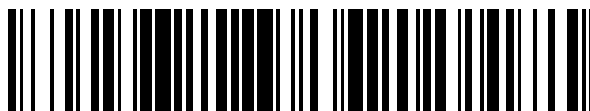


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 722**

51 Int. Cl.:

C08J 5/22

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2007** **E 07755167 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2012** **EP 2010594**

54 Título: **Tratamiento de deformación de estado sólido de materiales poliméricos de alto peso molecular reticulados**

30 Prioridad:

12.04.2006 US 402561

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.03.2013

73 Titular/es:

**BIOMET MANUFACTURING CORP. (100.0%)
56 EAST BELL
WARSAW, IN 46582, US**

72 Inventor/es:

**SCHROEDER, DAVID WAYNE;
FREEDMAN, JORDAN H.;
GUNTER, JAMES E.;
SALYER, BRIAN D. y
HAWKINS, H. GENE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 398 722 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

Tratamiento de deformación de estado sólido de materiales poliméricos de alto peso molecular reticulados.

Referencia cruzada a aplicaciones relacionadas

Esta solicitud es una continuación de Solicitud de Patente de EE.UU. N° 11/402.561 presentada el 12 de abril de 2.006, que es una continuación en parte de la Solicitud de Patente de EE.UU. N° de Serie 10/963.974 presentada el 13 de octubre de 2.004 y de la Solicitud de Patente de EE.UU. N° de Serie 10/963.975 presentada el 13 de octubre de 2.004 y reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional de Patente de EE.UU. N° 60/616.811 presentada el 7 de octubre de 2.004.

Introducción

La invención se refiere a métodos para tratar los materiales para proporcionar propiedades mejoradas. En particular, la invención proporciona métodos para reducir la concentración de radicales libres en un material volumétrico polimérico reticulado irradiado, que se puede usar en la preparación de implantes poliméricos con un alto grado de resistencia al desgaste y a la oxidación.

El polietileno de peso molecular ultraalto reticulado (UHMWPE, por sus siglas en inglés) se usa ahora ampliamente en implantes médicos tales como componentes acetabulares para artroplastias totales de cadera. Sigue teniendo interés la comunidad ortopédica por encontrar métodos alternativos para tratar UHMWPE reticulado por radiación para mejorar las propiedades mecánicas al tiempo que se conserva aún la resistencia al desgaste y la estabilidad oxidativa en el material.

En la Patente de EE.UU N° 6.168.626, Hyon et al. indican la mejora de las propiedades mecánicas de UHMWPE reticulado por tratamiento de deformación a una temperatura a la que se puede deformar por compresión. Después del tratamiento de deformación, el material se enfría al tiempo que se mantiene el estado deformado. Se obtiene un artículo moldeado de UHMWPE orientado que presenta una orientación de planos del cristal en una dirección paralela al plano de compresión. La compresión se realiza usando una boquilla adecuada o se puede hacer usando una máquina de presión por calor.

Los materiales poliméricos tales como UHMWPE se pueden reticular para proporcionar materiales con propiedades de desgaste superiores, por ejemplo. Los materiales poliméricos se pueden reticular de manera química o reticular preferiblemente con irradiación tal como irradiación gamma (irradiación- γ). La acción de la irradiación- γ sobre el polímero da como resultado la formación de radicales libres dentro de los materiales volumétricos. Los radicales libres proporcionan sitios para reacciones para reticular las cadenas moleculares de los materiales volumétricos. Se ha llegado a reconocer que la presencia de radicales libres, incluyendo cualquier radical libre que sobreviva después de tratamiento térmico posterior, también es susceptible de ataque mediante oxígeno para formar productos de oxidación. La formación de tales productos de oxidación conduce en general al deterioro de propiedades mecánicas.

Para retirar completamente los radicales libres y proporcionar materiales poliméricos de alta estabilidad oxidativa, se sabe tratar por calor el material reticulado por encima del punto de fusión cristalino del polímero. Esto tiene una tendencia a destruir o recombinar todos los radicales libres en el material volumétrico. Como resultado, el material reticulado es muy resistente a la degradación oxidativa. Sin embargo, algunas propiedades mecánicas deseables se pierden durante la etapa de fusión.

Sería deseable proporcionar materiales tales como UHMWPE reticulado que combinen un alto nivel de propiedades mecánicas y una alta resistencia a la degradación oxidativa.

Sumario

Un método para tratamiento de deformación de estado sólido de polímeros reticulados incluye deformar un material volumétrico polimérico comprimiéndolo en una dirección ortogonal a un eje principal del material volumétrico y opcionalmente enfriando el material volumétrico al tiempo que se mantiene la fuerza de deformación. Cuando se fabrica el material polimérico de UHMWPE y la reticulación es por irradiación tal como irradiación- γ , los productos del método son adecuados en particular para uso en componentes de soporte e implantes para artroplastia total de cadera y similares.

El nivel de radicales libres en el polímero reticulado se reduce, pero normalmente no se elimina, trabajando el material con los métodos descritos en la presente memoria. El material volumétrico se calienta a una temperatura a la que se puede deformar por compresión y después se somete a una fuerza o presión que cambia una dimensión del material volumétrico a fin de que fluya el material. Aunque la descripción no está limitada por la teoría, se cree que el flujo de material conduce al enfriamiento rápido o reacción de radicales libres, que conduce a un nivel disminuido observado en el sólido. Ventajosamente, la temperatura a la que se puede deformar por compresión se puede elegir por debajo de la temperatura de fusión cristalina del polímero a fin de que el tratamiento por calor no afecte negativamente a las propiedades físicas. A pesar de tener un nivel medible (aunque reducido) de radicales libres, el material volumétrico tratado presenta un alto grado de estabilidad oxidativa, en muchos casos comparable

con material volumétrico que se ha fundido para eliminar radicales libres.

En un aspecto, la invención implica extrusión de estado sólido de un material volumétrico alargado mientras que el material está a una temperatura a la que se puede deformar por compresión, preferiblemente por debajo del punto de fusión. Una boquilla de extrusión actúa aplicando presión sobre el material volumétrico en una dirección ortogonal al eje principal, dando como resultado compresión del material y flujo del material como se discute. Después se enfría el material volumétrico extruido, opcionalmente mientras se mantiene en el estado deformado. Alternativamente o además, se aplica presión por medio de rodillos, placas de compresión y similares. Después de enfriamiento, se alivia la tensión del material volumétrico calentándolo de nuevo a una temperatura de recocido por debajo del punto de fusión, esta vez sin aplicar presión.

Se puede obtener un artículo moldeado de UHMWPE orientado según métodos de la invención por reticulación de un artículo bruto de UHMWPE con un rayo de alta energía tal como irradiación-gamma, calentando el UHMWPE reticulado a una temperatura a la que se puede deformar por compresión y deformando por compresión el UHMWPE, seguido por enfriamiento y solidificación. Preferiblemente, el material bruto está en la forma de un objeto, tal como un cilindro o barra, caracterizado por una dirección axial paralela al eje principal del objeto y por una dirección transversal ortogonal a la dirección axial. El material de UHMWPE y el artículo moldeado presentan un nivel detectable de radicales libres, pero son resistentes a la degradación oxidativa demostrada por un incremento, preferiblemente indetectable, muy bajo, en bandas de absorción infrarroja del material de UHMWPE que corresponde a la formación de grupos carbonilo durante envejecimiento acelerado.

En diversas realizaciones, por deformación por compresión en una dirección ortogonal al eje principal de un material volumétrico, se forma un material anisotrópico en el que las propiedades mecánicas en la dirección del eje principal difieren de las propiedades mecánicas en la dirección ortogonal o transversal. Después de aliviar la tensión, las propiedades mecánicas pueden diferir por 20% o más en la dirección axial en vez de las direcciones ortogonales. Para ilustrar, en diversas realizaciones la resistencia a la tracción medida en la dirección axial del material volumétrico es 20% o más, mayor que la resistencia a la tracción medida en las direcciones transversales.

Los polímeros tratados por los métodos presentan una combinación deseable de alta resistencia a la tracción y resistencia a la degradación oxidativa. En diversas realizaciones, la deformación transversal de UHMWPE, por ejemplo, conduce a material con una resistencia a la rotura por tracción mayor que 50 Mpa y preferiblemente mayor que 60 Mpa, medida en el eje ortogonal a la deformación. Al mismo tiempo, el material es resistente a la degradación oxidativa, no mostrando esencialmente ningún cambio en realizaciones preferidas en el índice de oxidación en envejecimiento acelerado.

Breve descripción de los dibujos

La presente invención llegará a entenderse más completamente a partir de la descripción detallada y los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1 ilustra la geometría de un procedimiento de extrusión;

La Figura 2 muestra diversas realizaciones de aparatos y boquillas de extrusión y

La Figura 3 ilustra una extrusión por una boquilla decreciente.

La Figura 4 muestra extrusión por una boquilla creciente.

La Figura 5 ilustra extrusión por una boquilla isoareal.

La Figura 6 ilustra el uso de disco de sacrificio en algunas realizaciones.

Las Figuras 7 y 8 ilustran el trabajo del material usando rodillos.

La Figura 9 muestra métodos de compresión de cambio de las dimensiones del material.

Se debería observar que se pretende que las figuras expuestas en la presente memoria ejemplifiquen las características generales de los materiales y métodos entre los de esta invención, para el fin de la descripción de tales realizaciones en la presente memoria. Estas figuras pueden no reflejar precisamente las características de cualquier realización determinada y no se pretende necesariamente que definan o limiten realizaciones específicas dentro del alcance de esta invención.

Descripción

Los títulos (tales como "Introducción" y "Sumario,") usados en la presente memoria sólo se destinan a organización general de temas dentro de la descripción de la invención y no se destinan a limitar la descripción de la invención o cualquier aspecto de la misma. En particular, el contenido descrito en la "Introducción" puede incluir aspectos de la tecnología dentro del alcance de la invención y puede no constituir una lectura de la técnica anterior. El contenido descrito en el "Sumario" no es una descripción exhaustiva o completa del alcance completo de la invención o

cualquier reivindicación de la misma. De manera similar, los títulos de subpartes en la Descripción se proporcionan para conveniencia del lector y no son una representación de que se tenga que encontrar información sobre el tema exclusivamente en el título.

La descripción y los ejemplos específicos, aunque indicando realizaciones de la invención, se destinan a fines de ilustración sólo y no se destinan a limitar el alcance de la invención. Por otra parte, no se desea que la lectura de múltiples realizaciones con elementos indicados excluya otras realizaciones con elementos adicionales u otras realizaciones que incorporen diferentes combinaciones de los elementos indicados. Se proporcionan Ejemplos específicos para fines ilustrativos de cómo fabricar, usar y practicar las composiciones y métodos de esta invención y, a menos que se indique explícitamente de otro modo, no se destinan a ser una representación de que se hayan realizado o ensayado, o no, las realizaciones determinadas de esta invención.

Como se usa en la presente memoria, los términos "preferidos" y "preferiblemente" se refieren a realizaciones de la invención que proporcionan ciertos beneficios, bajo ciertas circunstancias. Sin embargo, también se pueden preferir otras realizaciones, bajo las mismas u otras circunstancias. Además, la lectura de una o más realizaciones preferidas no implica que otras realizaciones no sean útiles y no se pretende excluir otras realizaciones del alcance de la invención.

Como se usa en la presente memoria, el término "incluye," y sus variantes, se pretende que no sean limitantes, de manera que la lectura de artículos en una lista no sea para la exclusión de otros términos similares que también puedan ser útiles en los materiales, composiciones, dispositivos y métodos de esta invención.

La invención se refiere a un método para reducir la concentración de radicales libres en un material volumétrico polimérico reticulado, irradiado, en el que un polímero está en forma de un material volumétrico que se alarga en una dirección axial, comprendiendo dicho método:

- calentar el material volumétrico reticulado a una temperatura a la que se puede deformar por compresión;
- aplicar una fuerza para deformar el material volumétrico calentado en una dirección ortogonal a la dirección axial y
- enfriar el polímero a una temperatura de solidificación.

Fijar la dirección axial define direcciones transversales que son ortogonales a la dirección axial. El método implica calentar el material volumétrico reticulado a una temperatura a la que se puede deformar por compresión, seguido por aplicación de una fuerza para deformar el material volumétrico calentado en una dirección ortogonal a la dirección axial. Después, el polímero se enfría a una temperatura de solidificación. En diversas realizaciones, el polímero que resulta de las etapas del tratamiento es adecuado para tratamiento adicional en componentes de soporte para implantes médicos.

En diversas realizaciones, el material polimérico comprende polietileno de peso molecular ultraalto (UHMWPE). Los métodos para tratar un UHMWPE reticulado, en los que el UHMWPE está caracterizado por tener una concentración en radicales libres mayor que $0,06 \times 10^{15}$ por gramo, implican calentar el UHMWPE reticulado a una temperatura a la que se puede deformar por compresión que está preferiblemente por debajo del punto de fusión cristalino del UHMWPE. El UHMWPE se proporciona en una forma volumétrica caracterizada por una dimensión d_1 en una dirección ortogonal a la dirección axial. El método implica aplicar presión sobre el UHMWPE en una dirección ortogonal a la dirección axial para reducir la dimensión a un valor d_2 menor que d_1 . Opcionalmente, se relaja la presión ortogonal para permitir al menos una recuperación parcial de la dimensión d_2 a una dimensión d'_1 mayor que d_2 . Se vuelve a aplicar después opcionalmente presión para reducir la dimensión a un valor d'_2 menor que d'_1 . En tal realización, d'_2 puede ser menor que, igual a, o mayor que d_2 . Las etapas de liberación y aplicación de nuevo de presión ortogonal se repiten en algunas realizaciones para proporcionar una cantidad deseada de flujo de material en el UHMWPE volumétrico. Después, el UHMWPE reticulado se enfría a una temperatura de solidificación y se mecaniza un componente de implante médico que soporta carga a partir del UHMWPE enfriado. De manera característica, el componente presenta un eje que soporta carga sustancialmente coincidente con la dirección axial del UHMWPE reticulado sobre el que se realizan las etapas de presión. En una realización del método según la presente invención, el polímero volumétrico se caracteriza por una dimensión d_1 en una dirección ortogonal a una dirección axial; la presión aplicada reduce la dimensión a un valor d_2 menor que d_1 y después de aplicar presión y previamente a enfriamiento, el procedimiento comprende liberar la presión para permitir al menos una recuperación parcial de la dimensión d_2 a una dimensión d'_1 mayor que d_2 y volver a aplicar la presión para reducir la dimensión a un valor d'_2 menor que d'_1 .

En otra realización, un UHMWPE reticulado se caracteriza además por el área A_1 en sección transversal en una dirección ortogonal a la dirección axial. En diversas realizaciones, el UHMWPE reticulado presenta una concentración de radicales libres en el material volumétrico mayor que $0,06 \times 10^{15}$ espines por gramo. El método implica calentar el UHMWPE reticulado a una temperatura a la que se puede deformar por compresión, que está preferiblemente por debajo del punto de fusión del cristal. Después, se aplica presión sobre el material volumétrico de UHMWPE de tal manera que aumenta la dimensión a un valor d_2 mayor que d_1 y al mismo tiempo aumenta el área en sección transversal a un valor A_2 mayor que A_1 . Después, se alivia la presión para permitir que vuelva a un

valor d_1' aproximadamente igual a d_1 y en valor $A1'$ aerial prima aproximadamente igual a $A1$. El UHMWPE reticulado se enfría después a una temperatura de solidificación. Opcionalmente, las etapas de aplicación de presión y alivio de presión se repiten como se desee para proporcionar una cantidad de flujo de material en el material volumétrico. En diversas realizaciones, el método implica además mecanizar un componente que soporta carga del UHMWPE tratado.

En otra realización del método, un material volumétrico polimérico reticulado se caracteriza por una concentración de radicales libres por encima del límite de detección ($0,06 \times 10^{15}$ espines por gramo o mayor) y el material volumétrico se caracteriza como anteriormente por una dirección axial y se caracteriza además por un área $A1$ en sección transversal en una sección transversal ortogonal a la dirección axial. El método implica calentar el material polimérico a una temperatura a la que se puede deformar por compresión. El material calentado se deforma después extruyéndolo por una boquilla conformada de tal manera a fin de que cambien las dimensiones del área en sección transversal del material volumétrico, pero dejando el área en sección transversal esencialmente sin cambio. Después se enfría el material extruido.

En otra realización, se proporciona un método según la invención, en el que un componente de implante médico que soporta carga se mecaniza a partir de UHMWPE enfriado, teniendo dicho componente un eje que soporta carga sustancialmente coincidente con la dirección axial del UHMWPE reticulado. El método comprende:

reticular un material volumétrico de UHMWPE para producir una concentración de radicales libres en el UHMWPE mayor que $0,06 \times 10^{15}$ espines por gramo;

calentar el UHMWPE reticulado a una temperatura que se puede formar por compresión;

extruir el UHMWPE calentado, en la forma de un material volumétrico alargado que comprende un acceso principal que define una dirección axial y una sección transversal perpendicular a la dirección axial por una boquilla que tiene una forma diferente de la de la sección transversal, pero que tiene un área esencialmente igual que la sección transversal y tratando además el UHMWPE para preparar el componente de soporte.

En diversas realizaciones descritas en la presente memoria, extrusión, compresión y otras etapas de aplicación de presión se realizan una vez o múltiples veces dependiendo de la cantidad deseada de material "trabajado" y el flujo deseado en el material volumétrico. En diversas realizaciones, se cree que el flujo de material causado por la aplicación de presión, como se describe en la presente memoria, es responsable de enfriamiento rápido de radicales libres en el material volumétrico polimérico. Como resultado, los materiales poliméricos volumétricos tratados según los métodos descritos en la presente memoria tienden a tener concentraciones de radicales libres inferiores después de que se aplica la presión de deformación.

En diversas realizaciones, se aplica presión de deformación al material volumétrico en una dirección que es perpendicular al eje que soporta carga de un componente de implante médico que posteriormente se tiene que mecanizar o producir de otro modo a partir del material volumétrico tratado. Para ilustrar, cuando el material volumétrico polimérico está en la forma de una varilla, un cilindro o una barra, se aplica deformación según los métodos descritos en la presente memoria en una dirección que es ortogonal al eje principal del material volumétrico polimérico. El eje principal del cilindro, varilla o barra define la dirección axial del material volumétrico. En diversas realizaciones, se aplica presión de deformación por extrusión, rodillos o compresión en una dirección perpendicular a la dirección axial.

En diversas realizaciones, se fabrican implantes usando composiciones poliméricas preformadas con las estructuras descritas en la presente memoria y fabricados por los métodos descritos en la presente memoria. Ejemplos no limitantes de implantes incluyen articulaciones de cadera, articulaciones de rodilla, articulaciones de tobillo, articulaciones de codo, articulaciones de hombro, columna vertebral, articulaciones temporo-mandibulares y articulaciones de los dedos. En articulaciones de cadera, por ejemplo, se puede usar la composición polimérica preformada para fabricar la copa acetabular o el inserto o revestimiento de la copa. En las articulaciones de rodilla, las composiciones se pueden preparar usadas para fabricar la meseta tibial, el botón rotuliano y muñón u otros componentes de soporte dependiendo del diseño de las articulaciones. En la articulación de tobillo, las composiciones se pueden usar para fabricar la superficie talar y otros componentes de soporte. En la articulación de codo, las composiciones se pueden usar para fabricar la articulación radio-numeral o ulno-numeral y otros componentes de soporte. En la articulación de hombro, las composiciones se pueden usar para fabricar la articulación glenohumeral y otros componentes de soporte. En la columna vertebral, las implantaciones de disco intervertebral e implantaciones de articulación facetaria se pueden hacer a partir de las composiciones.

En diversas realizaciones, los componentes de soporte se fabrican de las composiciones poliméricas por métodos conocidos tales como por elaboración a máquina y se incorporan a implantes por medios convencionales.

Polímeros

Para implantes, los polímeros preferidos incluyen los que son resistentes al desgaste, presentan resistencia química, resisten la oxidación y son compatibles con estructuras fisiológicas. En diversas realizaciones, los polímeros son poliésteres, poli(metacrilato de metilo), nylons o poliamidas, policarbonatos y polihidrocarburos tales como

polietileno y polipropileno. Se prefieren polímeros de peso molecular alto y de peso molecular ultraalto en varias realizaciones. Ejemplos no limitantes incluyen polietileno de alto peso molecular, polietileno de peso molecular ultraalto (UHMWPE) y polipropileno de peso molecular ultraalto. En diversas realizaciones, los polímeros presentan intervalos moleculares de intervalo de peso molecular aproximado en el intervalo de aproximadamente 400.000 a aproximadamente 10.000.000.

Se usa UHMWPE en artroplastias debido a que posee un bajo coeficiente de fricción, alta resistencia al desgaste y compatibilidad con tejido corporal. El UHMWPE está comercialmente disponible, por ejemplo de Ticona, Inc. de Bishop Texas, que vende la serie GUR de resinas. Está comercialmente disponible una serie de grados con pesos moleculares en el intervalo preferido descrito anteriormente. La resina se fabrica en materiales volumétricos tales como stock en barras o bloques usando diversas técnicas tales como moldeo por compresión o extrusión con pistón.

En un ejemplo no limitante, la resina se fabrica en un stock completamente consolidado en una serie de tratamientos de presión isostática en frío y en caliente tal como se describe en England et al., Patente de EE.UU. N° 5.688.453 y Patente de EE.UU. N° 5.466.530, cuyas descripciones se incorporan de ese modo por referencia. El stock completamente consolidado es adecuado para reticulación posterior y tratamiento adicional, como se describe en la presente memoria.

Reticulación

Según diversas realizaciones de la invención, un material volumétrico polimérico reticulado se trata además en una serie de etapas de: calentamiento, deformación, enfriamiento y mecanizado. El material volumétrico polimérico se puede reticular por una variedad de métodos químicos y de radiación.

En diversas realizaciones, se realiza reticulación química por combinación de un material polimérico con un producto químico de reticulación y sometiendo la mezcla a temperatura suficiente para causar que tenga lugar reticulación. En diversas realizaciones, la reticulación química se realiza por moldeo de un material polimérico que contiene el producto químico de reticulación. La temperatura de moldeo es la temperatura a la que se moldea el polímero. En diversas realizaciones, la temperatura de moldeo está a, o por encima de, la temperatura de fusión del polímero.

Si el producto químico de reticulación presenta una vida media larga a la temperatura de moldeo, se descompondrá lentamente y los radicales libres resultantes se pueden difundir en el polímero para formar una red reticulada homogénea a la temperatura de moldeo. Así, la temperatura de moldeo también es preferiblemente suficientemente alta para permitir que tenga lugar el flujo del polímero para distribuir o difundir el producto químico de reticulación y que los radicales libres resultantes formen la red homogénea. Para el UHMWPE, una temperatura de moldeo preferida está entre aproximadamente 130°C y 220°C con un tiempo de moldeo de aproximadamente 1 a 3 horas. En una realización no limitante, la temperatura y el tiempo de moldeo son 170°C y 2 horas, respectivamente.

El producto químico de reticulación puede ser cualquier producto químico que se descomponga a la temperatura de moldeo para formar productos intermedios altamente reactivos, tales como radicales libres, que reaccionen con los polímeros para formar una red reticulada. Ejemplos de productos químicos generadores de radicales libres incluyen: peróxidos, perésteres, azocompuestos, disulfuros, dimetacrilatos, tetrazenos y divinilbenceno. Ejemplos de azocompuestos son: azobis-isobutironitrilo, azobis-isobutironitrilo y dimetilazodi-isobutirato. Ejemplos de perésteres son peracetato de t-butilo y perbenzoato de t-butilo.

Preferiblemente, el polímero está reticulado tratándolo con un peróxido orgánico. Peróxidos adecuados incluyen: 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butilperoxi)-3-hexino (Lupersol 130, Atochem Inc., Filadelfia, PA); 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)-hexano; peróxido de t-butil- α -cumilo; peróxido de di-butilo; hidroperóxido de t-butilo; peróxido de benzoilo; peróxido de diclorobenzofilo; peróxido de dicumilo; peróxido de di-terc-butilo; 2,5-dimetil-2,5-di(peroxibenzoato)hexino-3; 1,3-bis(t-butil-peroxi-isopropil)benceno; peróxido de lauroilo; peróxido de di-t-amilo; 1,1-di-(t-butilperoxi)ciclohexano; 2,2-di-(t-butilperoxi)butano y 2,2-di-(t-amilperoxi)propano. Un peróxido preferido es 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butilperoxi)-3-hexino. Los peróxidos preferidos tienen una vida media de entre 2 minutos y 1 hora y más preferiblemente, la vida media está entre 5 minutos y 50 minutos a la temperatura de moldeo.

En general, se usa entre 0,2 y 5,0% en peso de peróxido; más preferiblemente, el intervalo está entre 0,5 y 3,0% en peso de peróxido y lo más preferiblemente, el intervalo está entre 0,6 y 2% en peso.

El peróxido se puede disolver en un disolvente inerte antes de que se añada al polvo de polímero. El disolvente inerte se evapora preferiblemente antes de que se moldee el polímero. Ejemplos de tales disolventes inertes son alcohol y acetona.

Por conveniencia, la reacción entre el polímero y el producto químico de reticulación, tal como peróxido, se puede realizar en general a las presiones de moldeo. En general, los agentes reaccionantes se incuban a la temperatura de moldeo, entre 1 y 3 horas y más preferiblemente, durante aproximadamente 2 horas.

La mezcla de reacción se calienta preferiblemente lentamente para conseguir la temperatura de moldeo. Después del periodo de incubación, se deja enfriar lentamente preferiblemente el polímero reticulado a temperatura ambiente. Por ejemplo, se puede dejar el polímero a temperatura ambiente y dejar que se enfríe por sí mismo. El enfriamiento

lento permite la formación de una estructura cristalina estable.

Los parámetros de reacción para reticular polímeros con peróxido y las elecciones de peróxidos, pueden ser determinados por un experto en la materia. Por ejemplo, está disponible una amplia variedad de peróxidos para reacción con poliolefinas y se han indicado investigaciones de sus eficacias relativas. Las diferencias en las velocidades de descomposición son quizá el principal factor en la selección de un peróxido particular para una aplicación deseada.

En diversas realizaciones, la reticulación se realiza por exposición de un material volumétrico polimérico a irradiación. Ejemplos no limitantes de irradiación para reticular los polímeros incluyen haz de electrones, rayos-x e irradiación- γ . En diversas realizaciones, se prefiere irradiación- γ debido a que la radiación penetra fácilmente en el material volumétrico. También se pueden usar haces electrónicos para irradiar el material volumétrico. Con radiación con haz electrónico, la profundidad de la penetración depende de la energía del haz electrónico, como se sabe en la técnica.

Por irradiación- γ , se irradia el material volumétrico polimérico en un estado sólido a una dosis de aproximadamente 0,01 a 100 MRad (0,1 a 1.000 kGy), preferiblemente de 0,1 a 100 kGy (0,01 a 10 MRad), usando métodos conocidos en la técnica, tales como exposición a emisiones gamma a partir de un isótopo tal como ^{60}Co . En diversas realizaciones, la irradiación- γ se realiza a una dosis de 0,1 a 60 kGy (0,01 a 6), preferiblemente aproximadamente 15 a 60 kGy (1,5 a 6 MRad). En una realización no limitante, la irradiación es a una dosis de aproximadamente 50 kGy (5 MRad).

La irradiación del material volumétrico polimérico se realiza normalmente en una atmósfera inerte o vacío. Por ejemplo, el material volumétrico polimérico se puede envasar en un envase impermeable al oxígeno durante la etapa de irradiación. También se pueden usar gases inertes, tales como nitrógeno, argón y helio. Cuando se usa vacío, se puede someter el material envasado a uno o más ciclos de descarga con un gas inerte y aplicar el vacío para eliminar oxígeno del envase. Ejemplos de materiales de envasado incluyen bolsas de láminas de metal tales como lámina de envasado recubierta con aluminio o Mylar®, que están comercialmente disponibles para envasado a vacío sellado por calor. Irradiar el material volumétrico polimérico en una atmósfera inerte reduce el efecto de oxidación y las reacciones de escisión de cadena que le acompañan que pueden tener lugar durante la irradiación. La oxidación causada por el oxígeno presente en la atmósfera presente en la irradiación está limitada en general a la superficie del material polimérico. En general, se pueden tolerar bajos niveles de oxidación de la superficie, ya que la superficie oxidada se puede eliminar durante el mecanizado posterior.

Se puede realizar irradiación tal como irradiación- γ sobre material polimérico en instalaciones especializadas que poseen equipo de irradiación adecuado. Cuando se realiza la irradiación en una posición distinta de aquella en que se tienen que realizar las operaciones adicionales de calentamiento, compresión, enfriamiento y elaboración a máquina, el material volumétrico irradiado se deja de manera conveniente en el envase impermeable al oxígeno durante el embarque al sitio para operaciones adicionales.

Forma volumétrica de los materiales

El polímero reticulado se proporciona en una forma volumétrica caracterizada por una dirección axial y una dirección transversal ortogonal o perpendicular a la dirección axial. En etapas de tratamiento posteriores, la presión se aplica para cambiar una dimensión en una dirección transversal sobre el material volumétrico reticulado para "trabajar" el material e inducir al menos algún flujo de material en respuesta a la presión. En diversas realizaciones, la dirección axial corresponde a una dimensión alargada o dirección del material volumétrico, cuando se proporciona el material por ejemplo en forma de un cilindro o varilla de sección transversal circular u otra. La dirección axial es esencialmente paralela a, o coincide con, el eje principal del material. En otras realizaciones, la dirección axial no corresponde necesariamente visualmente a una dirección alargada, sino más bien se define con respecto a la dirección en que se desarrollan propiedades físicas mejoradas tales como la resistencia a la tracción. En realizaciones preferidas, por ejemplo, se producen componentes que soportan carga del material volumétrico tratado en una orientación en que el eje que soporta carga corresponde aproximadamente o exactamente a la dirección axial.

Por conveniencia de referencia, se monta una serie de ejes ortogonales 3-D con uno de los ejes coincidentes con la dirección axial. Para ilustrar, se puede tomar el eje "z" como coincidente con el eje cilíndrico principal de material volumétrico en la forma de un cilindro. Los otros dos ejes se encuentran en un plano perpendicular a la dirección axial. Así los ejes "x" e "y" se encuentran perpendiculares a la dirección axial y representan ejes transversales o direcciones transversales en el material volumétrico. La orientación de los ejes "x" e "y" es arbitrariamente en el plano transversal. Cuando la sección transversal del material volumétrico es circular, todas las posibles orientaciones de los ejes transversales "x" e "y" son equivalentes. Con otras conformaciones, los componentes "x" e "y" del material volumétrico dependen de los ejes elegidos de manera arbitraria. Pero en todos los casos, la forma de la sección transversal del material volumétrico y los cambios en la dimensión con la aplicación de presión a lo largo de esos ejes, se pueden expresar como una combinación sobre la base de los ejes "x" e "y". En diversas realizaciones, tiene lugar un cambio en la dimensión en respuesta a una presión aplicada en la dirección de la presión aplicada, dirección que se puede expresar de manera algebraica y de manera vectorial como una combinación de

componentes "x" e "y".

En diversas realizaciones, la dirección axial es constante por todo el material volumétrico. Este es el caso para, digamos, los cilindros rectos donde el eje principal (recto) del cilindro se toma como la dirección axial. Esta es una disposición preferida. Pero también se puede proporcionar el material volumétrico en la forma de un cuerpo alargado en que el eje principal cambia la dirección a lo largo de la dirección axial. Tal sería el caso para varillas dobladas o curvadas, para toros, y para otras formas cerradas, por medio de ejemplo no limitante. Para tales materiales volumétricos, las direcciones transversales aún se definen como esas direcciones que están en ángulos rectos a la dirección axial, cualquiera que sea la orientación local de la dirección axial del material volumétrico. Los métodos descritos en la presente memoria se adaptan fácilmente para proporcionar cambios en las dimensiones en el material volumétrico en ángulos rectos a la dirección axial (local).

La forma de la sección transversal a la dirección axial del material volumétrico no está limitada en particular e incluye círculos y sus equivalentes topológicos (tales como óvalos, ovoides, elipses y otras áreas limitadas por una curva cerrada), así como otras formas. Ejemplos no limitantes de formas incluyen polígonos regulares y no regulares (por ejemplo, cuadrados, rectángulos, rombos y trapezoides para figuras de cuatro caras), estrellas, formas convexas y formas cóncavas. Se prefieren ciertas formas debido a su relativa facilidad de fabricación. Las mismas incluyen secciones transversales circulares, producidas fácilmente por extrusión RAM por ejemplo.

La dirección axial es la dirección en que se desarrolla mayor resistencia a la tracción, como se describe además a continuación. En este aspecto, la dirección axial del material volumétrico es la dirección perpendicular al cambio dimensional en la dirección transversal que resulta de la aplicación de presión. En diversas realizaciones, la aplicación de presión o fuerza ortogonal a la dirección axial crea un material anisótropo, caracterizado por mayor resistencia a la tracción en la dirección axial que en la transversal.

La dirección axial del material volumétrico también define la dirección preferida en que se tienen que elaborar a máquina los componentes que soportan el implante tales como copas acetabulares. Es decir, los componentes de soporte se fabrican preferiblemente o se mecanizan a partir del polímero volumétrico tratado en una orientación en que el eje de mayor resistencia a la tracción del material volumétrico polimérico corresponde al eje o dirección que soporta la carga del componente de soporte del implante *in vivo*.

En una realización ejemplar, el material volumétrico está en la forma de una varilla o cilindro con una sección transversal circular. La dirección axial es paralela al eje principal del cilindro, mientras las direcciones transversales están en ángulos rectos a la dirección axial. En otras palabras, la existencia de la dirección axial define una dirección ortogonal referida como "transversal" en esta aplicación. Cuando la sección transversal del material volumétrico es isotrópica como en caso de un cilindro, la dirección transversal se puede describir como "radial" y el eje transversal como un eje radial. El eje principal del material volumétrico también se puede denominar el eje longitudinal. Como se usa en la presente memoria, el eje longitudinal es paralelo a la dirección axial.

En el caso no limitante de una varilla o un cilindro, una sección transversal del material volumétrico perpendicular a la dirección axial o eje longitudinal es un círculo. Se pueden usar otros materiales volumétricos caracterizados por una dirección axial que tengan otras secciones transversales perpendiculares. En un ejemplo no limitante, se puede proporcionar un cilindro cuadrado que tiene una sección transversal cuadrada perpendicular a la dirección axial. Otros materiales volumétricos caracterizados por una dirección axial pueden tener secciones transversales rectangulares, poligonales, en estrella, lobuladas y otras, perpendiculares a la dirección axial.

En diversas realizaciones, la dirección axial del material polimérico volumétrico es alargado comparado con la dirección ortogonal o radial.

Por ejemplo, en el caso de UHMWPE, un material volumétrico comercialmente disponible es un cilindro de aproximadamente 8 cm (3 pulgadas) de diámetro y 36 cm (14 pulgadas) de longitud. La longitud corresponde a la dirección axial y el diámetro corresponde a la dirección radial. Como se describe a continuación, los componentes de soporte para implantes se mecanizan preferiblemente a partir de palanquillas cortadas en la dirección axial. Para eficacia en su fabricación es conveniente producir una serie de componentes de soporte de un solo material volumétrico tratado por los métodos de la invención. Por esta razón, el material volumétrico se tiene que extender normalmente en una dirección axial a fin de que se pueda cortar una pluralidad de palanquillas del material para uso en mecanizado adicional de los componentes de soporte.

Como se describió anteriormente, el material volumétrico caracterizado por una dirección axial se caracteriza además como que presenta una variedad de áreas en sección transversal en una sección transversal ortogonal a la dirección axial. En diversas realizaciones, las dimensiones de las áreas de las secciones transversales perpendiculares a la dirección axial son más o menos constantes a lo largo de la dirección axial desde el comienzo al final o desde la parte superior al fondo del material volumétrico. En otras diversas realizaciones, se pueden proporcionar materiales volumétricos que presenten áreas en secciones transversales que varíen a lo largo de la longitud o dirección axial del material volumétrico. En el caso en que el área en sección transversal del material volumétrico sea constante a lo largo de la dirección axial del material volumétrico, la fuerza de compresión aplicada como se describe a continuación se aplicará en general al material volumétrico en una dirección perpendicular a la

dirección axial. En el caso en que el área en sección transversal varía a lo largo de la dirección axial del material volumétrico, la fuerza de compresión aplicada al material volumétrico puede presentar un componente en la dirección axial debido a la geometría del material volumétrico. Sin embargo, en todos los casos se aplicará al menos un componente de la fuerza de compresión sobre el material volumétrico en una dirección ortogonal a la dirección axial.

Precalentamiento

Antes de tratamiento adicional, se calienta el polímero reticulado a una temperatura a la que se puede deformar por compresión. La temperatura a la que se puede deformar por compresión es la temperatura a la que el material volumétrico polimérico se reblandece y puede fluir bajo la aplicación de una fuente de compresión para cambiar la dimensión en la dirección en que se aplica la fuerza de compresión. Para el UHMWPE y otros materiales poliméricos, la temperatura a la que se puede deformar por compresión es concretamente desde aproximadamente el punto de fusión menos 50°C al punto de fusión más 80°C.

En diversas realizaciones, la temperatura a la que se puede deformar por compresión está por debajo del punto de fusión del material polimérico. Ejemplos de la temperatura a la que se puede deformar por compresión incluyen desde el punto de fusión a 10°C por debajo del punto de fusión, desde el punto de fusión a 20°C por debajo del punto de fusión, desde el punto de fusión a 30°C por debajo del punto de fusión y desde el punto de fusión a 40°C por debajo del punto de fusión. Para el UHMWPE, la temperatura a la que se puede deformar por compresión está preferiblemente por encima de 80°C o desde aproximadamente 86°C a aproximadamente 136°C, puesto que la temperatura de fusión del UHMWPE es aproximadamente 136°C a 139°C. En diversas realizaciones, la temperatura a la que se puede deformar por compresión de UHMWPE se encuentra en, desde aproximadamente 90°C a 135°C, preferiblemente aproximadamente 100°C a 130°C. Una temperatura preferida es 125 - 135°C o 130°C $\pm$ 5°C.

El material reticulado se puede calentar a una temperatura a la que se puede deformar por compresión por encima del punto de fusión del polímero. Para el UHMWPE y otros materiales poliméricos, tal temperatura a la que se puede deformar por compresión es desde justo por encima del punto de fusión a una temperatura aproximadamente 80°C mayor que el punto de fusión. Por ejemplo, se puede calentar UHMWPE a una temperatura de 160°C a 220°C o 180°C a 200°C.

En diversas realizaciones, se prefiere calentar el material polimérico volumétrico a una temperatura a la que se puede deformar por compresión próxima a, pero no mayor que, el punto de fusión. En diversas realizaciones, la temperatura a la que se puede deformar por compresión está entre el punto de fusión y una temperatura 20°C menor que el punto de fusión o entre el punto de fusión y una temperatura 10°C menor que el punto de fusión.

El material volumétrico reticulado se puede calentar a una temperatura a la que se puede deformar por compresión en una cámara de deformación como se ilustra en las figuras o se puede precalentar en una estufa a la temperatura a la que se puede deformar por compresión. En diversas realizaciones, el material volumétrico se calienta a una temperatura justo por debajo del punto de fusión, tal como el punto de fusión menos 5° o el punto de fusión menos 10° y se pone en una cámara de deformación calentada. La cámara de deformación mantiene preferiblemente una temperatura a la que se puede deformar por compresión. Si se desea, la cámara de deformación se puede calentar o termostatar para mantener una temperatura constante. Alternativamente, la cámara de deformación no se calienta ella misma pero presenta suficientes propiedades de aislamiento para mantener el material volumétrico a una temperatura a la que se puede deformar por compresión durante el transcurso de aplicación de presión descrita a continuación. En diversas realizaciones, la temperatura de la cámara de deformación se mantiene a varios grados por debajo de la temperatura de fusión para evitar la fusión.

Deformación

Cuando el material volumétrico reticulado está a una temperatura a la que se puede deformar por compresión, se aplica presión al material volumétrico para inducir un cambio en la dimensión, en una dirección ortogonal a la dirección axial. Las dimensiones del material volumétrico cambian como respuesta a la aplicación de presión, que da como resultado el "trabajo" del material reticulado con flujo de material del material volumétrico calentado. Se aplica fuerza (o, de manera equivalente, presión, que es fuerza dividida por área) a fin de que al menos un componente del cambio de la dimensión sea ortogonal a la dirección axial del material volumétrico, siendo el cambio dimensional o positivo o negativo. Para ilustrar, para varillas cilíndricas y otros materiales volumétricos que presentan una sección transversal constante a lo largo de la dirección axial del material volumétrico, se aplica fuerza de compresión en una dirección perpendicular a la dirección axial para disminuir una dimensión axial.

Se puede usar cualquier método adecuado para aplicar la fuerza de compresión en una dirección ortogonal a la dirección axial. Ejemplos no limitantes incluyen extrusión por boquillas y el uso de rodillos, placas de compresión, grapas y medios equivalentes.

Extrusión

En diversas realizaciones, se aplica fuerza de deformación en la dirección ortogonal a la dirección axial del material volumétrico por extrusión del material volumétrico por una boquilla o series de boquillas. La extrusión por la boquilla

o boquillas se realiza en la dirección axial del material volumétrico. Se pueden fabricar boquillas adecuadas por métodos de mecanizado tradicionales, por mecanizado por descarga eléctrica o por otras técnicas conocidas en la técnica de las herramientas para mecanizado.

Una boquilla usada en los procedimientos de extrusión presenta una forma y tamaño seleccionados para aplicar presión en una dirección transversal al material volumétrico de la manera deseada. Ejemplos de formas incluyen, sin limitación, círculos y sus equivalentes topológicos, formas unidas por curvas cerradas, formas unidas por una curva cerrada hecha de segmentos rectos y segmentos curvos, polígonos regulares y polígonos no regulares. Sin limitación, la boquilla presenta una o más formas cóncavas, formas convexas, formas lisas (por ejemplo, con una derivación continua), forma lisa con una vuelta o vueltas (por ejemplo, puntos en que la derivación no es continua) o formas unidas por líneas rectas (por ejemplo, polígonos regulares y no regulares). En diversas realizaciones, se prefieren ciertas formas de boquilla por su facilidad de fabricación. La elección de la forma de la boquilla también se tiene que hacer considerando la compatibilidad con la forma y el tamaño del material volumétrico que se tiene que trabajar.

El acto de extruir convierte la presión de un pistón de extrusión en una dirección axial en presión en la dirección transversa aplicada por la boquilla. Dependiendo de la configuración de la boquilla usada y la forma y el área de sección transversal de la pieza de trabajo referente a la forma y el área de la sección transversal de la boquilla, se realiza extrusión con una reducción en el área en sección transversal (una "boquilla de reducción"), con un incremento en el área en sección transversal (una "boquilla creciente") o sin cambio en el área en sección transversal (una "boquilla isoareal"). Se ilustran diversas realizaciones de extrusión en las Figuras. Se tiene que observar que las Figuras no están dibujadas necesariamente a escala y no representan necesariamente configuraciones preferidas para cualquier realización individual; las Figuras se usan para ilustrar los conceptos.

Boquilla de reducción

Una boquilla de reducción presenta un área en sección transversal que es menor que el área en sección transversal del trozo que se tiene que extruir por la boquilla. Durante la extrusión por una boquilla de reducción, la presión ejercida sobre el material volumétrico en una dirección ortogonal a la dirección axial causa al menos una dimensión transversa del material volumétrico que se tiene que reducir comparado con la dimensión original del material volumétrico. En otras palabras, el diámetro u otra dimensión transversal del material volumétrico después de extrusión es menor que la dimensión antes de la extrusión.

La reducción relativa en la dimensión del material volumétrico en las direcciones transversas se puede expresar como una relación de la dimensión d_1 original a la dimensión d_2 reducida. Dependiendo del método de reducción de la dimensión por aplicación de fuerza de compresión, el valor numérico de la relación d_1/d_2 se puede referir como un coeficiente de estiramiento o una compresión diametral. Para extrusión, es práctica común referirse a un coeficiente de estiramiento; a menos que se indique de otro modo a partir del contexto, el término coeficiente de estiramiento se usará en la presente memoria para referirse a todas las geometrías.

Se tiene que entender que la dirección transversa (la dirección ortogonal a la dirección axial) propia contiene dos ejes que se pueden dibujar en ángulos rectos al eje longitudinal. En diversas realizaciones, se puede deformar el material volumétrico por una cantidad diferente a lo largo de los dos ejes transversales y se puede definir un coeficiente de estiramiento para ambos ejes (o de manera equivalente, cualquier combinación lineal de los dos ejes). La orientación de los ejes transversales es arbitraria; si se requiere para análisis, los ejes se pueden seleccionar para simplificar la geometría de las fuerzas aplicadas. Cuando la sección transversal del material volumétrico es circular, se puede aplicar igual fuerza de deformación en todas las direcciones transversales por extrusión por una boquilla de reducción circular. En este caso no limitante, la dimensión d_2 corresponde al radio o diámetro del material extruido y el coeficiente de estiramiento es la fracción definida por división de d_1 por d_2 .

En diversas realizaciones, el coeficiente de estiramiento es 1,1 o mayor y menor que aproximadamente 3. En diversas realizaciones, el coeficiente de estiramiento es 1,2 o mayor y es preferiblemente aproximadamente 1,2 a 1,8. Es aproximadamente 1,5 en un ejemplo no limitante. Niveles mínimos de coeficiente de estiramiento proporcionan suficiente flujo de material en el material reticulado para proporcionar los beneficios descritos en la presente memoria. Cuando el material reticulado es "trabajado" en una mayor extensión, las dimensiones en la dirección transversal cambian en una mayor extensión, aumentando así el coeficiente de estiramiento calculado. A medida que aumenta el coeficiente de estiramiento, se alcanza eventualmente un punto al que la deformación introducida por el cambio de dimensión es demasiado grande y las propiedades de los materiales poliméricos reticulados empeoran. De acuerdo con esto, en diversas realizaciones el coeficiente de estiramiento es 3,0 o menos, 2,5 o menos y preferiblemente aproximadamente 2,0 o menos. En una realización preferida, la fuerza de compresión se aplica más o menos de manera isotrópica alrededor del material volumétrico en una dirección transversa a un eje longitudinal. De acuerdo con esto, la reducción en la dimensión se aplicará normalmente en todas las direcciones transversas. Para ilustrar, una sección transversal circular permanece redonda pero se reduce en diámetro, mientras que una sección transversal poligonal tal como un cuadrado o rectángulo se reduce en todos los lados.

Cuando se aplica fuerza de compresión de manera anisótropa con una boquilla de reducción, las dos dimensiones de la pieza de trabajo ortogonales a la dirección axial larga cambian por diferentes cantidades. Al menos una se

reduce en tal extensión que el área en sección transversal de la boquilla es menor que la de la pieza de trabajo. Ejemplos de boquillas que aplican fuerza o presión de manera anisótropa incluyen formas ovales, rectangulares y otras formas "asimétricas". Las formas asimétricas incluyen las que resultan de la deformación de un círculo, tales como elipses, óvalos y similares.

- 5 La geometría de extrusión por una boquilla de reducción se ilustra de forma esquemática en las Figuras 1 y 2. Una boquilla 6 de reducción se dispone entre una cámara 2 de deformación y una cámara 4 de soporte. Como se muestra, la cámara de soporte presenta el mismo diámetro que la boquilla. En diversas realizaciones está provista de agua u otros medios de enfriamiento para enfriar lentamente el material extruido desde su temperatura a la que se puede deformar por compresión. La figura se muestra en una vista en sección transversal para ilustrar que la
- 10 boquilla 6 de reducción reduce el diámetro o la dimensión del material extruido desde una dimensión d_1 original a una dimensión d_2 extruida, ya que la extrusión es de izquierda a derecha en la Figura. A medida que el material volumétrico calentado reticulado pasa desde la cámara de deformación por la boquilla 6 de reducción, el material fluye por la pared 5 de la boquilla que conduce a una constricción 10 que tiene el diámetro d_2 de la cámara 4 de enfriamiento.
- 15 Diversas geometrías de la boquilla de reducción se ilustran en forma no limitante en la Figura 2. Las Figuras 2a a 2e muestran la configuración relativa de la pared 20 de la cámara de deformación y la constricción 10 de la boquilla. La pared 5 de la boquilla se ve que conecta la cámara de deformación por enfriamiento a la cámara de enfriamiento. En la Figura 2a, la sección transversal de tanto la cámara 2 de deformación como la cámara 4 de enfriamiento son circulares (indicado con la ilustración de la disposición relativa de la pared 20 de la cámara y la restricción 10), con
- 20 las dimensiones d_1 y d_2 correspondiendo a sus respectivos diámetros. En la Figura 2b, la cámara de deformación es cuadrada o rectangular caracterizada por una dimensión d_1 que puede ser tomada de manera arbitraria a lo largo de una diagonal o a lo largo de un lado. En la figura 2b, la restricción 10 también es rectangular pero con la dimensión d_2 menor. Las Figuras 2c a 2e ilustran otras combinaciones de deformaciones circulares, cuadradas y triangulares y cámaras de enfriamiento conectadas por las boquillas 6 de reducción con una pared 5 de la boquilla y se ofrecen por
- 25 medio de ejemplo no limitante.

Como se observó anteriormente, el material volumétrico en la cámara 2 de deformación se mantiene a una temperatura a la que se puede deformar por compresión. A tal temperatura, el material puede fluir como respuesta a la presión ejercida sobre el material. Cuando la temperatura a la que se puede deformar por compresión está por debajo del punto de fusión, el material experimenta un flujo de estado sólido por la boquilla 6 de reducción. La

30 presión o la fuerza aplicada al final de la barra por el pistón se traduce por la boquilla en fuerza de compresión que reduce la dimensión del material volumétrico en la dirección transversa. Por conveniencia, la cámara de deformación ilustrada en la Figura 1 se puede conformar para igualar relativamente estrechamente el diámetro o la dimensión d_1 del material volumétrico que se tiene que extruir.

Cuando se extruye el material en una cámara de soporte como se ilustra en la Figura 1, como se indica se puede dejar enfriar el material al tiempo que se mantiene en un estado deformado hasta el punto en que d_2 es menor que d_1 . Alternativamente, se puede extruir el material por la boquilla en una región de presión atmosférica, permitiendo que el material volumétrico se recupere inmediatamente desde el cambio de dimensión desde d_1 a d_2 . Cuando no se mantiene en una dimensión reducida, el material reticulado extruido tiende a volver al menos algo a su forma original, a fin de que d_2 tienda a recuperarse aproximadamente a su dimensión d_1 original. Normalmente, la

35 recuperación tiene lugar dentro de los segundos de ser extruido por la boquilla en condiciones de presión atmosférica.

Extruyendo el material volumétrico a coeficientes de estiramiento de aproximadamente 1,1 o mayor, como se describió anteriormente, se trabaja el material extruido induciendo flujo de material a medida que se reducen las dimensiones por pase por la boquilla de extrusión. En diversas realizaciones, la cantidad del trabajo se determina por el coeficiente de estiramiento relativo. Así, son coeficientes de estiramiento preferidos 1,1 o mayor y menor que

45 aproximadamente 3. En algunas realizaciones, se desea aumentar el trabajo del material sin causar una deformación demasiado alta en la parte, por ejemplo por extrusión a un coeficiente de estiramiento alto.

Una manera de aumentar el trabajo del material sin aumentar demasiado el coeficiente de estiramiento es realizar una extrusión secuencial del material volumétrico por una boquilla. En una realización simple, el método implica extruir el material volumétrico por la boquilla de reducción, recogiendo el material a medida que sale de la boquilla y proporcionando el material como entrada a otra boquilla o la misma boquilla. De esta manera, se puede volver a extruir el material para proporcionar una cantidad deseada de trabajo, que conduce a reducción en el nivel de radicales libres en el material. Se ilustran realizaciones no limitantes de la extrusión secuencial en la Figura 3.

50

La Figura 3a muestra extrusión de un material 50 volumétrico por una constricción 10 en una boquilla que reduce la dimensión de d_1 a d_2 en la dirección transversal. En la salida de la boquilla, se alivia la presión aplicada por la constricción (por pase a una región de presión atmosférica) y la dimensión del material volumétrico tiende a aumentar a una dimensión d_1' , que es en general la misma que, o ligeramente menor que, la dimensión d_1 original. Si se desea trabajar el material volumétrico además, el material 50 volumétrico se puede volver a extruir por la boquilla mostrada en la Figura 3a. En la segunda extrusión, se extruye un material volumétrico de dimensión d_1' por

60 la boquilla de reducción. Después de emerger desde la boquilla de extrusión, el diámetro se proporciona como d_1'' ,

que tiende como antes a ser aproximadamente el mismo o ligeramente menor que d_1' . De esta manera, se puede realizar un número arbitrario de extrusiones sobre un material 50 volumétrico para proporcionar un nivel deseado (reducido) de radicales libres en el material volumétrico, surgiendo el nivel inferior del trabajo del material por extrusión por la boquilla.

- 5 Una realización alternativa se muestra en la Figura 3b. Aquí, el material 50 volumétrico se extruye por una constricción 10 a una cámara 15 con una dimensión d_2 menor que la dimensión d_1 original. Sin embargo, en la Figura 3b, se conforma el aparato de extrusión a fin de que el material volumétrico presente un volumen mayor que la cámara 15. Como resultado, durante la extrusión el material volumétrico se extruye fuera del aparato, según lo cual vuelve a ganar dimensión a un valor d_1' que, como antes, es aproximadamente el mismo que, o ligeramente menor que, el d_1 original. Los materiales 50 trabajados se pueden volver a extruir como antes.

Los ejemplos mostrados en 3a y 3b se caracterizan como extrusiones múltiples por una sola boquilla. También se puede proporcionar trabajo por extrusión por una serie de boquillas como se ilustra de modo no limitante en las Figuras 3c y 3d. La Figura 3c muestra una serie de boquillas que toman el diámetro del material volumétrico desde un diámetro d_1 original a un primer diámetro d_2 restringido a un segundo d_1' expandido a un segundo diámetro d_2' restringido y finalmente a una dimensión final d_1'' . En diversas realizaciones, se considera extruir el material volumétrico (no mostrado) desde la serie de boquillas en condiciones ambientales donde el diámetro vuelve aproximadamente al diámetro d_1 original. Otra realización se muestra de modo no limitante en la Figura 3d, donde se monta una serie de boquillas para llevar el material volumétrico desde una dimensión d_1 original a una segunda dimensión d_2 a una tercera dimensión d_3 . Como antes, se considera extruir el material volumétrico por el aparato, según lo cual la dimensión se recupera a un valor próximo a, o ligeramente menor que, la dimensión d_1 original. Si se desea, el material que se ha hecho pasar por una serie de boquillas como se muestra en modo no limitante en las Figuras 3c y 3d se puede volver a extruir por el mismo aparato o por el aparato tal como se muestra en la Figura 3a y 3b. En todos los casos, la extrusión de nuevo trabaja el material adicionalmente, que en general conduce a una reducción en la concentración de radicales libres, por ejemplo en las regiones cristalinas del material volumétrico.

- 25 Como con las boquillas solas ilustradas en las Figuras 1 y 2, en diversas realizaciones se extruye el material por una serie de boquillas como se ilustra en la Figura 3, pero en una cámara de soporte u otro dispositivo para mantener la dimensión del material extruido a un valor reducido comparado con la dimensión d_1 original. Entonces se enfría el material al tiempo que se mantiene el estado comprimido.

Boquilla creciente

- 30 Otra manera de trabajar el material reticulado para reducir el nivel de radicales libres es inducir flujo en el material volumétrico extruyéndolo en una boquilla creciente. Cuando la temperatura está por debajo del punto de fusión cristalino del UHMWPE u otro material reticulado, el flujo en el material volumétrico se caracteriza como flujo de estado sólido. El método se ilustra de modo no limitante en la Figura 4. En la Figura 4a, mostrada en sección transversal, el material 50 volumétrico se extruye por una restricción 10 a un área de volumen creciente definido por las paredes 5 a una cámara 15 que se caracteriza por una dimensión d_2 que es mayor que la dimensión d_1 . Como se ilustra, normalmente es deseable proporcionar al menos una ligera cantidad de contrapresión 54 para causar que el material volumétrico fluya externo para llenar la cámara 15. Se proporciona contrapresión por cualquier medio adecuado, tal como sin limitación con un pistón, con un disco de sacrificio montado como se describe a continuación o con presión de fluido. En la eliminación de la presión 54, por ejemplo por su extrusión fuera del aparato de extrusión, la dimensión d_2 tiende a volver a un valor próximo a la dimensión d_1 original. Como se dibuja en la Figura 4, el aparato de extrusión comprende además una pared 5' decreciente que conduce a una segunda constricción 10' que define una boquilla de reducción como se ilustra por ejemplo en la Figura 3. En una realización preferida, después de extrusión por una boquilla creciente como se muestra en la Figura 4a y en la cámara 15 (Fig. 4b), el material volumétrico es extruido además por una boquilla decreciente como se ilustra además en la Figura 4c para devolver la dimensión a un valor d_1' que es menor que d_2 . Alternativamente o además, el material volumétrico se extruye por una serie de boquillas crecientes análogas a la mostrada en la Figura 3d para la boquilla decreciente. En diversas realizaciones, se trabaja el material 50 volumétrico por extrusión por una secuencia de boquillas crecientes y decrecientes como se ilustra esquemáticamente en la Figura 4.

Boquilla isoareal

- 50 En una realización particular, el material volumétrico es trabajado por extrusión por una boquilla que cambia las dimensiones de la sección transversal del material volumétrico alargado que se está extruyendo, pero no cambia sustancialmente el área en sección transversal. El trabajo del material volumétrico se proporciona por extrusión, aunque no tiene lugar cambio neto en el área. En diversas realizaciones, la extrusión isoareal es ventajosa debido a que la extrusión requiere menos fuerza de pistón, puesto que hay menos resistencia a fluir debido al cambio de área neto de valor pequeño o cero en la sección transversal.

Pensando en términos de los ejes x e y del área de sección transversal, es evidente que para una extrusión isoareal por una restricción, es necesario que al menos una dimensión de la sección transversal disminuya mientras otra aumenta. La propia boquilla se puede conceptualizar como que proporciona un primer área de sección transversal, que en la mayoría de las aplicaciones prácticas es sustancialmente la misma que la sección transversal del material

volumétrico que se tiene que trabajar. La boquilla isoareal también proporciona un segundo área de sección transversal que tiene el mismo área de sección transversal, pero tiene diferentes dimensiones. En una simple ilustración, la primera forma es un círculo y la segunda forma es un óvalo o elipse con el mismo área que el círculo. La dimensión del círculo se determina de manera conveniente por un radio o diámetro, mientras las dimensiones del óvalo se proporcionan por un eje principal y secundario. Los valores de diámetro y ejes principal y secundario se seleccionan para proporcionar círculos y óvalos isoareales según principios geométricos conocidos. Por supuesto, el método se puede generalizar para proporcionar formas isoareales para cualquier configuración de partida de manera arbitraria del material volumétrico. Como se indica, una forma volumétrica común de UHMWPE reticulado es un cilindro de aproximadamente 8 cm (3 pulgadas) de diámetro y 36 cm (14 pulgadas) de longitud. De acuerdo con esto, se proporciona extrusión isoareal para el material volumétrico reticulado ejemplar si la segunda forma presenta un área de sección transversal de aproximadamente $4,5 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ (7,06 pulgadas cuadradas) ($\pi d^2/4$ cuando el diámetro d es 8 cm (3 pulgadas)).

Como practicidad física, hay una zona de transición entre la primera forma de la boquilla y la segunda forma de la boquilla. En realizaciones preferidas, el área de sección transversal en esta zona de transición es la misma que la primera forma y la segunda forma, ya que "se transforma" desde la primera forma a la segunda forma para proporcionar restricción isoareal. En diversas realizaciones, el requerimiento absoluto de precisión matemática en el mecanizado de tales formas de boquilla y zonas de transición se relaja ligeramente; la característica clave de este aspecto es que, debido a las áreas aproximadamente iguales de las dos formas, la extrusión por la boquilla tiene lugar con un mínimo de entrada de energía para proporcionar ventajas como se describe en la presente memoria.

La geometría y el montaje de boquillas isoareales se ilustra de modo no limitante en la Figura 5. La Figura 5a muestra un aparato de extrusión, donde 20 es la pared de una herramienta de boquilla elíptica. El aparato de extrusión se ilustra mostrando formas de extrusión isoareales indicadas como 200, 300, 400, 500 y 600. Las formas están conectadas por zonas de transición con las paredes internas 21, 22, 23 y 24. Una vista a lo largo de la línea 5b de corte ilustra que en relación con la forma 200 circular, la forma 300 es un óvalo vertical. La vista a lo largo de la línea 5c muestra que la forma 400 vuelve a un círculo. La vista a lo largo de la línea 5d muestra que la forma 500 isoareal es un óvalo girado a 90° para el óvalo de la forma 300. La vista a lo largo de la línea 5e muestra que la forma 600 es de nuevo un círculo. El trabajo de un material volumétrico reticulado se realiza como antes empujando un material volumétrico (no mostrado) por una boquilla o series de boquillas ilustradas como 200, 300, 400, 500 y 600 en la Figura 5. Como antes, el material volumétrico se puede trabajar además por extrusión de nuevo posterior por el mismo aparato. Como se ilustra con extrusión isoareal, en diversas realizaciones se prefiere proporcionar una pluralidad de etapas de restricción isoareal, incluyendo cambios en la forma a lo largo de diferentes ejes. Esto proporciona flujo de material en más de una dimensión y tiende a conducir a mejor reducción de la concentración de radicales libres inducida por el flujo de material.

Para ilustrar además, se proporcionan vistas desde arriba y laterales, respectivamente, del lado derecho de la Figura 5a en las Figuras 5f y 5g. Muestran la forma 500 isoareal oval dispuesta entre dos formas 400 y 600 de boquilla circulares.

Disco de sacrificio

En una realización preferida, se usa un denominado disco de sacrificio para mejorar la eficacia del procedimiento de extrusión. El concepto de usar un disco de sacrificio se ilustra en la Figura 6; su uso se adapta fácilmente a otras configuraciones. Con referencia a la Figura 6, se proporciona un pistón 30 en una posición retraída con respecto a la cámara 2 de deformación. La Figura 3b muestra el pistón 30 retraído y la cámara 2 de deformación llena con un material 50 volumétrico de tipo varilla y un disco 40 de sacrificio. El disco 40 de sacrificio se fabrica preferiblemente de un polímero reticulado, que puede ser el mismo que el polímero reticulado del material 50 volumétrico. Es preferiblemente de aproximadamente la misma forma y área de sección transversal que el material 50 volumétrico que se tiene que extruir. En la Figura 3c, se muestra el pistón 30 empujando el disco 40 de sacrificio, que a su vez empuja el material 50 volumétrico para mover el material 50 volumétrico por la boquilla 6 de reducción a la cámara 4 de enfriamiento. La Figura 3d muestra la situación en el extremo del recorrido del pistón 30. El material 50 volumétrico está sentado completamente en la cámara 4 de enfriamiento, mientras el disco 30 de sacrificio ocupa la boquilla 6 de reducción. Con la retracción del pistón 30, como se muestra en la Figura 3e, el disco 40 de sacrificio tiende a volver a su dimensión original debido a que no se está enfriando en la cámara de enfriamiento como hace el material 50 volumétrico. Como resultado, el disco de sacrificio tiende a liberarse él mismo de la boquilla de reducción, como se muestra en la Figura 3f. Se puede retirar el disco 40 de sacrificio después de la cámara de deformación y se repite el procedimiento después de un ciclo de tiempo en que se enfría el material 50 volumétrico a una temperatura de solidificación adecuada, como se discutió anteriormente.

Rodillos

En diversas realizaciones, el trabajo del material volumétrico según la invención se proporciona haciendo pasar el material volumétrico entre series de rodillos, al tiempo que se aplica fuerza al material volumétrico por medio de los rodillos para cambiar una dimensión del material en la dirección transversal. La geometría de un sistema de rodillos se ilustra en un sistema simple en la Figura 7. La Figura 7a muestra una vista en perspectiva de un material volumétrico en la forma de un cilindro a medida que pasa entre los rodillos 100. La vista de la Figura 7b está bajo la

dirección axial del material 50 volumétrico. Se aplica presión a los rodillos como se indica por las flechas en la Figura 7b para cambiar la dimensión de d_1 a d_2 , como se ilustra en la Figura 7c. Se ve a partir de la Figura 7 que una distinción entre aplicar fuerza por rodillos y aplicar fuerza por extrusión es que cuando se usan rodillos, la fuerza tiende a aplicarse en un número finito de puntos alrededor del material volumétrico, mientras para la realización de extrusión, la fuerza tiende a ser aplicada toda alrededor de la sección transversal del material volumétrico. Los rodillos se pueden usar para aplicar una fuerza de compresión en una dirección ortogonal a la dirección axial.

Como se sabe, los rodillos 100 normalmente presentan rodillo u otros medios para el avance del material 50 volumétrico, mientras que pasa el material entre los rodillos que proporcionan puntos de apretado o restricciones. El trabajo del material se realiza en algunas realizaciones haciendo pasar el material entre una sola serie de rodillos. Si se desea, se puede realizar trabajo adicional con una sola serie de rodillos por enrollado del material de una parte a otra entre los rodillos y/o haciendo pasar el material entre los rodillos más de una vez.

En diversas realizaciones los rodillos están espaciados suficientemente separados y la velocidad de los rodillos se selecciona para proporcionar puntos de restricción lejos suficientemente aparte para que la dimensión comprimida del material después de pasar por los primeros rodillos se recupere al menos en parte antes de ser comprimida de nuevo con una segunda serie de rodillos. Esto se ilustra en la Figura 8. Como con extrusión por una serie de boquillas decrecientes y crecientes, la dimensión d_1 original se reduce a d_2 y se recupera a d_1' después de la primera serie de rodillos. La segunda serie de rodillos comprime la dimensión a d_2' , mientras que después de los segundos rodillos la dimensión aumenta a d_1'' , que es aproximadamente la misma que d_1 . Si la distancia L entre la primera y la última serie de rodillos es más corta que la longitud total del material trabajado, los múltiples rodillos mostrados de manera no limitante en la Figura 8 se pueden montar o programar para invertirse para proporcionar un movimiento de un lado a otro del material entre los rodillos. De esta manera, se puede aplicar una cantidad deseada de trabajo de una manera conveniente de manera mecánica. Como antes, la dimensión del material tiende a recuperarse una vez que se alivia la presión aplicada por los rodillos.

En diversas realizaciones, se proporciona una serie de rodillos suficientemente próxima para que la dimensión del material no se recupere completamente en el tiempo que lleva que el material se desplace entre los pares de rodillos individuales en la serie. De esta manera se usa una serie de rodillos para proporcionar presión a lo largo de una sección relativamente larga del material 50 volumétrico a medida que se transporta por el movimiento de los rodillos. Tal situación se ilustra por la Figura 7a, en una configuración no limitante.

Cualquiera que sea el espaciamiento de los rodillos, en diversas realizaciones las series de rodillos individuales se proporcionan con configuraciones compensadas. Por ejemplo, una primera serie de rodillos se proporciona en una primera orientación como se ilustra de modo no limitante en la Figura 7b. Una segunda serie de rodillos se proporciona en una segunda orientación, por ejemplo según la ilustración en la Figura 7d. Así la Figura 7c representa la deformación en una primera dirección transversal para disminuir la dimensión a d_2 , mientras que la Figura 7d representa la deformación en una segunda dirección transversa. De esta manera adicional, se puede trabajar el material en una extensión deseada para realizar una reducción en la concentración de radicales libres inducida en el material por la etapa de reticulación.

Otras configuraciones de rodillos son posibles basadas en la descripción en la presente memoria. El aspecto unificador es que los rodillos proporcionan constricciones o puntos de apretado que cambian la dimensión del material que se está trabajando para inducir una cantidad deseada de flujo de material. También se aprecia que no todos los rodillos en un sistema necesitan ser rodillos conductores. Más bien, uno o más de los rodillos se pueden configurar para proporcionar movimiento al material, mientras que los otros se pueden configurar para proporcionar solo compresión.

En diversas realizaciones, el material es tratado con rodillos al tiempo que se mantiene a una temperatura a la que se puede deformar por compresión, por ejemplo en una estufa de temperatura constante. En otras realizaciones, el trabajo del material mediante rodillos tiene lugar en condiciones ambientales para permitir que el material se enfríe al mismo tiempo que se está trabajando. Cuando se desee, la presión de los rodillos aplicada con el tiempo se puede variar, por ejemplo para reducir lentamente la presión aplicada (y así el cambio de la dimensión inducido en la dirección transversal) hasta que el material ha alcanzado una temperatura de solidificación.

En general, los rodillos se configuran para proporcionar un régimen de presión deseado alrededor del área en sección transversal del material volumétrico. Por ejemplo, un sistema de 2 rodillos se ilustra en la Figura 7a, mientras que se ilustran sistemas de 3 rodillos en la Figura 7f y se ilustran sistemas de 4 rodillos en la Figura 7g.

También se varía la cantidad de trabajo en diversas realizaciones proporcionando medios de rodillo con velocidades variables. El tiempo que pasa el material volumétrico en un estado comprimido debido a la acción de los rodillos es inversamente proporcional a la velocidad por la que los rodillos mueven el material volumétrico por el aparato.

Se aplica presión por los sistemas de rodillos por medios mecánicos conocidos, tales como sin limitación engranajes, hidráulica, resortes y similares. Se puede definir un coeficiente de compresión que sea análogo al coeficiente de estiramiento definido para extrusión. Con referencia a la Figura 7, el coeficiente de compresión se define por la razón de la dimensión original d_1 a la dimensión d_2 comprimida. En diversas realizaciones, los valores preferidos para la

razón de la restricción tienen los mismos valores que el coeficiente de estiramiento para la realización de extrusión

Moldeo por compresión

Otra manera de trabajar el material por cambio de una dimensión en la dirección transversal es aplicar presión entre las placas en un modo de moldeo por compresión. El procedimiento se ilustra de una manera no limitante en la Figura 9. La Figura 9a muestra un dibujo en perspectiva de un material 50 volumétrico alargado entre las placas 150 de un aparato de moldeo por compresión. Las marcas 140 de tilde muestran la orientación relativa de la barra 50 entre las placas 150. La Figura 9b muestra, en vista en sección transversal mirando bajo la dirección axial del material volumétrico (se muestra para ilustración como un cilindro con sección circular), las placas 150 en contacto con el material antes y después de la reducción de la dimensión transversa de d_1 a d_2 . Un coeficiente de compresión se define como d_1 / d_2 , que en diversas realizaciones tienen valores preferidos tales como los proporcionados anteriormente para el coeficiente de estiramiento en el caso de extrusión. Después de compresión, se alivia la presión opcionalmente (no mostrado) y se enfría el material. Alternativamente, se somete el material 50 a una serie de compresiones para proporcionar una cantidad deseada de trabajo del material volumétrico. Pueden tener lugar compresiones posteriores con el material en la misma orientación en cuanto a la primera compresión. En diversas realizaciones, se hacen compresiones posteriores con el material en una orientación diferente con respecto a las placas. Como se ilustra por la Figura 9c en un modo no limitante, se gira el material 90° desde su primera orientación y se aplica de nuevo fuerza de compresión. En diversas realizaciones, el procedimiento de compresión y alivio de la presión se repite usando diversas orientaciones para conseguir una cantidad deseada de trabajo del material volumétrico.

La Figura 9 muestra las placas de compresión orientadas paralelas entre sí, a fin de que tenga lugar compresión en una extensión igual a lo largo de todo el material volumétrico. El método de compresión, sin embargo, es completamente general, permitiendo la compresión entre placas que están inclinadas unas respecto de otras, para que proporcionen un coeficiente de compresión desigual a lo largo del material volumétrico. Después de aliviar la presión de compresión, se pueden realizar compresiones posteriores con la misma configuración o diferente para proporcionar la cantidad deseada de "trabajo" y flujo de material por todo el material volumétrico tratado. En una realización, la orientación de las placas durante el contacto con el material volumétrico se cambia durante el contacto para proporcionar una clase de masaje de los rodillos a lo largo de la longitud de la dirección axial del material volumétrico. En diversas realizaciones, se proporciona al menos una de las placas 150 con una curvatura a fin de que se mantenga un contacto de rodillos entre el material volumétrico y dos placas curvadas o una placa plana y una placa curvada. Se ve fácilmente que las realizaciones con placas curvadas en disposiciones como la Figura 9 presentan muchos elementos en común con el procedimiento de aplicar presión con rodillos descrito anteriormente.

Los métodos descritos en la presente memoria - extrusión, tratamiento por rodillos y moldeo por compresión, por medio de ejemplo no limitante - implican todos la aplicación de presión a un material volumétrico de tal manera que cambie una dimensión en la dirección transversal del material volumétrico desde su valor original. Como resultado de la aplicación de presión, el material en el material volumétrico fluye a fin de que el material volumétrico tenga una forma diferente. En muchos casos, se aplica presión en la dirección transversal para cambiar la dimensión. En el caso de la boquilla creciente, se aplica presión o contrapresión en la dirección axial para proporcionar el flujo de material. Sin embargo se aplica, cuando se reduce o se alivia después la presión, el material volumétrico tiende a experimentar una recuperación en las dimensiones de vuelta a aproximadamente el valor de partida, debido a la naturaleza reticulada del material volumétrico sobre el que se está aplicando la presión. Ambos procedimientos - compresión y alivio de presión- producen que fluya el material y el material volumétrico que se tiene que "trabajar". Se cree que el flujo de material conduce a enfriar rápidamente radicales libres y/o al secuestro de radicales libres en entornos locales en el material volumétrico en el caso de que no sean susceptibles de reacción con oxígeno, agua u otros productos químicos oxidantes, casuales.

En diversas realizaciones, los métodos requieren presurización y alivio de presión secuencial para producir un trabajo o amasado del material. Alternativamente, los métodos proporcionan una etapa única de compresión y una única de alivio de presión. Cuando se alivia la presión y la temperatura está aún por encima de la temperatura de solidificación (véase a continuación), la dimensión reducida por aplicación de presión tiende a recuperarse a aproximadamente su valor original. En algunas realizaciones, el área de sección transversal del material volumétrico alargado cambia (disminuye o aumenta) como respuesta a la presión aplicada; en el alivio el área de sección transversal tiende a volver a aproximadamente su valor original. En otras realizaciones, el área de sección transversal no cambia esencialmente (son ejemplos las boquillas isoareales, compresión entre rodillos y compresión entre placas) pero al menos disminuye una dimensión en la dirección transversal; con el alivio las dimensiones tienden a volver a sus valores originales y la forma a la forma original.

Enfriamiento

Después de la reticulación, el calentamiento a una temperatura a la que se puede deformar por compresión y el trabajo como se describió anteriormente, en diversas realizaciones el material polimérico se enfría antes de tratamiento adicional. Alternativamente, el material volumétrico extruido se puede tratar directamente por la etapa de alivio de tensiones descrito a continuación. En una realización no limitante, la varilla u otro material volumétrico caracterizado por una dirección axial se enfría a una temperatura de solidificación en una cámara de enfriamiento u

otro medio mientras se mantiene presión suficiente para mantener la dimensión del material volumétrico extruido por debajo de la dimensión original del material volumétrico reticulado. En la extrusión u otras realizaciones de fuerza de compresión, la presión requerida para mantener la dimensión menor que la dimensión original puede ser más o menos presión que la requerida para cambiar originalmente la forma del polímero, tal como por extrusión. Como se indica, el material volumétrico tal como UHMWPE extruido se mantiene en una cámara de enfriamiento o dispositivo similar durante un tiempo suficiente para alcanzar una temperatura a la que el material volumétrico ya no tenga tendencia a aumentar en dimensión con la eliminación de la presión. Esta temperatura se designa como la temperatura de solidificación; para UHMWPE la temperatura de solidificación se alcanza cuando un termostato embebido en la pared de enfriamiento (aproximadamente 1 mm desde la superficie de la pared interior) marca aproximadamente 30°C. La temperatura de solidificación no es una temperatura de cambio de fase tal como una fusión o congelación. También se tiene que observar que un material tal como UHMWPE se puede enfriar a la temperatura de solidificación independientemente de si el material se calentó por encima de, o por debajo de, el punto de fusión en una etapa de tratamiento previa.

En diversas realizaciones, después de extrusión u otra aplicación de fuerza de deformación en una dirección ortogonal a la dirección axial del material volumétrico polimérico reticulado, la fuerza de deformación por compresión se mantiene en el material volumétrico hasta que se enfríe el material volumétrico a la temperatura de solidificación. Tal mantenimiento de fuerza de compresión se proporciona de manera conveniente en la realización de boquilla de reducción ilustrada en las Figuras 1 y 2. Después de la extrusión por la boquilla 6 de reducción, el material volumétrico se mantiene en la cámara 4 de enfriamiento. En la realización mostrada en las Figuras, la cámara de enfriamiento es de tal tamaño y forma como para soportar el material volumétrico extruido en una dimensión o diámetro d_3 , que es menor que la dimensión d_1 original del material volumétrico y es convenientemente aproximadamente la misma que la dimensión d_2 extruida en un ejemplo no limitante. El material reticulado tiene una tendencia a volver a su dimensión original por expansión cuando la temperatura está por encima de la temperatura de solidificación. La fuerza de expansión del material volumétrico está contrarrestada por las paredes de la cámara de enfriamiento, con el resultado de que se mantiene la fuerza de compresión sobre el material volumétrico mientras se enfría. En diversas realizaciones, la cámara de enfriamiento se proporciona con medios de enfriamiento tales como camisas de enfriamiento o serpentines para eliminar calor de la cámara de enfriamiento y el material volumétrico polimérico extruido.

Con referencia a las figuras para ilustración, a medida que se enfría el material volumétrico extruido polimérico en la cámara de enfriamiento, se alcanza una temperatura a la que el material ya no tiene tendencia a expandirse o revierte a su dimensión d_1 original. A esta temperatura, denominada la temperatura de solidificación, el material volumétrico ya no ejerce presión sobre las paredes de la cámara de enfriamiento y se puede eliminar. En realizaciones preferidas, el material se enfría a aproximadamente 30°C, cuando se mide por termostatos en las paredes de la cámara, antes de eliminación.

Las temperaturas de la cámara de deformación y la cámara de enfriamiento se pueden medir por medios convencionales, tales como por termopares embebidos en las paredes de las respectivas cámaras. Por ejemplo, se ha encontrado que cuando un termopar en la pared de la cámara de enfriamiento indica una temperatura de 30°C, un material volumétrico extruido hecho de UHMWPE ha alcanzado una temperatura volumétrica por debajo de una temperatura de solidificación a la que el material pierde su tendencia a expandirse. La temperatura cuando se mide con, por ejemplo, un termopar embebido en la pared de la cámara de enfriamiento no representa necesariamente una temperatura volumétrica o de equilibrio del material en la cámara de enfriamiento. Se puede proporcionar una velocidad de enfriamiento apropiada en la cámara de enfriamiento por uso de fluidos de intercambio de calor tales como agua o mezcla de agua y glicol y mantener el material volumétrico en la cámara de enfriamiento durante un tiempo y hasta que se alcanza una temperatura a la que se observa que la eliminación del material volumétrico de la cámara no da como resultado un aumento significativo de diámetro. Así, en diversas realizaciones, el enfriamiento a una temperatura de solidificación de, por ejemplo, 90°F o 30°C significa dejar el material volumétrico extruido en la cámara de enfriamiento hasta que el termopar embebido en las paredes de la cámara de enfriamiento marca 90°F o 30°C. Como se indica, se ha encontrado que tal periodo de enfriamiento es suficiente para eliminar el material volumétrico, incluso aunque la temperatura de equilibrio volumétrica del interior del material volumétrico pudiera ser mayor que la temperatura medida.

En diversas realizaciones, el material volumétrico extruido se mantiene en la cámara de enfriamiento durante un periodo de tiempo adicional, tal como 10 minutos, después de que el termopar embebido marque 90°F o 30 °C. El periodo de enfriamiento adicional puede permitir que se elimine de manera más fácil el material enfriado de la cámara de enfriamiento. En una realización, cuando el termopar alcanza una lectura de 30°C, un controlador lógico programable (clp) pone en marcha un temporizador que a su vez proporciona una señal cuando ha pasado el tiempo deseado. En ese tiempo un operador puede retirar el material reticulado deformado por compresión de la cámara o se pueden accionar pistones u otros dispositivos adecuados para efectuar la eliminación.

Alternativamente, se permite que el material deformado por compresión y trabajado se enfríe sin presión aplicada. La pieza de trabajo tiende a volver a las dimensiones originales que tenía antes del trabajo. En diversas realizaciones, el trozo se extruye en aire o en una cámara de enfriamiento de dimensión aproximadamente igual a la de la pieza de trabajo original. Si se usan rodillos para comprimir y trabajar el material, la tensión del rodillo se puede eliminar y se deja enfriar el material.

Alivio de tensión

Como se observó anteriormente, después de que se reduce o se alivia la presión en el trabajo de los materiales volumétricos, las dimensiones de los materiales volumétricos tienden a volver a aproximadamente sus valores originales. Esto es consistente con una cierta cantidad de "memoria de la forma" que es característica de materiales poliméricos reticulados. Normalmente, sin embargo, la vuelta a las dimensiones originales no es 100%; en varios modelos esto es atribuible a la vuelta incompleta a un estado de equilibrio original, a la ausencia de un estado de equilibrio en el primer lugar o incluso a una serie de pequeños cambios irreversibles en estructura como resultado del trabajo. Hasta un cierto punto, tales condiciones de no equilibrio se pueden evitar o mitigar operando a niveles bajos de manera conveniente del coeficiente de estiramiento o coeficiente de compresión en las etapas de trabajo descritas en la presente memoria. Pero hasta una cierta extensión, algunas de tales pequeñas desviaciones del equilibrio son inevitables. Como resultado, el material trabajado y enfriado contiene una cierta cantidad de tensión interna. Tal tensión está sometida a alivio en el tiempo cuando se mantiene en condiciones fisiológicas, que podía conducir a cambios de la dimensión y similares del implante instalado. Esto sería por supuesto indeseable.

Por al menos estas razones, se alivia preferiblemente la tensión del material volumétrico después del trabajo del material en la dirección transversal y enfriamiento opcional a una temperatura de solidificación y previamente a ser mecanizado en un componente de soporte para uso en un implante médico tal como una articulación artificial. En una realización, el alivio de la tensión se realiza por calentamiento a una temperatura de alivio de la tensión, preferiblemente por debajo del punto de fusión del material volumétrico polimérico. Si el enfriamiento en la etapa previa se realiza mientras se mantiene la fuerza de deformación, el material volumétrico en el alivio de la tensión tiende a expandirse y volver a una dimensión próxima a su dimensión original. En el ejemplo no limitante de una varilla extruida, a medida que se calienta el material volumétrico, el diámetro d_3 de la varilla tiende a aumentar a un diámetro que se aproxima a d_1 del material volumétrico original. En diversas realizaciones no limitantes, se ha observado que el material volumétrico retiene aproximadamente 90-95% de su dimensión original con el alivio de la tensión o calentamiento de alivio de la tensión.

El alivio de la tensión se realiza de una variedad de maneras. En diversas realizaciones, el material volumétrico se calienta en una estufa, se calienta por radiación infrarroja, se somete a radiación de microondas o se trata con energía ultrasónica. En diversos aspectos, los métodos tienden a aumentar la temperatura del material volumétrico y proporcionar un efecto térmico. Sin embargo, se cree que algunos de los métodos, por ejemplo ultrasonidos, proporcionan diversa energía distinta de energía térmica para proporcionar el alivio de la tensión.

Para alivio de la tensión de base térmica, el procedimiento de alivio de la tensión tiende a realizarse más rápido y de manera más eficaz a temperaturas mayores. De acuerdo con esto, se prefieren las temperaturas de alivio de la tensión próximas a, pero menores que, la temperatura de fusión, por ejemplo desde el punto de fusión al punto de fusión menos 30 ó 40°C. Para UHMWPE, las temperaturas de alivio de tensión preferidas se incluyen en el intervalo de aproximadamente 100°C a aproximadamente 135°C, 110°C a aproximadamente 135°C, 120°C a 135°C y preferiblemente 125°C a aproximadamente 135°C.

Se realiza alivio de la tensión durante un tiempo para completar el procedimiento de alivio de la tensión. En diversas realizaciones, los tiempos adecuados oscilan desde unos minutos a unas horas. Ejemplos no limitantes incluyen 1 a 12 horas, 2 a 10 horas y 2 a 6 horas en una estufa u otros medios adecuados para mantener una temperatura de alivio de la tensión. Aunque se puede realizar el alivio de la tensión a vacío, en una atmósfera inerte o en un envase diseñado para excluir una atmósfera, se realiza preferiblemente en una atmósfera de aire.

En algunas condiciones, la forma volumétrica extruida solidificada presenta una tendencia a curvarse o desviarse de otro modo de una orientación recta o lineal preferida durante el calentamiento u otro tratamiento asociado con el alivio de la tensión. Para medir esta tendencia, en una realización, el material volumétrico se mantiene en un dispositivo mecánico que actúa manteniendo el material volumétrico recto (medido en la dirección axial) durante la etapa de alivio de la tensión. En un ejemplo no limitante, el material volumétrico se pone en canales en V para mantenerlo recto. Por ejemplo, varios canales en V están igualmente separados entre sí y son parte de la misma estructura física. Los diversos canales en V se pueden soldar, por ejemplo, a la estructura a espaciamientos iguales. Las barras extruidas se colocan sobre una serie de fondo de canales en V y después se monta otra serie de canales en V sobre la parte superior de las barras extruidas para descansar sobre la parte superior de las barras. Estos canales ayudan a mantener las barras rectas durante el alivio de la tensión.

En diversas realizaciones, el producto de las etapas de reticulación, calentamiento, compresión (trabajo), enfriamiento y alivio de la tensión, es un material volumétrico con dimensiones aproximadamente iguales a las del material volumétrico original antes de la reticulación. Como resultado de las etapas asumidas en el material volumétrico, el material volumétrico presenta alta resistencia a la tracción en la dirección axial, un nivel bajo pero detectable de concentración de radicales libres y un alto grado de resistencia a la oxidación.

El procedimiento descrito se puede seguir con respecto a las dimensiones del polímero reticulado en diversas fases del procedimiento. En diversas realizaciones, un material volumétrico con una dimensión o diámetro original de d_1 es reticulado y calentado a una temperatura de deformación por compresión. El material calentado reticulado se comprime después a una dimensión o un diámetro d_2 que es menor que d_1 . En una etapa opcional, se mantiene

después el material mientras se enfría a un diámetro d_3 que puede ser igual que d_2 , pero en cualquier caso es menor que la dimensión o el diámetro original d_1 . Después de enfriamiento, el alivio de la tensión devuelve el material volumétrico a un diámetro d_4 que es mayor que d_3 y en algunas realizaciones es aproximadamente igual a la dimensión o diámetro original d_1 . Por ejemplo, si el material volumétrico original es un cilindro de 8 cm x 36 cm (3" x 14") de UHMWPE, la preforma tratada que resulta de las etapas anteriores tiene preferiblemente típicamente un diámetro de aproximadamente 7 a 8 cm (2,7 a 3 pulgadas).

Después de las etapas de tratamiento descritas anteriormente, el material volumétrico caracterizado por una dirección axial se mecaniza según métodos conocidos para proporcionar componentes de soporte para implantes. En el caso de una preforma de material volumétrico, tratada, cilíndrica, se prefiere primero girar el diámetro externo del cilindro para eliminar cualquier capa externa oxidada y proporcionar un cilindro recto y redondo para tratamiento adicional. En una realización preferida, el cilindro se corta después en palanquillas a lo largo de la dirección axial y cada palanquilla se mecaniza en un componente de soporte adecuado. Preferiblemente, los componentes de soporte se mecanizan a partir de las palanquillas de tal manera que el eje de soporte de carga *in vivo* del componente de soporte corresponde a la dirección axial de la preforma volumétrica de la que se tiene que mecanizar. El mecanizado de esta manera tiene la ventaja de la resistencia aumentada a la tracción y otras propiedades físicas en la dirección axial de la preforma.

Por ejemplo, en componentes de soporte para artroplastias, las tensiones en la superficie de soporte son típicamente multiaxiales y la magnitud de las tensiones depende además de la conformidad de la articulación. Para aplicaciones de cadera, el eje polar de la copa se alinea con el eje longitudinal de la varilla extruida, que corresponde a la dirección axial. La pared de la copa, en el ecuador y borde, es paralela al eje largo de la varilla y se beneficiará de la resistencia aumentada en esta dirección durante la situación hipotética de carga excéntrica y del borde.

Resistencia oxidativa

Se ha encontrado que las preformas de UHMWPE y los componentes de soporte hechos según la invención presentan un alto nivel de resistencia oxidativa, incluso aunque los radicales libres se puedan detectar en el material volumétrico. Para medir y cuantificar la resistencia oxidativa de materiales poliméricos, es común en la técnica determinar un índice de oxidación por métodos infrarrojos tales como los basados en ASTM F 2102-01. En el método ASTM, un área del pico de oxidación se integra por debajo del pico del carbonilo entre 1.650 cm^{-1} y 1.850 cm^{-1} . El área del pico de oxidación se normaliza después usando el área integrada por debajo del tramo del metano entre 1.330 cm^{-1} y 1.396 cm^{-1} . El índice de oxidación se calcula dividiendo el área del pico de oxidación por el área del pico de normalización. El área del pico de normalización justifica variaciones debidas al espesor de la muestra y similares. La estabilidad oxidativa se puede expresar después por un cambio en el índice de oxidación con el envejecimiento acelerado. Alternativamente, la estabilidad se puede expresar como el valor de oxidación alcanzado después de una cierta exposición, puesto que el índice de oxidación al comienzo de la exposición es próximo a cero. En diversas realizaciones, el índice de oxidación de polímeros reticulados de la invención cambia por menos de 0,5 después de exposición a 70°C a cinco atmósferas de oxígeno durante cuatro días. En realizaciones preferidas, el índice de oxidación muestra un cambio de 0,2 o menos o no muestra esencialmente cambio en la exposición a cinco atmósferas de oxígeno durante cuatro días. En un ejemplo no limitante, el índice de oxidación alcanza un valor no mayor que 1,0, preferiblemente no mayor que aproximadamente 0,5, después de dos semanas de exposición a 5 atm de oxígeno a 70°C . En una realización preferida, el índice de oxidación alcanza un valor no mayor que 0,2 después de dos o después de cuatro semanas de exposición a 70° a 5 atm de oxígeno y preferiblemente no mayor que 0,1. En una realización preferida en particular, la muestra no presenta esencialmente oxidación en el espectro infrarrojo (es decir, sin desarrollo de bandas de carbonilo) durante una exposición de dos semanas o cuatro semanas. En la interpretación la estabilidad oxidativa de UHMWPE preparado por estos métodos, se tiene que tener en cuenta que el ruido de fondo o valor de partida en la determinación del índice de oxidación es a veces del orden de 0,1 ó 0,2, que puede reflejar ruido de fondo o una ligera cantidad de oxidación en el material de partida.

La estabilidad a la oxidación tal como se discutió anteriormente se consigue en diversas realizaciones a pesar de la presencia de un nivel detectable de radicales libres en el material polimérico reticulado. En diversas realizaciones, la concentración de radicales libres está por encima del límite de detección de ESR de aproximadamente $0,06 \times 10^{15}$ espines/g y es menor que en un UHMWPE esterilizado por gamma que no esté sometido a ningún tratamiento por calor posterior (después de esterilización) para reducir la concentración de radicales libres. En diversas realizaciones, la concentración de radicales libres es menor que 3×10^{15} , preferiblemente menor que $1,5 \times 10^{15}$ y más preferiblemente menor que $1,0 \times 10^{15}$ espines/g. En diversas realizaciones, la estabilidad a la oxidación es comparable a la del UHMWPE tratado fundido, incluso si según la invención el UHMWPE se trata sólo por debajo del punto de fusión.

Aunque la invención no está limitada por la teoría, los radicales libres en el UHMWPE tratado por deformación descrito anteriormente se pueden estabilizar mucho y hacerse resistentes inherentemente a la degradación oxidativa. Alternativamente o además, se pueden atrapar dentro de regiones cristalinas del material volumétrico y como consecuencia puede ser inevitable participar en el procedimiento de oxidación. Debido a la estabilidad a la oxidación del material, en diversas realizaciones es justificable emplear envases permeables a los gases y esterilización por plasma de gases para el UHMWPE tratado por radiación. Esto presenta la ventaja de evitar esterilización gamma, que tendería a aumentar la concentración de radicales libres y conducir a menor estabilidad a

la oxidación.

En diversas realizaciones, el procedimiento de deformación de estado sólido proporciona polímeros que están caracterizados por una orientación del cristal y molecular. Por orientación molecular se quiere decir que las cadenas poliméricas están orientadas perpendiculares a la dirección de compresión. Por orientación cristalina se quiere decir que los planos del cristal en el polietileno, tales como el plano 200 y el plano 110 están orientados a la dirección paralela al plano de compresión. De esta manera se orientan los planos del cristal. La presencia de las orientaciones se puede mostrar por medio de mediciones birrefringentes, espectros infrarrojos y difracción de rayos-x.

Se entiende que el plano de compresión para artículos comprimidos en una dirección radial es una superficie que rodea y es paralela a la superficie radial del material volumétrico que se trata según la invención. En el ejemplo no limitante de una varilla cilíndrica, una secuencia de secciones transversales circulares a lo largo de la dirección axial define una superficie radial y un plano de compresión perpendicular a esa superficie. Como respuesta a la compresión alrededor del plano radial, las cadenas poliméricas se orientan perpendiculares a la dirección de compresión. Esto tiene el efecto en un cilindro de proporcionar orientación molecular en general paralela al plano radial. Se cree que con esto la orientación molecular y del cristal contribuye a la mejora de las propiedades mecánicas y a la anisotropía en las propiedades mecánicas con respecto a las direcciones axial y transversa (o radial).

En varias realizaciones, se proporciona UHMWPE reticulado que presenta un alto nivel de resistencia a la tracción en al menos una dirección. Ventajosamente, se proporcionan componentes de soporte e implantes que presentan la ventaja de la resistencia aumentada del material de soporte. Por ejemplo, en UHMWPE reticulado, es posible conseguir una resistencia a la rotura por tracción de al menos 50 MPa, preferiblemente al menos 55 MPa y más preferiblemente al menos 60 MPa. En diversas realizaciones, se proporcionan materiales con una resistencia a la rotura por tracción en el intervalo de 50-100 MPa, 55-100 MPa, 60-100 MPa, 50-90 MPa, 50-80 MPa, 50-70 MPa, 55-90 MPa, 55-80 MPa, 55-70 MPa, 60-90 MPa, 60-80 MPa y 60-70 MPa. En una realización no limitante la resistencia a la tracción de un UHMWPE preparado según la invención es aproximadamente 64 MPa en la dirección axial.

Las realizaciones de la presente invención se ilustran además por los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Ejemplo comparativo

El stock de barra de UHMWPE moldeado de manera isostática (Ticona, Inc., Bishop, TX) se envasa en un entorno de argón y es gamma-esterilizado a una dosis de 25 a 40 kGy

Ejemplo 1

El UHMWPE tratado por deformación, reticulado por radiación, se produce usando las siguientes etapas:

1. Reticulación por radiación. Se envasan a vacío varillas de UHMWPE moldeadas de manera isostática de dimensiones 8 cm x 36 cm (3" x 14") (resina GUR de Ticona, Inc., Bishop, TX completamente consolidadas según las etapas de presión isostática descritas en la patente de EE.UU. 5.688.453) en una bolsa laminada y reticulada por radiación gamma con una dosis nominal de 50 kGy.

2. Precalentamiento. Previamente a tratamiento de deformación, se retira la varilla de la bolsa laminada y se eleva a 133°C durante 4 a 12 horas en una estufa.

3. Extrusión hidrostática, de estado sólido. Después se retira de la estufa la varilla calentada y se pone en la cámara de soporte de una prensa. La temperatura de la cámara de soporte es 130°C ± 5°C. Se extruye por pistón después la barra usando un disco de sacrificio hecho de UHMWPE reticulado por una boquilla circular, a una cámara de enfriamiento con un índice de compresión diametral de 1,5 (diámetro de 8 cm (3") reducido a 5 cm (2")).

4. Enfriamiento y solidificación. La cámara de enfriamiento se adapta a fin de que se mantenga la varilla extruida en un estado deformado. Las paredes de la cámara de enfriamiento son enfriadas con agua. Cuando los termopares embebidos en la pared (aproximadamente 1 mm desde la pared interna) marcan 30°C, se retira la varilla solidificada, opcionalmente después de un periodo de enfriamiento adicional de diez minutos, en un ejemplo no limitante. Si se desea, se extruye por pistón una segunda barra para expulsar la barra enfriada de la cámara de enfriamiento, una vez que la temperatura alcanza aproximadamente 30°C.

5. Alivio de presión, recocido. Después se calienta la varilla deformada a 133 ± 2°C durante 5 horas. El recocido también mejora la estabilidad dimensional en el material. Después se enfría lentamente la varilla a temperatura ambiente. La varilla extruida conserva aproximadamente 90-95% de su diámetro inicial después de la etapa de alivio de la tensión.

6. Esterilización por plasma de gas. Después de enfriamiento, se mecaniza un revestimiento u otro material de soporte y la parte mecanizada no se esteriliza por irradiación (por ejemplo, con óxido de etileno o plasma de gas).

Preparación y orientación de la muestra

Para ensayos de compresión y envejecimiento acelerado, se evaluaron muestras de prismas rectangulares rectos. Las muestras midieron 12,7 mm por 12,7 mm por 25,4 mm (0,50 pulg. por 0,50 pulg. por 1,00 pulg.). Se mecanizaron del stock de varilla paralelo (la dirección axial) o perpendicular (la dirección transversa) al eje largo.

- 5 Para los ensayos de tracción, se ensayan muestras de tracción con forma de mancuerna consistentes con la descripción de la muestra de Tipo IV y V proporcionada en ASTM D638-02a. Las muestras tienen $3,2 \pm 0,1$ mm de espesor. Las muestras se orientan paralelas o perpendiculares al eje largo, que refleja las direcciones axial y transversa, respectivamente).

Propiedades físicas y mecánicas

- 10 Se determina la resistencia a la rotura por tracción según la ASTM 638-02a.

La concentración de radicales libres en los materiales de UHMWPE se caracteriza usando un espectrómetro ESR (Bruker EMX), como se describió previamente en Jahan et al., J. Biomedical Materials Research, 1.991; Vol. 25, págs.. 1.005-1.017. El espectrómetro opera a frecuencia de microondas de 9,8 GHz (Banda X) y frecuencia de modulación/detección de 100 kHz y está provisto de una cavidad de resonador de alta sensibilidad. Para una buena resolución espectral y/o relación señal a ruido, se varía la amplitud de la modulación entre 0,5 y 5,0 Gauss y la potencia de microondas entre 0,5 y 2,0 mW.

- 15

Envejecimiento acelerado

- 20 Se envejecen muestras en 5 atmósferas de oxígeno según ASTM F 2003-00. Algunas muestras se envejecen durante dos semanas según este estándar y otras se envejecen durante cuatro semanas. El envejecimiento se realiza en un recipiente de presión de acero inoxidable. Las muestras se eligen y se orientan de manera que el eje ensayado sea vertical. Así, las caras superior y de fondo son perpendiculares al eje de ensayo. La cara superior se marca para identificación posterior. Los recipientes se llenan después con oxígeno y se purgan cinco veces para asegurar la pureza del entorno de envejecimiento. Los prismas descansan sobre una superficie plana en el interior del recipiente de presión; así cada cara del fondo del prisma no está expuesta a oxígeno pero cada una de las otras

- 25 caras está expuesta a oxígeno durante todo el periodo de envejecimiento.

Se puso el recipiente en la estufa a temperatura ambiente ($24 \pm 2^\circ\text{C}$) y se calentó la estufa a la temperatura de envejecimiento de $70,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ a una velocidad de $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$.

Análisis FTIR

- 30 Se evaluaron materiales antes y después de envejecimiento acelerado por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) en transmisión (serie FTS3000 de Excalibur con una unión de microscopio UMA-500; Bio-Rad Laboratories, Hercules, CA). Se realizó el perfil de FTIR perpendicular a la dirección transversa.

- 35 La medición del índice de oxidación y los cálculos se basan en ASTM F 2102-01. El área del pico de oxidación es el área integrada bajo el pico del carbonilo entre 1.650 y 1.850 cm^{-1} . El área del pico de normalización es el área integrada bajo el tramo del metileno entre 1.330 y 1.396 cm^{-1} . El índice de oxidación se calcula dividiendo el área del pico de oxidación por el área del pico de normalización.

Los datos para el Ejemplo Comparativo y el Ejemplo 1 se proporcionan en la Tabla:

	Ejemplo Comparativo	Ejemplo 1	Ejemplo 1, axial	Ejemplo 1, transversal
Resistencia a la rotura por tracción [MPa]	$46,8 \pm 2,0$		$64,7 \pm 4,5$	$46,1 \pm 3,5$
Concentración de radicales libres, espines/g	$3,82 \times 10^{15}$	$0,22 \times 10^{15}$		
Índice de oxidación antes de envejecimiento (en superficie)	0,2	<0,1		
Índice de oxidación después de envejecimiento (en superficie)	1,2	<0,1		

Ejemplo 2 – Restricción isoareal

- 40 Se somete un UHMWPE volumétrico en la forma de un cilindro de 8 cm x 36 cm (3" x 14") a 5 Mrad de irradiación gamma para reticularlo. Se precalienta la barra reticulada a 130°C durante 4 horas. Después se extruye la barra por una herramienta de molde elíptico de área constante. El área en sección transversal se mantiene a aproximadamente $4,8 \times 10^{-4}\text{ m}^2$ (7 pulg. cuadrada), que es el diámetro en sección transversal de la barra. En el

- interior de la herramienta de molde elíptico, la forma empieza en un círculo de 8 cm (3 pulgadas) de diámetro y cambia a una elipse (de 4 cm (1,5 pulg.) de eje secundario x 16 cm (6 pulg.) de eje principal) en una posición 1,9 cm (0,75 pulgadas) del principio. La herramienta cambia de nuevo a un círculo de 8 cm (3 pulg.) de diámetro en la posición de 4 cm (1,5 pulg.) del principio. Después la herramienta cambia a una elipse (4 cm (1,5 pulg.) de eje secundario x 16 cm (6 pulg.) de eje principal) en la posición 5,7 cm (2,25 pulg.) del principio. La segunda elipse está orientada 90° a la primera elipse. Después la herramienta cambia de nuevo a un círculo de 8 cm (3 pulg.) de diámetro en una posición 8 cm (3 pulg.) del principio. Se extruye el material volumétrico de la herramienta de molde de material elíptico donde se enfría. Durante el enfriamiento, las barras cambian de forma desde un diámetro de 8 cm (3 pulg.) a una forma rectangular redondeada. Se realiza un ciclo de alivio de tensión por calentamiento a 130°C durante 4 horas. Después de calentar durante 4 horas, se enfría la barra lentamente. Después de alivio de la tensión, las barras mantienen una forma rectangular redondeada.

La resistencia a la tracción de la barra en la dirección axial es aproximadamente 8.000 psi (aproximadamente 55,2 MPa) mientras la resistencia al impacto en la dirección transversal es aproximadamente 70-75 kJ/m². La concentración de radicales libres medida por epr es aproximadamente $2,6 \times 10^{14}$ espines/g (o $0,26 \times 10^{15}$ espines/g).

- Los ejemplos y otras realizaciones descritas en la presente memoria son ejemplares y no se destinan a ser limitantes en la descripción del alcance completo de las composiciones y los métodos de esta invención. Se pueden hacer cambios equivalentes, modificaciones y variaciones de realizaciones específicas, materiales, composiciones y métodos con resultados sustancialmente similares.

REIVINDICACIONES

1. Un método para reducir la concentración de radicales libres en material volumétrico polimérico, reticulado, irradiado, en el que un polímero que está en la forma de un material volumétrico se alarga en una dirección axial, comprendiendo dicho método:
- 5
 - calentar el material volumétrico reticulado a una temperatura a la que se puede deformar por compresión;
 - aplicar una fuerza para deformar el material volumétrico calentado en una dirección ortogonal a la dirección axial y
 - enfriar el polímero a una temperatura de solidificación.
2. Un método según la reivindicación 1, en el que la fuerza de deformación se aplica en la dirección ortogonal a la dirección axial de dicho material volumétrico por extrusión del material volumétrico por una boquilla o serie de boquillas.
103. Un método según la reivindicación 1 ó 2, en el que se usan rodillos para aplicar una fuerza de compresión en una dirección ortogonal a la dirección axial.
4. Un método según la reivindicación 1, en el que se aplica la presión entre placas en un modo de moldeo por compresión.
155. Un método según la reivindicación 1, que comprende un método para tratar un material volumétrico polimérico reticulado,
 - > caracterizándose dicho material polimérico reticulado por una concentración de radicales libres,
 - > caracterizándose dicho material volumétrico por una dirección axial y caracterizado además por un área en sección transversal en una sección transversa ortogonal a la dirección axial,
 - 20> comprendiendo dicho método de tratamiento:
 - calentar el material polimérico a una temperatura a la que se puede deformar por compresión;
 - deformar el material calentado extruyéndolo por una boquilla que cambia las dimensiones del área en sección transversal de dicho material volumétrico, pero que deja el área en sección transversal esencialmente sin cambio y
 - 25• enfriar el material extruido.
6. Un método según la reivindicación 2 o la reivindicación 5, en el que el material volumétrico polimérico se irradia con irradiación gamma.
7. Un método según la reivindicación 6, en el que dicho material volumétrico polimérico está reticulado por irradiación gamma a una dosis de 0,1 a 1.000 kGy (0,01 a 100 MRad), preferiblemente de 0,1 a 100 kGy (0,01 a 10 MRad).
308. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho material volumétrico polimérico comprende UHMWPE o Polietileno de Peso Molecular Ultraalto.
9. Un método según la reivindicación 7, en el que el material polimérico volumétrico presenta una concentración de radicales libres menor después de que se aplica la presión de deformación.
3510. Un método según la reivindicación 1 o la reivindicación 5, en el que la temperatura a la que se puede deformar por compresión está por debajo del punto de fusión.
11. Un método según la reivindicación 1 o la reivindicación 5, en el que la temperatura a la que se puede deformar por compresión es menor que el punto de fusión cristalino del polímero.
12. Un método según la reivindicación 1 o la reivindicación 5, en el que dicho enfriamiento comprende enfriar el material volumétrico a una temperatura de solidificación al tiempo que se mantiene la fuerza de deformación.
4013. Un método según la reivindicación 1 o la reivindicación 5, en el que el material volumétrico polimérico está en la forma de un cilindro.
14. Un método según la reivindicación 13, en el que el polímero volumétrico se caracteriza por una dimensión d_1 en una dirección ortogonal a una dirección axial; la presión aplicada reduce la dimensión a un valor d_2 menor que d_1 y después de aplicar presión y previamente al enfriamiento, el procedimiento comprende aliviar la presión para permitir al menos una recuperación parcial de la dimensión d_2 a una dimensión d_1' mayor que d_2 y volver a aplicar la presión para reducir la dimensión a un valor d_2' menor que d_1' .
- 45

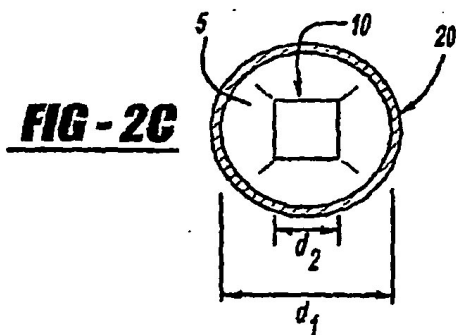
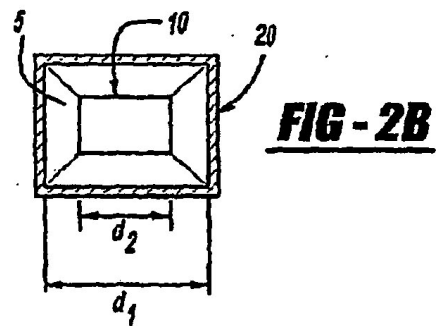
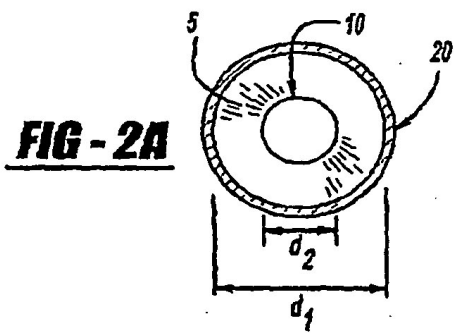
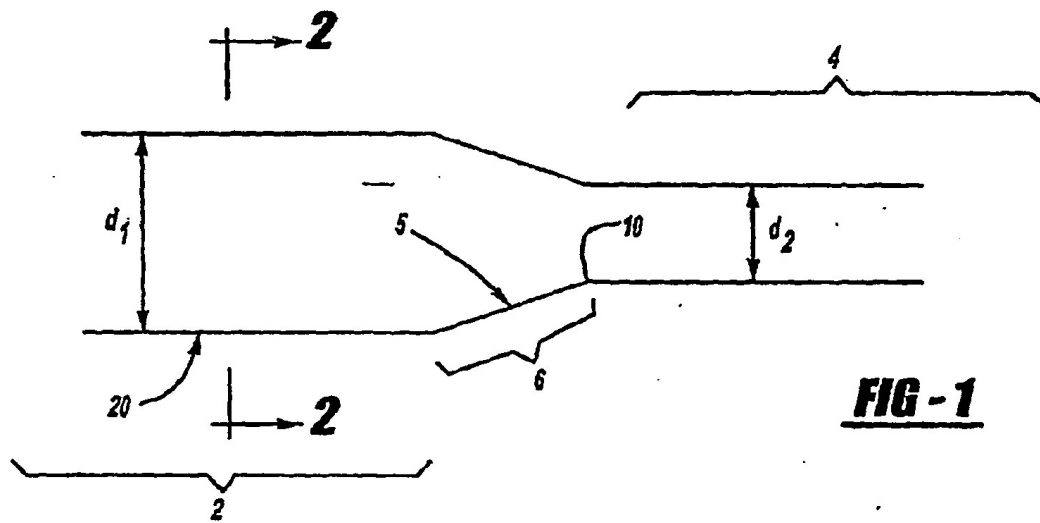
15. Un método según la reivindicación 8, en el que se mecaniza un componente de implante médico que soporta carga de UHMWPE enfriado, teniendo dicho componente un eje que soporta carga sustancialmente coincidente con la dirección axial del UHMWPE reticulado.

16. Un método según la reivindicación 2, en el que el material volumétrico se extruye por una boquilla decreciente.

5 17. Un método según la reivindicación 2, en el que el material volumétrico se extruye por una serie de boquillas crecientes.

18. Un método según la reivindicación 2, en el que el material volumétrico se extruye por una boquilla que cambia las dimensiones de la sección transversal del material volumétrico alargado que se está extruyendo pero no cambia el área en sección transversal.

10



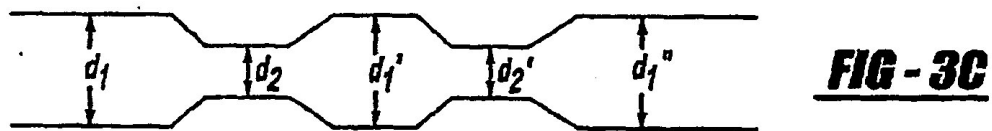
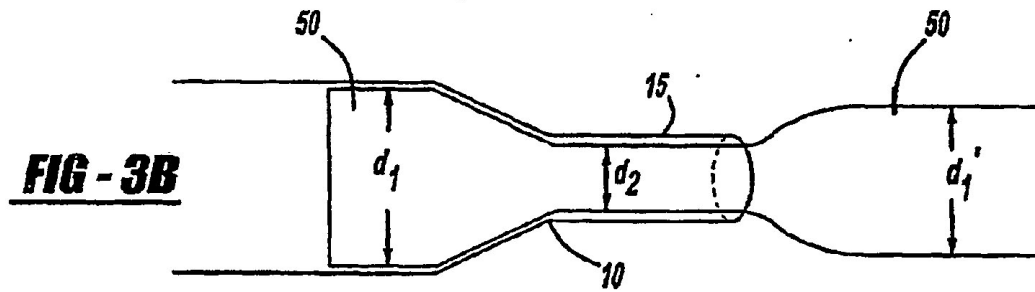
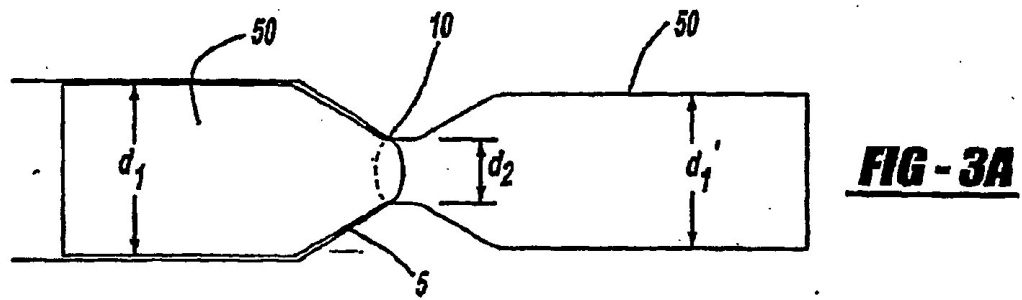
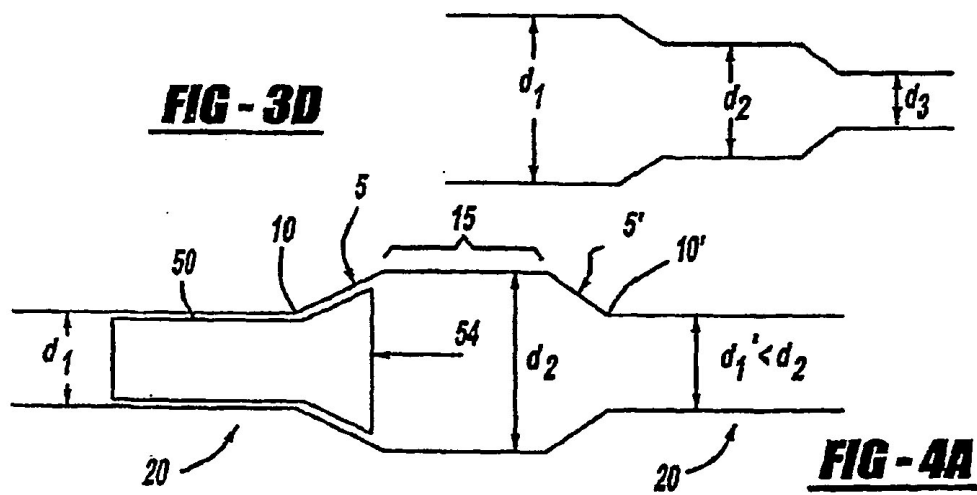


FIG - 3D



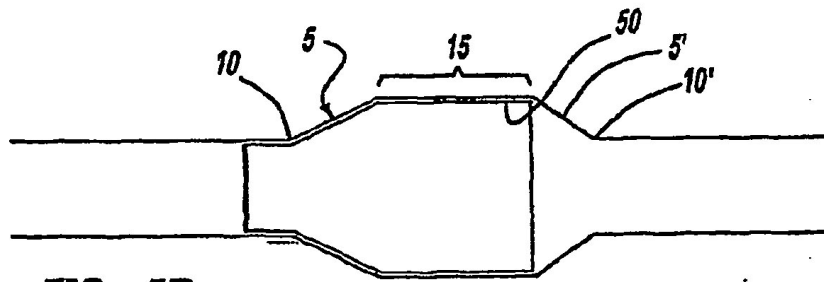


FIG - 4B

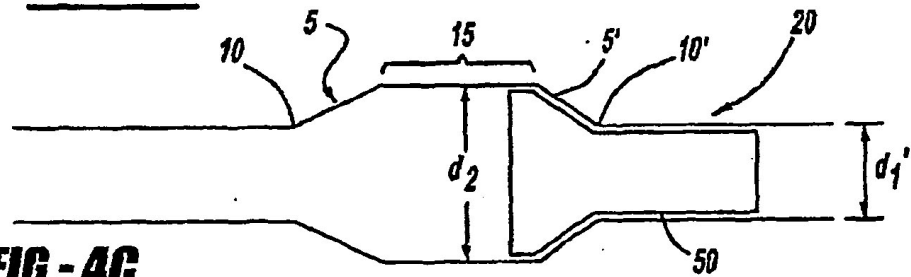


FIG - 4C

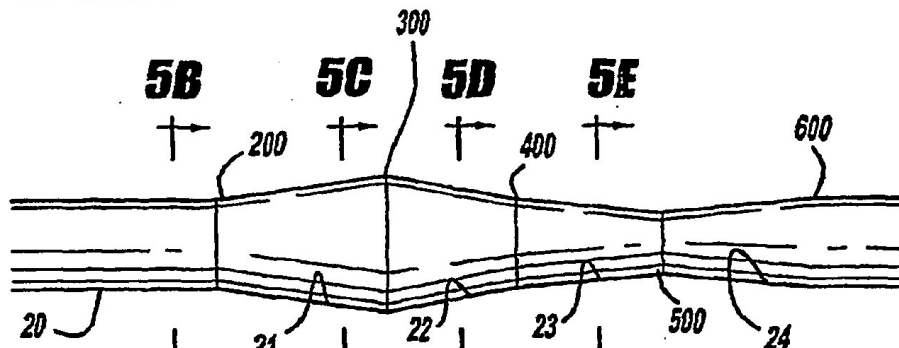


FIG - 5A

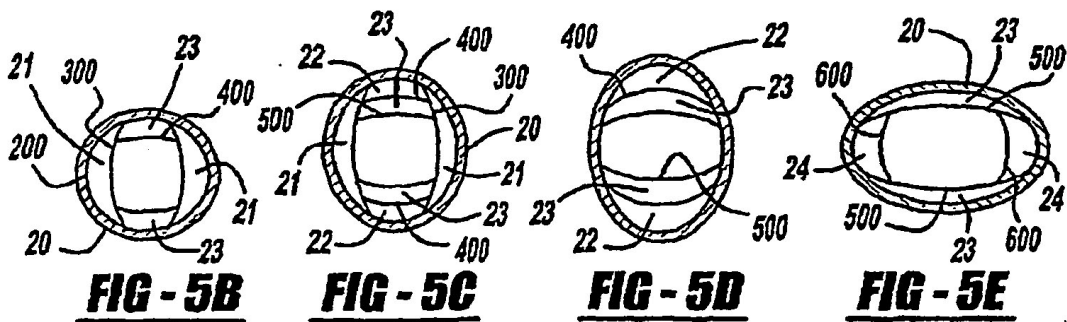
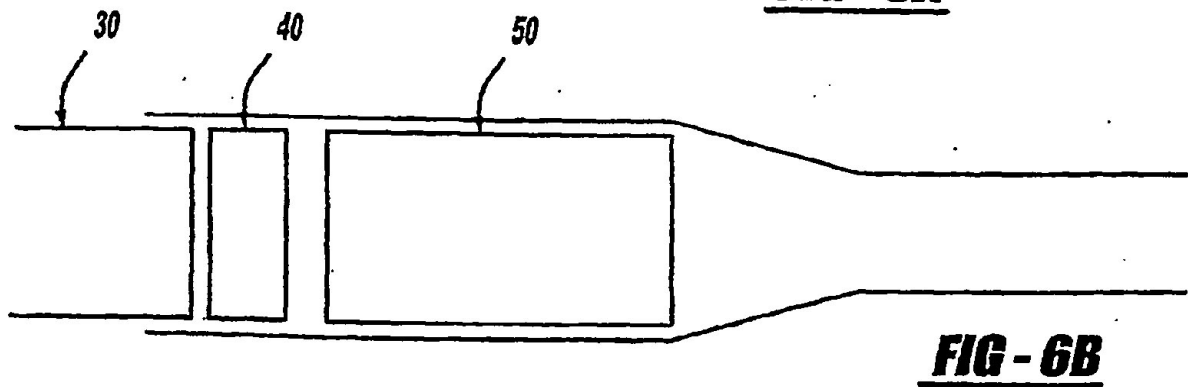
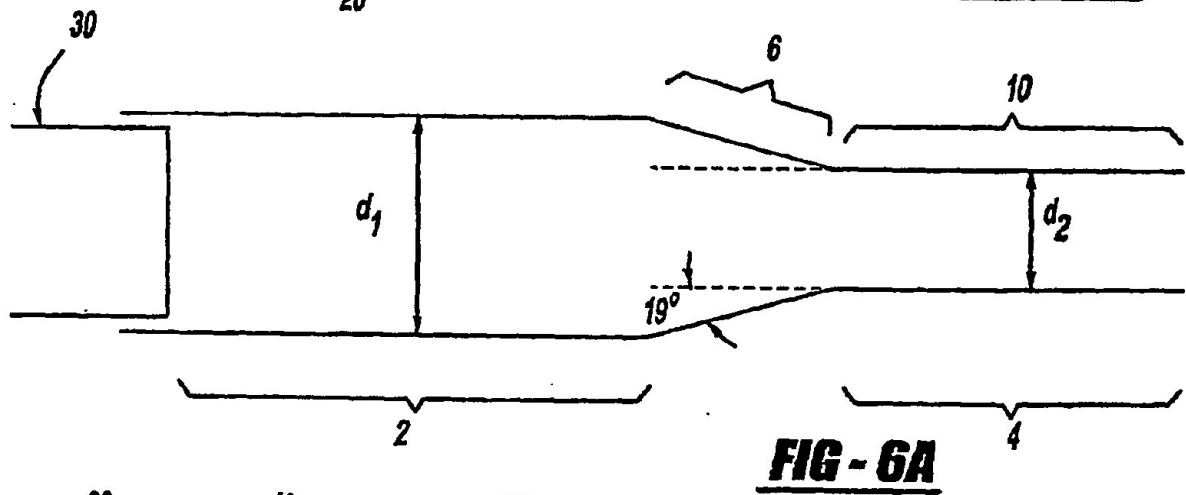
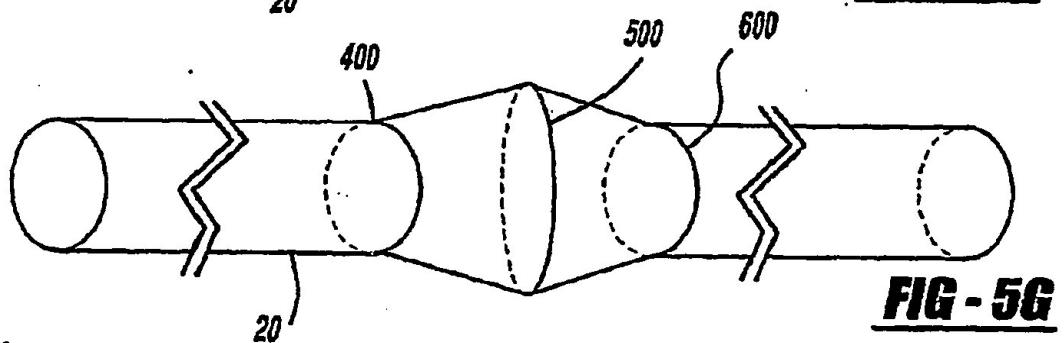
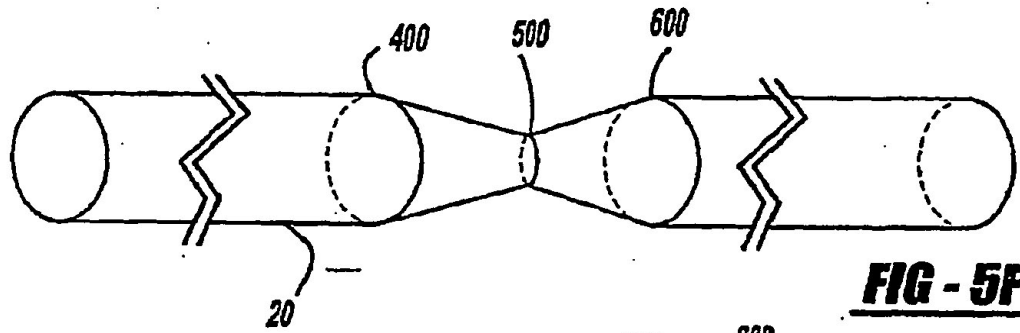


FIG - 5B

FIG - 5C

FIG - 5D

FIG - 5E



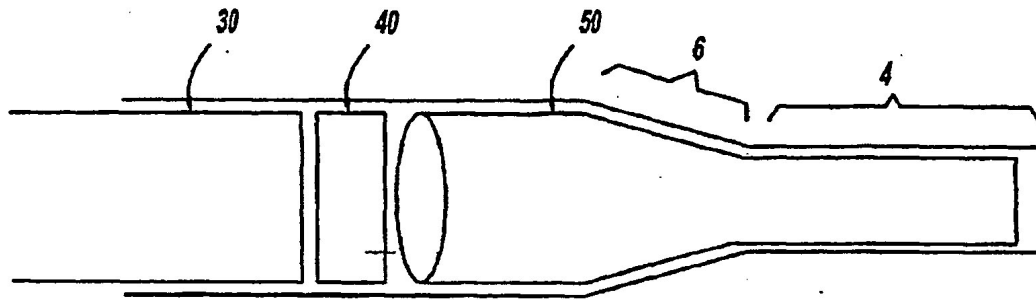


FIG - 6C

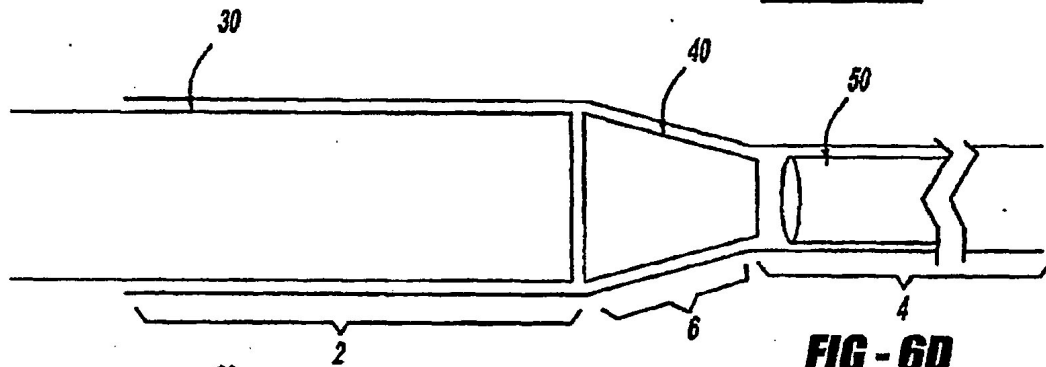


FIG - 6D

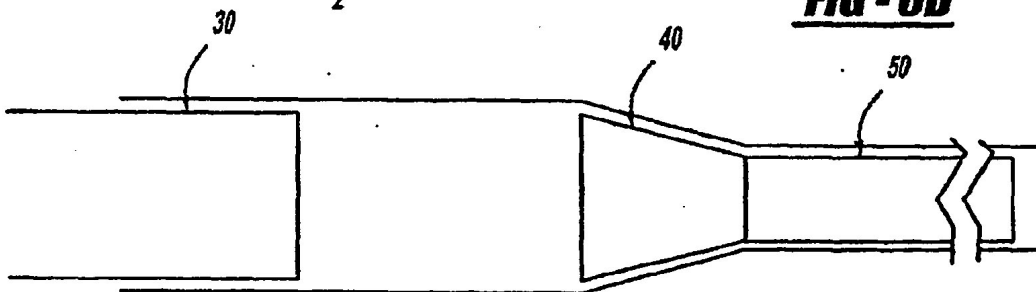


FIG - 6E

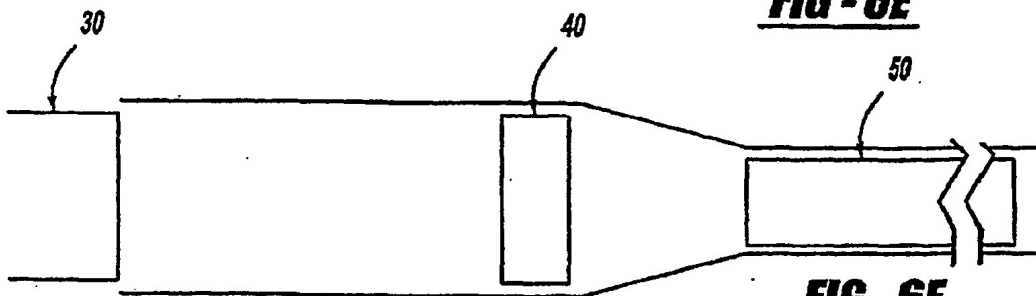
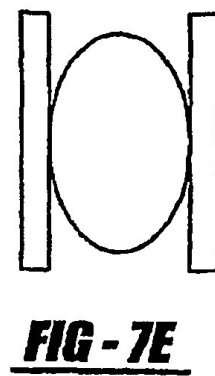
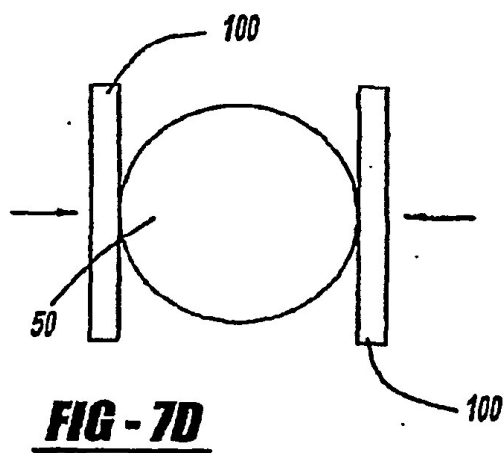
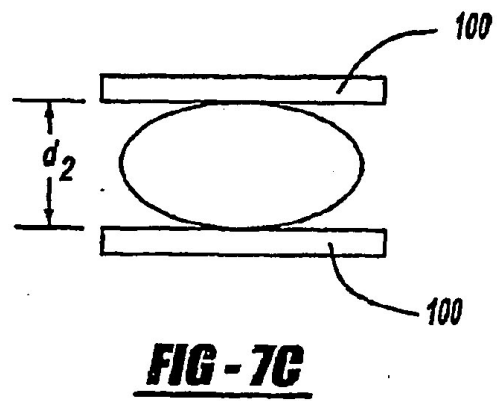
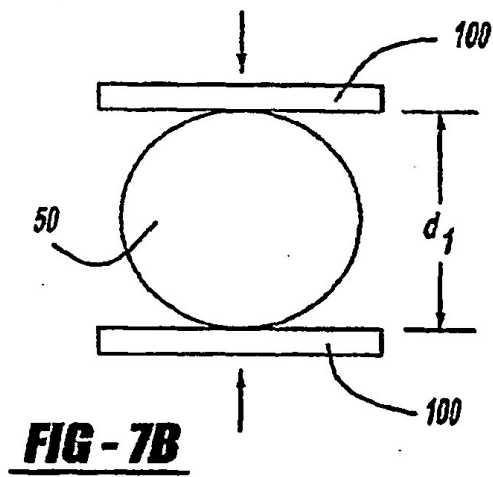
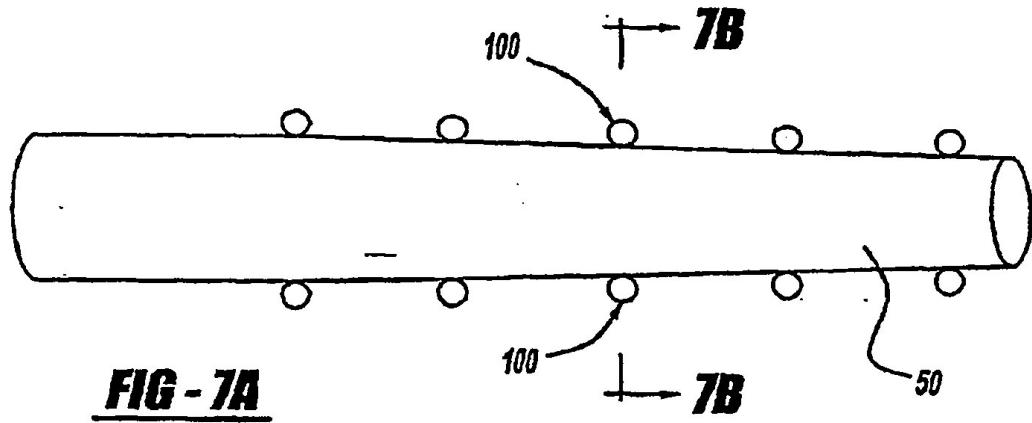


FIG - 6F



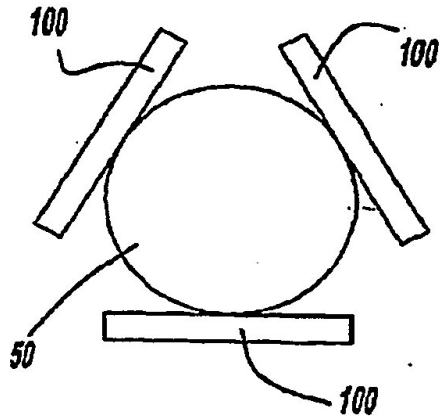


FIG - 7F

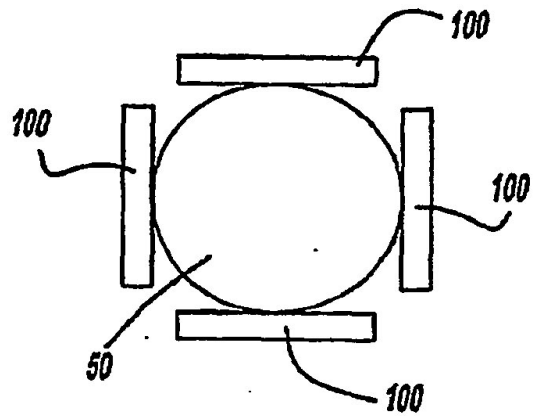


FIG - 7G

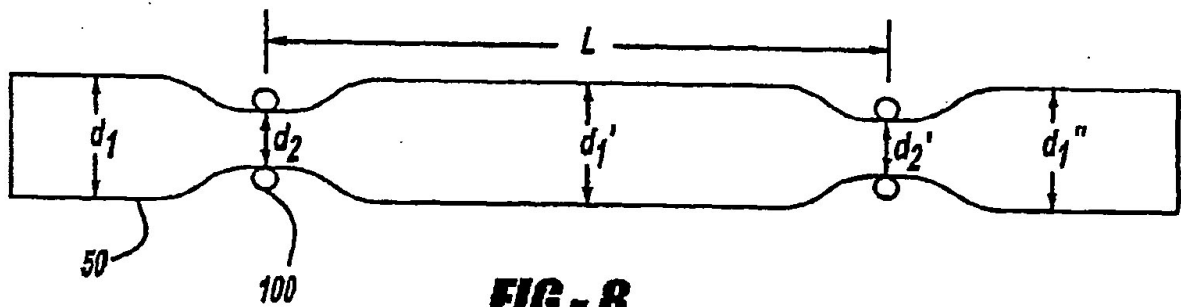


FIG - 8

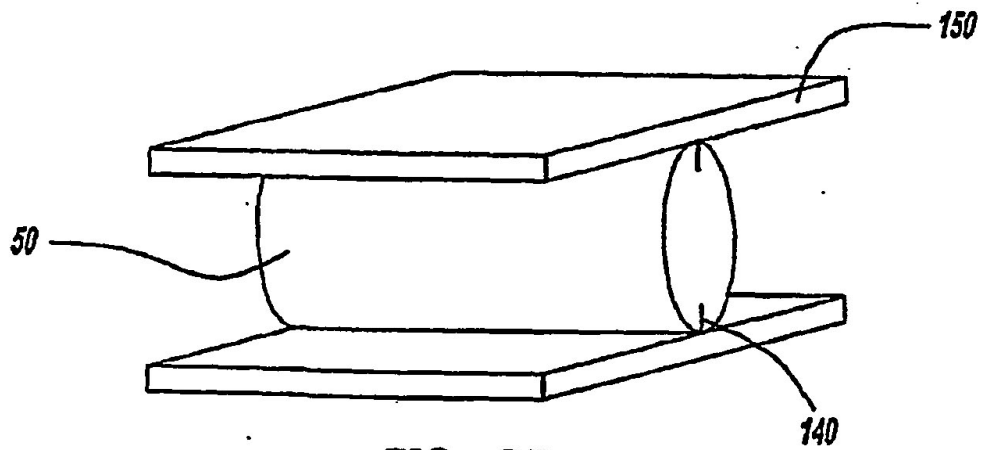


FIG - 9A

