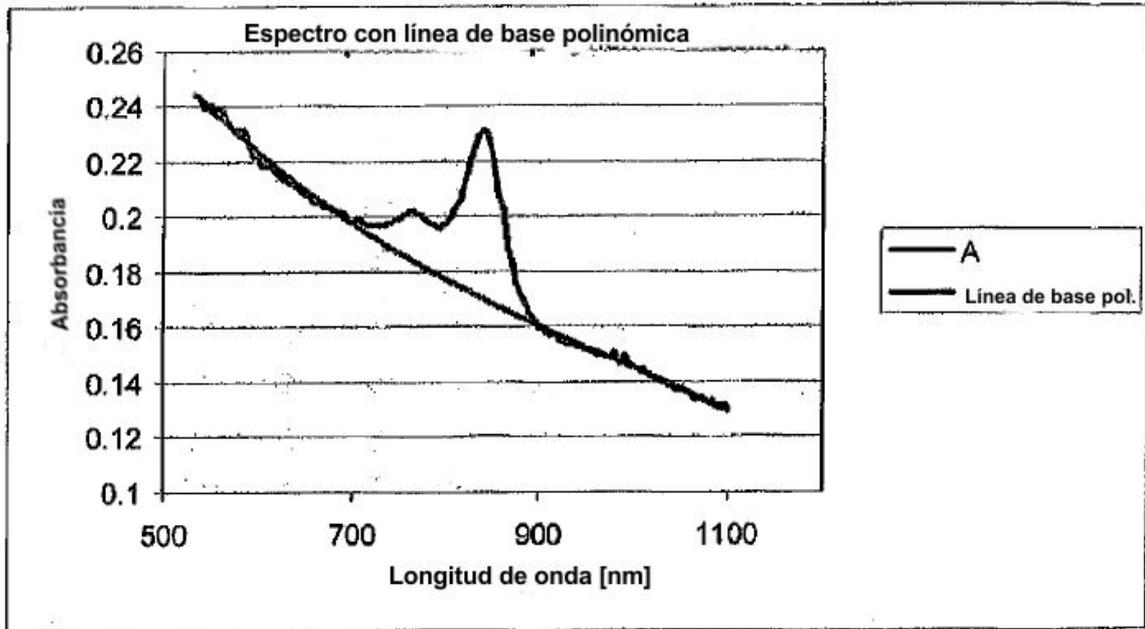


Figura 15

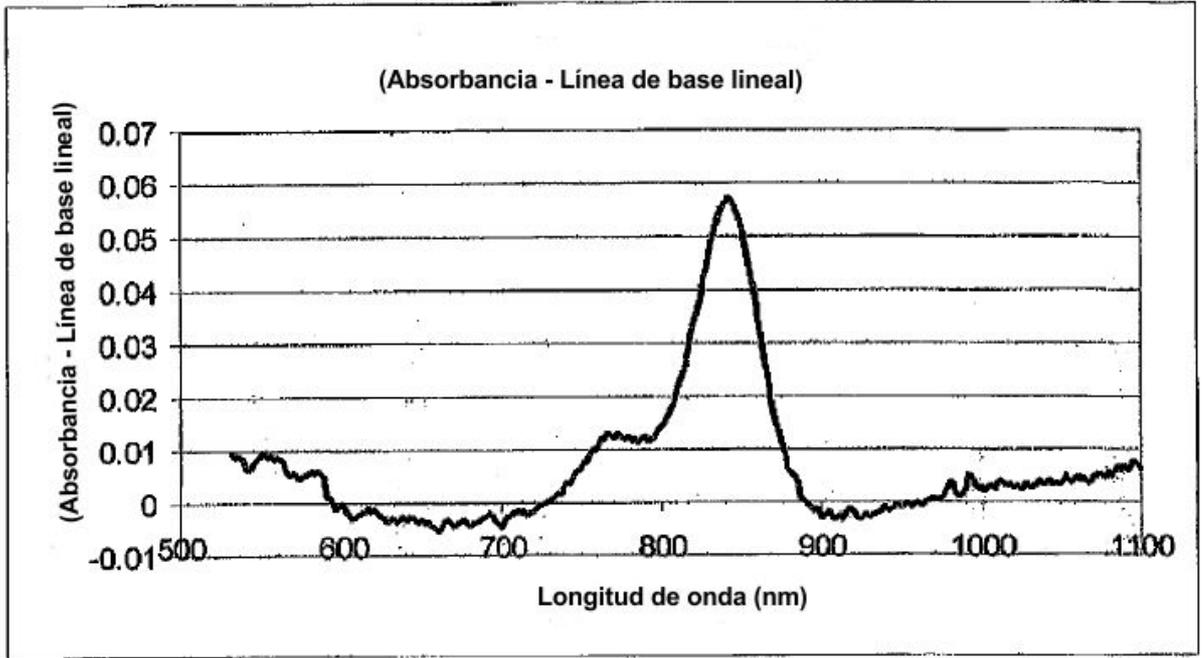


Figura 16

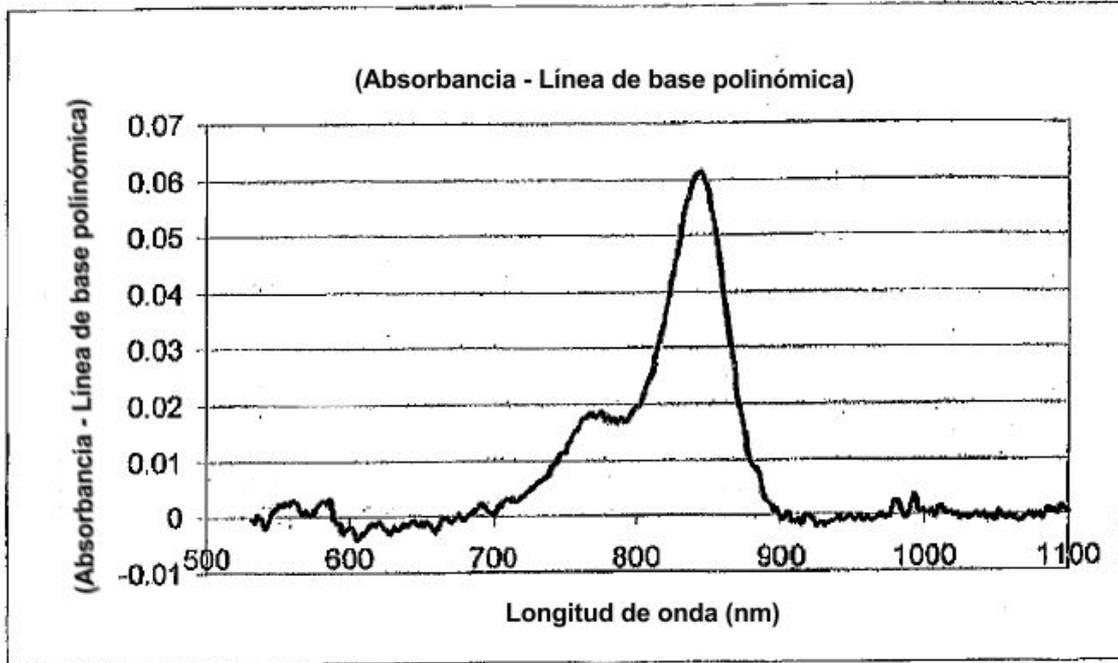


Figura 17

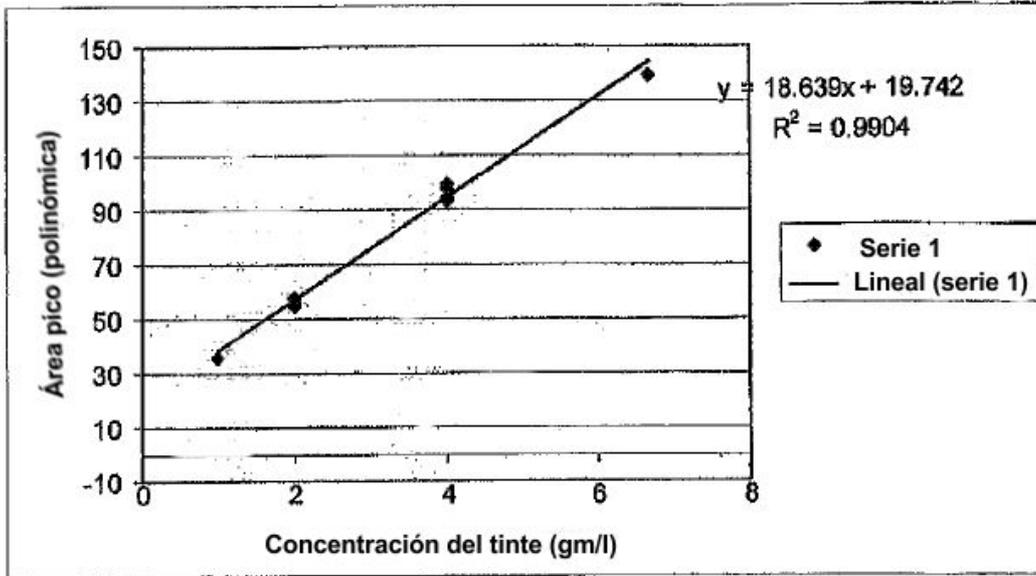


Figura 18

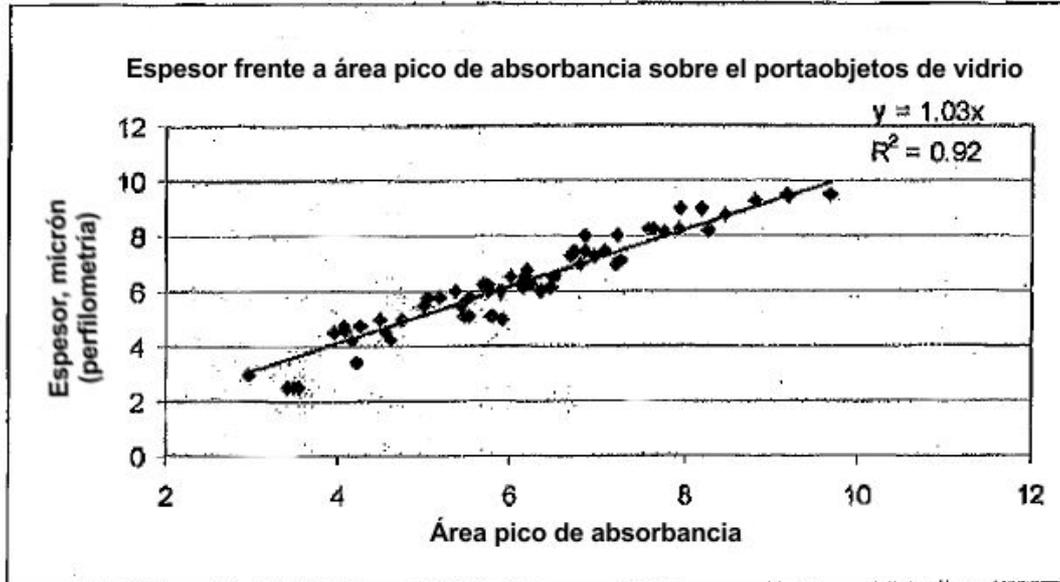


Figura 19

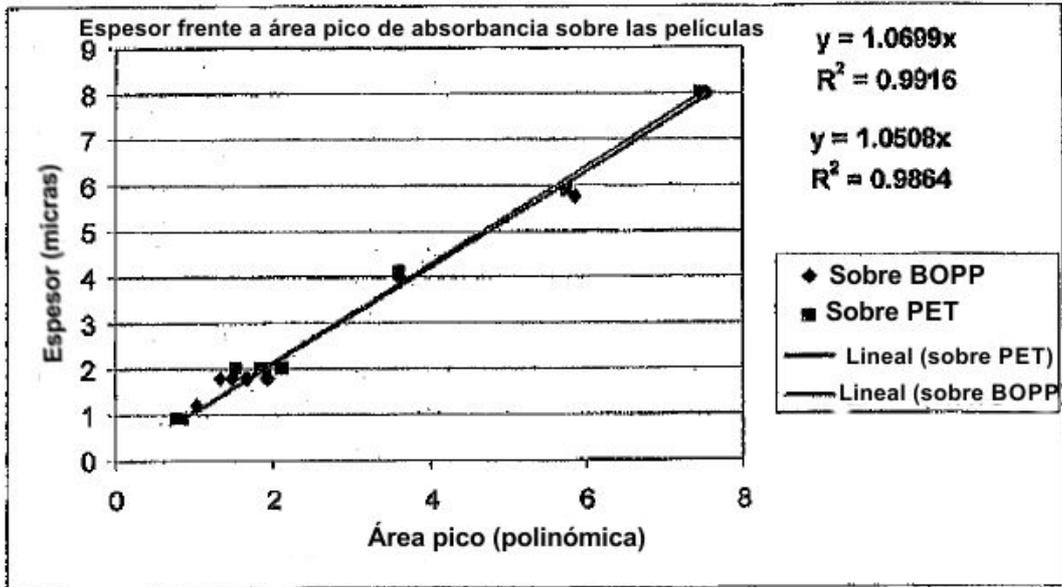


Figura 20

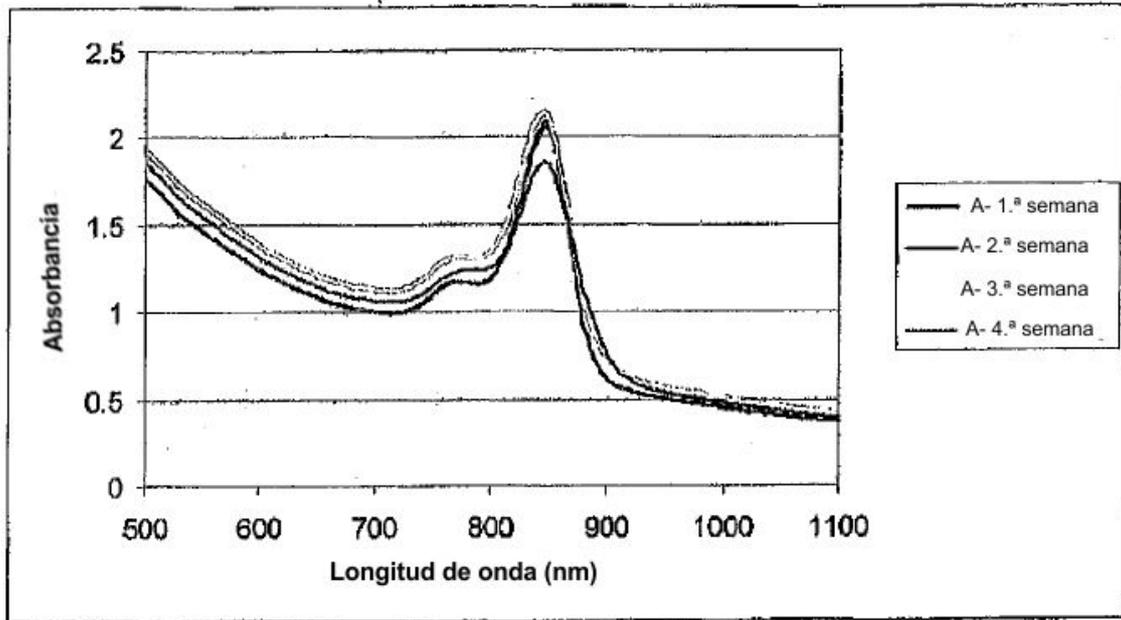


Figura 21

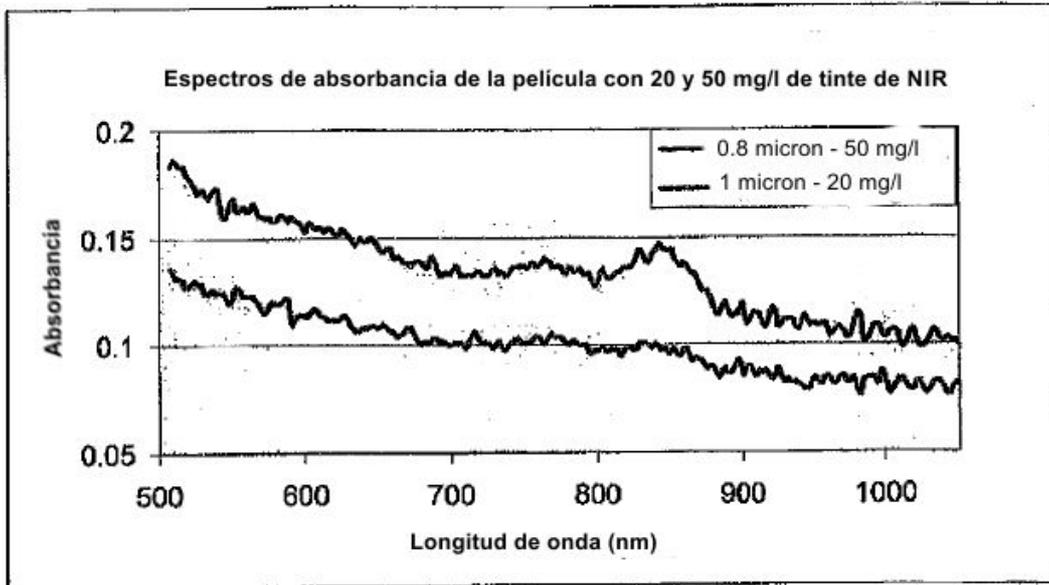


Figura 22. Comparación de los espectros de absorbancia del recubrimiento con 20 y 50 mg/l de tinte de NIR

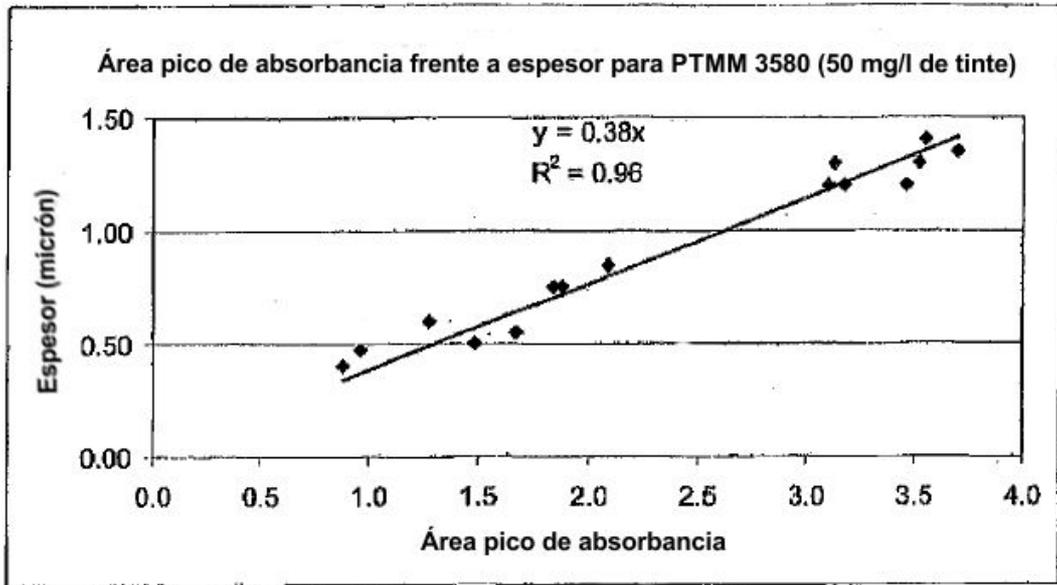


Figura 23. Espesor frente a área pico de absorbancia de los recubrimientos sobre la película

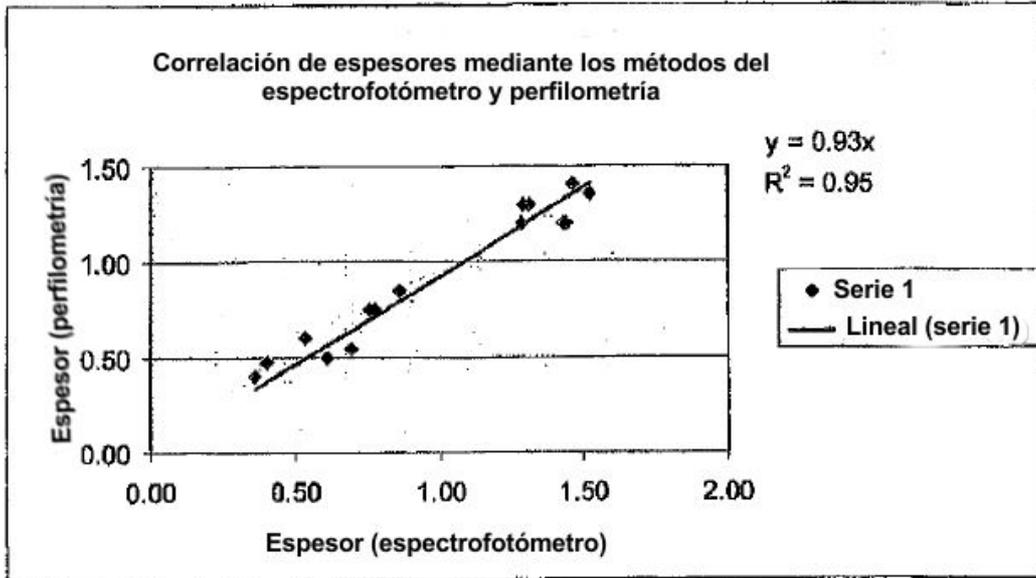


Figura 24. Comparación del espesor medido por espectrofotómetro y el método de perfilometría.