



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 288 981**

(51) Int. Cl.:

C08K 5/12 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **01963176 .1**

(86) Fecha de presentación : **30.08.2001**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1313802**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **28.05.2003**

(54) Título: **Preparación de artículos estériles a partir de polímeros que contienen un estabilizador a base de polí(oxi alquíleno).**

(30) Prioridad: **01.09.2000 US 654359**

(73) Titular/es:
OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION
Occidental Tower 5005 LBJ Freeway, Suite 1500
Dallas, Texas 75380-9050, US

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2008

(72) Inventor/es: **Wang, Qi y**
Nagy, Sandor

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2008

(74) Agente: **Cañadell Isern, Roberto**

ES 2 288 981 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

Preparación de artículos estériles a partir de polímeros que contienen un estabilizador a base de poli(oxi alquíleno).

5 La presente invención se refiere a la preparación de un artículo estéril fabricado a partir de un polímero que tiene una unidad de repetición que contiene halógeno, donde el polímero contiene un compuesto a base de poli (oxi alquíleno) (POA). En particular, se refiere a la reducción del color amarillo de un artículo fabricado a base de policloruro de vinilo (PVC) después de su exposición a radiación gamma, incorporando compuestos basados en poli (etilen glicol) (PEG) y poli (propilen glicol) (PPG) en el PVC.

10 El PVC es un termoplástico versátil ampliamente utilizado para fabricar artículos médicos y envases de alimentos, debido a su claridad, brillo, versatilidad única, excelente rendimiento funcional, su carácter inerte frente a los fluidos y su coste relativamente reducido. Los dispositivos médicos y envases para alimentos suelen esterilizarse antes de utilizarse. Mientras la esterilización de óxido de etileno tiene unos efectos reducidos o no nocivos sobre las propiedades 15 físicas del PVC, la esterilización por radiación, como p. ej. con rayos gamma, puede afectar de forma negativa al polímero, volviéndolo amarillo, por ejemplo.

20 Se han utilizado PEG, PEG dibenzoato y PPG dibenzoato como plastificantes de PVC. Se utilizan principalmente como alternativa a los plastificantes de ftalato, como p. ej. el diocítil ftalato (DOP). La utilización de estos materiales 25 puede mejorar también otras propiedades del PVC (J.H. Lee, K.O. Kim, Y.M. Ju J. Biomed. Mater, Res (Appl. Biomater) 48, págs. 328 a 334 (1999); W.D. Arendt J. Vinyl & Additive Technology, 4(3), págs. 184 a 188 (1998); W.D. Arendt Plat. Eng 35(9), págs. 46 a 49 (1979); W.D. Arendt Plast. Eng. 25, págs. 410 a 412 (1979).

Según la presente invención, se ofrece un método de preparación de un artículo estéril que comprende:

25 (A) Preparación de un polímero que tiene una unidad de repetición que contiene halógeno, donde dicho polímero contiene aprox. 0,005 a 65 phr (según lo aquí definido) de un estabilizador que tiene como fórmula general TGOT', donde cada T se elige independientemente entre R-, R-CO-, -P(OR)₂, -Si(OR)₃ ó -Si(OR)₃, T' es T ó A[GOT]_n cada A se elige independientemente de entre LS-Sn(R)_{3-q}(SLJ)_q, L-O-Sn(R)_{3-q}(OLJ)_q, (CH₂)_p-S-Sn(R)_{3-q}(S(CH₂)_p-J)_q, LCO₂SN(R)_{3-q}(OLCO-J)_q, ó LSn(Y)_{3-q}(LJ)_q cuando n es 0, de entre CO, E, CO-E-CO, Si(R)₂, Si(OR)₂, (Si(R)₂)_G, (CO-E-CO-G), ó (E-G), cuando n es 1 y de entre P, PO y trimelitato cuando n es 2, Y es -SLJ, -S LOR, -OLJ, -OLR, -S(CH₂)_p-J, -S(CH₂)_pR, OLCO-J, ó -OLCO OR, G es (O-CH₂-R'CH)_m, J es O-(CH₂CR'HO)T, L es CO (CH₂)_p, cada R se elige independientemente dentro del grupo formado por R', aralquilo de C₆ a C₁₂, y alcarilo de C₆ a C₁₂, cuando R' no es hidrógeno, y cada R se elige independientemente entre alquilo, de de C₁ a C₁₂, arilo de C₆ a C₁₂, aralquilo de C₆ a C₁₂ y alcarilo de C₆ a C₁₂ cuando R' es hidrógeno cada R' se elige independientemente entre hidrógeno, alquilo de C₁ a C₁₂, y arilo de C₆ a C₁₂, E es alquileno de C₁ a C₁₂, aralquileno de C₆ a C₁₂, alcarileno de C₆ a C₁₂, arileno de C₆ a C₁₂, m es de 1 a 20, n es de 0 a 2, p es de 0 a 10, q es de 0 a 3 y r es de 1 a 20;

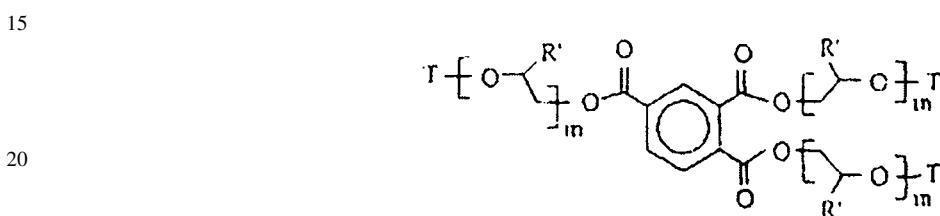
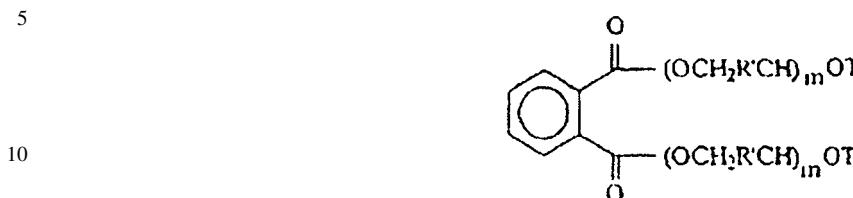
40 (B) fabricación de dicho artículo a partir del mencionado polímero; y
 (C) esterilización de dicho artículo con radiación de ionización.

45 Podrá apreciarse que el método utiliza un estabilizador. Con respecto a dicho estabilizador, es preciso entender que los éteres (T = R, R' = R) son los preferidos y R es de preferencia alquilo de C1 a C8, ya que estos estabilizadores son más eficaces. R' es de preferencia metilo o fenilo, ya que aumentan la lipofilidad de los estabilizadores, lo cual da como resultado una mejor miscibilidad con los polímeros. El grupo A es de preferencia CO-E-CO ó (CO-E-CO-G)_r ya que la lipofilidad de los materiales se puede adaptar y estos materiales se pueden preparar fácilmente. El grupo Y es de preferencia -SLJ, -SLOR, -S(CH₂)_p-J, ó -S(CH₂)_p-J, ó -S(CH₂)_pR ya que son más eficaces. De los estabilizadores basados en estaño, se prefieren los estabilizadores de estaño que contienen azufre, ya que son mejores termo estabilizadores. Finalmente, m es de preferencia de 2 a 5 ya que los valores más pequeños pueden ser menos eficaces y los valores mayores pueden ser no compatibles con PVC, lo cual daría como resultado un aspecto poco claro, n es de preferencia de 0 a 1 ya que estos estabilizadores pueden inhibir mejor la decoloración de los polímeros, p es de preferencia de 1 a 2 ya que estos estabilizadores se encuentran fácilmente disponibles, q es de preferencia de 1 a 2 ya que estos estabilizadores son asimismo mejores estabilizadores térmicos y r es de preferencia de 2 a 5 ya que se mezclan bien con el PVC. De preferencia, todos los grupos T son idénticos, ya que estos estabilizadores son más fáciles de preparar.

60 Los estabilizadores preferidos pueden ser PEG y PPG éteres: R-G-OR, PEG y PPG esteres: R-CO-G-OCO-R, compuestos de estaño: (R)_qSn-(MR"-G-OT)_{4-q}, silicatos: (R)₃-Si-G-Si(R)₃, fosfitos: P-(GOT)₃, fosfatos: y OP-(GOT)₃, ftalatos. En algunas realizaciones de la invención, el estabilizador puede tener como fórmula general R-CO-[OCH₂-R'CH]_m-OR.

65 En otra realización de la invención, el estabilizador tiene como fórmula general R-CO-[OCH₂-R'CH]_mOCO-R.

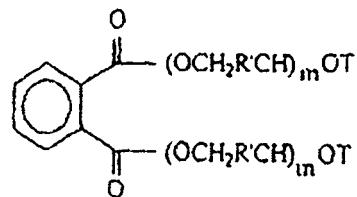
En otra realización de la invención, el estabilizador tiene como fórmula general $(R)_qSn-(MR'')-OCH_2-R'CH]_m-OT)_{4q}$, $P-[OCH_2-R'CH]_m-OT]_3$,



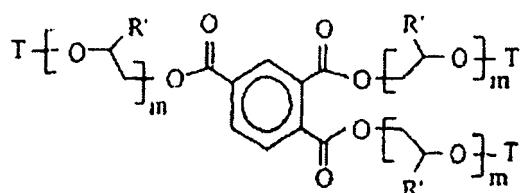
25 donde cada R' se elige independientemente entre alquilo de C₁ a C₁₂ y arilo de C₆ a C₁₂, cada R se elige independientemente entre R', aralquilo de C₆ a C₁₂, y alcarilo de C₆ a C₁₂, M es O ó S, cada T se elige independientemente entre R- y R-CO-, -P(R)₂, -P(OR)₂, -Si(R)₃, ó -Si(OR)₃, m es de 1 a 20, y q es de 0 a 3. En una realización de este tipo, se prefiere que M sea S y R" sea (CH₂)_pCO-.

Como ejemplos de PEG, PPG y sus éteres y esteres, se pueden citar tri(propilen glicol), poli(propilen glicol), poli(propilen glicol)diglicidil éter, dibutoxpropoxpropil adipatos, poli(propilen glicol di(e-etilhexanoato), poli (propilen glicol dibenzoato, di(propilen glicol) dibenzoato, poli(etilen glicol)dibenzoato, y di(etilen glicol) dibenzoato. Como ejemplos de los compuestos se pueden citar dibutil estaño hasta (dietilen glicol mono metil éter tioglicolato), dibutil estaño bis(trietilen glicol monometil éter tioglicolato), dibutil estaño bis (dietilen glicol monoetil éter tioglicolato), dibutil estaño bis(trietilen glicol monoetil éter tioglicolato), dibutil estaño bis(dipropilen glicol monoetil éter tioglicolato), dibutil estaño bis (tripropilen glicol monoetil éter tioglicolato), bis(β -carbo metoxi etoxietoxi) estaño bis (isoctil tioglicolato), bis(β -carbo etoxietoxi)estaño bis(isoctil tioglicolato), y bis (β -carbo etoxietoxietoxi) estaño bis(isoctil tioglicolato). Como ejemplos de silicatos se pueden citar el poli(propilen glicol) bistrimetilsili éter, poli(propilen glicol) bistrimetoxisisili éter, poli(etilen glicol) bis-trimetilsili éter y poli(etilen glicol) bistrimetoxisisili éter. Como ejemplos de fosfitos se pueden citar el tri(metoxi etoxietil) fosfito, tri(etoxi etoxietil) fosfito, tri (metoxi etoxi etoxietil) fosfito, tri(etoxi etoxietil) fosfito, tri(metoxi propoxi propil) fosfato, tri(etoxi propoxi propil) fosfato, tri(metoxi etoxi etoxi etil) fosfato, tri(etoxi etoxi etoxi etil) fosfato, tri(metoxi propoxi propoxi propil) fosfato y tri(etoxi propoxi propoxi propil) fosfato. Como ejemplos de ftalatos se pueden citar di(dietilen glicol mono metil éter) ftalato, di (trietilen glicol mono metil éter) ftalato, di(dipropilen glicol mono etil éter) ftalato, di(tripropilen glicol mono etil éter) ftalato. Como ejemplos de trimelitatos se pueden citar el tri(dietilen glicol monoetil éter) trimelitato, di(trietilen glicol mono metil éter) trimelitato, di (etilen glicol monoetil éter) trimelitato, di(trietilen glicol monoetil éter) trimelitato, di(dipropilen glicol monoetil éter) trimelitato y di(tripropilen glicol monoetil éter trimelitato. Los estabilizadores preferidos son éteres y esteres de PEG y PPG, ya que muchos se encuentran disponibles en el comercio.

55 Los éteres y esteres de polietilen glicol y polipropilen glicol que no se encuentran disponibles en el comercio se fabrican fácilmente condensando, p. ej. polietilen glicol polipropilen glicol con un alcohol (para obtener un éter) o con un cloruro ácido (para obtener un éster) como es bien sabido en el estado de la técnica. De los compuestos antes citados, los éteres de PEG y PPG silih éteres y esteres son bien conocidos. También son conocidos los ftalatos como: dimetil glicol ftalato, dietil glicol ftalato, dibutil glicol ftalato; di-2-(2-metoxi etoxi) etil ftalato; di-2-(etoxi etoxi) etil ftalato; di-2-(2-butoxi etoxi) etil ftalato; di-2-(2-hexilxi etoxi) etil ftalato; bis[2-[2-(2-metoxi etoxi)etoxi]etil]ftalato. Entre los trimelitatos conocidos se encuentran: tris(2-metoxi etil)trimelitatos y tris [2-(2-metoxi etoxi)etil]trimelitatos; los conocidos compuestos fosforosos pueden ser tris(2-metoxi etil)fosfito, tris[2-(2-metoxi etoxi)etil]fosfito, tris(2-metoxi etil) fosfato, tris[2-(2-metoxi etoxi)etil]fosfato, tris[2-[2-(2-metoxi etoxi)etoxi]etil]fosfato. Los compuestos de 60 estaño, algunos de los fosfitos, fosfatos, ftalatos y trimelitatos son considerados compuestos nuevos. En particular, los compuestos que tienen como fórmula general $(R)_qSn-(MR''-OCH_2-R'CH)_m-OT)_{4-q}$, $P-[(OCH_2-R'CH)_m-OT]_3$,



10



20

donde cada R' se elige independientemente entre alquilo de C₁ a C₁₂, y arilo de C₁ a C₁₂, y R, M, T, m y q son los definidos anteriormente son considerados compuestos nuevos. Se pueden obtener por ejemplo haciendo reaccionar PCl₃ con metil mono éteres de PEG o PPG. Los estabilizadores que contienen un grupo (CO-E-CO-G)_r, (CO-G)_r, (E-G)_r, o (Si(R)₂G)_r son polímeros obtenidos haciendo reaccionar un ácido difuncional, cloruro ácido o anhídrido como fosgeno, ácido adípico, anhídrido masónico o dicloro silano con un PEG o un PPG.

Los estabilizadores utilizados en los métodos de la invención son eficaces contra la oxidación de polímeros halogenados como PVC, poli (cloruro de vinilideno), polietileno clorado y polipropileno clorado. El polímero preferido es PVC ya que el PVC se suele utilizar con mayor frecuencia en aplicaciones médicas donde se somete a radiación gamma.

El polímero se puede estabilizar con la adición de aprox. 0,005 a 65 phr (partes en peso por 100 partes en peso del polímero) del estabilizador al polímero. Menos estabilizador resulta menos eficaz y más estabilizador ofrece otras ventajas adicionales; la cantidad preferida de estabilizador es de aprox. 0,2 a 2' phr. El estabilizador se puede añadir al polímero de muchas formas, como por ejemplo mezclando los reactivos al comienzo de la polimerización o durante la misma. El estabilizador se añade de preferencia después de que por lo menos el 70% en peso del monómero se ha polimerizado. El estabilizador se puede añadir en forma de sólido o con un disolvente, como lodo o como solución. Se pueden utilizar disolventes orgánicos comunes tales como N-metil pirrolidona, diglima, acetamida, acetona, metanol, etanol, isopropanol, dimetil sulfóxido o dimetil formamida; también se puede utilizar agua. Se prefieren para el PVC disolventes visibles tales como acetona, tetra hidrofurano y metanol. Si el estabilizador es un sólido, es preferible añadir el estabilizador en un disolvente ya que de este modo se obtiene una distribución más uniforme del estabilizador en el polímero. El estabilizador también se puede añadir junto con una breve parada o durante el secado o la composición del polímero. Se pueden utilizar varios métodos para la composición, inclusive la trituración, mezcla en seco y la extrusión. Los estabilizadores funcionan como antioxidantes para inhibir diversas formas de oxidación.

La invención también se refiere a un método para obtener un artículo estéril que comprende:

50 (A) Preparación de policloruro de vinilo que contiene aprox. 0,2 a 20 phr de un estabilizador que tienen como fórmula general TGOT', donde cada T se elige independientemente entre R- y R-CO-, -P(R)₂, -P(OR)₂, -Si(R)₃, ó Si (OR)₃, T' es T, G es (O-CH₂-R'CH)_m, J es O-(CH₂CR'HO), L es CO(CH₂)_p, cada R se elige independientemente entre alquilo de C₁ a C₈, cada R' se elige independientemente entre metilo o fenilo, E es alquíleno de C₁ a C₆, m es de 2 a 5, n es de 0 ó 1, p es 1 ó 2, 1 es 1 ó 2 y r es 2 a 5.

55 (B) preparación de dicho artículo a partir del mencionado policloruro de vinilo); y

(C) esterilización de dicho artículo con radiación gamma.

60

En el método de fabricación de un artículo estéril, se pueden utilizar los diversos estabilizadores preferidos descritos anteriormente.

65

ES 2 288 981 T3

Los ejemplos que se dan a continuación ilustran asimismo la presente invención:

Ejemplos 1 a 59

5 Se añadieron diversas cantidades de estabilizadores diferentes a una mezcla de 150,00 g PVC (vendido por Occidental Chemical Corporation con el nombre de "Oxy 240" ó por Oxy Vinyls con el nombre de "OV 30"), 0,30 g de ácido esteárico (utilizado como lubricante), 0,23 g de sales mezcladas de zinc y calcio de ácidos grasos mixtos (utilizados como estabilizadores de calor, vendido por Witco con el nombre de "Mark 152 S"), 97,50 g de diacetil ftalato (utilizado como plastificante para aumentar la flexibilidad), menos la cantidad de estabilizador utilizado, 15,00 g de aceite de semilla de soja epoxidado (utilizado como captor para reducir la degradación, vendido por Witco con el nombre de "Drapex 6,8"). La mezcla se mezcló abundantemente y se molió en caliente a 300°F (182°C) durante 5 minutos. La lámina de PVC resultante se cortó y se comprimió para obtener una placa de 4" x 3" x 1/4" (10 x 8 x 0,6 cm) a 330°F (182°C). La placa se dividió en dos trozos más pequeños. Uno se guardó para proceder a la comparación y el otro se sometió a radiación γ con una dosis de 50 kGy. El trozo irradiado se dividió nuevamente en dos trozos y uno de estos trozos se envejeció en horno a 50°C durante 84 horas. Se midió el índice de amarillo de todas las muestras con un espeírómetro Macbeth 2020 Plus Color Eye como el descrito por las ecuaciones Günter (véase "The Measurement of Appearance" (la medición de la apariencia) de Richard S. Günter, John Wiley & Sons, NY, 1975). En el siguiente cuadro se indican los estabilizadores utilizados y los resultados.

20

Ejemplo	Estabilizador	Cantidad (g)	Amarillo		
			Inicial	Después de radiación	Después envejeci- miento
Control	Ninguno	ninguno	16,3	43,3	62,6
1	Tri(propilen glicol)	5,03	17,9	27,0	41,7
2	"	10,03	17,9	23,4	34,1
3	"	15,26	18,6	20,4	29,7
4	Poli(propilen glicol) Mn=425	3,44	18,5	32,2	50,9
5	"	5,01	18,2	29,9	47,8
6	"	7,61	16,3	25,7	42,1
7	"	10,08	21,7	26	40,2
8	"	15,06	20,7	25,7	38,0

50

55

60

65

ES 2 288 981 T3

	Control	Ninguno	ninguno	16,8	48,3	73,3
5	9	Poli(propilen glicol) Mn=425	15,05	20,3	27,2	38,3
10	10	"	29,91	41,8	45,5	49,3
15	11	" Mn=725	3,5	17,9	39,1	58,5
20	12	"	15,15	25,4	35,9	51,7
25	Control	Ninguno	ninguno	16,3	43,3	62,6
30	13	Poli(propilen glicol) diglicidil éter Mn=380	5,03	19,3	34,7	50,8
35	14	"	10,02	19,3	31,1	45,9
40	15	"	15,02	19,4	27,8	42,0
45	16	" Mn=640	5,02	19,0	34,4	50,7
50	17	"	10,1	19,8	30,5	44,2
55	18	"	15,2	19,1	28,0	42,5
60	Control	Ninguno	ninguno	19,3	55,7	75,4
65	19	dibutoxipropoxipropil adipato ¹	10,02	20,0	43,3	61,9
	20	"	20,00	24,5	38,1	54,5
	21	"	30,01	21,3	36,2	50,9
	22	"	40,02	28,2	40,7	55,2
	23	"	50,03	23,6	37,0	50,3
	24	"	60,03	51,5	64,3	75,9
	25	"	60,03	38,6	49,8	62,2
	Control	Ninguno	ninguno	21,1	57,2	77,2
	26	poli(propilen glicol) di(2-etilhexanoato)	14,6	18,6	51,7	70,1
	Control	Ninguno		ninguno	16,8	73,3
	27	poli(propilen glicol) dibenzoato Mn=400		3,5	17,4	64,9
	28	"		15,77	18,3	56,0
	29	"		30,21	18,9	52,3
	Control	Ninguno	ninguno	ninguno	19,1	79,9
	30	poli(propilen glicol) dibenzoato ²	10,03	17,5	47,1	68,9
	31	"	20,00	18,3	43,0	63,2
	32	"	30,02	18,2	41,6	57,6
	33	"	40,03	18,5	37,8	55,7

ES 2 288 981 T3

34	"	50,02	17,1	38,4	54,1
35	"	60,04	16,1	35,8	52,4
5	Control	Ninguno	ninguno	16,9	61,7
10	36	Di(propilen glicol) dibenzoato	20,23	16,0	46,7
15	37	"	40,46	16,9	43,2
20	38	"	60,05	16,1	41,6
25	Control	Ninguno	ninguno	19,3	61,6
30	39	poli(etilen glicol) dibenzoato)	15,00	20,0	38,9
35	40	"	30,04	20,0	33,1
40	41	"	60,02	19,2	30,1
45	Control	Control	ninguno	19,1	55,4
50	42	Mezcla de PEG y PPG dibenzoatos ³	10,05	17,9	49,8
55	43	"	20,03	16,0	43,6
60	44	"	30,3	17,0	41,2
65	45	"	40,02	16,7	37,9
70	46	"	50,06	16,7	37,6
75	47	"	60,04	16,7	36,2
80	Control	Ninguno	ninguno	17,1	54,8
85	48	Mezcla de PEG y PPG dibenzoatos ⁴	20,02	17,1	40,8
90	49	"	40	15,7	34,6
95	50	"	60,02	16,2	33,5
100	51	Mezcla de PEG y PPG dibenzoatos ⁵	20,01	16,6	44,0
105	52	"	40,04	14,9	31,7
110	53	"	60,24	15,4	33,7
115	54	Mezcla de PEG y PPG dibenzoatos ⁶	20,09	16,4	44,7
120	55	"	40,08	15,8	39,2
125	56	"	60,05	13,8	34,1
130	57	Mezcla de PEG y PPG dibenzoatos ⁷	20,02	17,0	45,2
135	58	"	40,02	16,6	37,5
140	59	"	60,08	16,8	35,5
145					44,3

ES 2 288 981 T3

1. Vendido por C.P. Hall Company como “Plasthall®DBPA”
2. Vendido por United Chemical con el nombre de “Uniplex 400”
- 5 3. Vendido por Velsicol con el nombre de Benzoflex 2088”
4. Vendido por Velsicol con el nombre de Benzoflex 2870”
- 10 5. Vendido por Velsicol con el nombre de Benzoflex 2888”
6. Vendido por Velsicol con el nombre de Benzoflex 2160”
7. Vendido por Velsicol con el nombre de Benzoflex 2860”.

15 Como se puede observar en el cuadro anterior, después de la radiación gamma, los polímeros que contenían un estabilizador tenían una decoloración notablemente inferior a la de las muestras de control. El cuadro también muestra que una mezcla de materiales a base de PEG y PPG resultaba también eficaz para la estabilización del PVC tras la radiación. Esta característica permite adaptar un estabilizador para aplicaciones específicas si se desean ciertas propiedades físicas en el PVC.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un artículo estéril que comprende:

5 (A) Preparación de un polímero que tiene una unidad de repetición que contiene halógeno, donde dicho polímero contiene aprox. 0,005 a 65 phr (según lo definido aquí) de un estabilizador que tiene como fórmula general $TGOT'$, donde cada T se elige independientemente entre R -, $R-CO$ -, $-P(OR)_2$ -, $-Si(OR)_3$ ó, $-Si(OR)_3$, T' es T ó $A[GOT]_n$, cada A se elige independientemente de entre $LS-Sn(R)_{3-q}(SLJ)_q$, $L-O-Sn(R)_{3-q}(OLJ)_q$, $(CH_2)_pS-Sn(R)_{3-q}(S(CH_2)_p-J)_q$, $LCO_2SN(R)_{3-q}(OLCO-J)_q$ ó $LSn(Y)_{3-q}(LJ)_q$ cuando n es 0, de entre CO , E , $CO-E-CO$, $Si(R)_2$, $Si(R)_2$, $(Si(R)_2G)_r$, $(CO-E-CO-G)_r$, o $(E-G)_r$ cuando n es 1 y entre P , PO , y trimelitato cuando n es 2, Y es $-SLJ$, $-SLOR$, $-OLJ$, $-OLR$, $-S(CH_2)_p-J$, $-S(CH_2)_pR$, $OLCO-J$, ó $OLCOOR$, G es $(O-CH_2-R'CH)_m$, J es $O-(CH_2CR'HO)$, T , L es $CO(CH_2)_p$, cada R se elige independientemente dentro del grupo formado por R' , aralquilo de C_6 a C_{12} y alcarilo de C_6 a C_{12} , cuando R' no es hidrógeno, y cada R se elige independientemente entre alquilo, de C_1 a C_{12} , arilo de C_6 a C_{12} , aralquilo de C_6 a C_{12} y alcarilo de C_6 a C_{12} , cuando R' es hidrógeno cada R se elige independientemente entre hidrógeno, alquilo de C_1 a C_{12} y arilo de C_6 a C_{12} , E es alquileno de C_1 a C_{12} , aralquileno de C_6 a C_{12} , alcarileno de C_6 a C_{12} , arileno de C_6 a C_{12} , m es de 1 a 20, n es de 0 a 2, r es de 0 a 10, q es de 0 a 3 y r es de 1 a 20;

20 (B) fabricación de dicho artículo a partir del mencionado polímero; y

(C) esterilización de dicho artículo con radiación de ionización.

2. Método según la reivindicación 1, donde el mencionado polímero es policloruro de vinilo.

25 3. Método según la reivindicación 1 o 2, donde el estabilizador es un éter.

4. Método según la reivindicación 1, 2 o 3, donde R es alquilo de C_1 a C_8 .

30 5. Método según la reivindicación 1, 2 o 3, donde R' es metilo o fenilo.

6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde T' es T .

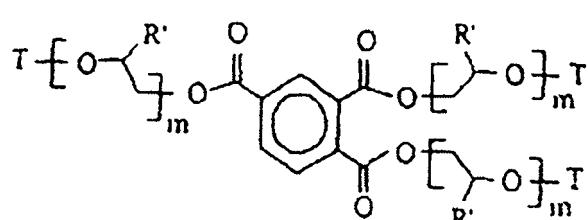
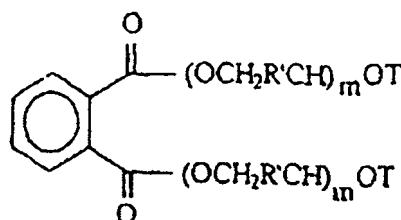
7. Método según la reivindicación 6, donde todos los T' son idénticos.

35 8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde m es de 2 a 5, n es 0 ó 1, p es 1 ó 2, q es 1 ó 2, ó r es de 2 a 5.

9. Método según la reivindicación 1 a 8, donde dicho estabilizador tiene la fórmula general $R-[OCH_2-R'CH]_m-OR$.

40 10. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 donde el mencionado estabilizador tiene como fórmula general $R-CO-[OCH_2-R'CH]_m-OCO-R$.

45 11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el mencionado estabilizador tiene como fórmula general $(R)_qSn-(MR''-[OCH_2-R'CH]_m-OT)_{4-q}$, $P-[OCH_2-R'CH]_m-OT]_3$, fórmula $(R)_qSn-(MR''-[OCH_2-R'CH]_m-OT)_{4-q}$, $P-[OCH_2-R'CH]_m-OT]_3$,



ES 2 288 981 T3

donde R' se elige independientemente entre alquilo de C₁ a C₁₂ y arilo de C₆ a C₁₂, cada R se elige independientemente entre R', aralquilo de C₆ a C₁₂ y alcarilo de C₁ a C₁₂, M es O ó S, cada T se elige independientemente entre R- y R-CO-, -P(R)₂, -P(OR)₂, Si(R)₃, ó -Si(OR)₃, m es 1 a 20, y q es 0 a 3.

5 12. Método según la reivindicación 11 donde M es S y R" es (CH₂)_pCO-.

13. Método de fabricación de un artículo estéril que comprende:

10 (A) Preparación de policloruro de vinilo que contiene aprox. 0,2 a 20 phr de un estabilizador que tienen como fórmula general TGOT', donde cada T se elige independientemente entre R- y R-CO-, -P(R)₂, P(OR)₂, -Si(R)₃, ó Si(OR)₃, T' es T, G es (O-CH₂-R'CH)_m, J es O-(CH₂CR'HO), L es CO(CH₂)_p, cada R se elige independientemente entre alquilo de C₁ a C₈, cada R' se elige independientemente entre metilo o fenilo, E es alquíleno de C₁ a C₆, m es de 2 a 5, n es de 0 ó 1, p es 1 ó 2, 1 es 1 ó 2 y r es 2 a 5.

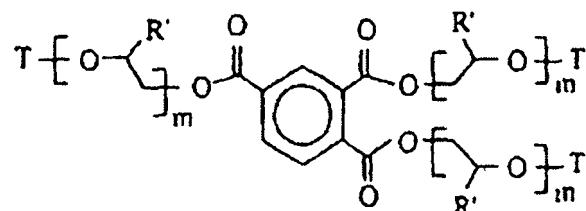
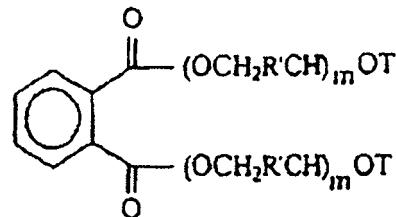
15 (B) preparación de dicho artículo a partir del mencionado policloruro de vinilo); y

(C) esterilización de dicho artículo con radiación gamma.

20 14. Método según la reivindicación 13, donde el citado estabilizador tiene como fórmula general R-[OCH₂-R'CH]_m-OR.

15. Método según la reivindicación 13, donde el citado estabilizador tiene como fórmula general R-CO-[OCH₂-R'CH]₂-OCO-R.

25 16. Método según la reivindicación 13, donde el mencionado estabilizador tiene como fórmula general (R)_qSn-(MR")-OCH₂-[R'CH]_m-OT)_{4-q}, P-[(OCH₂-R'CH)_m-OT]₃,



50 donde M es 0 ó S y R" es (CH₂)_pCO-, CO-(CH₃)_pCO-, -(CH₂)_p ó CO(CH₂)_p-.

17. Método según la reivindicación 16 donde M es S y R" es (CH₂)_pCO-.

55

60

65