

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 747 925

21 N° d'enregistrement national : 96 05590

51 Int Cl⁶ : A 61 L 27/00, A 61 L 2/14

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 29.04.96.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la demande : 31.10.97 Bulletin 97/44.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : *TORNIER SA SOCIETE ANONYME*
— FR.

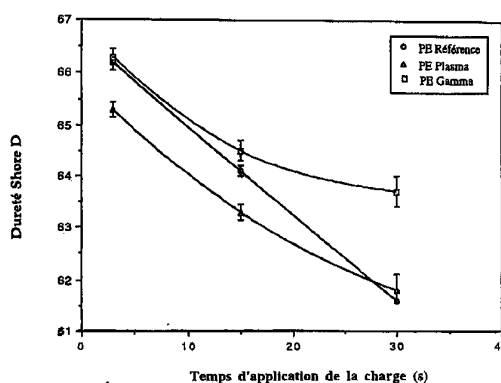
72 Inventeur(s) : *TORNIER ALAIN.*

73 Titulaire(s) : .

74 Mandataire : *CABINET LAVOIX LYON.*

54 PROCÉDE POUR L'OBTENTION D'ARTICLES OU D'ÉLÉMENTS EN POLYÉTHYLENE POUR PROTHÈSE.

57 Le procédé de traitement stérilisant d'articles ou d'éléments en polyéthylène, consiste à stériliser l'article ou l'élément et à lui conserver substantiellement ses caractéristiques initiales et dans lequel on stérilise les articles ou éléments au plasma à froid.



FR 2 747 925 - A1



La présente invention a trait à un élément en polyéthylène formant la surface de glissement ou autre d'une prothèse chirurgicale, et notamment en son procédé d'obtention.

On connaît des procédés de stérilisation des éléments en polyéthylène d'une prothèse, mais chaque procédé détériore les caractéristiques techniques de l'élément et demande des précautions d'utilisation.

La stérilisation, par exemple à l'oxyde d'éthylène est très agressif pour l'organisme et il diffuse à l'intérieur du plastique. Il faut donc faire échapper l'oxyde d'éthylène pendant plusieurs jours et s'assurer qu'il n'en reste plus. L'inconvénient majeur de ce procédé de stérilisation à l'oxyde d'éthylène consiste en son temps nécessaire pour pouvoir utiliser les produits après échappement de l'oxyde d'éthylène. En outre, il risque toujours d'apparaître des fragments d'oxyde d'éthylène à l'intérieur du produit, ce qui peut être très grave pour l'organisme le recevant.

Le procédé de stérilisation à l'oxyde d'éthylène sur des matériaux en polyéthylène est décrit dans la bibliographie "rétention de l'oxyde d'éthylène après stérilisation des matériaux en polychlorure de vinyle et en polyéthylène" dans les annales pharmaceutiques françaises de 1975 qui montrent que ce procédé est très délicat et comporte des inconvénients majeurs dans l'élimination plus ou moins lente de l'oxyde d'éthylène retenu dans certains matériaux.

En outre, il existe un procédé de stérilisation au rayon ionisant du type Gamma. Dans ce cas, la stérilisation est particulièrement efficace, mais le matériau est plus ou moins dégradé par l'énergie du rayonnement. Les caractéristiques du polyéthylène sont modifiées et même des modifications ultérieures sont initiées.

Les modifications principales sont :

- une réticulation des molécules rendant le plastique plus cassant,
- un certain craquage des molécules avec un dégagement d'éthylène,
- une oxydation qui se poursuit dans le temps et altère les caractéristiques de frottement du matériau.

La présente invention a pour but de définir un élément en polyéthylène stérilisé au moyen d'un procédé à plasma froid, car ce dernier permet de manière surprenante de ne pas modifier les caractéristiques de résistances du polyéthylène.

5 Le procédé selon l'invention est un procédé de traitement stérilisant d'articles ou d'éléments en polyéthylène, consistant à stériliser l'article ou l'élément et à lui conserver substantiellement ses caractéristiques initiales et dans lequel on stérilise les articles ou éléments au plasma à froid.

10 En outre le procédé selon l'invention est un procédé de préparation d'articles ou d'éléments en polyéthylène stérilisés ayant des caractéristiques substantiellement inchangés par rapport aux articles ou éléments de départ, ceux-ci étant soumis à un traitement au plasma à froid.

15 Le procédé de préparation consiste en ce que préalablement au traitement l'article ou l'élément en polyéthylène est placé dans un emballage susceptible de permettre la stérilisation de l'article ou l'élément contenu.

20 Le procédé consiste à obtenir un article ou un élément présentant une dureté en profondeur qui est comprise entre 61,5 et 62 (SHORE) pour un temps d'application de la charge de 30 secondes, et une dureté en surface qui est comprise entre 5 et 6 (N/mm²) pour un temps d'application identique.

25 Le procédé selon l'invention consiste à obtenir un article ou un élément présentant une température de fusion à coeur et en surface qui est comprise entre 135 et 137°.

Le procédé selon l'invention consiste à obtenir un article ou un élément présentant une température de démarrage de fusion en surface et à coeur qui est compris entre 130 et 131°C.

30 Un autre avantage du procédé consiste à obtenir un article ou un élément présentant une température de cristallisation à coeur et en surface comprise entre 115° et 116°.

35 Un avantage du procédé selon l'invention consiste à obtenir un article ou un élément comportant à coeur un taux de cristallinité de 55,2%.

Le procédé selon l'invention consiste à obtenir un article ou un élément comportant en surface un taux de cristallinité de 55,8%.

Selon l'invention le procédé consiste à obtenir un article ou un élément comprenant à coeur et en surface une température de démarrage de cristallisation qui est compris entre 119 et 120°C.

5 L'article ou l'élément en polyéthylène obtenu au moyen des différents procédés comporte l'ensemble des caractéristiques décrits ci-dessus

Le dessin annexé, donné à titre d'exemple, permettra de mieux comprendre l'invention, les caractéristiques qu'elle
10 présente et les avantages qu'elle est susceptible de procurer:

- Figure 1 est une courbe illustrant la dureté en profondeur de l'élément en polyéthylène suivant l'invention ;

- Figure 2 est une courbe illustrant la dureté en surface de l'élément en polyéthylène suivant l'invention.

15 - Figure 3 est une représentation graphique représentant la température de démarrage de fusion en surface et à coeur de l'élément en polyéthylène.

- Figure 4 est une représentation identique à celle de figure 3, mais montrant la température de fusion en surface
20 et à coeur de l'élément en polyéthylène.

- Figure 5 est une représentation graphique illustrant la température de démarrage de cristallisation en surface et à coeur de l'élément en polyéthylène.

25 - Figure 6 est une représentation graphique représentant la température de cristallisation en surface et à coeur de l'élément en polyéthylène.

- Figure 7 est une représentation graphique du taux de cristallinité en surface et à coeur de l'élément en polyéthylène.

30 L'ensemble des tests représentés en figure 1 à 7 ont été réalisés sur un élément en polyéthylène suivant l'invention PE plasma, un élément en polyéthylène de référence non stérilisé PE référence et un élément en polyéthylène stérilisé aux rayons Gamma PE Gamma

35 On a représenté en figure 1 et 2 les résultats des tests de dureté réalisés respectivement par l'intermédiaire des essais SHORE D et KNOOP HK.

Principe : Il est appliqué sur le plastique un effort

donné pendant un temps donné par l'intermédiaire d'une pointe de forme normalisée. Dans le cas de la microdureté KNOOP HK (figure 2) l'effort est très faible (quelques grammes) et permet de mesurer la dureté en surface. Par contre, les tests de dureté SHORE D permettent de connaître la dureté en profondeur.

Résultats :

* dureté SHORE D à 30 s (figure 1) : le PE plasma c'est-à-dire l'élément en polyéthylène suivant l'invention conserve une dureté voisine du PE référence. Par contre le PE gamma a été durci.

* dureté KNOOP à 30 s (figure 2) : on constate que le PE plasma est deux fois plus dur en surface que le PE référence.

En conclusion, l'élément en polyéthylène PE plasma suivant l'invention présente une dureté en profondeur qui est comprise entre 61,5 et 62 N/mm² pour un temps d'application de la charge de 30 secondes (figure 1).

L'élément polyéthylène PE plasma présente une dureté en surface qui est comprise entre 5 et 6 N/mm² (figure 2).

On a montré en figure 3 à 7 des courbes de fusion en degrés de l'élément en polyéthylène PE plasma suivant l'invention par rapport au PE de référence et au PE gamma.

Principe : On mesure l'évolution de la température d'une éprouvette en fonction du flux de chaleur incident mesuré. Le changement d'état solide/liquide requiert un apport de chaleur important (chaleur latente). L'aire sous la courbe renseigne sur cette quantité de chaleur. La température de fusion est évaluée.

L'échantillon est ensuite refroidi. On enregistre un pic de cristallisation caractérisé par une température de cristallisation et une température de démarrage de cristallisation.

Les températures de fusion et de cristallisation ainsi que les températures de démarrage et les aires sous les courbes de fusion et de cristallisation peuvent permettre de différencier les éléments en polyéthylène : PE plasma, PE référence, PE Gamma.

On définit aussi un taux de cristallinité :

Un élément en polyéthylène est composé de deux phases :

- Une phase amorphe où les chaînes de molécules ne sont pas organisées selon un réseau tridimensionnel,

- une phase cristalline.

5 - soit h : l'énergie sous la courbe de fusion pour un plastique de 100% cristallin. h est égale à 292 j/grammes (valeur bibliographique)

- soit E : l'énergie sous la courbe de fusion (courbe Perkin - Elmer) pour un plastique où les deux phases sont présentes.

10 On définit alors le taux de cristallinité comme en % T

Résultats :

15 La température de démarrage de fusion, la température de fusion, le taux de cristallisation sont plus importants pour l'élément en polyéthylène PE gamma, alors que l'élément en polyéthylène PE plasma se différencie moins de l'élément en polyéthylène PE référence. D'autre part, l'élément en polyéthylène PE gamma est moins homogène à coeur et en surface :

Température de fusion :

	PE référence à coeur :	136,8
	PE référence en surface :	136,2
	PE plasma à coeur :	136,3
5	PE plasma en surface :	136
	PE gamma à coeur :	138,5
	PE gamma en surface :	138,2

Température de démarrage de fusion :

10	PE référence à coeur :	127,7
	PE référence en surface :	127,3
	PE plasma à coeur :	127,5
	PE plasma en surface :	127,5
	PE gamma à coeur :	130,5
15	PE gamma en surface :	130,3

Température du cristallisation :

	PE référence à coeur :	115,1
	PE référence en surface :	115,1
20	PE plasma à coeur :	115,2
	PE plasma en surface :	115,5
	PE gamma à coeur :	116
	PE gamma en surface :	114,8

25 Température de démarrage de cristallisation :

	PE référence à coeur :	119,4
	PE référence en surface :	119,4
	PE plasma à coeur :	119,5
	PE plasma en surface :	119,5
30	PE gamma à coeur :	124,2
	PE gamma en surface :	120

Taux de cristallinité :

	PE référence à coeur :	57,2%
35	PE référence en surface :	56%
	PE plasma à coeur :	55,2%
	PE plasma en surface :	55,8%
	PE gamma à coeur :	57,8%

PE gamma en surface : 60%

Egalement, un essai du spectre infrarouge (IRTF) a été réalisé sur l'élément en polyéthylène PE plasma.

5 Principe : dans une atmosphère contrôlée, un échantillon est placé sur la trajectoire d'une lumière infrarouge qui traverse en partie l'échantillon. On mesure pour une longueur d'onde donnée l'intensité émise (I_e) et l'intensité reçue (I_r) par une cellule placée derrière l'échantillon.

10 Le coefficient de transmission T est le rapport I_r/I_e .

Tout le spectre IR (infrarouge) est balayé. En fonction de la longueur d'onde émise, certaines liaisons (CH ou O-H ou autres) sont excitées suivant différents modes se traduisant par des pics dans le spectre IRTF.

15 Résultats :

* Le spectre de l'élément en polyéthylène PE plasma n'est pas différent de celui du polyéthylène de référence.

20 * Le spectre IRTF de l'élément en polyéthylène PE gamma traduit pour une longueur d'onde de 1700 à 1750 cm^{-1} la présence de groupes O'H. En effet l'irradiation casse des chaînes, ce qui entraîne une oxydation de l'élément en polyéthylène PE Gamma en surface. Cette oxydation évolue dans le temps et peut être surveillée en effectuant plusieurs essais du spectre infrarouge (IRTF) du même échantillon tous les mois.

25 Conclusions Générales

On constate que l'article ou l'élément en polyéthylène PE plasma comporte après stérilisation les mêmes caractéristiques initiales, c'est-à-dire celle de l'article ou de l'élément de référence PE référence.

30 Dans ces conditions l'article ou l'élément en polyéthylène PE plasma est très intéressant dans l'utilisation d'une prothèse, car les caractéristiques obtenues après stérilisation permettent de garantir une longévité de l'élément dans le temps.

35 Il doit d'ailleurs être entendu que la description qui précède n'a été donnée qu'à titre d'exemple et qu'elle ne limite nullement le domaine de l'invention dont on ne sortirait pas en remplaçant les détails d'exécution décrits par tous

autres équivalents.

5

10

15

20

25

30

35

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement stérilisant d'articles ou d'éléments en polyéthylène, consistant à stériliser l'article ou l'élément et à lui conserver substantiellement ses caractéristiques initiales et dans lequel on stérilise les articles ou éléments au plasma à froid.

2. Procédé de préparation d'articles ou d'éléments en polyéthylène stérilisés ayant des caractéristiques substantiellement inchangés par rapport aux articles ou éléments de départ, ceux-ci étant soumis à un traitement au plasma à froid.

3. Procédé de préparation selon la revendication 2, caractérisé en ce que préalablement au traitement l'article ou l'élément en polyéthylène est placé dans un emballage susceptible de permettre la stérilisation de l'article ou l'élément contenu.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste à obtenir un article ou élément présentant une dureté en profondeur qui est comprise entre 61,5 et 62 (SHORE) pour un temps d'application de la charge de 30 secondes, et une dureté en surface qui est comprise entre 5 et 6 (N/mm₂) pour un temps d'application identique.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste à obtenir un article ou élément présentant une température de fusion à coeur et en surface qui est comprise entre 135 et 137°.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste à obtenir un article ou élément présentant une température de démarrage de fusion en surface et à coeur qui est compris entre 130 et 131°C.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste à obtenir un article ou élément présentant une température de cristallisation à coeur et en surface comprise entre 115° et 116°.

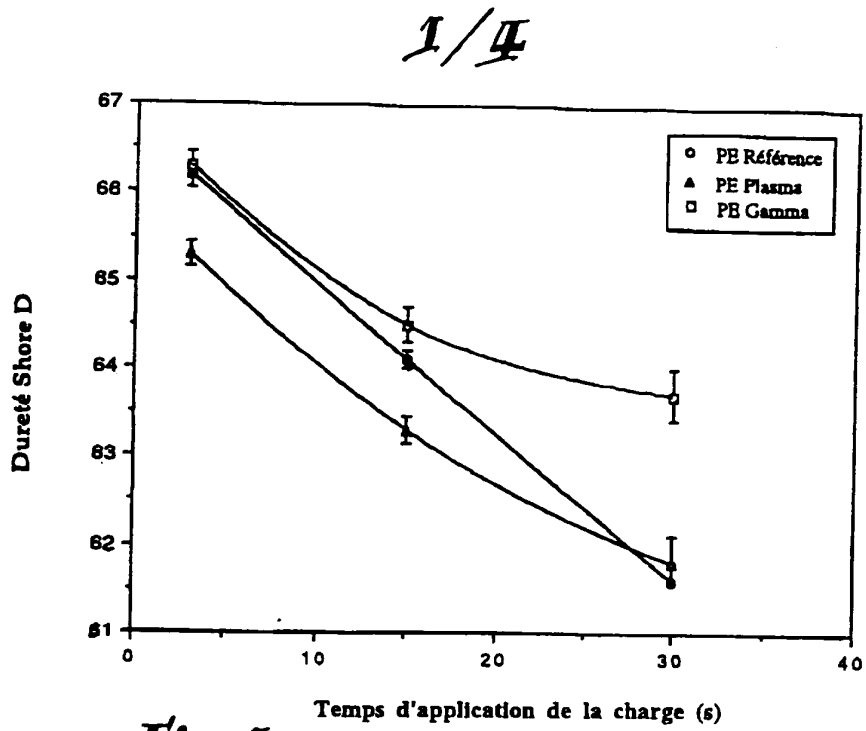
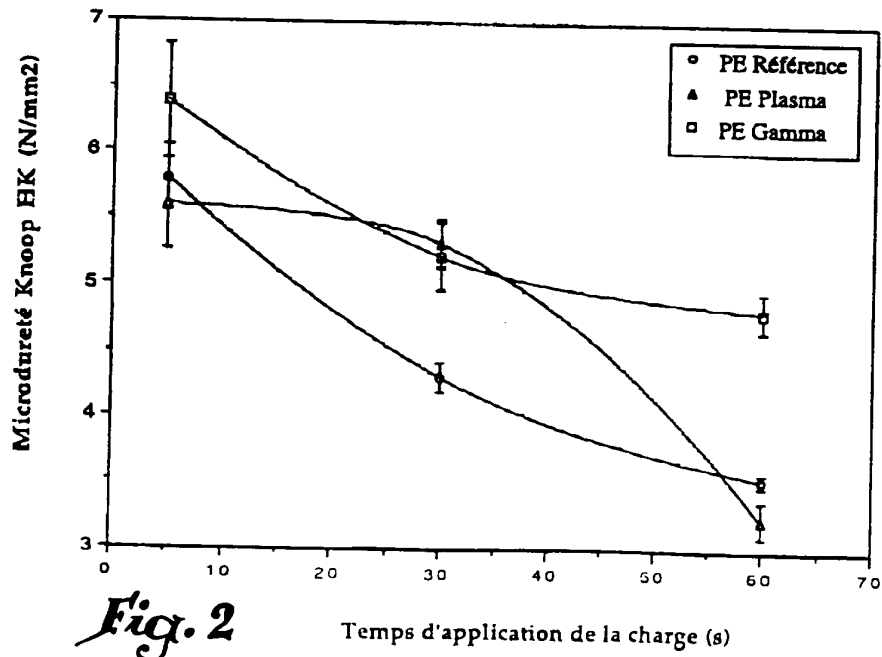
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste à obtenir un article ou élément comportant à coeur un taux de cristallinité de 55,2%.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou

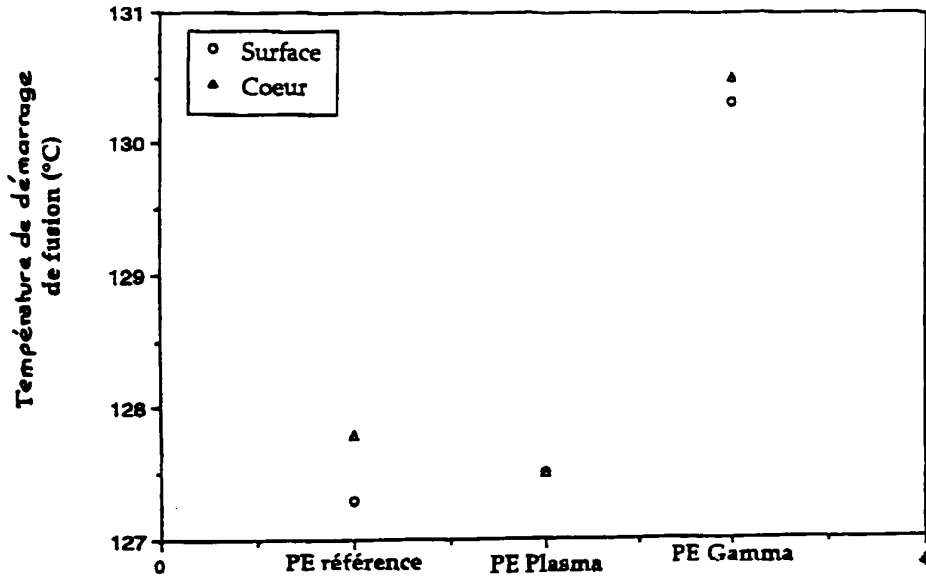
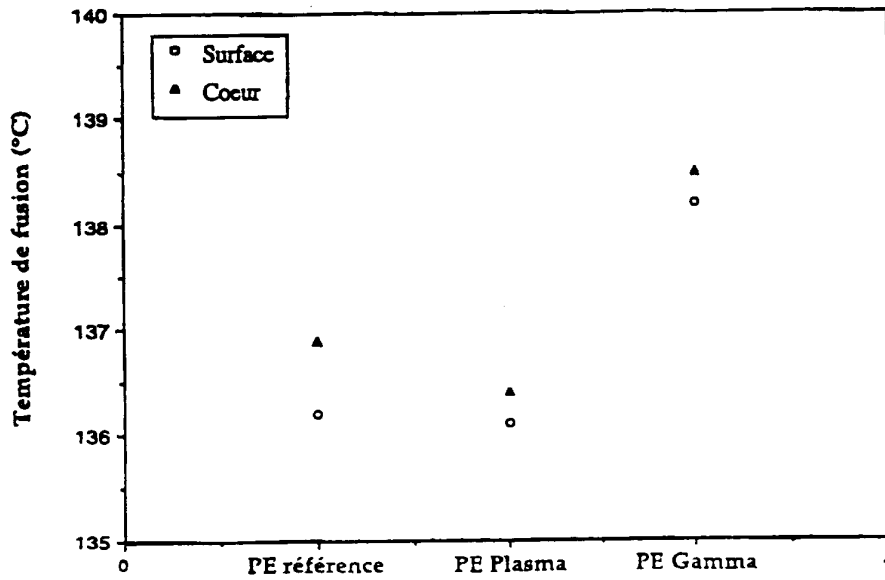
2, caractérisé en ce qu'il consiste à obtenir un article ou élément comportant en surface un taux de cristallinité de 55,8%.

5 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste à obtenir un article ou élément comprenant à coeur et en surface une température de démarrage de cristallisation qui est compris entre 119 et 120°C.

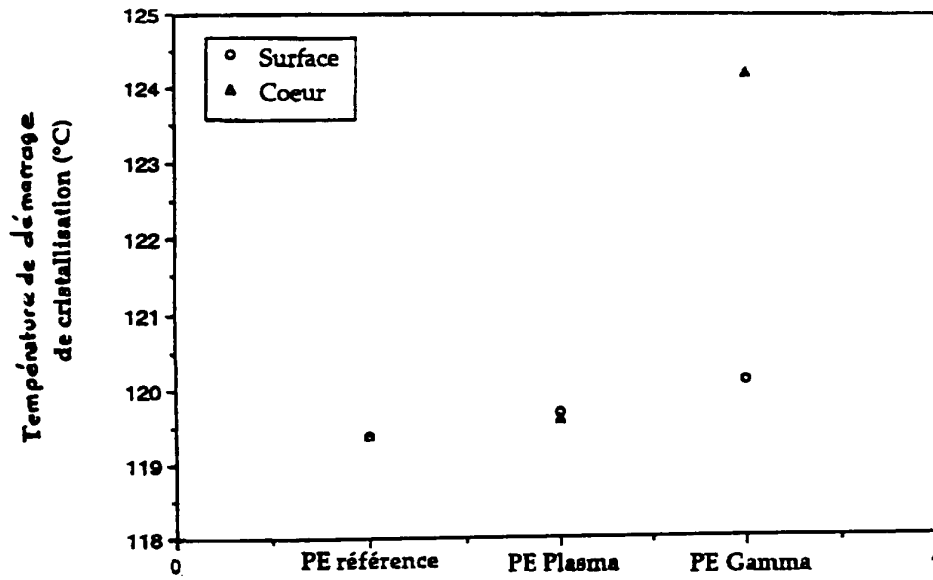
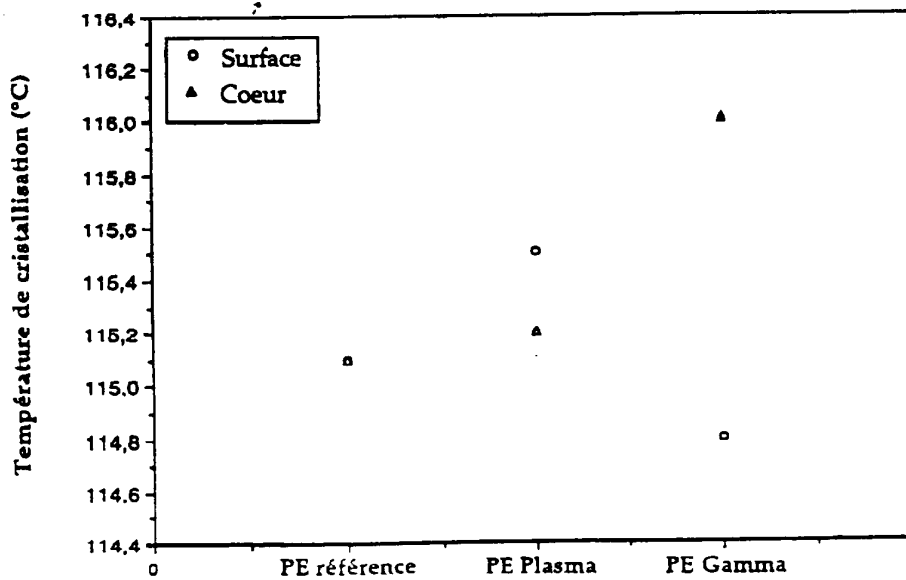
10 11. Article ou élément en polyéthylène comportant les caractéristiques de l'une quelconques des revendications précédentes.

*Fig. 1**Fig. 2*

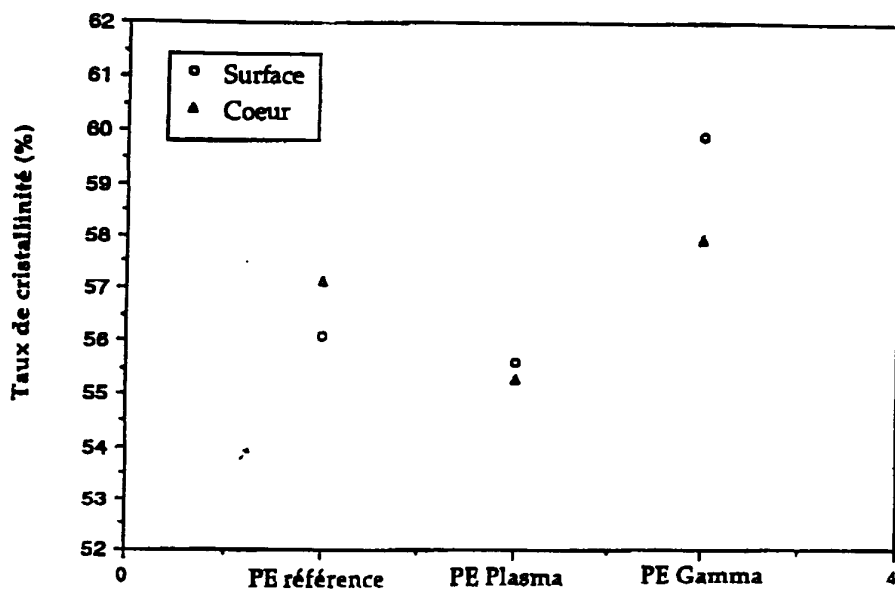
2/4

*Fig. 3**Fig. 4*

3/4

*Fig. 5**Fig. 6*

4/4

*Fig. 7*

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	FR-A-2 473 889 (BIOPHYSICS RESEARCH) * page 18, ligne 9 - ligne 30; revendication 1 * ---	1,3
A	US-A-5 071 351 (GREEN R.E.) ---	
A	WO-A-81 02809 (TEGAL) -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		A61L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
8 Janvier 1997		Peltre, C
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1