



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 880.486

Classif. Internat.: A61L/D01F

Mis en lecture le: 06-06-1980

Le Ministre des Affaires Économiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;**Vu le procès-verbal dressé le 6 décembre 1979 à 15 h. 40**au Service de la Propriété industrielle;***ARRÊTE :**

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : ETHICON, INC.,
Route 22, Somerville, New Jersey, (États-Unis d'Amérique),

repr. par l'Office Kirkpatrick-G.C. Plucker à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Fils à suturer élastomères comprenant des
copolyéther/esters segmentés,

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet
déposées aux États-Unis d'Amérique le 8 décembre 1978,
n° 967.656 et le 26 septembre 1979, n° 77.055 au nom de
A.A. Gertzman et M.T. Gaterud dont elle est l'ayant cause.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 6 juin 1979

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur

L. SALPÊTEUR

880488

MÉMOIRE DESCRIPTIF

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE

BREVET D'INVENTION

FORMÉE PAR

ETHICON, INC.

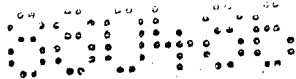
p o u r

Fils à suturer élastomères comprenant des copolyéther/esters segmentés.

Demandes de brevets aux Etats-Unis d'Amérique n° 967.656
du 8 décembre 1978 et n° 77.055 du 26 septembre 1979
en faveur de A.A. GERTZMAN et M.T. GATERUD.

La présente invention concerne des fils à suturer et plus particulièrement des fils à suturer élastomères souples ayant de remarquables propriétés de manipulation et de serrage du noeud. Ces fils à suturer peuvent être faits de copolyéther/esters segmentés ou d'autres polymères élastomères.

De nombreuses matières tant naturelles que synthétiques sont utilisées actuellement pour les fils à suturer. Elles peuvent être utilisées sous forme de fils à un seul brin,
CD.MJ.FB-4F. ETH 453/467.



c'est-à-dire de fils à suturer monobrins, ou sous forme de fils à brins multiples tressés, retordus ou autrement assemblés. Les matières naturelles comme la soie, le coton, le lin etc. ne se prêtent évidemment pas à la fabrication de fils à suturer monobrins et sont donc généralement utilisées sous forme de fils à suturer multibrins.

Les matières synthétiques extrudées par longueurs continues peuvent être utilisées sous forme de fils monobrins. Les fils à suturer monobrins synthétiques courants comprennent ceux en poly(téréphtalate d'éthylène), en polypropylène, en polyéthylène et en Nylon. Ces fils à suturer monobrins sont préférés par les chirurgiens pour de nombreuses applications en raison de l'uniformité naturelle de leur surface et de leur absence de capillarité pour les liquides de l'organisme.

Les fils à suturer monobrins synthétiques actuellement disponibles présentent tous dans une mesure au moins importante un inconvénient particulier, à savoir leur raideur propre. En dehors du fait que la raideur du fil à suturer rend celui-ci plus difficile à manipuler et utiliser, elle peut aussi avoir un effet défavorable sur la possibilité de serrer un noeud et sur la sécurité offerte par le noeud. C'est en raison de la raideur propre des fils à suturer monobrins disponibles que la plupart des fils à suturer relativement épais sont des fils multibrins tressés ou autrement composés qui offrent une meilleure souplesse de manipulation.

Les fils à suturer monobrins connus ont également une faible élasticité, le plus élastique des polymères synthétiques précités étant le Nylon qui a un allongement à la limite élastique d'environ 1,7% et un allongement visco-élastique d'environ 8,5%. L'inélasticité de ces fils à

ETH. 453/467.



Des fils à suturer ayant les propriétés ci-dessus peuvent être fabriqués par extrusion à l'état fondu de certains polymères élastomères, comme des copolyéther/esters, pour la production de fils monobrins par longueurs continues qui sont ensuite étirés pour que le fil à suturer acquière les propriétés désirées. Certains copolyéther/esters vendus par la Société E.I. du Pont de Nemours & Co. sous le nom de "HYTREL" se sont révélés être des matières premières se prêtant à la fabrication des fils à suturer conformes à l'invention.

Les fils à suturer monobrins ayant les propriétés physiques conformes à l'invention sont particulièrement utiles pour de nombreuses interventions chirurgicales lorsqu'ils sont utilisés pour refermer une plaie qui peut être susceptible de tumescence ultérieure ou de changer de position. L'association d'un module de Young peu élevé et d'un allongement à la limite élastique sensible confère aux fils à suturer une élasticité imposée sous faible sollicitation. Par conséquent, le fil à suturer est capable de se donner suivant l'état de tuméfaction de la région de la plaie. L'allongement visco-élastique à la limite élastique relativement élevé et la haute résistance à la traction du fil à suturer permettent à celui-ci de s'étirer pendant le serrage du noeud, de sorte que celui-ci "se pose" bien, ce qui améliore la possibilité de serrage du noeud et la sécurité de celui-ci, dont la forme est plus prévisible et reproductible indépendamment des différences de technique de serrage de la suture ou des différences de tension exercées.

La Fig. 1, portant en ordonnées la force en kg et livres et en abscisses l'allongement en %, comprend une courbe contrainte-déformation qui est représentative pour les fils à

CD.MJ. FB-4. - 4 - ETH.453/467.



à suturer conformes à l'invention;

la Fig. 2 dont les coordonnées sont les mêmes permet de comparer les courbes contrainte-déformation des fils à suturer de l'invention et de fils à suturer monobrins de type connu.

Les fils à suturer conformes à l'invention présentent une combinaison de propriétés physiques qui sont remarquables pour des fils à suturer monobrins et confèrent aux fils à suturer de l'invention des propriétés d'usage remarquables et intéressantes.

Les propriétés des fils à suturer de l'invention sont déterminées aisément suivant les techniques d'épreuve habituelles. La figure 1 comprend une courbe contrainte-déformation typique pour des fils à suturer de l'invention. A la figure 1, l'allongement à la limite élastique (A_e) est le point auquel la déformation permanente du fil à suturer commence. Aussi longtemps que l'allongement du filament n'excède pas A_e , la reprise élastique est sensiblement complète. Les fils à suturer de l'invention ont un allongement à la limite élastique de 2 à 9%.

Le module de Young est représentatif de la pente de la courbe contrainte-déformation dans la partie initiale de la courbe à partir de l'origine. Dans la figure 1, la droite a est tangente à la courbe à l'origine et le module de Young est égal à tangente θ . La pente de la courbe, de même que le module de Young, permettent d'apprécier la résistance à l'allongement dans la partie initiale, dite élastique, de la courbe. Les fils à suturer de l'invention sont conçus pour avoir un module sensible, mais relativement faible, qui est de 2100 à 14.000 kg/cm² et de préférence de 3500 à 10.500 kg/cm². Un module tombant dans l'intervalle conforme à l'invention assure une augmentation convenable

CD.MJ. FB-4. - 5 - ETH.453/467.



de tension sur le fil à suturer lorsque celui-ci est allongé vers la limite élastique (A_e). Aux valeurs inférieures du module de Young, le fil à suturer s'allonge fort aisément jusqu'à sa limite élastique sous faible tension et l'avantage d'un allongement à la limite élastique sensible disparaît. Aux valeurs supérieures du module de Young, la raideur du fil devient le paramètre déterminant et la souplesse et les bonnes propriétés de manipulation du fil à suturer s'atténuent.

La partie de la courbe contrainte-déformation entre le point A_e et le point A_v sur la figure 1 est la région visco-élastique, où on observe un allongement et une déformation permanente considérables du fil sous l'effet d'une force qui n'augmente guère. L'allongement visco-élastique A_v du fil à suturer de l'invention est imposé dans l'intervalle d'environ 10 à 30%. Cette propriété du fil à suturer assure l'amincissement pendant la confection du noeud et ainsi la bonne sécurité de ce dernier.

Lorsque le fil à suturer est allongé au delà de A_v , l'effort correspondant augmente rapidement, comme il ressort de la figure 1. Cette augmentation rapide de l'effort est nettement perceptible et permet au chirurgien expérimenté d'apprécier de la main à quel moment l'allongement A_v et la sécurité maximale du noeud sont atteints. De préférence, A_v vaut au moins 2,5 fois A_e afin que le chirurgien dispose d'un domaine visco-élastique étendu dans lequel il peut agir pendant le serrage du fil à suturer.

Comme il ressort aussi de la figure 1, l'effort depuis un allongement nul jusqu'à l'allongement A_v est relativement faible en comparaison de l'effort de rupture E_r . De préférence, l'effort de rupture ou résistance à la traction droite est d'au moins 2800 kg/cm^2 et l'effort E_v corres-

CD.MJ. FB-4. - 6 - ETH.453/467.

680466

pendant à l'allongement visco-élastique est inférieur au tiers de l'effort de rupture, de sorte que le fil à suturer peut être noué aisément au moyen d'une force relativement faible sans risque de rupture accidentelle. La résistance sur noeud du fil à suturer est de préférence d'au moins 2100 kg/cm^2 .

L'allongement à la rupture A_r des fils à suturer de l'invention est généralement de 30 à 100%. Bien que cette propriété ne soit pas critique pour la qualité d'usage du fil à suturer, du fait que l'allongement du fil en service n'excède généralement pas A_v , il est préférable que A_r soit au moins égal à $1,5 \times A_v$ pour réduire le risque d'un allongement exagéré et d'une rupture par inadvertance pendant le serrage d'un noeud.

Les propriétés mécaniques remarquables des fils à suturer de l'invention ressortent plus clairement d'un examen de la figure 2, permettant de comparer le fil à suturer de l'invention (I) à des fils à suturer en Nylon (N) et à des fils à suturer en polypropylène (P). Des propriétés physiques représentatives des 3 fils à suturer sont rassemblées au tableau I. Chacun de ces fils à suturer connus a un module de Young considérablement plus élevé, qui se traduit par la raideur du fil. De plus, aucun des deux fils à suturer connus n'a un allongement à la limite élastique notable ni le domaine visco-élastique étendu qui sont particuliers aux fils à suturer de l'invention et leur confèrent les intéressantes propriétés précitées.

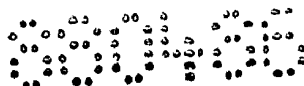


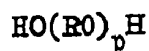
TABLEAU I

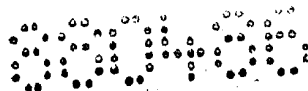
Propriétés du fil à suturer	Nature de la matière		
	Polypropylène	Nylon	Invention
Diamètre, mm	0,32	0,33	0,33
Résistance à la traction (kg/cm ²)	4100	5300	4500
Allongement à la rupture, %	32,2	40,1	39,5
Allongement visco-électrique (A _v), %	9,0	8,5	14,8
Allongement à la limite élastique (A _e), %	1,1	1,7	2,2
Effort à A _e (E _e), kg/cm ²	360	250	180
Effort à A _v (E _v), kg/cm ²	1800	930	650
Module de Young, kg/cm ²	29.900	15.500	7900

Les propriétés mécaniques des fils à suturer de l'invention, explicitées par les valeurs relatives de A_v et A_e en combinaison avec le module de Young peu élevé et la haute résistance à la traction, sont remarquables dans le domaine des fils à suturer et font la différence entre les fils à suturer monobrins de l'invention et tous les fils à suturer monobrins connus.

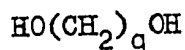
Des fils à suturer ayant des propriétés mécaniques conformes à l'invention peuvent être fabriqués au moyen des copolyéther/esters segmentés décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n°3.023.192, dans lequel il est précisé pour partie à la colonne 2, lignes 20 et suivantes:

"Les copolyétheresters de l'invention sont obtenus par réaction d'un ou plusieurs acides dicarboxyliques ou de leurs dérivés propres à former des esters avec un ou plusieurs polyéthers difonctionnels de formule:





(où R représente un ou plusieurs radicaux organiques divalents et p représente un nombre entier conférant au glycol un poids moléculaire d'environ 350 à 6000) et un ou plusieurs composés dihydroxylés choisis parmi les bisphénols et les glycols aliphatiques inférieurs de formule:



(où q a une valeur de 2 à 10), avec la restriction que les réactifs doivent être choisis de manière que sensiblement toutes les unités récurrentes du polyester contiennent au moins un cycle aromatique. L'ester résultant est ensuite polymérisé".

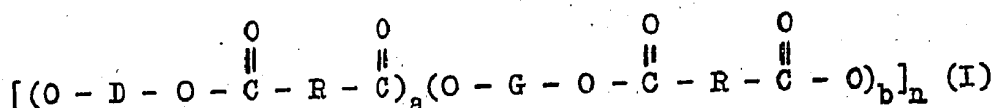
La préparation d'autres copolymères thermoplastiques segmentés apparentés est décrite dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n°3.651.014, 3.763.109, 3.766.146 et 3.784.520.

Comme il est indiqué dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique précités, les copolymères thermoplastiques segmentés décrits peuvent être coulés en pellicules, moulés par injection en produits divers ou extrudés à l'état fondu en filaments. Les produits obtenus comme précisé dans ces brevets précités ont toutefois des propriétés physiques qui ne sont pas intéressantes pour des fils à suturer.

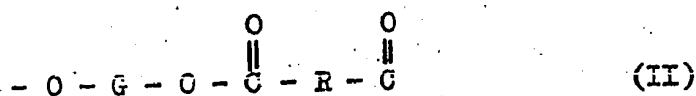
En particulier, les filaments obtenus conformément à ces brevets sont caoutchouteux et ont une élasticité fort élevée qui se traduit par un allongement à la rupture de plus de 500%. D'autre part, les résistances à la traction sont très faibles et généralement inférieures à 560 kg/cm². Les filaments faits des copolyéther/esters conformes aux brevets précités n'ont donc pas les propriétés mécaniques des fils à suturer de l'invention et ne conviennent de manière évidente pas pour la fabrication de fils à suturer.

Les inconvénients des produits connus sont évités conformément à l'invention, suivant laquelle des filaments extrudés de certains copolyéther/esters sont refroidis et étirés de sorte que leurs propriétés mécaniques sont imposées entre les limites spécifiques dont il a été découvert qu'elles sont particulièrement favorables pour des fils à suturer.

Les copolyéther/esters segmentés utiles aux fins de l'invention comprennent une multitude d'unités récurrentes éther/ester à chaîne longue et d'unités récurrentes ester, à chaîne courte unies tête-à-queue par des liaisons ester, comme le précise la formule générale ci-après:

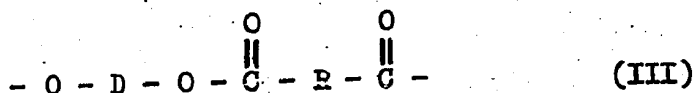


Les unités éther/ester à chaîne longue du polymère sont de la formule générale:



où G représente un radical divalent subsistant après l'élimination des radicaux hydroxyle terminaux d'un polyoxyalkylène glycol à radicaux alkylène en $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ d'un poids moléculaire d'environ 350 à 6000 et R représente un radical divalent subsistant après l'élimination des radicaux carboxyle d'un acide aromatique dicarboxylique d'un poids moléculaire de moins d'environ 300.

Les unités ester à chaîne courte sont de la formule générale:



où D représente un radical divalent subsistant après l'élimination des radicaux hydroxyle d'un alkyl diol d'un poids moléculaire de moins d'environ 250 et R est tel que défini

ci-dessus.

Dans la formule I ci-dessus, a représente un nombre entier tel que les segments du copolymère à chaîne courte qu'il affecte forment 50 à 90% du poids du copolymère complet, b représente un nombre entier tel que les segments du copolymère à chaîne longue qu'il affecte forment 50 à 10% du poids du copolymère complet et n représente le degré de polymérisation conférant au polymère l'aptitude à former des fibres.

Les copolyéther/esters de la formule I peuvent être extrudés à l'état fondu, refroidis et étirés en filaments ayant des propriétés intéressantes pour des fils à suturer tels que défini ci-dessus. Le polymère qui doit être extrudé est séché à une température d'environ 93 à 104°C dans une étuve à circulation d'air et/ou sous vide en vue de l'élimination des dernières traces d'humidité et autres agents volatils. Le polymère est alors extrudé à l'état fondu et refroidi dans de l'eau suivant les techniques habituelles du filage à l'état fondu des fibres synthétiques. Les fibres obtenues sont finalement étirées jusqu'à au moins environ 5 fois et d'habitude environ 7 à 9 fois leur longueur initiale de manière à acquérir l'orientation moléculaire.

La fabrication de fibres utiles comme fils à suturer à partir des copolyéther/esters conformes à l'invention est expliquée dans les exemples suivants qui illustrent non limitativement l'invention. Les polymères utilisés dans les exemples sont des copolyéther/esters préparés à partir de 1,4-butanediol, de phtalate de diméthyle et de polytétraméthylène-étherglycol(d'un poids moléculaire d'environ 1000)et sont vendus par la Société E.I. du Pont de Nemours & Co. sous le nom de "HYTREL". Le polymère contient des segments durs de phtalate de butylène (unités ester à

CD.MJ. FB-4. - 11 - ETH.453.467.

respectivement, de la courbe de la figure 1. L'allongement à la limite élastique (A_e) est l'allongement correspondant à E_e et est lu directement sur la courbe contrainte-déformation.

L'effort visco-élastique est l'effort au point d'intersection de la droite b et de la droite c qui est tangente à la courbe comme illustré à la figure 1. L'allongement visco-élastique (A_v) est l'allongement correspondant à E_v et est lu directement sur la courbe.

L'allongement à la rupture (A_r) et la résistance à la rupture en traction E_2 sont lus directement sur la courbe contrainte-déformation, comme il ressort de la Fig.1.

EXEMPLE 1 -

On sèche pendant 4 heures à 93°C dans une étuve à circulation d'air, puis on sèche davantage pendant 16 heures sous une pression absolue de 0,1 mm Hg (sans chauffage) un échantillon d'un copolyéther/ester de formule IV contenant environ 40% en poids de segments mous et comprenant environ 51% d'unités téréphtaloyle, 16% d'unités issues du polytétraméthylène-étherglycol et 33% d'unités issues du 1,4-butanediol. On introduit le polymère sec dans une extrudeuse horizontale de 25,4 mm et on l'extrude au moyen d'une filière J/50/1 à une température d'extrusion de 193°C.

Par immersion dans de l'eau à la température ambiante, on refroidit le filament extrudé qu'on étire en un fil à suturer et monobrin n°2-0, auxquelles fins on choisit un rapport d'étirage de 8,8 fois à une température de 277°C et une vitesse de renvidage de 147,9 m/minute. Les propriétés physiques des fils obtenus sont données au tableau II.

EXEMPLE 2 -

On sèche et on extrude à 204°C, comme décrit dans l'exemple 1, un échantillon d'un copolyéther/ester de formule IV CD.MJ. FB-4.

contenant environ 23% en poids de segments mous et comprenant environ 45% d'unités téréphtaloyle, 4% d'unités orthophtaloyle, 20% d'unités issues du polytétraméthylène-étherglycol et 31% d'unités issues du 1,4-butanediol. On refroidit à l'eau le produit extrudé qu'on étire en un fil à suturer monobrin n°2-0, auxquelles fins on choisit un rapport d'étirage de 7,5 fois à une température de 232°C et une vitesse de renvidage de 125,7 m/minute. Les propriétés physiques des fils obtenus sont données au tableau II.

EXEMPLE 3 -

On sèche et on extrude à 207°C, comme dans l'exemple 1, un échantillon d'un copolyéther/ester de formule IV contenant environ 18% en poids de segments mous et comprenant environ 41% en poids d'unités téréphtaloyle, 35% en poids d'unités issues du polytétraméthylène-étherglycol et 24% d'unités issues du 1,4-butanediol. On refroidit à l'eau le fil extrudé qu'on étire en un fil à suturer monobrin n°2-0, auxquelles fins on choisit un rapport d'étirage de 6,5 fois à une température de 293°C et une vitesse de renvidage de 22,9 m/minute. Les propriétés physiques du fil obtenu sont données au tableau II.

Il convient de noter que le module de Young de ces fils excède la limite supérieure désirable pour les fils à suturer de l'invention.

EXEMPLE 4 -

On mélange à sec 3 parties d'un copolyéther/ester de l'exemple 1 et 2 parties d'un copolyéther/ester de l'exemple 3 pour obtenir un polymère d'une teneur totale en segments mous de 30,2%. On sèche le mélange pendant 2 heures sous une pression absolue de 1 à 2 mm Hg (sans le chauffer), puis on le chauffe à l'étuve à vide à 50°C pendant 3 heures sous une pression absolue de 1 à 2 mm Hg.

CD.MJ. FB-4.



On soumet le mélange séché à l'homogénéisation par fusion dans une extrudeuse Brabender de 19,05 mm dont le corps a une longueur de 635 mm et la vis présente un rapport 20:1, puis on extrude le mélange à 221°C au moyen d'une filière de 3,97 mm pour produire du fil monobrin. Par trempe dans de l'eau à la température ambiante, on refroidit le fil extrudé qu'on convertit en pastilles qu'on sèche à nouveau comme décrit ci-dessus à propos du mélange avant d'extruder des fils à suturer monobrins. On extrude un fil à suturer monobrin n°2-0 de cette constitution à 204°C en choisissant à cette fin un rapport d'étirage de 7,9 fois, une température de 238°C et une vitesse de renvidage de 132,7 m/minute. Les propriétés physiques du fil obtenu sont données au tableau II.

EXEMPLE 5 -

On mélange à sec 3,5 parties d'un copolyéther/ester de l'exemple 1 et 1,5 partie d'un copolyéther/ester de l'exemple 3 de façon que la teneur totale en segments mous soit de 33,4%, puis on extrude le mélange suivant le mode opératoire général de l'exemple 4, en choisissant un rapport d'étirage de 7,5 fois à une température d'étirage de 252°C et une vitesse de renvidage de 125,7 m/minute pour produire du fil à suturer monobrin n°2-0. Les propriétés physiques des fils résultants sont données au tableau II.

EXEMPLE 6 -

On répète les opérations de l'exemple 4 avec différents mélanges de copolyéther/esters des exemples 1, 2 et 3 dont la constitution et les proportions sont données au tableau II. Les propriétés physiques des fils résultants ne sont données au tableau III.

EXEMPLE 7 -

On sèche et on extrude suivant le mode opératoire

général de l'exemple 1 un copolyéther/ester de l'exemple 1 contenant 40% en poids de segments mous en utilisant une filière de 508 microns pour produire du fil à suturer n°5-0 et une filière de 1,27 mm pour produire du fil à suturer n°0. Les conditions d'étirage et propriétés physiques des fils à suturer résultants sont comparées dans le tableau IV à celles d'un fil à suturer n°2-0 de même constitution produit comme dans l'exemple 1.

TABLEAU II

	E x e m p l e s				
	1	2	3	4	5
Numéro du fil	2-0	2-0	2-0	2-0	2-0
Diamètre, mm	0,28	0,33	0,31	0,34	0,34
Résistance sur noeud, (kg/cm ²)	2600	2780	3140	2800	2870
Résistance à la traction, (kg/cm ²)	4490	4990	5060	4580	4200
Allongement à la rupture, %	31,8	27,8	18,3	25,2	31,4
Allongement visco-élastique, %	18,6	13,3	7,25	10,35	11,6
Allongement à la limite élastique, %	3,2	2,9	2,6	4,2	4,7
Module de Young, kg/cm ²	3500	12.000	22.400	9800	8400

TABLEAU III

Composition des polymères		% en poids de segments mous dans le mélange	Module de Young, 2 (kg/cm ²)	Allongement à la rupture, A _r , %	Allongement visco-élastique, Av, %	Allongement à la limite élastique, A _é , %
% en poids de segments mous	Rapport pondéral des constituants					
40/23	65/35	34,05	5850	34,8	14,3	9,2
40/18	75/25	34,50	7470	33,4	13,3	3,2
40/23	50/50	31,50	7320	33,7	14,7	1,9
40/18	70/30	33,40	8390	31,4	11,6	4,7
40/18	65/35	32,30	9400	27,5	12,1	4,6
40/18	60/40	31,20	9790	26,5	10,2	4,8
40/18	55/45	30,10	11.920	24,5	10,8	2,6
40/18/23	30/30/40	26,60	12.080	18,9	10,3	3,5
40/23/18	30/30/40	26,10	14.060	22,4	10,3	2,8

TABLEAU IV

	Numéro du fil		
	5-0	2-0	0
Rapport d'étirage	7,5	8,8	7,3+
Température d'étirage, °C	171	277	188
Vitesse de renvidage, m/minute	62,5	147,9	33,6
Diamètre, mm	0,18	0,28	0,36
Résistance sur noeud, (kg/cm ²)	3400	2600	2400
Résistance à la traction, (kg/cm ²)	4700	4400	4800
Allongement à la rupture, %	43,5	31,8	36,7
Allongement visco-élastique, %	10,8	18,6	17,6
Allongement à la limite élastique, %	3,0	3,2	6,3
Module de Young, kg/cm ²	3400	3500	3600

+ Etirage en deux stades.

EXEMPLE 8 -

Par irradiation au cobalt-60 et exposition à l'oxyde d'éthylène, de la manière habituelle pour la stérilisation des fils à suturer, on stérilise des fils à suturer monobrins faits d'un copolyéther/ester de l'exemple 2 comprenant 23% en poids de segments mous. Les propriétés physiques des fils à suturer ne sont que faiblement influencées par la stérilisation à l'oxyde d'éthylène et encore moins par la stérilisation à l'aide du cobalt-60, comme il ressort du tableau V.

TABLEAU V

Fil à suturer	Témoin non stérile	S t é r i l i s é	
		^{60}Co	O.E.
Diamètre, mm.	0,32	0,32	0,34
Résistance sur noeud, (kg/cm ²)	2500	2300	2100
Résistance à la traction, (kg/cm ²)	4900	4900	4800
Allongement à la rupture, %	28,2	31,6	45,2
Allongement visco-élasti- que, %	13,2	15,0	23,5
Allongement à la limite élastique, %	2,9	2,3	2,2
Module de Young, kg/cm ²	13.000	11.600	9600

Les importantes propriétés physiques des fils à suturer faits des copolyéther/esters sont sensibles à des modifications de la constitution du polymère et des conditions de mise en oeuvre. Par exemple, l'allongement visco-élastique et l'allongement à la limite élastique augmentent à mesure que la proportion de segments mous du polymère s'élève et réciproquement le module de Young diminue à mesure que la proportion de segments mous s'accroît. L'allongement à la rupture peut être diminué et la résistance à la traction peut être augmentée par le choix d'un rapport d'étirage plus élevé pendant la fabrication des fils à suturer. Par régulation de la constitution du polymère et des conditions de mise en oeuvre, il est possible de conférer des propriétés mécaniques spécifiques aux différents fils à suturer avec un grand degré de liberté.

Les exemples ci-dessus illustrent la fabrication de fils à suturer monobrins à partir de copolyéther/esters, mais pour la commodité, la description n'est donnée que pour CD.MJ. FB-4.



un système polymère et pour l'effet de différentes constitutions du polymère et de différentes conditions de filage sur les propriétés du fil produit. Les copolyéther/esters peuvent aussi être utilisés pour des fils à suturer tressés ou multibrins d'autre nature et des fils monobrins et fils tressés peuvent être utilisés pour la confection d'étoffes tissées ou tricotées à usage chirurgical ou pour la confection d'accessoires de prothèse tissés, comme des greffes pour veines et artères. De plus, des fils élastomères présentant une certaine combinaison de propriétés physiques conformes à l'invention peuvent être produits à partir d'autres systèmes polymères, comme des polyuréthannes ou silicones élastomères ou bien des copolymères d'uréthane et de silicones élastomères. Par ailleurs, les fils élastomères de l'invention peuvent être mélangés avec d'autres fils élastomères ou non élastomères et avec des fils absorbables ou non absorbables pour la production de fils combinés et d'étoffes présentant des propriétés particulières.



REVENDICATIONS.

1 - Fil à suturer élastomère, caractérisé en ce qu'il est un fil monobrin présentant la combinaison suivante de propriétés mécaniques:

Allongement à la limite élastique	environ 2 à 9%
Allongement visco-élastique	environ 10 à 30%
Module de Young	environ 2100 à 14.000 kg/cm ²
Résistance à la traction	au moins environ 2800 kg/cm ²
Résistance sur noeud	au moins environ 2100 kg/cm ²

2 - Fil à suturer suivant la revendication 1, caractérisé en qu'il a un diamètre d'environ 0,01 à 1,0 mm.

3 - Fil à suturer suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a un module de Young de 3500 à 10.500 kg/cm².

4 - Fil à suturer suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'effort de traction au point d'allongement visco-élastique est inférieur à environ le tiers de la résistance à la rupture en traction du fil.

5 - Fil à suturer suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a un allongement à la rupture d'environ 30 à 100%.

6 - Fil à suturer suivant la revendication 5, caractérisé en ce qu'il a un allongement à la rupture valant au moins 1,5 fois l'allongement visco-élastique.

7 - Fil à suturer suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a un allongement visco-élastique valant au moins environ 2,5 fois l'allongement à la limite élastique.

8 - Fil à suturer suivant la revendication 1, à l'état stérile.

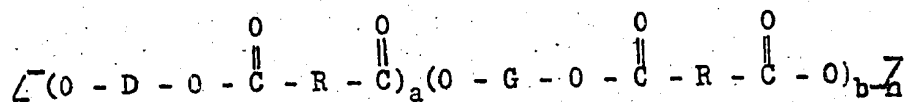
9 - Fil à suturer suivant la revendication 8, caractérisé en ce qu'il porte une aiguille fixée à au moins

30405

une de ses extrémités.

10 - Fil à suturer suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend un fil monobrin étiré et orienté formé d'un copolyéther/ester segmenté.

11 - Fil à usage chirurgical élastomère étiré et orienté comprenant un copolyéther/ester segmenté qui consiste essentiellement en une multitude d'unités récurrentes éther/ester à longue chaîne et d'unités récurrentes ester à chaîne courte unies tête-à-queue par des liaisons ester et répondant à la formule générale:



où G représente un radical divalent subsistant après l'élimination des radicaux hydroxyle terminaux d'un polyoxyalkylène-glycol à radicaux alkylène en C₂-C₁₀ d'un poids moléculaire d'environ 350 à 6000, R représente un radical divalent subsistant après l'élimination des radicaux carboxyle d'un acide aromatique dicarboxylique d'un poids moléculaire inférieur à environ 300 et D représente un radical divalent subsistant après l'élimination des radicaux hydroxyle d'un alkyldiol d'un poids moléculaire inférieur à environ 250, a et b représentent des nombres entiers tels que les unités à chaîne courte affectées de l'indice a forment 50 à 90% du poids du polymère et n représente le degré de polymérisation conférant au polymère l'aptitude à former des fibres, caractérisé en ce qu'il présente les propriétés physiques suivantes:

Résistance à la traction	au moins environ 2800 kg/cm ²
Résistance sur nœud	au moins environ 2100 kg/cm ²
Allongement à la limite élastique	environ 2 à 9%
Allongement visco-élastique	environ 10 à 30%
Module de Young	environ 2100 à 14000 kg/cm ²



12 - Fil à usage chirurgical suivant la revendication 11, caractérisé en ce qu'il porte une aiguille chirurgicale fixée à au moins une extrémité et est utile comme fil à suturer.

13 - Fil à usage chirurgical suivant la revendication 12, à l'état stérile.

14 - Fil à usage chirurgical suivant la revendication 11, caractérisé en ce que dans la formule, G représente le radical dérivant d'un polyoxytétraméthylèneglycol, D représente un radical dérivant du 1,4-butanediol et R représente un radical dérivant d'un acide phtalique.

15 - Fil à usage chirurgical suivant la revendication 14, caractérisé en ce que dans la formule, R représente un radical téréphtaloyle, isophtaloyle, orthophtaloyle ou un mélange de tels radicaux.

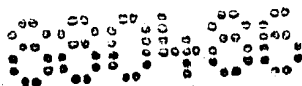
16 - Fil à usage chirurgical suivant la revendication 14, caractérisé en ce que le polyoxytétraméthylèneglycol a un poids moléculaire d'environ 1000.

17 - Fil à usage chirurgical suivant la revendication 14, caractérisé en ce que les unités à chaîne courte affectées de l'indice a forment environ 40% du poids du copolyéther/ester.

18 - Fil à usage chirurgical suivant la revendication 17, caractérisé en ce qu'il comprend environ 51% d'unités téréphtaloyle, 16% d'unités issues du polytétraméthylèneétherglycol et 33% d'unités issues du 1,4-butanediol.

19 - Fil à usage chirurgical suivant la revendication 18, caractérisé en ce qu'il a un allongement viscoélastique d'environ 19% et un module de Young d'environ 3500 kg/cm^2 .

20 - Fil à usage chirurgical suivant la revendication 14, caractérisé en ce que les unités à chaîne courte



affectées de l'indice α forment environ 23% du poids du copolyéther/ester.

21 - Fil à usage chirurgical, suivant la revendication 20, caractérisé en ce qu'il comprend environ 45% d'unités téréphtaloyle, 4% d'unités orthophtaloyle, 20% d'unités issues du polytétraméthylène-étherglycol et 31% d'unités issues du 1,4-butanediol.

22 - Fil à usage chirurgical suivant la revendication 21, caractérisé en ce qu'il a un allongement viscoélastique d'environ 13% et un module de Young d'environ 11.900 kg/cm².

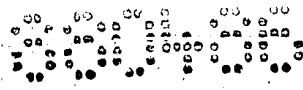
23 - Fil à usage chirurgical suivant la revendication 16, caractérisé en ce qu'il comprend un mélange de différents copolyéther/esters segmentés contenant environ 18 à 40% en poids d'unités ester à chaîne courte, le mélange contenant en moyenne environ 26 à 35% en poids d'unités ester à chaîne courte.

24 - Fil à usage chirurgical suivant la revendication 23, caractérisé en ce que le mélange polymère comprend environ 55 à 75% en poids de polymère contenant environ 40% d'unités ester à chaîne courte et environ 25 à 45% en poids de polymère contenant environ 18% d'unités à chaîne courte.

25 - Fil à usage chirurgical suivant la revendication 23, caractérisé en ce que le mélange polymère comprend environ 40% en poids d'un polymère contenant environ 40% d'unités ester à chaîne courte, environ 30 à 40% en poids d'un polymère contenant environ 23% d'unités ester à chaîne courte et environ 30 à 40% en poids d'un polymère contenant environ 18% d'unités ester à chaîne courte.

26 - Etoffe chirurgicale tissée ou tricotée formée de fils suivant la revendication 11.

27 - Etoffe suivant la revendication 26 sous forme tubulaire sans couture.



28 - Procédé pour fermer une plaie, caractérisé en ce qu'on rapproche et assujettit les tissus de la plaie au moyen d'un fil à suturer suivant la revendication 1.

29 - Procédé pour fermer une plaie, caractérisé en ce qu'on rapproche et assujettit les tissus de la plaie au moyen d'un fil à usage chirurgical suivant la revendication 11.

30 - Procédé pour fermer une plaie, caractérisé en ce qu'on rapproche et assujettit les tissus de la plaie au moyen d'un fil à usage chirurgical suivant la revendication 14.

Bruxelles, le 6 décembre 1979.

P.Pon. de ETHICON, INC.

OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

OFFICE KIRKPATRICK

- FONDÉ EN 1882 -

CONSEILS EN PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
SQUARE DE MÉRIS, 4 - 1040 BRUXELLES

Br : 1247/79

NOTE D'INFORMATION



116.560

La société : ETHICON, INC., titulaire du brevet n° 880.486 introduit le 6 décembre 1979, pour : Fils à suturer élastomères comprenant des copolyéther/esters segmentés, signale les erreurs matérielles suivantes dans le mémoire descriptif déposé à l'appui de ce brevet :

- Page 23, lignes 20 et 21 ;
- Page 23, dernière ligne. Page 24, ligne 1 :

".... les unités à chaîne courte affectées de l'indice a..
doit se lire : ".... les unités à chaîne longue affectées de l'indice b....."

- Page 24, lignes 14, 15, 16, 20, 21, 25, 27 et 29 :
- "d'unités ester à chaîne courte"

doit se lire : "d'unités ester à chaîne longue".

La soussignée n'ignore pas qu'aucun document joint au dossier d'un brevet d'invention ne peut être de nature à apporter, soit à la description, soit aux dessins, des modifications de fond et déclare que le contenu de cette note n'apporte pas de telles modifications et n'a d'autre objet que de signaler une ou plusieurs erreurs matérielles.

Elle reconnaît que le contenu de cette note ne peut avoir pour effet de rendre valable totalement ou partiellement le brevet n° 880.486 si celui-ci ne l'était pas en tout ou en partie en vertu de la législation actuellement en vigueur.

Elle autorise l'Administration à joindre cette note au dossier du brevet et à en délivrer photocopie.

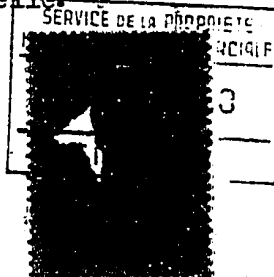
Bruxelles, le 30 juillet 1980

ETHICON, INC.

par procuration
OFFICE KIRKPATRICK G.C. PLUCKER

DG/JL

à Monsieur le Ministre des Affaires Economiques.
Service de la Propriété Industrielle.
Bruxelles



NOTE JOINTÉ AU DOSSIER
DU BREVET

N° 880.486 - 3 - 30-08-1980

Fig.1.

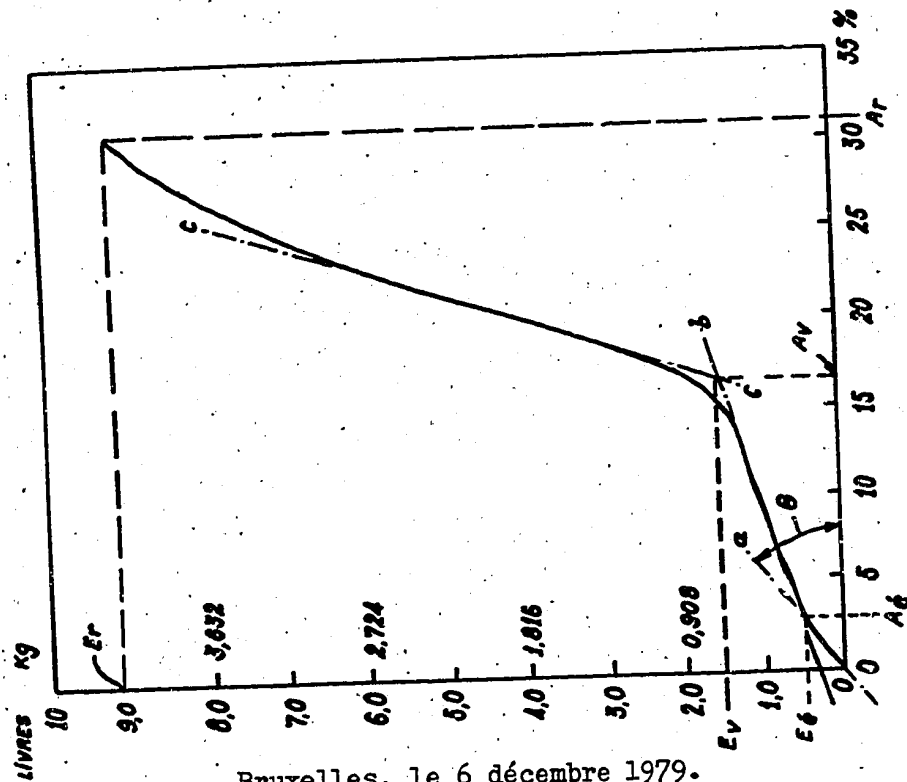
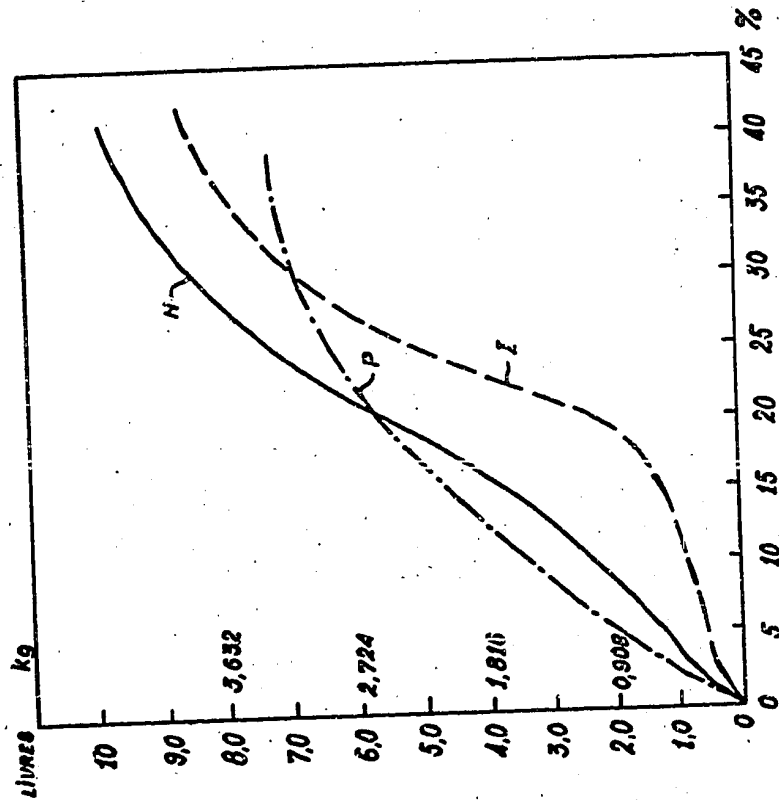


Fig.2.



Bruxelles, le 6 décembre 1979.
P.Pon. de ETHICON, INC.
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

[Signature]