



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 141 928**

51 Int. Cl.:
A61L 29/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **95913555 .9**

96 Fecha de presentación : **02.03.1995**

97 Número de publicación de la solicitud: **0748232**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.12.1996**

54 Título: **Balones de elastómero de copolímero en bloques para catéter.**

30 Prioridad: **02.03.1994 US 204554**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.04.2000**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **16.04.2009**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **16.04.2009**

73 Titular/es: **Boston Scientific Limited
P.O. Box 1317, Seaston House, Hastings
Christ Church, Barbados, West Indies, BB**

72 Inventor/es: **Wang, Lixiao y
Chen, Jianhua**

74 Agente: **Mainar Roger, Susana**

ES 2 141 928 T5

DESCRIPCIÓN

Balones de elastómero de copolímero en bloques para catéter.

5 **Antecedentes de la invención**

En el tratamiento médico se utilizan ampliamente globos o balones montados en los extremos distales de los catéteres. El balón puede utilizarse para ensanchar un vaso sanguíneo en el cual está inserto el catéter o para forzar un vaso bloqueado para que se abra. Los requisitos de resistencia y de tamaño de los balones varían ampliamente según el uso previsto del balón y el tamaño del vaso dentro del cual se inserta el catéter. Tal vez las aplicaciones más exigentes para tales balones se dan en la angioplastia por balón en la cual los catéteres se insertan en largas distancias dentro de vasos extraordinariamente pequeños y se utilizan para abrir estenosis de vasos sanguíneos por medio del hinchado del balón. Estas aplicaciones requieren balones relativamente no elásticos de pared extremadamente delgada y de alta resistencia, con propiedades predecibles de hinchado. Se necesitan paredes delgadas debido a que los grosores de la conexión y de la pared del balón limitan el diámetro mínimo del extremo distal del catéter y determinan por ello los límites en cuanto a tamaño de vaso tratable por medio del método y la facilidad del paso del catéter a través del sistema vascular. Se necesita alta resistencia debido a que el balón se utiliza para abrir por empuje una estenosis y por lo tanto la delgada pared no debe estallar bajo las elevadas presiones internas necesarias para cumplir esta función. El balón debe tener cierta elasticidad de modo que pueda controlarse el diámetro hinchado, de modo que se permita que el cirujano haga variar el diámetro del balón según se requiera para tratar lesiones individuales, pero esta elasticidad debe ser relativamente baja de modo que el diámetro pueda controlarse fácilmente. Las pequeñas variaciones de presión no deben provocar grandes variaciones de diámetro.

Si bien los balones de angioplastia se consideran no elásticos con respecto a los balones utilizados en la mayor parte de otras aplicaciones, existe en la técnica una clasificación general de tales balones basada en la capacidad de expansión o "cedencia" de un balón con respecto a otro. Tal como se utiliza aquí, los balones "no cedentes" son los menos elásticos, aumentando de diámetro unos 2-7%, típicamente unos 5%, cuando el balón es presurizado desde una presión de hinchado de unas 6 atm a una presión de unas 12 atm, esto es, tienen una "distensión" en esta franja de presiones de unos 5%. Los balones "semicedentes" tienen distensiones algo mayores, generalmente de 7-16% y típicamente de 10-12% en la misma franja de presurización. Los balones "cedentes" son aún más distensibles teniendo distensiones generalmente en la franja de 16-40% y típicamente de unos 21% en la misma franja de presiones. Las distensiones máximas, es decir la distensión a partir del diámetro nominal y hasta el estallido, de varios materiales de balón pueden ser significativamente mayores que los porcentajes de distensión discutidos anteriormente debido a las resistencias de pared y así las presiones de estallido varían ampliamente entre los materiales de balón. La franja de hinchado de 6-12 atm se utiliza en la presente solicitud para permitir la comparación directa de los atributos de cedencia de varios balones.

La resistencia de los materiales poliméricos utilizados en los balones varía ampliamente. Los balones más resistentes son también los menos elásticos, estando fabricados de polímeros altamente orientables, tales como propileno, tereftalato de polietileno u otros poliésteres o copoliésteres de ftalato y nylons. Las resistencias a la tracción de la pared son comúnmente de 20.000-50.000 psi. Los balones comerciales de angioplastia fabricados de tales materiales con diámetros nominales de la franja de 1,5-4,5 mm tienen distensiones de la franja de no cedente a semicendente y pueden frecuentemente tener presiones nominales de 16 atm o superiores sin peligro de estallido (las presiones reales de estallido pueden superar las 20 atm). Sin embargo, de manera general, a medida que aumenta la cedencia disminuye la resistencia de pared. Otros balones semicedentes y cedentes se fabrican de polímeros menos altamente orientables tales como etileno-acetato de vinilo, cloruro de polivinilo, copolímeros de olefinas y resinas ionómeras. Las resistencias de pared de los balones fabricados a partir de estos materiales menos orientables son aún inferiores que las de los fabricados a partir de los polímeros altamente orientables, comúnmente en la franja de 6.000-15.000 psi originando presiones nominales inferiores de hinchado máximo de 9-10 atm.

Los atributos particulares de distensión y de presión máxima de un balón son también influenciados tanto por el tipo de polímero como por las condiciones por las cuales se hincha el balón. Los balones de angioplastia están convencionalmente fabricados por hinchado de un tubo de material polimérico a una temperatura superior a su temperatura de transición al estado vítreo. Para cualquier material dado de balón, existirá una franja de distensiones logrables según las condiciones elegidas para el soplado o hinchado del balón.

En el documento U.S. 4.906.244 de Pinchuck se describen balones de materiales de nylon (es decir poliamida alifática) tales como nylon 12, nylon 11, nylon 9, nylon 6/9 y nylon 6/6. Como todos los demás materiales poliméricos las distensiones de estos balones pueden determinarse, dentro de una franja, por control de las condiciones de soplado tales como las dimensiones iniciales del tubo, el preestirado, la relación circunferencial y las condiciones de termofijación. Los datos de la referencia demuestran que pueden obtenerse características de cedencia que van desde características de no cedencia a características de semicendencia y que pueden obtenerse resistencias de pared superiores a 15.000. La referencia sugiere que pueden lograrse cedencias superiores con materiales de nylon pero no existe indicación de qué otros nylons u otras condiciones de formación de los balones podrían emplearse para lograrlo.

También se ha sugerido preparar balones de elastómeros termoplásticos en el documento US 4.254.774 de Boretos y se han mencionado elastómeros de poliamidas entre varios posibles materiales de balón sugeridos en el documento US 5.250.069 de Nobuyoshi *et al*, pero existen muchos de tales polímeros de elastómeros termoplásticos y antes de

ES 2 141 928 T5

su invención se ha esperado que las prestaciones de los balones fabricados de estos materiales no serían en general mejores que la cedencia alta o intermedia obtenida a partir de polímeros termoplásticos convencionales tales como yonómero de polietileno, cloruro de polivinilo, polietileno o etileno-acetato de vinilo.

5 En el documento US 5.290.306, se han propuesto éteres de poliéster y polímeros de polieteresteramida de una dureza de Shore D inferior a 55 para el uso como manguito o capa exterior coextruida para un balón de un material de nylon o de tereftalato de polietileno (PET) orientado biaxialmente, de modo que se proporcionara al balón una mejor blandura y resistencia a los poros y a la abrasión.

10 En el documento EP 0592885 se describen como materiales de balón copolímeros en bloques de poliuretano que tienen módulo de flexión de unos 190.000 y un alargamiento final a la rotura de 250% y se hace mención al uso además de copolímeros en bloques de poliéster o copolímeros en bloques de poliamidas pero no se sugiere que tales copolímeros alternativos podrían emplearse de manera útil si su módulo de flexión fuese substancialmente inferior o si su alargamiento final fuese substancialmente superior que el de los descritos copolímeros en bloques de poliuretano.

15 **Sumario de la invención**

Nuevos balones, que poseen una combinación peculiar de propiedades físicas incluyendo atributos de distensión, semicedente y cedente, buena flexibilidad y alta resistencia a la tracción, se forman a partir de un segmento de tubo de polímero por expansión radial del tubo bajo presión, siendo el polímero un elastómero termoplástico de copolímero en bloques caracterizados como sigue:

el copolímero en bloques está constituido por dos ó mas segmentos duros de un poliéster o una poliamida y por dos ó más segmentos blandos de poliéster;

25 los segmentos duros de poliéster son poliésteres de ácido tereftálico y un diol en C₂-C₄,

los segmentos duros de poliamida son poliamidas en C₆ o superiores, preferentemente en C₁₀-C₁₂, ácidos carboxílicos en C₆ o superiores, preferentemente en C₁₀-C₁₂, diaminas orgánicas en C₆ o superiores, preferentemente en C₁₀-C₁₂, ω-amino-α-ácidos alifáticos, y los segmentos duros de poliamida están unidos a los segmentos blandos de poliéster por grupos de éster y los segmentos blandos de poliéster son poliésteres en C₂-C₁₀, preferentemente dioles en C₄-C₆;

el copolímero en bloques tiene un módulo de flexión, inferior a unos 150.000 psi, preferentemente inferior a 120.000 psi;

el copolímero en bloques tiene una dureza, escala Shore D mayor de 60; y

el porcentaje en peso del polímero en bloques atribuible a los segmentos duros es de entre unos 50% y unos 95%, dicho balón que tiene un perfil de distensión de cadencia a semicedencia por el cual cuando la presión de hinchado se incrementa de 6 atm a 12 atm, el balón se expande desde un diámetro nominal a la presión de 6 atm a un diámetro incrementado a la presión de 12 atm que es por lo menos el 7% mayor que dicho diámetro nominal.

A partir de tales polímeros pueden prepararse balones que tengan perfiles de expansión de cedentes a semicedentes con resistencias de pared mayores de 15.000 psi frecuentemente mayores de 20.000 psi. La elevada resistencia de los balones producidos a partir de los polímeros permite la construcción de catéteres de bajo perfil y el bajo módulo de flexión contribuye al tacto más suave que se halla con los balones de la invención en comparación con los fabricados de otros materiales poliméricos de alta resistencia. Los catéteres de bajo perfil fabricados con los balones de la invención tienen un muy buen cruzado inicial, buena capacidad de seguimiento y buen recruzado después del primer hinchado.

50 **Descripción de los dibujos**

La Fig. 1 es una gráfica de la distensión desde el diámetro nominal hasta el estallido de varios balones de la invención preparados a partir de un copolímero en bloques de poliéster de poliamida/poliéster utilizando diferentes relaciones circunferenciales para formar el balón.

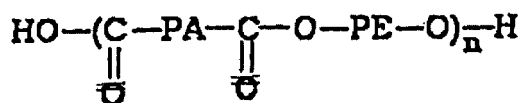
La Fig. 2 es una gráfica como en la Figura 1 utilizando un copolímero en bloques alternados de poliéster de poliamida/poliéster para formar el balón de la invención.

60 **Descripción detallada de la invención**

Los balones preferidos de la invención se fabrican de copolímeros en bloques de poliamida/poliéster. Los copolímeros en bloques de poliamida/poliéster se identifican comúnmente por medio del acrónimo PEBA (amida en bloques de poliéster). Los segmentos de poliamida y de poliéster de estos copolímeros en bloques están unidos a través de uniones éster. Tales copolímeros en bloques de poliéster de poliamida/poliéster se fabrican por medio de una reacción de policondensación en estado fundido de una poliamida dicarboxílica y un diol poliéster. El resultado es un poliéster de cadena corta constituido por bloques de poliamida y poliéster. Los bloques de poliamida y poliéster no son miscibles. Así los materiales se caracterizan por una estructura en dos fases: una es una zona termoplástica que es principalmente

ES 2 141 928 T5

poliamida y la otra es una zona elastomérica que es rica en poliéter. Los segmentos de poliamida son semicristalinos a temperatura ambiente. La fórmula química generalizada de estos polímeros de poliéster puede representarse por medio de la siguiente fórmula:



en la cual PA es un segmento de poliamida, PE es un segmento de poliéter y el número repetitivo n es de entre 5 y 10.

Los segmentos de poliamida son ventajosamente poliamidas alifáticas, tales como nylons 12, 11, 9, 6, 6/12, 6/11, 6/9 o 6/6. Más preferentemente, son segmentos de nylon 12. Los segmentos de poliamida pueden basarse también en poliamidas aromáticas pero en tal caso deben esperarse características de cedencia significativamente inferior. Los segmentos de poliamida son relativamente de bajo peso molecular, de manera general dentro de la franja de 500-8.000, más preferentemente 2.000-6.000, y con la mayor preferencia de unos 3.000-5.000.

Los segmentos de poliéter son poliéteres alifáticos que tienen por lo menos 2 y no más de 10 átomos de carbono alifáticos saturados lineales entre uniones éter. Más preferentemente, los segmentos de éter tienen 4-6 carbonos entre uniones éter y, con la mayor preferencia, son segmentos de poli(éter de tetrametileno). Los ejemplos de otros poliéteres que pueden emplearse en el lugar de los preferidos segmentos de éter de tetrametileno incluyen polietilenglicol, polipropilenglicol, poli(éter de pentametileno) y poli(éter de hexametileno). Las partes hidrocarbúricas del poliéter pueden estar opcionalmente ramificadas. Un ejemplo es el poliéter de diol de 2-etilhexano. De manera general tales ramificaciones no contendrán más de dos átomos de carbono. El peso molecular de los segmentos de poliéter es ventajosamente de entre unos 400 y 2500, preferentemente de entre 650 y 1.000.

La relación en peso de poliamida a poliéter en los poliésteres de poliamida/poliéter utilizados en la invención debe ser preferentemente de la franja de 50/50 a 95/5, preferentemente entre 60/30 y 92/08 y, más preferentemente, entre 70/30 y 90/10.

Los poliésteres de poliamida/poliéter son vendidos comercialmente bajo la marca PEBAX por Atochem North America, Inc., Philadelphia PA. Los ejemplos de los polímeros adecuados y comercialmente disponibles son los polímeros de la serie PEBAX[®] 33 con una dureza de 60 y superior, escala Shore D, especialmente Pebax[®] 7033 y 6333. Estos polímeros están constituidos por segmentos de nylon 12 y segmentos de poli(éter de tetrametileno) en relaciones de unos 90/10 y unos 80/20 en peso, respectivamente. El peso molecular medio de los segmentos individuales de nylon 12 es de la franja de unos 3.000-5.000 gramos/mol y el de los segmentos de poli(éter de tetrametileno) es de la franja de unos 750-1.250 para el polímero 6333 y de unos 500-800 para el polímero 7.033. Las viscosidades inherentes de estos polímeros son de la franja de 1,33 a 1,50 dl/g.

Hablando de manera general, los balones de polímero del tipo Pebax[®] 7033 presentan un comportamiento límite de no cedencia a semicedencia y los balones de polímero del tipo Pebax[®] 6333 muestran un comportamiento de distensión de semicedencia a cedencia, según las condiciones de formación del balón.

Si bien los poliésteres de poliamida/poliéter del tipo Pebax[®] son los más preferidos, también es posible utilizar otros polímeros PEBA con las propiedades físicas especificadas aquí y obtener características de cedencia, resistencia y blandura similares en el balón acabado.

Como alternativa a los elastómeros de poliamida, es también posible utilizar copolímeros en bloques segmentados de poliéster/poliéter y obtener similares propiedades de los balones. Tales polímeros están constituidos por lo menos por dos segmentos de poliéster y por lo menos por dos segmentos de poliéter. Los segmentos de poliéter son iguales que los anteriormente descritos para los copolímeros en bloques de poliamida/poliéter, útiles en la invención. Los segmentos de poliéster son poliésteres de ácido tereftálico y un diol de dos a cuatro carbonos.

Los copolímeros en bloques de poliéster/poliéter preferidos son polímeros de poli(tereftalato de butileno)-bloque-poli(óxido de tetrametileno) tales como Arnitel EM 740, vendido por DSM Engineering Plastics. Los polímeros Hytrel, vendidos por DuPont, que cumplen las especificaciones físicas y químicas indicadas aquí pueden también utilizarse, pero son menos preferidos.

Es importante que los copolímeros en bloques tengan una dureza, de la escala Shore D, de por lo menos 60 y un módulo de flexión de menos de unos 150.000, a fin de obtener la deseable combinación de características de resistencia, cedencia y blandura, que distinguen los balones de la invención. Preferentemente, la dureza Shore D es de la franja de 65-75 y el módulo de flexión es de la franja de 50.000-120.000. Los polímeros preferidos útiles en la invención están también caracterizados por un alargamiento final elevado de unos 300% o superior y de una resistencia final a la tracción de por lo menos 6.000 psi.

Los balones de la invención se fabrican utilizando técnicas conocidas para formar balones de catéter. Para balones de catéter de angioplastia coronaria (diámetros del balón de unos 1,5-4,0 mm), pueden obtenerse fácilmente grosores

ES 2 141 928 T5

de una sola pared de menos de 0,001 pulgada, preferentemente menos de 0,0007 pulgada. Las resistencias de pared para tales balones son superiores a 15.000, típicamente por lo menos de 18.000 psi, y en la mayor parte de los casos de la franja de unos 20.000 a 32.000 psi. Para angioplastia periférica, pueden utilizarse balones de hasta 10 mm de diámetro y en tales casos pueden emplearse paredes algo más gruesas. Incluso con un balón de 10 mm, pueden emplearse grosores de pared de unos 0,0015 mm o menos para proporcionar balones con presiones de estallido de por lo menos 10 atm. Ventajosamente, los balones se forman por expansión de tubo a una relación circunferencial (diámetro del molde/diámetro interior del tubo) de entre 3 y 8, preferentemente de entre 4 y 7.

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación y las propiedades peculiares de los balones de la invención.

Ejemplos

Extrusión de tubo

En los ejemplos 1-9, 11 y 13, todos los materiales de tubo se fabricaron a partir de Atochem Pebax® 7033 y Pebax® 6333 por extrusión. Los gránulos de polímero se secaron a menos de 0,10% en peso de contenido de humedad antes de la extrusión. Se extruyó tubo a temperaturas de la mezcla plastificada del orden de 200°C a 220°C por alimentación en caliente a través de siete zonas de extrusora con temperaturas controladas. Las condiciones de extrusión se basaron en las condiciones de procesamiento del polímero recomendadas por el fabricante. Después de extruirse el material polimérico de la matriz en forma de tubo se hizo pasar a través de un pequeño intersticio de aire y se enfrió en un baño de agua desionizada mantenido a unos 65°F. Se utilizó un arrastrador para arrastrar el tubo a través del baño de agua. Después de pasar a través del arrastrador, el tubo extruido se cortó en trozos de 8 pulgadas o se arrolló. Por medio de este método se fabricaron varios tamaños de tubo.

Ejemplo 1

El producto de este ejemplo es un balón de 2,25 mm fabricado a partir de Pebax® 7033. Este polímero tenía una dureza Shore D de 69, un módulo de flexión de 67.000, una resistencia al final de tracción de 8.300 psi y un alargamiento final de 400%. Los tramos de tubo tenían un diámetro exterior de 0,0270 pulgada y un diámetro interior de 0,0179 pulgada. A fin de formar un balón de 2,25 mm, con una longitud de cuerpo de 20 mm, se utilizó un molde que tenía dimensiones que permitían que el tubo se soplara al tamaño de cuerpo y a los diámetros interiores de conexión del balón apropiados.

Después de haber fijado el tramo de tubo dentro del molde, el molde se colocó en un soporte. El tramo de tubo se extendía hacia afuera de la parte superior del molde y se alimentó en una mordaza Touhy a través de la cual se aplicó nitrógeno gaseoso en el orificio interior del tubo a 280 psi con una tracción aplicada al tubo. El tramo de tubo en el fondo del molde se sujetó de modo que la presión se mantuviera dentro del tramo de tubo. Entonces el molde se sumergió gradualmente en un baño de agua caliente desionizada mantenido a 90°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) hasta un punto justamente por encima de la parte de conexión proximal del molde de una manera controlada. Se formó un balón por expansión radial con presión interna utilizando una relación circunferencial de 5,1. Después de haber formado el balón, el molde se sacó del baño de agua caliente y se enfrió durante aproximadamente 10 s en un baño de agua desionizada mantenido a unos 10°C.

Unos balones preparados de esta manera se sometieron a ensayos normales de estallido por medición del grosor de doble pared del balón deshinchado, hinchando el balón a presiones crecientes a incrementos y midiendo el diámetro exterior a cada incremento hasta el estallido del balón. De los datos obtenidos se calcularon la resistencia al estallido, la distensión y la resistencia de la pared del balón. Los resultados medios se dan en la Tabla 1.

Ejemplo 2

El producto de este ejemplo es un balón de 3,00 mm fabricado a partir de Pebax® 7033. Los tramos de tubo tenían un diámetro exterior de 0,0290 pulgada y un diámetro interior de 0,0179 pulgada. Se utilizó un molde del tamaño de 3,00 mm para producir los balones. Estos balones de 3,00 mm se fabricaron por medio del mismo proceso utilizado en el ejemplo 1, excepto en cuanto a la temperatura de los baños de agua y a la presión de soplado interno. La temperatura del baño de agua y la presión se mantuvieron a 95°C y 300 psi, respectivamente. La relación circunferencial del balón fue de 6,2. Los resultados de ensayo en cuanto a estallido, distensión y resistencia de pared se indican también en la Tabla 1.

Ejemplo 3

(Comparativo)

El producto de este ejemplo es un balón de 3,00 mm fabricado a partir de Pebax® 7033. Los tramos de tubo tenían un diámetro exterior de 0,0316 pulgada y un diámetro interior de 0,0179 pulgada. Se utilizó un molde de tamaño correspondiente para moldear los balones. En este ejemplo, se utilizaron un baño de agua a 90°C y una presión de hinchado interno de 400 psi. Los resultados de ensayo proporcionados en la Tabla 1 muestran que estos balones dieron una presión de estallido superior que la de los ejemplos anteriores.

ES 2 141 928 T5

Ejemplo 4

El producto de este ejemplo es un balón de 3,00 mm fabricado a partir de Pebax® 7033. Los tramos de tubo tenían un diámetro exterior de 0,0320 pulgada y un diámetro interior de 0,0215 pulgada. Se utilizó un molde de tamaño de 3,00 mm para producir los balones. Se utilizaron las mismas condiciones de moldeo que las descritas en el ejemplo 2 excepto que el tubo se preestiró a temperatura ambiente antes de moldear los balones. La relación λ de preestirado/estirado era de 1,5 en este ejemplo. Los resultados de ensayo de este ejemplo se indican en la Tabla 1.

TABLA 1

Resultados de los ensayos de estallido y de distensión de material Pebax® 7033 (medias de por lo menos 5 balones).							
Ejemplo	Tamaño del balón (mm)	Grosor de una sola pared (pulgada)	Presión de estallido (psi)	Distensión estallido 88 psi (%)	Distensión 88 psi-132 psi (%)	Distensión 88 psi-176 psi (%)	Resistencia de pared (psi)
1	2,25	0,00042	230	21,3	4,2	10,9	25400
2	3,00	0,00047	230	12,7	3,2	7,1	29200
3	3,00	0,00060	260	12,8	3,6	6,9	25900
4	3,00	0,00049	220	23,5	4,4	9,0	26300

Ejemplo 5

Se prepararon balones que tenían diámetros de 2,0-3,0 mm a partir de Pebax® 7033 utilizando relaciones circunferenciales de 4,6, 5,1 y 6,7. Los balones se expansionaron incrementalmente a 37°C hasta que estallaron. Los resultados, puntuados en la Figura 1, muestran curvas de semicedencia con resistencias muy elevadas al estallido que van de 15 a 18 atm y distensiones máximas al estallido de 24%-45%.

Ejemplo 6

En este ejemplo, se fabricaron balones a partir de Pebax® 6333. Este polímero tiene una dureza Shore D de 63, un módulo de flexión de 49.000, una resistencia final a la tracción de 8.100 psi y un alargamiento final de 300%. Se utilizó el mismo proceso de formación de los balones que en el ejemplo 1, excepto en lo que se indica en lo que sigue. El producto de este ejemplo es un balón de 2,5 mm. Los tramos de tubo tenían un diámetro exterior de 0,0316 pulgada y un diámetro interior de 0,0179 pulgada. Se utilizó un molde de un tamaño de 2,5 mm, para producir los balones. En este ejemplo, se utilizaron un baño de agua a 95°C y una presión de soplado interno de 300 psi. La relación circunferencial para el soplado del balón fue de 5,5. Los resultados de estallido, distensión y resistencia de pared se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 7

Se utilizó tubo de Pebax® 6333 con un diámetro exterior de 0,0310 pulgada y un diámetro interior de 0,0170 pulgada para producir un balón de 3,0 mm. La temperatura del baño de agua fue de 90°C y la presión de soplado interno fue de 300 psi. La relación circunferencial para el soplado del balón fue de 6,9. Los resultados de ensayo se muestran en la Tabla 2.

ES 2 141 928 T5

TABLA 2

Resultados de los ensayos de estallido y de distensión de material Pebax® 6333 (medias de por lo menos cinco balones)							
Ejemplo	Tamaño del balón (mm)	Grosor de una sola pared (pulgada)	Presión de estallido (psi)	Distensión estallido 88 psi (%)	Distensión 88 psi - 132 psi (%)	Distensión 88 psi-176 psi (%)	Resistencia de pared (psi)
6	2,50	0,00058	220	33,7	3,4	17,4	19900
7	3,00	0,00049	210	17,1	4,2	9,7	26100

Ejemplo 8

Se prepararon balones que tenían diámetros de 2,25-3,0 mm a partir de Pebax® 6333 utilizando relaciones circunferenciales de 4,2, 5,5 y 6,9. Los balones se expandieron incrementalmente a 37°C hasta que estallaron. Los resultados, punteados en la Figura 2, muestran curvas de semicedencia y de cedencia con resistencias de estallido de 11,5-14 atm y distensiones al estallido de 23%-69%.

Ejemplo 9

Los productos de este ejemplo fueron balones de 3,00 mm fabricados de Pebax® 6333. Los tramos de tubo tenían un diámetro exterior de 0,0350 pulgada y un diámetro interior de 0,0190 pulgada. Se utilizó un molde de un tamaño de 3,00 mm para producir los balones. Se preestiraron partes de los tramos de tubo a una relación de estirado de 2 ($\lambda=2$) antes del moldeo de los balones. Las partes preestiradas se hallaban a cada lado de una parte central no estirada de 8 mm protegida durante la operación de preestirado mediante una mordaza. La parte central no estirada recibió entonces la forma de un cuerpo de balón de 20 mm de longitud, 3,0 mm de diámetro por expansión bajo presión en un molde como en los ejemplos anteriores. La temperatura del baño de agua fue de 95°C y la presión de expansión fue de 340 psi. Los balones fabricados de esta manera tenían una relación circunferencial de 6,2, un grosor de pared única de cuerpo de entre 0,0006 y 0,0007 pulgadas, un grosor de pared de conexión distal de entre 0,0014 y 0,0021 pulgadas, un grosor de pared de conexión proximal de entre 0,0014 y 0,0018 pulgadas. La presión de estallido de los balones fue de unas 270 psi. La distensión de los balones era semicedente.

Ejemplo 10

El material utilizado en este ejemplo era Arnitel EM 740 vendido por DSM Engineering Plastics. Este polímero tenía una dureza Shore de 74D, un módulo de flexión de 120.000 psi, una resistencia final de tracción de 6.400 psi y un alargamiento final de 340%. Se prepararon balones de 2,25 mm a partir de tubo de unas dimensiones de diámetro exterior = 0,0270 pulgada y de diámetro interior = 0,0179 pulgada. El tubo se estranguló por dos extremos y la parte de cuerpo del balón no estaba estirada, como se ha descrito en el Ejemplo 9. La temperatura de moldeo fue de 80°C. La presión de moldeo fue de 290 psi. La tracción de moldeo fue de 50 gramos. Las propiedades de los balones se dan en la Tabla 3.

TABLA 3

Resultados de los ensayos de estallido y distensión de material Arnitel EM 740							
Ejemplo	Tamaño del balón (mm)	Grosor de una sola pared (pulgada)	Presión de estallido (psi)	Distensión estallido 88 %	Distensión 88 - 132 %	Distensión 88 - 176 %	Resistencia de pared (psi)
11	2,25	0,00041	238	34	6,2	16,7	25.700

ES 2 141 928 T5

Ejemplo 11

(Comparativo)

5 El material utilizado en este ejemplo era Pebax 7033. La temperatura de moldeo fue de 95°C. La presión de moldeo fue de 500 psi. Se prepararon balones de 2,00 mm a partir de segmentos de tubo como se indica en lo que sigue. Todos los segmentos de tubo se estiraron a temperatura ambiente con diferentes relaciones de estirado y dimensiones del tubo de partida. La unidad de diámetro interior y de diámetro exterior es en pulgadas.

10	a	el tubo se estiró a la relación de estirado $\lambda = 2,5$		
15		inicial	diámetro interior = 0,0130,	diámetro exterior = 0,0252
		final	diámetro interior = 0,0087,	diámetro exterior = 0,0177
20	b	el tubo se estiró a la relación de estirado $\lambda = 3,0$		
		inicial	diámetro interior = 0,0132,	diámetro exterior = 0,0252
25		final	diámetro interior = 0,0081,	diámetro exterior = 0,0162
30	c	el tubo se estiró a la relación de estirado $\lambda = 4,5$		
		inicial	diámetro interior = 0,0132,	diámetro exterior = 0,0262
		final	diámetro interior = 0,0064,	diámetro exterior = 0,0136

35 Las propiedades de los balones resultantes se indican en la Tabla 4.

TABLA 4

Resultados de los ensayos de estallido y distensión de material Pebax 7033							
Ejemplo	Tamaño del balón (mm)	Grosor de una sola pared (pulgada)	Presión de estallido (psi)	Distensión estallido 88 (%)	Distensión 88 - 132 (%)	Distensión 88 - 176 (%)	Resistencia de pared (psi)
12a	2,0	0,00058	279	14,6	4,0	6,5	18.900
12b	2,0	0,00060	279	14,6	3,5	6,6	18.300
12c	2,0	0,00062	353	22,2	3,0	5,4	22.600

60 Ejemplo 12

65 El material utilizado en este ejemplo era Arnitel EM740 poli(tereftalato de butileno)-bloque-poli(óxido de tetrametileno). Se prepararon balones de 2,75 mm a partir de tubo de las dimensiones: diámetro exterior = 0,0390 pulgada y diámetro interior = 0,0230 pulgada. El tubo se estiró a temperatura ambiente a $\lambda = 4,8$. Las dimensiones del tubo estirado eran: diámetro exterior = 0,0250 pulgada y diámetro interior = 0,0200 pulgada. La temperatura de moldeo fue de 80°C. La presión de moldeo fue de 490 psi. La tracción de moldeo fue de 30 gramos. Las propiedades de los balones resultantes se indican en la Tabla 5.

ES 2 141 928 T5

TABLA 5

Resultados de los ensayos de estallido y distensión de material Arnitel EM 740							
Ejemplo	Tamaño del balón (mm)	Grosor de una sola pared (pulgada)	Presión de estallido (psi)	Distensión estallido 88 %	Distensión 88 - 132 %	Distensión 88 - 176 %	Resistencia de pared (psi)
13	2,75	0,00066	265	43,9	8,0	18,2	21.700

Ejemplo 13

Se estiran tubos de Pebax 7033 con dimensiones de 0,0198 pulgada de diámetro exterior y de 0,0339 pulgada de diámetro interior, a temperatura ambiente, con una zona central protegida por un hipotubo insertado de aproximadamente 0,018 pulgada de diámetro y 1,0 pulgada de longitud. El tubo se estiró hasta que quedó una zona central no estirada de 8 mm. Se fabricaron diez balones esterilizados (3,0 mm de diámetro y 20 mm de longitud) con un grosor medio de doble pared de 0,00142 pulgada, por expansión radial de la parte central de tubo de 8 mm a 95°C. La presión de estallido resultante es de 270-280 psi y la distensión es del 9% en la franja de 88-176 psi y del 16% en la franja de 88-235 psi.

Ejemplos comparativos

Ejemplos comparativos A-C

El material utilizado en este ejemplo era Pebax 3533. Este polímero tiene una dureza Shore D de 35 y un módulo de flexión de 2.800. Se fabricaron balones por expansión de tubos de diámetro interior = 0,0330 pulgada y diámetro exterior = 0,0480 pulgada. La temperatura de moldeo fue de 66°C. La presión de molde fue de 80 psi. La distensión y el estallido se realizaron a temperatura ambiente (22°C). Las propiedades de los balones se indican en la Tabla 6.

TABLA 6

Resultados de los ensayos de estallido y distensión de material Pebax 3533					
Ejemplo comparativo	Tamaño del balón (mm)	Grosor de una sola pared (pulgada)	Presión de estallido (psi)	Distensión estallido 10 %	Resistencia de pared (psi)
A	1,50	0,00495	75	67	450
B	2,00	0,00218	50	89	900
C	2,50	0,00185	40	73	1060

Ejemplo comparativo D

El material utilizado en este ejemplo era Pebax 5533. Este polímero tiene una dureza Shore D de 55 y un módulo de flexión de 29.000. Se prepararon balones de 3,00 mm a partir de tramos de tubo que tenían un diámetro interior de 0,0190 pulgada y un diámetro exterior de 0,0360 pulgada. La temperatura de moldeo fue de 87,5°C. La presión de moldeo fue de 300 psi. Se preestiraron partes de los tramos de tubo a una relación de estirado de 2 ($\lambda = 2$) antes de moldear los balones. Las partes preestiradas se hallaban a cada lado de una parte central no estirada de 8 mm protegida durante la operación de preestirado por un hipotubo como en el ejemplo 13. La parte central no estirada recibía entonces la forma de un cuerpo de balón de 20 mm de longitud y 3,0 mm de diámetro por expansión bajo presión en un molde. Las propiedades de los balones se indican en la Tabla 7.

ES 2 141 928 T5

TABLA 7

Resultados de los ensayos de estallido y distensión de material Pebax 5533							
Ejemplo comparativo	Tamaño del balón (mm)	Grosor de una sola pared (pulgada)	Presión de estallido (psi)	Distensión estallido 88 %	Distensión 88 - 132	Distensión estallido 29,4 %	Resistencia de pared (psi)
D	3,00	0,00073	132	17,0	17,0	44,3	10.700

Ejemplos comparativos E-G

El material utilizado en este ejemplo era Riteflex 640 poli(tereftalato de butileno)-bloque-poli(óxido de tetrametileno). Este polímero tenía una dureza Shore D de 40 y un módulo de flexión de 12.300. Se fabricaron balones por expansión de tubos de un diámetro interior = 0,0360 pulgada y un diámetro exterior = 0,0430 pulgada. La temperatura de moldeo fue de 80°C. La presión de moldeo fue de 80 psi. Las propiedades de los balones se indican en la Tabla 8.

TABLA 8

Resultados de los ensayos de estallido y distensión de material Riteflex 640					
Ejemplo comparativo	Tamaño del balón (mm)	Grosor de una sola pared (pulgada)	Presión de estallido (psi)	Distensión estallido 10 %	Resistencia de pared (psi)
E	1,50	0,00216	80	66	1.100
F	1,75	0,00105	65	52	2.100
G	2,25	0,00088	60	62	3.020

REIVINDICACIONES

1. Un balón para un dispositivo médico formado a partir de un segmento de tubo de polímero por expansión radial del tubo bajo presión, siendo el polímero un elastómero termoplástico de copolímero en bloques **caracterizado** como sigue:

el copolímero en bloques comprende dos o más segmentos duros de un poliéster o poliamida y dos o más segmentos blandos de poliéter;

los segmentos duros de poliéster son poliésteres de ácido tereftálico y un diol en C₂-C₄,

los segmentos duros de poliamida son poliamidas en C₆ o superiores y ácidos carboxílicos en C₆ o superiores y diaminas orgánicas en C₆ o superiores o de ω-amino-α-ácidos alifáticos en C₆ o superiores, y los segmentos duros de poliamida están unidos a los segmentos blandos de poliéter por grupos de éster, y los segmentos blandos de poliéter son poliéteres de dioles en C₂-C₁₀,

el copolímero en bloques tiene un módulo de flexión inferior a unos 150.000 psi;

el copolímero en bloques tiene una dureza, escala Shore D mayor de 60; y

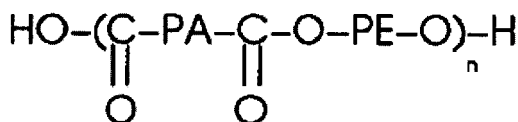
el porcentaje en peso del polímero en bloques atribuible a los segmentos duros es de entre unos 50% y unos 95%,

dicho balón que tiene un perfil de distensión de cadencia a semicedencia por el cual cuando la presión de hinchado se incrementa de 6 atm a 12 atm, el balón se expande desde un diámetro nominal a la presión de 6 atm a un diámetro incrementado a la presión de 12 atm que es por lo menos el 7% mayor que dicho diámetro nominal.

2. Un balón según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el copolímero en bloques tiene una dureza Shore D de la franja de 65-75 y un módulo de flexión de la franja de 50.000-120.000 psi.

3. Un balón según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los segmentos duros del copolímero en bloques son segmentos de poliamida.

4. Un balón según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el copolímero en bloques se representa por medio de la fórmula:



en la cual PA es un segmento de poliamida de un peso molecular de la franja de 500-8.000; PE es un segmento de poliéter de un peso molecular de la franja de 500-2.500 y el número repetitivo n es de entre 5 y 10.

5. Un balón según la reivindicación 4, **caracterizado** porque el segmento de copolímero en bloques, PA, es una poliamida alifática de uno o más ácidos alifáticos en C₁₀-C₁₂ y una o más diaminas alifáticas en C₁₀-C₁₂ o de un ω-amino-α-ácido alifático en C₁₀-C₁₂.

6. Un balón según la reivindicación 4, **caracterizado** porque el segmento de poliamida, PA, se selecciona del grupo compuesto por nylon 12, nylon 11, nylon 9, nylon 6, nylon 6/12, nylon 6/11, nylon 6/9 y nylon 6/6.

7. Un balón según la reivindicación 4, **caracterizado** porque el segmento de poliamida, PA, es nylon 12 de un peso molecular de 3.000-5.000 y el segmento de poliéter, PE, es poli(éter de tetrametileno) de un peso molecular de entre 500 y 1.250.

8. Un balón según la reivindicación 4, **caracterizado** porque los segmentos de poliamida, PA, comprenden entre 80 y 90% en peso del poliéster de poliamida/poliéter.

9. Un balón según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicho segmento de poliéter se elige del grupo formado por poli(éter de tetrametileno), poli(éter de pentametileno) y poli(éter de hexametileno).

10. Un balón según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la resistencia de pared del balón es de por lo menos 15.000 psi.

11. Un balón según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el grosor de pared, en base a una sola pared, no es superior a 0,0015 pulgada y dicha resistencia de pared es mayor de 18.000 psi.

ES 2 141 928 T5

12. Un balón según la reivindicación 11, **caracterizado** porque dicho grosor de pared no es mayor de 0,0009 pulgada.

13. Un balón según la reivindicación 10, **caracterizado** porque dicha resistencia de pared es mayor de 20.000 psi.

14. Un balón según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el diámetro incrementado a 12 atm es por lo menos el 10% mayor que dicho diámetro nominal.

15. Un balón según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el diámetro incrementado es por lo menos el 16% mayor que dicho diámetro nominal.

16. Un balón según la reivindicación 1, **caracterizado** porque tiene un diámetro nominal de entre 1,5 mm y 4,0 mm, teniendo el balón una presión de estallido de por lo menos 12 atm.

17. Un balón según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los segmentos duros del copolímero en bloques son segmentos de poliéster.

18. Un balón según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el copolímero en bloques es poli(tereftalato de butileno)-bloque-poli(óxido de tetrametileno).

19. Un balón según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el copolímero en bloques está además **caracterizado** por una resistencia final de tracción de por lo menos 6.000 psi y un alargamiento final de por lo menos 300%.

20. Un catéter de dilatación que tiene un cuerpo tubular alargado, un balón montado en un extremo distal del mismo y medios para el hinchado del balón, **caracterizado** porque el balón es un balón como en la reivindicación 1.

Fig. 1

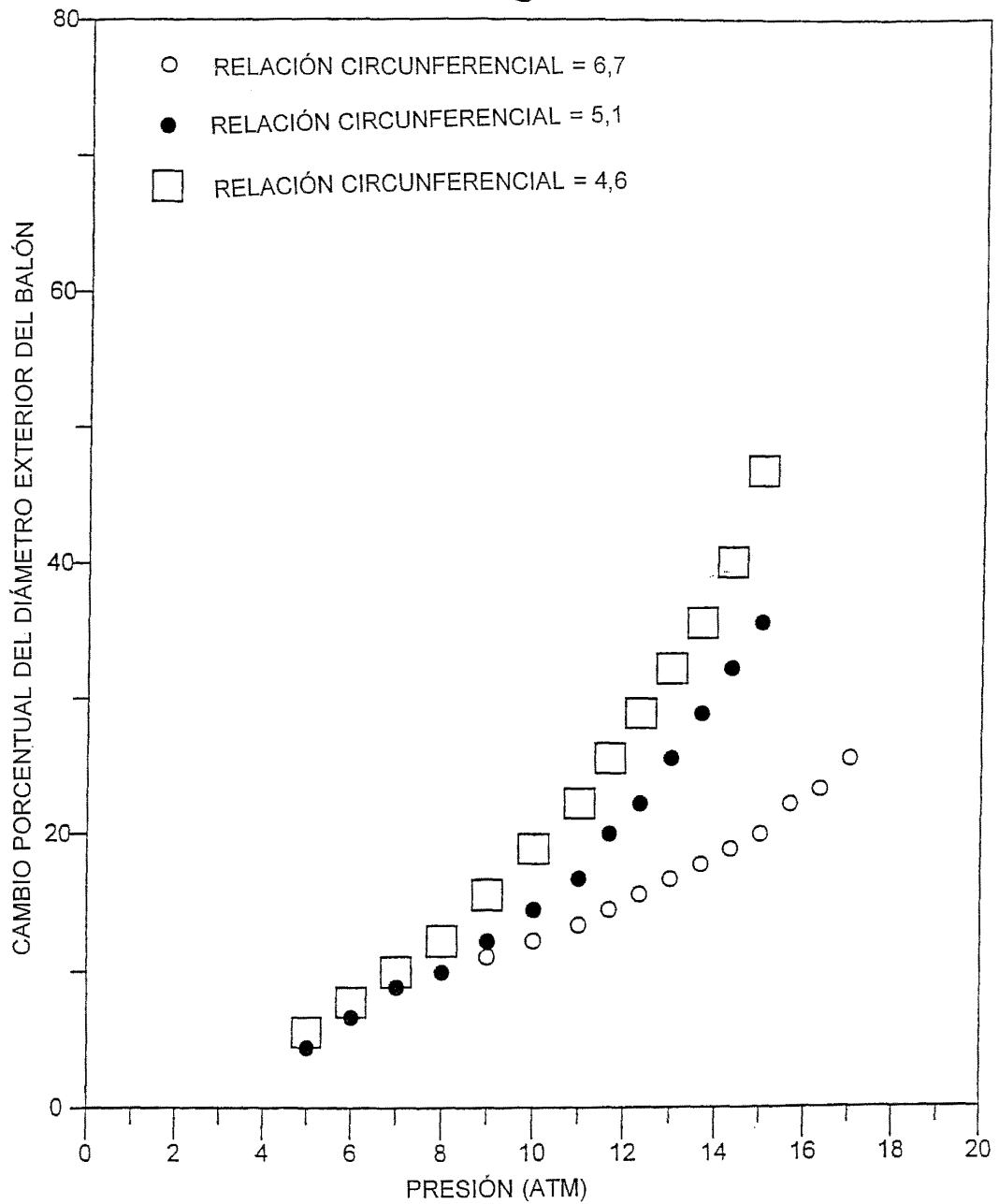


Fig. 2

