



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 311 707**

51 Int. Cl.:
A61L 29/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03731926 .6**

96 Fecha de presentación : **15.01.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1467776**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.10.2004**

54 Título: **Balones hechos a partir de mezclas de polímeros de cristal líquido.**

30 Prioridad: **23.01.2002 US 55585**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2009

73 Titular/es: **Boston Scientific Limited**
The Corporate Centre, Bush Hill, Bay Street
St. Michael, Barbados, West Indies, BB

72 Inventor/es: **Wang, Lixiao**

74 Agente: **Roeb Díaz-Álvarez, María**

ES 2 311 707 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

Balones hechos a partir de mezclas de polímeros de cristal líquido.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a mezclas de polímeros de cristal líquido novedosas para uso en dispositivos médicos.

10 **Antecedentes de la invención**

Los dispositivos de catéter que tienen un balón de dilatación montado en el extremo distal del catéter son útiles en diversidad de procedimientos médicos. Un depósito del balón se puede usar para suministrar un fluido biológicamente compatible, tal como un fluido radiológicamente opaco para contraste de rayos X, a un lugar dentro del cuerpo. La expansión radial de un balón se puede usar para expandir o inflar una cánula situada dentro del cuerpo. También se puede usar un balón para ensanchar un vaso, dentro del cual está insertado el catéter, dilatando el vaso bloqueado. Por ejemplo, en la técnica de angioplastia con balón, se inserta un catéter a larga distancia en vasos sanguíneos de diámetro extremadamente reducido y se usa para liberar o dilatar estenosis en los mismos mediante el inflado del balón. Estas aplicaciones requieren balones de paredes finas, alta resistencia y relativamente inelásticos de propiedades de inflado predecibles de forma precisa.

Dependiendo del uso al que esté destinado el balón y del tamaño del vaso en el cual se inserta el catéter, los requisitos de resistencia y el tamaño del balón varían ampliamente. La angioplastia con balón tiene quizás los requisitos más exigentes para tales balones. Típicamente, esta aplicación requiere que el balón tenga paredes uniformemente finas y un diámetro pequeño en su estado no expandido. Los espesores de las paredes y de la sección central del balón limitan el diámetro mínimo del extremo distal del catéter y, por tanto, determinan los límites del diámetro mínimo de vaso sanguíneo que se puede tratar mediante este procedimiento, así como la facilidad de paso del catéter a través del sistema vascular.

Requisitos adicionales incluyen resistencia elevada del balón, que permite que el balón presione hasta abrir una estenosis y evita que el balón explote bajo las presiones internas elevadas necesarias para inflar el balón en el lugar de la estenosis. El balón también debe ser lo suficientemente elástico para permitir que un cirujano varíe el diámetro del balón tanto como sea necesario para tratar lesiones individuales. Sin embargo, el balón debe tener una elasticidad relativamente baja para controlar de forma precisa el diámetro del balón, y variaciones en la presión no deben provocar grandes variaciones en el diámetro del balón.

Estos requisitos físicos pueden estar en conflicto entre sí y, por tanto, pueden hacer difícil la formación de un balón a partir de un único material dependiendo del uso final del balón. Se han adoptado diversos enfoques incluyendo materiales mezclados por fusión y el uso de estructuras de balón multicapa.

Se han empleado mezclas de polímeros de cristal líquido y polímeros base termoplásticos que no sean LCP, incluyendo poliesterimida y los LCP tipo poliéster, por ejemplo. Véanse los documentos 6242063 y US6284333 de titularidad compartida.

El documento US6.242.063 desvela dispositivos médicos, por ejemplo, un catéter o un balón de dilatación compuestos por un material polimérico que es un producto de mezcla por fusión que comprende un polímero de cristal líquido de anhídrido de poliimida y polímero base.

El documento US6.024.722 describe dispositivos médicos, por ejemplo, un catéter o un balón de dilatación compuestos por un material polimérico que es un producto de mezcla por fusión que comprende un polímero basado en poliéster.

El problema se resuelve mediante un balón de dilatación según la reivindicación 1 y mediante un procedimiento de realización de un balón de dilatación según la reivindicación 17.

55 **Resumen de la invención**

La presente invención se refiere al uso de polímeros de cristal líquido de anhídrido de poliesterimida (LCP-PA) novedosos de mezcla por fusión con otros diversos materiales poliméricos para uso en un balón de dilatación.

Los polímeros de cristal líquido de anhídrido de poliesterimida tienen grupos anhídrido terminales y/o laterales.

En algunas formas de realización, el LCA-PA se mezcla por fusión con un poliéster, una poliamida, un copolímero de los mismos o una mezcla de los mismos. La mezcla es adecuada para uso en la realización de estructuras tubulares extrudidas para uso en partes de dispositivos médicos, tales como ejes de catéter, balones de dilatación, etcétera.

Breve descripción de los dibujos

la fig. 1 es una vista lateral de un balón de catéter según la presente invención.

5 la fig. 2 es una vista lateral de un balón de dilatación de doble capa según la presente invención.

la fig. 3 es una vista lateral de una estructura tubular según la presente invención.

Descripciones detalladas de las formas de realización preferidas

10

La presente invención se refiere a mezclas poliméricas que incluyen al menos un polímero de cristal líquido que es un anhídrido de poliesterimida (LCP-PA) y al menos otro polímero base que no sea LCP. Las mezclas poliméricas se mezclan por fusión e incluyen del 0,1% en peso al 40% en peso del LCP-PA, adecuadamente del 0,2% en peso al 20% en peso y, más adecuadamente, del 0,5% en peso al 10% en peso del LCP-PA y del 60% en peso al 99,9% en peso de al menos un segundo polímero, denominado en lo sucesivo un polímero base, que no es un polímero de cristal líquido, adecuadamente del 80% en peso al 99,8% en peso y, más adecuadamente, del 90% en peso al 99,5% en peso de al menos un polímero base.

15

Los polímeros de cristal líquido (LCP) útiles en el presente documento pueden caracterizarse como LCP fundibles reactivos capaces de formar enlaces covalentes con otro polímero cuando se mezclan a temperaturas elevadas, tal como en una extrusora o mezcladora de esfuerzo cortante elevado. Los LCP se pueden caracterizar químicamente como poliesterimidas que tienen grupos anhídrido terminales y/o laterales (PCP-PA).

20

Las poliesterimidas que tienen grupos anhídrido terminales se pueden preparar haciendo reaccionar ácido p-acetoxibenzoico (pAOBA), diacetato de hidroquinona (HDAC), ácido 6-(4-carboxiftalimido)-n-hexanoico (CPIHA) y un exceso de anhídrido de ácido trimelítico (TMAA), lo que produce una poliesterimida que tiene un grupo anhídrido en cada extremo.

25

Se puede preparar una poliesterimida que tenga grupos anhídrido laterales situados a lo largo de la cadena polimérica, así como grupos anhídrido terminales, usando el producto de condensación del ácido 6-(4-carboxiftalimido)-n-hexanoico (CPIHA) y del 1,2-anhídrido del ácido 3,6-diacetoxiftálico. El precondensado resultante se puede usar entonces como un sustituto del ácido 6-(4-carboxiftalimido)-n-hexanoico. Usando el precondensado en vez del CPIHA se obtiene como resultado una poliesterimida que tiene grupos anhídrido tanto terminales como laterales.

30

El número de grupos anhídrido resultantes así como el peso molecular del LCP-PA final se puede variar modificando la proporción entre el monómero de CPIHA y el monómero de DAPAA. El número de grupos anhídrido se puede variar entre aproximadamente 4 y aproximadamente 18, y se podría obtener un peso molecular de aproximadamente 30 kg/mol a aproximadamente 80 kg/mol. Adecuadamente, el LCP-PA funde a una temperatura de menos de 275°C, adecuadamente de menos de 250°C y, más adecuadamente, en el intervalo de 150°C a 250°C.

35

El LCP-PA se puede entonces mezclar con otros diversos materiales poliméricos para conferir mayor resistencia y resistencia a la contracción a los materiales del polímero base que tienen mayor flexibilidad, blandura o elasticidad. Ejemplos de materiales poliméricos con los que se puede mezclar el LCP-PA incluyen, pero no se limitan a, poliamidas, poliésteres, nailones y cualquier copolímero de los mismos, así como mezclas de los mismos. Adecuadamente, los materiales poliméricos tienen temperaturas de fusión entre 140°C y aproximadamente 275°C.

40

Tal como se usa en el presente documento, el término "copolímero" se usará para describir cualquier material polimérico que esté formado por dos o más monómeros.

45

Algunos ejemplos específicos de copolímeros de poliéster disponibles comercialmente útiles en la formación de balones incluyen, por ejemplo, polímeros poli(éster-bloque-éster) tales como HYTREL® disponible en DuPont de Nemours & Co.; ARNITEL® disponible en DSM; polímeros poli(éster-bloque-éster) tales como RITEFLEX® disponible en Hoechst-Celanese; y polímeros poli(éster-bloque-amida) tales como PEBAX® disponible en Atofina Engineering Polymers Division, América del Norte.

50

Poliésteres útiles en el presente documento incluyen los poliésteres y copoliésteres de ftalato y naftalato incluyendo, pero sin limitarse a, tereftalatos de polialquileno tales como polietilentereftalato y polibutilentereftalato; copoliésteres de tereftalato/isoftalato de polialquileno; naftalato de polialquileno tal como polietilennaftalato y polibutilennaftalato; copoliésteres de tereftalato/naftalato de polialquileno; etcétera. Ejemplos de poliésteres y copoliésteres disponibles comercialmente incluyen homopolímeros y copolímeros de tereftalato de polietileno tales como copoliéster tipo T74 disponible en Hoechst Celanese; KODAR® A150 disponible en Eastman Kodak; poliésteres disponibles bajo el nombre comercial de CLEARTUFF®, tal como CLEARTUFF® 8006 o TRAYTUFF® disponibles en Shell Chemical Co.; y SELAR® PT disponible en DuPont de Nemours & Co.; homopolímeros de PEN y copolímeros PEN/PET incluyendo, por ejemplo, VITUF® SLX disponible en Shell Chemical, el homopolímero de PEN 14991 disponible en Eastman Chemical Co. y diversos homopolímeros y copolímeros de PEN disponibles en Teijin Ltd. en Tokio, Japón, bajo las designaciones TN8070, TN8060, TN8756T y TN8880N.

55

Ejemplos de poliamidas útiles incluyen, pero no se limitan a, nailones 11 y 12.

ES 2 311 707 T3

5 Materiales concretos para balones que se pueden mezclar con el LCP-PA según la presente invención incluyen poli(éter-bloque-amidas), tales como PEBAX®7033 o 7233; poli(éster-bloque-éteres) tales como ARNITEL®EM40; polietilentereftalato; y nailon. La formación de balones para catéteres hechos de elastómeros de copolímeros en bloque, donde los segmentos rígidos son poliéster o poliamida y los segmentos blandos son poliéter, se analiza en la patente estadounidense nº 5.556.383 concedida el 17 de septiembre de 1996 a Wang y col.

10 Los polímeros LCP de anhídrido de poliesterimida son capaces de formar polímeros de injerto cuando se mezclan por fusión a elevadas temperaturas con poliésteres y poliamidas. Los LCP-PA pueden reaccionar con determinados tipos de polímeros base tales como poliésteres, poliamidas, etcétera, en las condiciones adecuadas, para formar polímeros de injerto. Por ejemplo, a temperaturas elevadas que son estándar para la extrusión, se pueden formar polímeros de injerto. Las temperaturas de extrusión están habitualmente en el intervalo de 200°C-250°C o mayores, aunque también se pueden emplear temperaturas menores o mayores. Además, los polímeros de injerto se pueden formar a cualquier temperatura elevada pero el grado de formación del injerto puede variar.

15 Adicionalmente, la composición puede incluir otros ingredientes adicionales conocidos por aquellos con conocimientos en la materia, incluyendo otros materiales poliméricos.

20 Las composiciones mezcladas por fusión resultantes se pueden emplear en dispositivos médicos tales como montajes de catéter. En particular, las composiciones se pueden emplear para la formación de balones o ejes de catéteres.

25 La composición de mezcla por fusión es particularmente adecuada para uso en balones de dilatación usados para angioplastia transluminal percutánea y otros procedimientos mínimamente invasivos. El diámetro del balón para tales aplicaciones es típicamente de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 30 mm, dependiendo del uso preciso. El espesor de la pared del balón es típicamente de entre aproximadamente 0,0002" (0,0000508 m) y 0,0020" (0,000508 m).

Los balones de la invención pueden ser bien balones de una sola capa o pueden ser balones multicapa.

30 En una forma de realización, el material del balón es básicamente no elástico, proporcionando una expansión radial de menos de aproximadamente el 5%, adecuadamente menos de aproximadamente el 4% cuando la presión de inflado aumenta de 4 atm a 10 atm (405 a 1013 kPa).

35 La formación del balón se puede llevar a cabo de cualquier manera convencional con técnicas de soplado y extrusión convencionales, pero básicamente hay tres etapas principales en el procedimiento, que incluyen extrusión de una preforma o parición tubular, moldeo por soplado del balón y recocido del balón. Dependiendo del material de balón empleado, la preforma se puede estirar axialmente antes del soplado. Los balones también se pueden orientar opcionalmente mediante lo que se denomina en la industria como orientación de máquina durante la extrusión como se conoce en la técnica. Técnicas para la formación del balón se analizan en la patente estadounidense nº 4.490.421 de Levy y en la patente estadounidense nº 5.348.538 concedida el 20 de septiembre de 1994 a Wang y col.

40 La fig. 1 ilustra, generalmente con el 10, un catéter que tiene un balón 14 formado por el producto de mezcla por fusión de la presente invención y un tubo 12 alargado que también puede estar formado opcionalmente por el producto de mezcla por fusión de la presente invención.

45 La fig. 2 ilustra una forma de realización alternativa de la presente invención en la que el balón 20 del catéter se forma con una estructura de doble capa en la que la capa 22 interna está formada por el producto de mezcla por fusión de la presente invención y la capa 24 externa está formada por un material polimérico diferente, por ejemplo, un polímero elastomérico relativamente blando tal como poli(éster-bloque-éter), poli(éster-bloque-éster) o poli(éster-bloque-amida).

50 La presente invención se puede usar, por supuesto, para la extrusión de cualquier estructura tubular útil en dispositivos médicos. La fig. 3 ilustra estructuras 15 tubulares formadas por el producto de mezcla por fusión de la presente invención, que se puede usar como un eje de catéter, entre otros.

REIVINDICACIONES

1. Un balón de dilatación, al menos una parte del cual está compuesta por un material polimérico que es un producto de mezcla por fusión que comprende:
- a) al menos un polímero de cristal líquido de anhídrido de poliesterimida; y
 - b) al menos un polímero base.
2. El balón de dilatación de la reivindicación 1, en el que dicho polímero de cristal líquido de anhídrido de poliesterimida tiene grupos anhídrido terminales y laterales.
3. El balón de dilatación de la reivindicación 1, en el que dicho polímero de cristal líquido de anhídrido de poliesterimida tiene de aproximadamente 4 a aproximadamente 18 grupos anhídrido por molécula.
4. El balón de dilatación de la reivindicación 1, en el que dicho al menos un polímero base es una poliamida, un poliéster, un copolímero de los mismos o mezcla de los mismos.
5. El dispositivo médico de la reivindicación 1, en el que dicho al menos un polímero base es un poli(éter-bloque-amida), un poli(éster-bloque-éter), un polietilentereftalato, nailon 11, nailon 12 o mezcla de los mismos.
6. El balón de dilatación de la reivindicación 1, en el que dicho polímero de cristal líquido de anhídrido de poliesterimida y dicho al menos un polímero base reaccionan para formar un polímero de injerto.
7. El balón de dilatación de la reivindicación 1, en el que dicho producto de mezcla por fusión comprende del 0,1% en peso al 40% en peso de dicho polímero de cristal líquido y del 60% en peso al 99,9% en peso de al menos otro polímero.
8. El balón de dilatación de la reivindicación 1, en el que dicho producto de mezcla por fusión comprende del 0,5% en peso al 10% en peso de dicho polímero de cristal líquido y del 90% en peso al 99,5% en peso de al menos otro polímero.
9. El balón de dilatación de la reivindicación 1, formado a partir de un parisón tubular extrudido que es un producto de mezcla por fusión de a) al menos un polímero de cristal líquido de anhídrido de poliesterimida y b) al menos otro polímero.
10. El balón de dilatación de la reivindicación 9, en el que dicha poliesterimida tiene grupos anhídrido terminales y laterales.
11. El balón de dilatación de la reivindicación 9, en el que dicho al menos otro polímero es un poliéster, una poliamida, un copolímero de los mismos o mezcla de los mismos.
12. El balón de dilatación de la reivindicación 9, en el que dicho al menos otro polímero es un poli(éter-bloque-éter), un poli(éster-bloque-amida), polietilentereftalato, nailon 11, nailon 12 o mezcla de los mismos.
13. El balón de dilatación de la reivindicación 9, en el que dicho polímero de cristal líquido de anhídrido de poliesterimida y al menos otro polímero forman un polímero de injerto.
14. El balón de dilatación de la reivindicación 9, en el que dicho producto de mezcla por fusión comprende del 0,1% en peso al 40% en peso de dicho polímero de cristal líquido de anhídrido de poliesterimida y del 60% en peso al 99,9% en peso de al menos otro polímero.
15. El balón de dilatación de la reivindicación 9, en el que dicho producto de mezcla por fusión comprende del 0,5% en peso al 10% en peso de dicho polímero de cristal líquido de anhídrido de poliesterimida y del 90% en peso al 99,5% en peso de al menos otro polímero.
16. El balón de dilatación de la reivindicación 9, en el que dicho anhídrido de poliesterimida tiene de aproximadamente 4 a aproximadamente 18 grupos anhídrido por molécula.
17. Un procedimiento de realización de un balón de dilatación que comprende las etapas de mezclar por fusión polímero de cristal líquido de anhídrido de poliesterimida y al menos otro polímero en una extrusora a una temperatura de aproximadamente 140°C y 275°C para formar un parisón tubular y moldear por soplado dicho parisón tubular para formar un balón de dilatación.
18. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que dicho al menos otro polímero es un poliéster, una poliamida, un copolímero de los mismos o mezcla de los mismos.
19. El procedimiento de la reivindicación 17, que comprende además la etapa de orientar dicho balón.

