

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 855 002**

51 Int. Cl.:

D06P 1/94 (2006.01)

D06P 3/79 (2006.01)

D06P 1/20 (2006.01)

D06P 1/24 (2006.01)

A61B 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.01.2017 PCT/US2017/012310**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.07.2017 WO17120319**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.01.2017 E 17736319 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.12.2020 EP 3400332**

54 Título: **Métodos para teñir polietileno de peso molecular ultra alto y artículos teñidos hechos de la misma forma**

30 Prioridad:

06.01.2016 US 201662275268 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.09.2021

73 Titular/es:

**US BIODESIGN, INC. (100.0%)
101 E. Mill Street Suite P
Quakertown, PA 18951, US**

72 Inventor/es:

**FOOTE, BRUCE y
MOLZ, THOMAS, R.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 855 002 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Métodos para teñir polietileno de peso molecular ultra alto y artículos teñidos hechos de la misma forma

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un proceso para teñir un artículo que comprende un polietileno de peso ultra alto, con D&C Violeta nº 2. Se aplica un líquido supercrítico al artículo con el colorante a una temperatura y presión especificadas para obtener el artículo teñido deseado.

10 Antecedentes de la invención

En un proceso conocido en la técnica, las fibras de polietileno de peso molecular ultra alto altamente orientadas se ponen en contacto con un baño de colorante a una temperatura de 100-130°C durante 20-60 minutos, con el baño de colorante consistente en una dispersión acuosa de una mezcla finamente molida de colorantes y tensioactivos específicos, tras lo cual el artículo moldeado se lava y se seca. Para obtener buenos resultados de teñido, las fibras se modifican preferentemente mediante un tratamiento de plasma o corona antes de la operación de teñido. Un inconveniente importante del proceso conocido es que las fibras teñidas, en particular si no se modifican primero mediante un tratamiento de plasma o corona, poseen una intensidad de color insuficiente y que el color tiene una resistencia insuficiente al roce y al lavado debido a que los colorantes se depositan sustancialmente en la superficie de las fibras. El documento US-A-2011/0277249 divulga el teñido de fibras de UHMWPE con D&C Violeta nº 2 después del grabado químico. El objeto de la invención es proporcionar un proceso que presenta los inconvenientes mencionados pero en menor grado.

25 Resumen de la invención

Lo que se divulga son artículos teñidos, por ejemplo suturas teñidas, y los métodos para teñir artículos. Las suturas pueden estar hechas de polietileno de peso molecular ultra alto y teñidas con D&C Violeta nº 2.

El método para teñir los artículos incluye poner en contacto el artículo con un líquido supercrítico y D&C Violeta nº 2; aplicar una presión de aproximadamente 248,21 bar a aproximadamente 262 bar (3.600 psi a aproximadamente 3.800 psi); y aplicar una temperatura de aproximadamente 110°C a aproximadamente 130°C durante unos 90 a unos 180 minutos.

El artículo teñido resultante puede tener un contraste de color igual o superior a aproximadamente el 90%. El contraste de color es el color de la porción del artículo que ha sido teñido en una escala entre el color de la porción del artículo cuando está totalmente teñido (es decir, 100% de contraste) en el color previo al teñido de la porción del artículo (es decir, 0% de contraste).

Descripción detallada

40 Se ha hallado que se pueden conseguir muy buenos resultados de teñido utilizando el proceso de la invención. Los colorantes se introducen en el artículo a una mayor profundidad, de modo que no se pueden eliminar lavando con agua, y solo se pueden eliminar con gran dificultad frotando o incluso hirviendo en hexano. Otra ventaja del procedimiento de la invención es que el proceso es menos laborioso, ya que no es necesario realizar ningún paso de lavado o secado después del teñido. Otra ventaja más es que los artículos se colorean de manera más uniforme. Específicamente, se ha comprobado que se produce una buena coloración incluso en lugares de difícil acceso o inaccesibles en los colorantes dispersos en agua, como aquellos lugares donde las fibras se enrollan unas sobre otras. Esto ofrece una posibilidad muy atractiva de colorear las bobinas de fibra en su totalidad.

50 Se puede utilizar cualquier líquido supercrítico conocido, como dióxido de carbono, óxido de dinitrógeno, amoníaco, etano o propano. Preferiblemente, el líquido supercrítico es el dióxido de carbono, porque se convierte en supercrítico a una temperatura y presión relativamente bajas y es inofensivo para el hombre y el medio ambiente.

55 La elección del colorante es de gran importancia. El colorante debe ser soluble en el líquido supercrítico, así como mostrar una buena afinidad en los artículos de polietileno de alto peso molecular altamente orientados. Una buena afinidad significa que el colorante, en el teñido supercrítico, es capaz de penetrar en el artículo, lo que resulta en una alta intensidad de color y una alta resistencia al roce y al lavado. El colorante utilizado aquí es preferentemente el D&C Violeta nº 2, aunque también pueden utilizarse otros colorantes. El D&C Violeta nº 2 también puede ser utilizado en combinación con uno o más colorantes adicionales.

60 El D&C Violeta nº 2 tiene un tono violeta y pertenece a la familia química de los colorantes de la antraquinona. El D&C Violeta nº 2 está aprobado según 21 CFR §74.1602 y §74.2602. Es decir, puede ser utilizado con seguridad para colorear

medicamentos aplicado externamente en cantidades consistentes con las buenas prácticas de fabricación (21 CFR §74.1602) y el aditivo de color Ext. El D&C Violeta nº 2 puede utilizarse con seguridad para colorear cosméticos aplicado externamente en cantidades consistentes con las buenas prácticas de fabricación (21 CFR §74.2602). En la siguiente tabla se presentan otros datos técnicos relevantes con respecto al D&C Violeta nº 2:

5

Tabla 1

<i>Tono:</i> Violeta
<i>Familia química:</i> COLORANTE DE ANTRAQUINONA Número CAS: 81-48-1
<i>Nombre del índice de color:</i> DISOLVENTE VIOLETA 013
<i>Número del índice de color:</i> 60725
<i>Aspecto, Olor:</i> POLVO PÚRPURA OSCURO, INODORO
<i>Número EINECS</i> 201-353-5
<i>Peso molecular:</i> 329,35
<i>Contenido de colorante puro, (%):</i> no inferior al 96%
<i>Solidez a la luz:</i> 4-5 (FAIR)
<i>Conformidad REACH:</i> 05-2117992958-13-0000
<i>Arsénico:</i> <3ppm
<i>Plomo:</i> <20ppm
<i>Mercurio:</i> <1ppm
Usos: DECLARACIÓN DE USO: No exceder por peso de sutura: 0,2% en suturas absorbibles sintéticas de poliéster de ácido glicólico-láctico del 0,3% en suturas absorbibles sintéticas de polidioxanona para el uso en cirugía general y oftálmica, y 0,1% en suturas absorbibles de poli(épsilon-caprolactona) para el uso en cirugía general. Fármacos y cosméticos aplicados externamente - de acuerdo con las buenas prácticas de fabricación.
(Spectra Colors Corporation, D&C VIOLETA 2 Ficha de datos técnicos y Ficha de datos de seguridad del material, revisado 21 de septiembre de 2015, disponible en: www.SpectraColors.com)

El D&C Violeta nº 2 se identifica como CAS 81-48-1 y EINECS 201-353-5, y tiene el nombre químico de l-hidroxi-4-(p-toluidino)antraquinona. También puede ser conocido como CAS 4430-18-6, que es EINECS 224-618-7, y tiene el nombre químico de 4-[(9,10-dihidro-4-hidroxi-9,10-dioxo-l-anthril)amino]tolueno-3-sulfonato de sodio.

10

El colorante se puede mezclar con el líquido supercrítico y disolverse en él antes de entrar en contacto con el artículo que se va a teñir, o el líquido supercrítico y el colorante pueden ponerse en contacto con el artículo simultáneamente.

Para ello, para la coloración del artículo, el líquido supercrítico se hace fluir a través de una cámara o autoclave que contiene el artículo en su interior. El líquido supercrítico fluye a través del artículo y luego, pasado un tiempo determinado, sale del autoclave de tratamiento. Antes de que el líquido supercrítico se introduzca en el autoclave de tratamiento, puede fluir a través de una masa de colorante pulverizado en un saturador. De este modo, el líquido, que fluye a través del artículo, se carga con el colorante hasta un punto de saturación.

20

En el proceso según la presente invención, durante el periodo de tratamiento en el que el líquido circula continuamente, la temperatura de tratamiento, es decir, la temperatura del líquido que fluye a través de la muestra textil se puede ajustar. Durante la coloración según la presente invención, preferentemente, el líquido supercrítico se calienta antes de ser cargado con el colorante. A este respecto, el líquido supercrítico que sale del autoclave pasa primero por el intercambiador de calor y, finalmente, por el saturador.

25

El colorante que se utiliza de acuerdo con la presente invención debe ser soluble en el líquido supercrítico en las condiciones especificadas de temperatura y presión. Si la solubilidad del colorante es inadecuada, puede mejorarse añadiendo moderadores al líquido supercrítico. Los moderadores ejemplares incluyen, entre otros, tolueno, metilpirrolidona, Decalin, glicoles o propanol.

30

Sin embargo, un inconveniente de añadir moderadores es que pueden quedar en o sobre el artículo de polietileno al retirar el líquido supercrítico. Esto implica el riesgo de que los moderadores tengan un efecto adverso en las propiedades del artículo. Otro inconveniente es que los moderadores suelen ser tóxicos, inflamables y/o explosivos. Como consecuencia, se pierde la importante ventaja del dióxido de carbono supercrítico de que el disolvente pueda ser evacuado a la atmósfera sin ninguna precaución de seguridad. Sorprendentemente, se ha descubierto que los colorantes que tienen una solubilidad en acetona de al menos 0,2 g/l a temperatura ambiente son bien solubles en dióxido de carbono supercrítico sin necesidad

35

de usar moderadores. En el proceso más preferido, el disolvente supercrítico es el dióxido de carbono y el colorante tiene una solubilidad en acetona de al menos 0,2 g/l a temperatura ambiente.

5 En el documento EP-B-0222207 se ofrece una descripción general de un proceso para incorporar aditivos, incluyendo colorantes, en fibras poliméricas con la ayuda de un líquido supercrítico. En ese documento se establece que la fibra polimérica debe asumir una condición de hinchamiento para poder incorporar los aditivos en la fibra, siendo el grado de hinchamiento de la fibra de al menos un 2 vol.% y preferiblemente un 5 vol.%. El documento EP-A-474599 también divulga un método para teñir materiales textiles hidrofóbicos con colorantes dispersos en CO₂ supercrítico.

10 En el proceso de la invención, el grado de hinchamiento de las fibras durante el teñido supercrítico es preferiblemente inferior a 1 vol.%. El grado de hinchamiento se define como la magnitud de aumento de volumen de la fibra al entrar en contacto con un líquido supercrítico. La ventaja de esto es que la resistencia de la fibra no disminuye de forma inaceptable. Un grado de hinchamiento inferior al 1 vol.% se consigue eligiendo un líquido supercrítico adecuado, por ejemplo CO₂, y una temperatura de entre 110°C y 130°C aproximadamente. El proceso descrito en el documento EP-B - 0.222.207, en el
15 que el grado de hinchamiento es superior al 2 vol.% y preferiblemente superior al 5 vol.%, no puede aplicarse porque a un grado de hinchamiento del 2 o 5 vol.%, si es que puede producirse dicho grado de hinchamiento, las fibras pierden casi por completo su resistencia. En general, las fibras que tienen una cristalinidad superior al 80% y una resistencia a la tracción superior a 2,5 GPa se hinchan menos del 1 vol.% al entrar en contacto con un líquido supercrítico.

20 Un artículo incluye, en particular, fibras, monofilamentos, hilos multifilamentos, hilos de fibras cortadas, cintas, tiras y películas, y artículos fabricados con ellos. El artículo es preferentemente una fibra o sutura.

25 Parte o la totalidad de un artículo, como una sutura hecha de fibra y/o hilo de polietileno de peso molecular ultra alto (es decir, polietileno de cadena larga, módulo alto o de alto rendimiento) (por ej., SPECTRA® Fiber y SPECTRA® Guard, de Honeywell International, Inc, Morris Township, NJ, o DYNEEMA® de Royal DSM N.V., Heerlen, Países Bajos) puede teñirse de acuerdo con los métodos descritos en el presente documento o, por ejemplo, en la publicación internacional PCT nº WO 97/00353 y en la Patente estadounidense nº 5.953.780, excepto si se modifican como se indica en el presente documento.

30 El artículo puede estar hecho de fibra y/o hilo de polietileno de peso molecular ultra alto (es decir, polietileno de cadena larga, módulo alto o de alto rendimiento) (por ej., SPECTRA® Fiber y SPECTRA® Guard, de Honeywell International, Inc., Morris Township, NJ, o DYNEEMA® de Royal DSM N.V., Heerlen, Países Bajos) y también puede incluir, por ejemplo, aleaciones de acero inoxidable simples o múltiples, aleaciones de níquel-titanio (por ej., Nitinol), aleaciones de cromo-cobalto (por ej., ELGILOY® de Elgin Specialty Metals, Elgin, IL; CONICHROME® de Carpenter Metals Corp., Wyomissing, PA), aleaciones de níquel-cobalto (por ej., MP35N® de Magellan Industrial Trading Company, Inc. Westport, CT),
35 aleaciones de molibdeno (por ej., aleación TZM de molibdeno, por ejemplo, según se divulga en la Pub. Internacional Nº WO 03/082363 A2, publicada el 9 de octubre de 2003, que se incorpora aquí por referencia en su totalidad), aleaciones de tungsteno-renio, por ejemplo, según se divulga en la Pub. Internacional Nº WO 03/082363, polímeros como el teraftalato de polietileno (PET), poliéster (por ej., DACRON® de E. I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE), poliéster amida (PEA), polipropileno, poliésteres aromáticos, como los polímeros de cristal líquido (por ej., Vectran, de Kuraray Co, Tokio, Japón), politetrafluoroetileno (PTFE), PTFE expandido (ePTFE), poliéter cetona (PEK), poliéter éter cetona (PEEK), poliéter cetona (PEKK) (también poli aril éter cetona cetona), nailon, polímeros de copoliámida bloque de poliéter (por ej., PEBAX® de ATOFINA, París, Francia), poliuretanos de poliéter alifático (por ej., TECOFLEX® de Thermedics Polymer Products, Wilmington, MA), cloruro de polivinilo (PVC), poliuretano, termoplásticos, propileno etileno fluorado (FEP),
40 polímeros absorbibles o reabsorbibles como el ácido poliglicólico (PGA), ácido poli-L-glicólico (PLGA) ácido poliláctico (PLA), ácido poli-L-láctico (PLLA), policaprolactona (PCL), acrilato de polietileno (PEA), polidioxanona (PDS) y ácidos basados en pseudo-polinarina tirosina, colágeno extruido, silicona, zinc, materiales ecogénicos, radiactivos y radiopacos, un biomaterial (por ej., tejido de cadáver, colágeno, aloinjerto, autoinjerto, xenoinjerto, cemento óseo, hueso morselizado, polvo osteogénico, perlas de hueso) cualesquiera de los otros materiales enumerados aquí o combinaciones de los
45 mismos. Ejemplos no limitantes de materiales radiopacos útiles incluyen el sulfato de bario, óxido de zinc, titanio, acero inoxidable, aleaciones de níquel-titanio, tantalio y oro.

El artículo antes de ser teñido puede ser de cualquier color, por ejemplo, blanco.

55 Altamente orientado significa que los artículos han sido estirados de manera que las cadenas de polímero discurren sustancial y completamente paralelas a la dirección de estirado. Se prefiere que el grado de orientación F sea de al menos 0,90, más preferiblemente de al menos 0,95. El grado de orientación se define mediante la fórmula $F = (90^\circ - H72)90^\circ$, donde H° es la anchura a la mitad de la altura de la intensidad de dispersión a lo largo del anillo de Debye de la reflexión más fuerte en el ecuador. Las partes de polietileno altamente orientado tienen una alta cristalinidad de al menos el 70%,
60 preferiblemente de al menos el 80% y una resistencia a la tracción de al menos 1,2 GPa y un módulo de tracción de al

menos 40 GPa. Debido a su alta orientación y cristalinidad, dichas partes no son teñibles o son poco teñibles por los procesos conocidos hasta la fecha. La presente invención supera estas deficiencias.

5 El homopolímero de etileno y los copolímeros de polietileno y polipropileno son particularmente adecuados para el uso como polietileno. El polietileno utilizado también puede contener pequeñas cantidades de uno o varios otros polímeros, particularmente otros polímeros alqueno-1.

10 Preferiblemente, el artículo es una fibra de polietileno lineal de alto peso molecular que tiene una resistencia a la tracción de al menos 1,2 GPa y un módulo de tracción de al menos 40 GPa. En una realización, alto peso molecular significa un peso molecular de al menos 400.000 g/mol. Un polietileno de peso ultra alto tiene un peso molecular medio de al menos 400 kg/mol.

15 Por polietileno lineal se entiende aquí el polietileno con menos de 1 cadena lateral por cada 100 átomos de carbono, preferentemente menos de 1 cadena lateral por cada 300 átomos de carbono. Además, el polietileno puede contener hasta un 5 mol.% de uno o más alquenos adicionales que pueden copolimerizarse con él, como propileno, buteno, penteno, 4-metilpenteno y octeno.

20 Preferentemente, se utilizan fibras de polietileno consistentes en filamentos de polietileno que han sido preparados mediante un proceso de hilado de gel como el descrito, por ejemplo, en GB-A-2042414 y GB-A-2051667. Básicamente, este proceso comprende la preparación de una solución de un polietileno que tiene una alta viscosidad intrínseca, hilando la solución hasta obtener filamentos a una temperatura superior a la temperatura de disolución, enfriando los filamentos por debajo de la temperatura de gelificación para que ésta tenga lugar y estirando los filamentos antes, durante o después de eliminar el disolvente.

25 La preparación de un artículo de polietileno altamente orientado suele incluir dos o más pasos de estirado, a menudo a una temperatura progresivamente más alta y a tasas de estirado más bajas.

30 En otra realización del proceso de la invención, el artículo se reestira después del teñido. Sorprendentemente, se ha descubierto que la intensidad del color se ve reforzada por el propio estirado. En principio, se puede conseguir una buena mejora de la intensidad del color en una operación de estirado que no contribuya o no contribuya sustancialmente a la resistencia o al módulo, por ejemplo, como máximo un 20 o un 10%. Sin embargo, desde el punto de vista de la ingeniería de procesos, es ventajoso llevar a cabo la operación de estirado de forma que la resistencia y el módulo también se vean mejorados. La forma en que esto puede lograrse es conocida por los expertos en la técnica. La presencia de colorantes no tiene ningún efecto adverso sobre la resistencia a la tracción y el módulo de tracción alcanzable por el estirado. Una ventaja adicional de esta realización también es que los artículos teñidos obtenidos tienen una mayor resistencia a la tracción y módulo de tracción que los artículos que se estiran en condiciones comparables y se tiñen después.

35 En una realización preferida del proceso anterior, se aplica un disolvente para el polietileno al artículo antes o durante el estirado. La ventaja de esto es que la intensidad del color aumenta aún más. Preferiblemente, este disolvente es una sustancia no volátil, como el aceite de parafina. La ventaja de esto es que la concentración de disolvente se mantiene prácticamente constante durante el estirado.

40 Puede obtenerse una buena intensidad de color estirando el artículo teñido, en presencia o no de un disolvente, incluso si el artículo está ultraorientado antes del estirado y/o si se utilizan colorantes que dan una intensidad de color demasiado débil sin estas medidas. Por artículo ultraorientado se entiende aquí y en adelante un artículo que tiene una resistencia a la tracción de al menos 2,5 GPa, preferiblemente de al menos 3 GPa y más preferiblemente de 3,5 GPa.

45 En otra realización del proceso, el artículo es una fibra de polietileno cuya resistencia a la tracción antes del estirado se sitúa entre 0,7 GPa y 2,5 GPa. Más preferentemente, la resistencia a la tracción entonces se sitúa entre 0,7 y 2 GPa, más preferentemente entre 0,7 y 1,5 GPa. Se ha comprobado que, con esta medida, se puede obtener una intensidad de color aún mayor. En este caso, el artículo se estira preferentemente después del teñido hasta una resistencia de al menos 2,5 GPa, preferentemente de al menos 3 GPa, más preferentemente de 3,5 GPa.

50 La resistencia a la tracción del artículo es preferentemente de al menos 0,7 GPa, ya que el artículo debe tener una determinada resistencia mínima para que pueda utilizarse en condiciones de alta presión y temperatura.

55 El estiramiento de la fibra puede tener lugar en un amplio rango de temperaturas. Sin embargo, a bajas temperaturas, la velocidad de estirado debe ser baja para evitar una rotura prematura. Si se desea obtener una mayor tasa de estirado, la temperatura de estirado se elige preferentemente dentro de los 10°C por debajo del punto de fusión del artículo y la tasa de estirado es inferior a 1 seg. Para los colorantes con un peso molecular bajo, inferior a, por ejemplo, 300 g/mol o más

particularmente inferior a 250 g/mol, la temperatura de post-estirado se elige preferentemente tan baja que la sublimación o la transpiración del colorante fuera de la fibra se mantienen limitadas.

5 Sorprendentemente, se ha descubierto que los artículos de polietileno altamente orientados, especialmente las fibras, obtienen una mayor intensidad de color si se someten a una operación mecánica antes del teñido. La operación mecánica significa, en particular, exponer las fibras a una carga de flexión de tal manera que una fuerza componente actúe sobre la fibra perpendicularmente a la dirección de la misma. Esta situación surge cuando, por ejemplo, una fibra tensa se hace pasar a través de un ojal con un determinado ángulo de flexión. En una realización aún mejor del proceso de la invención, el artículo se expone por tanto a una carga de flexión antes de ser teñido.

10 Dado que, casi sin excepción, una carga de flexión también se produce en el procesamiento de una fibra en un artículo mediante, por ejemplo, taslanización, engarzado, torsión, doblado, tejido, punteado o trenzado, las ventajas mencionadas también se obtienen cuando los artículos poliolefinicos se tiñen después de haber sido incorporados a un artículo.

15 La invención se refiere, por tanto, a un proceso para teñir artículos que contienen un artículo altamente orientado que consiste sustancialmente en un polietileno que tiene un peso molecular medio de al menos 400 kg/mol, caracterizado en que el artículo se pone en contacto, a una temperatura de entre 100 y 130°C, manteniendo dicha temperatura durante unos 90 a unos 180 minutos con un líquido supercrítico en el que se ha disuelto el D&C Violeta nº 2. Algunos ejemplos de tales artículos son hilos mezclados, hilos combinados, tejidos de punto, telas tejidas, fieltros, cuerdas, hilos de pesca, velas, guantes y cascos.

Las realizaciones preferidas antes mencionadas para el teñido de un artículo de polietileno son análogamente aplicables al teñido de artículos que contienen tales artículos.

25 En una realización del proceso mencionado que es particularmente preferida, el artículo, más específicamente una cuerda o un hilo de pescar, consiste sustancialmente en fibras de polietileno parcialmente estiradas que tienen una resistencia a la tracción de al menos 0,7 GPa y un módulo de tracción de al menos 7 GPa y el artículo es post-estirado después del teñido. Otras ventajas de esta última realización son que la pérdida de resistencia causada por el ensamblaje del artículo a partir de las fibras de polietileno mediante, por ejemplo, la torsión, el plegado o el trenzado, se compensa en el paso de post-estirado, de modo que el artículo tiene tanto una mayor intensidad de color como una resistencia y estabilidad dimensional mucho mayores.

30 La temperatura en el proceso de la invención es de unos 110°C a unos 130°C. Por debajo de 100°C, la solubilidad de los colorantes en el líquido supercrítico, especialmente en el dióxido de carbono, es demasiado baja. Por encima de 130°C, se produce una contracción excesiva y una pérdida de resistencia en las partes de polietileno. Para aliviar la pérdida de resistencia, es preferible teñir los artículos cuando están tensos. Un método adecuado para teñir las fibras tensas consiste en enrollar firmemente varias capas de las fibras en una bobina y después teñirlas.

35 La presión se elige en función del líquido utilizado. Para el dióxido de carbono supercrítico, la presión es preferiblemente de al menos unos 20 MPa (unos 2900 psi), más preferiblemente al menos unos 25 MPa (unos 3626 psi). La presión puede ser de unos 24,82 MPa a unos 26,20 MPa (3600 psi a unos 3800 psi). La solubilidad de los colorantes es mayor a estas presiones altas. Después del teñido, la presión se reduce preferentemente a un ritmo de 1,5 MPa por minuto, más preferentemente a 1 MPa por minuto. Si la presión se reduce de forma discontinua, la presión se reduce en cada paso preferiblemente no más de 1,5 MPa, preferiblemente no más de 1 MPa, siendo los intervalos entre cada paso lo suficientemente largos como para no superar dicha tasa máxima de reducción de presión. Se ha comprobado que una reducción de la presión demasiado rápida puede llegar a dañar el artículo. Una expansión demasiado rápida puede conducir a una pérdida significativa de resistencia, especialmente en las fibras de polietileno parcialmente estiradas con una baja resistencia a la tracción (entre 0,7 y 2 GPa).

40 El tiempo de teñido se elige deseablemente para que la intensidad del color sea lo más alta posible. El artículo se procesa con el colorante en el tiempo y la presión especificados durante unos 90 minutos a unos 180 minutos.

45 En una realización, después de poner en contacto el artículo con el líquido supercrítico y el colorante, la mezcla puede exponerse a una presión de entre 24,82 MPa y 26,20 MPa (de 3600 psi a 300 psi); y de entre 110°C y 130°C; de entre 90 y 180 minutos. La presión puede aplicarse de forma simultánea, superpuesta o anterior a la aplicación de la temperatura.

La cantidad de colorante pesada en el artículo generalmente asciende a entre el 0,1 y el 5% en peso en relación con el peso del artículo.

50 Preferiblemente, se añade una cantidad de colorante algo mayor que la cantidad que es soluble en el líquido supercrítico. Preferiblemente, la solución se agita para obtener una coloración buena y homogénea.

5 En una realización, con el líquido supercrítico utilizado, en este ejemplo, dióxido de carbono CO₂, con un aumento de la temperatura se puede disolver una mayor cantidad de colorante. Como resultado de la circulación del líquido, con el líquido supercrítico siendo primero calentado y luego cargado con el colorante, el artículo se impregna con un líquido supercrítico que tiene una concentración de colorante constantemente creciente. La creciente diferencia de concentración entre el artículo que absorbe el colorante y el líquido que lo aplica influye favorablemente en el proceso de difusión del colorante. La duración del tratamiento es más corta en comparación con los colorantes isotérmicos.

10 Además de uno o más colorantes, pueden añadirse opcionalmente otras sustancias al disolvente supercrítico; entre ellas, estabilizadores UV para mejorar la resistencia a la luz de los colorantes o reactivos de reticulación para mejorar la resistencia a la fluencia y la oxiestabilidad de los artículos de polietileno.

15 Después del procesamiento, el artículo teñido puede tener un contraste de color igual o superior a aproximadamente el 90%. El contraste de color es el color de la porción del artículo que ha sido teñido en una escala entre el color de la porción del artículo cuando está totalmente teñido (es decir, 100% de contraste) en el color previo al teñido de la porción del artículo (es decir, 0% de contraste).

20 El artículo se puede cubrir por completo, rayar, puntear o una combinación de ellos por el colorante. Por ejemplo, el artículo puede tener una o más rayas helicoidales de colorante.

25 El artículo puede estar unido a otros elementos, como agujas, ganchos, anclajes o combinaciones de los mismos en uno o ambos extremos terminales de cada artículo. El artículo también puede utilizarse con cualquier dispositivo médico conocido en la técnica. El dispositivo puede estar fabricado sustancialmente en un 100% de poliéter éter cetona (PEEK), sustancialmente en un 100% de titanio o aleación de titanio, o combinaciones de los mismos. Cualquiera o todos los elementos del artículo y/u otros dispositivos o aparatos descritos aquí, pueden tener y/o estar total o parcialmente recubiertos con agentes para el crecimiento celular.

30 Los elementos del artículo pueden estar rellenos, revestidos, estratificados y/o hechos de otra manera con y/o de cementos, rellenos y/o pegamentos conocidos por aquellos con conocimientos ordinarios en la técnica y/o un agente terapéutico y/o de diagnóstico. Cualquiera de estos cementos y/o rellenos y/o pegamentos pueden ser factores de crecimiento osteogénicos y osteoinductivos.

35 Ejemplos de tales cementos y/o rellenos incluyen virutas óseas, matriz ósea desmineralizada (DBM), sulfato de calcio, hidroxiapatita coralina, biocoral, fosfato tricálcico, fosfato de calcio, polimetilmetacrilato (PMMA), cerámicas biodegradables, vidrios bioactivos, ácido hialurónico, proteínas morfogénicas óseas (BMP) de lactoferrina, tales como proteínas morfogénicas óseas humanas recombinantes (rhBMP), otros materiales descritos en el presente documento, o combinaciones de los mismos.

40 Los agentes dentro de estas matrices, es decir, cementos, rellenos y/o pegamentos, pueden incluir cualquier agente divulgado aquí o combinaciones de los mismos, incluyendo materiales radioactivos; materiales radiopacos; agentes citogénicos; agentes citotóxicos; agentes citostáticos; agentes trombogénicos, por ejemplo, poliuretano, polímero de acetato de celulosa mezclado con trióxido de bismuto y alcohol vinílico de etileno; materiales lubricos e hidrófilos; fósforo-colina; agentes antiinflamatorios, por ejemplo, antiinflamatorios no esteroideos (AINE) como inhibidores de la ciclooxigenasa-1 (COX-1) (por ej., ácido acetilsalicílico, por ejemplo ASPIRIN® de Bayer AG, Leverkusen, Alemania; ibuprofeno, por ejemplo ADVIL® de Wyeth, Collegeville, PA; indometacina; ácido mefenámico), inhibidores de COX-2 (por ejemplo VIOXX® de Merck & Co., Inc., Whitehouse Station, NJ; CELEBREX® de Pharmacia Corp, Peapack, NJ; inhibidores de COX-1); agentes inmunosupresores, por ejemplo Sirolimus (RAPAMUNE®, de Wyeth, Collegeville, PA), o inhibidores de la metaloproteína de matriz (MMP) (por ej., tetraciclina y derivados de la tetraciclina) que actúan de forma temprana en los patrones de una respuesta inflamatoria. Se ofrecen ejemplos de otros agentes en Walton et al, Inhibition of Prostaglandin E2 Synthesis in Abdominal Aortic Aneurysms, Circulation, 6 de julio de 1999, 48-54; Tambiah et al, Provocation of Experimental Aortic Inflammation Mediators and Chlamydia Pneumoniae, Brit. J. Surgery 88 (7), 935-940; Franklin et al, Uptake of Tetracycline by Aortic Aneurysm Wall and Its Effect on Inflammation and Proteolysis, Brit J. Surgery 86 (6), 771-775; Xu et al, Sp 1 Increases Expression of Cyclooxygenase-2 in Hypoxic Vascular Endothelium, J. Biological Chemistry 275 (32) 24583-24589; y Pyo et al, Targeted Gene Disruption of Matrix Metalloproteinase-9 (Gelatinase 13) Suppresses Development of Experimental Abdominal Aortic Aneurysms, J. Clinical Investigation 105 (11), 1641-1649.

55 En una realización, el aparato para teñir un artículo divulgado aquí incluye:

- 60 a. al menos un autoclave para recibir un artículo,
b. al menos un saturador para cargar el fluido con un colorante,

- c. al menos un separador,
 - d. un intercambiador de calor con un dispositivo de calentamiento y enfriamiento asociado,
- 5
- e. un condensador con un dispositivo de refrigeración asociado y un colector dispuesto aguas abajo del condensador, y
 - f. una bomba.
- 10
- En el aparato, los dispositivos mencionados pueden estar conectados con conductos y accesorios para que el fluido, por un lado, pueda circular a través del autoclave de colorante, la bomba, el intercambiador de calor, el saturador o, por otro lado, a través del autoclave del colorante, la válvula de descarga, el condensador, el colector y la bomba.
- 15
- El autoclave en sí puede incluir medios que proporcionan el flujo de fluido a través de la bobina de hilo y que proporcionan el flujo de fluido. Si es necesario, el autoclave puede estar formado de manera que pueda recibir columnas de bobinas de hilo y/o un producto plano enrollado en un rodillo.
- 20
- El autoclave de colorante puede estar equipado con un cierre de tapa mecanizado. Para los autoclaves con un diámetro interior de 1 metro se dispone de abrazaderas comerciales de acción rápida para altas presiones de 300 bar a 700 bar. Para diámetros mayores se utilizan cierres anulares segmentados mecanizados. Estos son adecuados para todas las presiones de tratamiento que se han considerado aquí. Los fluidos supercríticos pueden ser alimentados con bombas de pistón y rotativas, que están específicamente diseñadas para este uso. En el proceso antes descrito, las bombas rotativas se utilizan cuando, por ejemplo, se tratan simultáneamente una pluralidad de columnas de bobinas largas.

REIVINDICACIONES

- 5
1. Un método para teñir un artículo que comprende un polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE), que comprende:
- poner en contacto el artículo con un líquido supercrítico y D&C Violeta nº 2;
aplicar una temperatura de aproximadamente 110°C a aproximadamente 130°C; y
mantener dicha temperatura durante aproximadamente 90 a aproximadamente 180 minutos.
- 10
2. El método de la reivindicación 1, que comprende además aplicar una presión de aproximadamente 248,21 a aproximadamente 262 bar (aproximadamente 3600psi a aproximadamente 3800 psi).
- 15
3. El método de la reivindicación 1, donde el artículo teñido tiene un contraste de color de al menos un 90%.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el artículo es una sutura.
5. El método de la reivindicación 1, donde el D&C Violeta nº 2 se pesa en el artículo en una cantidad de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 5 % en peso en relación con el peso del artículo.
- 20
6. El método de la reivindicación 2 comprende, además, después del teñido, reducir la presión a una velocidad igual o inferior a 1,5 MPa por minuto.