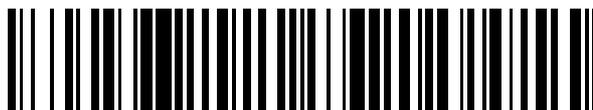


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 362**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/12** (2006.01)

**C08L 27/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2001 E 07010638 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013 EP 1818361**

54 Título: **Preparación de artículos estériles a partir de polímeros que contienen un estabilizador a base de poli(oxialquileno)**

30 Prioridad:

**01.09.2000 US 654359**

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

**03.12.2013**

73 Titular/es:

**OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION  
(100.0%)  
5005 LBJ FREEWAY SUITE 1500  
DALLAS TX 75244, US**

72 Inventor/es:

**NAGY, SANDOR y  
WANG, QI**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 432 362 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

Preparación de artículos estériles a partir de polímeros que contienen un estabilizador a base de poli(oxialquileno)

5 La presente invención se refiere a la preparación de un artículo estéril fabricado a partir de un polímero que tiene una unidad de repetición que contiene halógeno, donde el polímero contiene un compuesto basado en un poli(oxialquileno) (POA). En particular, se refiere a la reducción del color amarillento de un artículo fabricado a base de policloruro de vinilo (PVC) después de su exposición a radiación gamma, mediante la incorporación de compuestos basados en poli(etilenglicol) (PEG) y poli(propilenglicol) (PPG) en el PVC.

10 El PVC es un termoplástico versátil ampliamente utilizado en la fabricación de artículos médicos y de envases para alimentos, debido a su claridad, brillo, versatilidad única, excelente rendimiento funcional, su carácter inerte frente a los fluidos y su coste relativamente reducido. Los dispositivos médicos y los envases para alimentos suelen esterilizarse antes de su uso. Mientras que la esterilización con óxido de etileno tiene unos efectos reducidos o no nocivos sobre las propiedades físicas del PVC, la esterilización por radiación, p. ej., con rayos gamma, puede afectar de forma negativa al polímero, volviéndolo amarillento, por ejemplo.

15 Se han utilizado PEG, dibenzoato de PEG y dibenzoato de PPG como plastificantes de PVC. Se utilizan principalmente como alternativa a los plastificantes de ftalato, p. ej., el dioctil ftalato (DOP). La utilización de estos materiales también puede mejorar otras propiedades del PVC. (J.H. Lee, K.O Kim, Y.M. Ju J. Biomed. Mater. Res (Appl. Biomater) 48, págs. 328 a 334 (1999); W.D. Arendt, J. Lang J. Winvyl & Additive Technology, 4(3), págs. 184 a 188 (1998); W.D. Arendt Plat. Eng 35(9), págs. 46 a 49 (1979); W.D. Arendt Plast. Eng. 25, págs. 410 a 412 (1979).

25 La presente invención pretende proporcionar un método de preparación de un artículo estéril. La invención también pretende proporcionar un estabilizador para su uso en la preparación de un artículo estéril a partir de un polímero. Adicionalmente, la invención comprende la combinación de un estabilizador y un polímero.

30 Según un primer aspecto de esta invención, se proporciona un método para la preparación de un artículo estéril que consiste en:

(A) preparar un polímero que tiene una unidad de repetición que contiene halógeno, donde dicho polímero contiene 0,005 a 65 phr (según lo aquí definido) de un estabilizador que tiene la fórmula general TGOT', donde cada T se selecciona independientemente de entre R-, R-CO-, -P(OR)<sub>2</sub>, -Si(OR)<sub>3</sub>, o -Si(OR)<sub>3</sub>, T' es T o A[GOT]<sub>n</sub>, cada A se selecciona independientemente de entre LS-Sn(R)<sub>3-q</sub>(SLJ)<sub>q</sub>, L-O-Sn(R)<sub>3-q</sub>(OLJ)<sub>q</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-Sn(R)<sub>3-q</sub>(S(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-J)<sub>q</sub>, LCO<sub>2</sub>SN(R)<sub>3-q</sub>(OLCO-J)<sub>q</sub>, o LSn(Y)<sub>3-q</sub>(LJ)<sub>q</sub> cuando n es 0, de entre CO, E, CO-E-CO, Si(R)<sub>2</sub>, Si(OR)<sub>2</sub>, (Si(R)<sub>2</sub>G)<sub>r</sub>, (CO-E-CO-G)<sub>r</sub>, o (E-G)<sub>r</sub> cuando n es 1, y de entre P, PO, y trimelitato cuando n es 2, Y es -SLJ, -SLOR, -OLJ, -OLR, -S(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-J, -S(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>R, OLCO-J, u OLCOOR, G es (O-CH<sub>2</sub>-R'CH)<sub>m</sub>, J es O-(CH<sub>2</sub>CR'HO)T, L es CO(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>, cada R se selecciona independientemente del R', aralquilo de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, y alcarilo de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, cada R' se selecciona independientemente del hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, y arilo de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, E es alquileno de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, aralquileno de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alcarileno de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, arileno de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, m es de 1 a 20, n es de 0 a 2, p es de 0 a 10, q es de 0 a 3 y r es de 1 a 20;

45 (B) fabricar dicho artículo a partir de dicho polímero; y

(C) esterilizar dicho artículo mediante radiación ionizante.

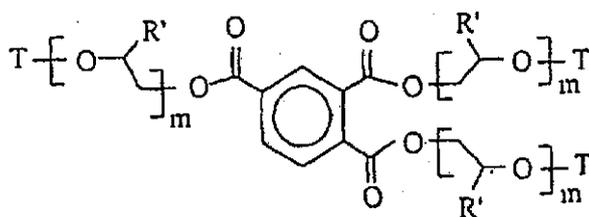
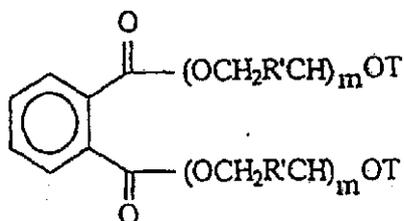
50 Podrá apreciarse que el método utiliza un estabilizador. Con respecto al estabilizador, es preciso entender que los éteres (T = R. R' = R) son los preferentes y R es preferentemente alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> ya que esos estabilizadores son más eficaces. R' es preferentemente metilo o fenilo, ya que aumentan la lipofilicidad de los estabilizadores, lo cual da como resultado una mejor miscibilidad con los polímeros. El grupo A es preferentemente CO-E-CO o (CO-E-COG) ya que la lipofilicidad de los materiales se puede adaptar y estos materiales pueden prepararse fácilmente. El grupo Y es preferentemente -SLJ, -SLOR, -S(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-J, o -S(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>R ya que son más eficaces. De los estabilizadores basados en estaño, se prefieren los estabilizadores de estaño que contienen azufre, ya que son mejores termoestabilizadores. Finalmente, m es preferentemente de 2 a 5 ya que unos valores menores pueden ser menos eficaces y unos valores mayores pueden no ser compatibles con el PVC, lo cual daría como resultado un aspecto poco claro, n es preferentemente de 0 a 1 ya que estos estabilizadores pueden inhibir mejor la decoloración de los polímeros, p es preferentemente de 1 a 2 ya que estos estabilizadores se encuentran fácilmente disponibles, q es preferentemente de 1 a 2 ya que esos estabilizadores también son mejores estabilizadores térmicos, y r es preferentemente de 2 a 5 ya que se mezclan bien con el PVC. Preferentemente, todos los grupos T son idénticos ya que esos estabilizadores son más fáciles de preparar.

Entre los estabilizadores preferentes cabe incluir éteres de PEG y de PPG: R-G-OR, ésteres de PEG y de PPG: R-CO-G-OCO-R, compuestos de estaño: (R)<sub>q</sub>Sn-(MR"-G-OT)<sub>4-q</sub>, silicatos: (R)<sub>3</sub>-Si-G-Si(R)<sub>3</sub>, fosfitos: P-(GOT)<sub>3</sub>, fosfatos:

y OP-(GOT)<sub>3</sub>, ftalatos. En algunas realizaciones de la invención, el estabilizador puede tener la fórmula general R-CO-[OCH<sub>2</sub>-R'CH]<sub>m</sub>-OR.

En una realización alternativa de la invención, el estabilizador tiene la fórmula general -CO-[OCH<sub>2</sub>-R'CH]<sub>m</sub>OCO-R.

En otra realización de la invención, dicho estabilizador tiene la fórmula general (R)<sub>q</sub>Sn-(MR''-OCH<sub>2</sub>-R'CH)<sub>m</sub>-OT)<sub>4</sub>, P-[OCH<sub>2</sub>-R'CH]<sub>m</sub>-OT)<sub>3</sub>,

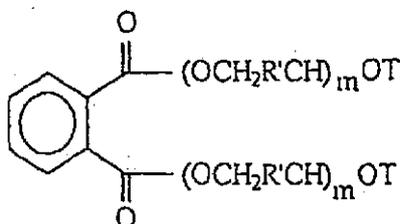


donde cada R' se selecciona independientemente del alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> y arilo de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, cada R se selecciona independientemente del R', aralquilo de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, y alcarilo de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, M es O o S, cada T se selecciona independientemente del R- y R-CO-, -P(R)<sub>2</sub>, -P(OR)<sub>2</sub>, -Si(R)<sub>3</sub>, o -Si(OR)<sub>3</sub>, m es de 1 a 20, y q es de 0 a 3. En tal realización, lo preferente es que M sea S y R'' sea (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CO-

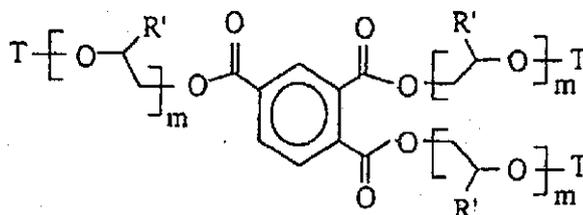
Como ejemplos de PEG, PPG y sus éteres y ésteres cabe incluir tri(propilenglicol), poli(propilenglicol), éter de poli(propilenglicol)diglicidilo, dibutoxpropoxpropil adipatos, poli(propilenglicol) di(e-tilhexanoato), poli(propilenglicol) dibenzoato, di(propilenglicol) dibenzoato, poli(etilenglicol) dibenzoato, y di(etilenglicol) dibenzoato. Como ejemplos de los compuestos de titanio cabe incluir dibutilestaño bis (dietilenglicol monometil éter tioglicolato), dibutilestaño bis(trietilenglicol monometil éter tioglicolato), dibutilestaño bis(dietilenglicol monoetil éter tioglicolato), dibutilestaño bis(tripropilenglicol monoetil éter tioglicolato), bis(β-carbometoxietoxietoxi)estaño bis(isooctiltioglicolato), bis(β-carboetoxietoxietoxi)estaño bis(isooctiltioglicolato), y bis(β-carboetoxietoxietoxi)estaño bis(isooctiltioglicolato). Como ejemplos de silicatos cabe incluir poli(propilenglicol) bistrimetilsili éter, poli(propilenglicol) bistrimetoxisili éter, poli(etilenglicol) bistrimetilsili éter, y poli(etilenglicol) bistrimetoxisili éter. Como ejemplos de fosfitos cabe incluir tri(metoxietoxietil) fosfito, tri(etoxietoxietil) fosfito, tri(metoxipropoxipropil) fosfito, tri(etoxipropoxipropil) fosfito, tri(metoxietoxietoxietil) fosfito, tri(etoxietoxietoxietil) fosfito, tri(metoxipropoxipropoxipropil) fosfito, y tri(etoxipropoxipropoxipropil) fosfito. Como ejemplos de fosfatos cabe incluir tri(metoxipropoxipropil) fosfato, tri(etoxipropoxipropil) fosfato, tri(metoxietoxietoxietil) fosfato, tri(etoxietoxietoxietil) fosfato, tri(metoxipropoxipropoxipropil) fosfato, y tri(etoxipropoxipropoxipropil) fosfato. Como ejemplos de ftalatos cabe incluir di(dietilenglicol monometil éter) ftalato, di(trietilenglicol monometil éter) ftalato, di(dietilenglicol monoetil éter) ftalato, di(trietilenglicol monoetil éter) ftalato, di(dipropilenglicol monoetil éter) ftalato, y di(tripropilenglicol monoetil éter) ftalato. Como ejemplos de trimelitatos cabe incluir tri(dietilenglicol monometil éter) trimelitato, di(trietilenglicol monometil éter) trimelitato, di(dietilenglicol monoetil éter) trimelitato, di(trietilenglicol monoetil éter) trimelitato, di(dipropilenglicol monoetil éter) trimelitato, y di(tripropilenglicol monoetil éter) trimelitato. Los estabilizadores preferentes son éteres y ésteres de PEG y PPG, ya que hay muchos disponibles en el mercado.

Los éteres y ésteres de polietilenglicol y polipropilenglicol que no se encuentran disponibles en el mercado pueden fabricarse fácilmente a base de, por ejemplo, condensar polietilenglicol o polipropilenglicol con un alcohol (para obtener un éter) o con un cloruro de ácido (para obtener un éster), como es bien sabido en el estado de la técnica. De los compuestos antes mencionados, los éteres de PEG y PPG, éteres de sililo y ésteres son bien conocidos. También son conocidos los ftalatos como ftalato de dimetilglícol, ftalato de dietilglícol, ftalato de dibutilglícol; ftalato de di-2-(2-metoxietoxi)etilo; ftalato de di-2-(2-etoxietoxi)etilo; ftalato de di-2-(2-butoxietoxi)etilo; ftalato de di-2-(2-hexiloxietoxi)etilo; ftalato de bis[2-[2-(2-etoxietoxi)etoxi]etilo]. Los trimelitatos incluyen tris(2-metoxietil)trimelitatos y

5 tris[2-(2-metoxietoxi)etil]trimelitados; los compuestos fosforosos conocidos incluyen tris(2-metoxietil)fosfito, tris[2-(2-metoxietoxi)etil]fosfito, tris(2-metoxietil)fosfato, tris[2-(2-metoxietoxi)etil]fosfato, tris[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil]fosfato. Los compuestos de estaño, algunos de los fosfitos, fosfatos, ftalatos y trimelitados son considerados compuestos nuevos, sobre todo, los compuestos que tienen la fórmula general  $(R)_q \text{Sn}(\text{MR}^n\text{-OCH}_2\text{-R}'\text{CH})_m\text{-OT})_{4-q} \text{P}[(\text{OCH}_2\text{-R}'\text{CH})_m\text{-OT}]_3$



10 o



15 donde cada R' se selecciona independientemente del alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, y arilo de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, y R, M, T, m, y q son como los definidos anteriormente, y son considerados compuestos nuevos. Se pueden obtener, por ejemplo, haciendo reaccionar PCl<sub>3</sub> con metil monoéteres de PEG o PPG. Los estabilizadores que contienen un grupo (CO-E-CO-G)<sub>r</sub>, (CO-G)<sub>r</sub>, (E-G)<sub>r</sub>, o (Si(R)<sub>2</sub>G)<sub>r</sub> son polímeros obtenidos haciendo reaccionar un ácido difuncional, cloruro de ácido o anhídrido, tal como fosgeno, ácido adípico, anhídrido malónico o diclorosilano con un PEG o un PPG.

20 Los estabilizadores utilizados en los métodos de la invención son eficaces contra la oxidación de polímeros halogenados como PVC, poli (cloruro de vinilideno), polietileno clorado y polipropileno clorado. El polímero preferente es el PVC ya que el PVC se suele utilizar con mayor frecuencia en aplicaciones médicas donde se somete a radiación gamma.

25 El polímero se puede estabilizar añadiendo de 0,005 phr a 65 phr aproximadamente (partes en peso por 100 partes en peso del polímero) del estabilizador al polímero. Menos estabilizador resulta menos eficaz y más estabilizador ofrece pocas ventajas adicionales; la cantidad de estabilizador preferente es de 0,2 phr a 20 phr aproximadamente. El estabilizador se puede añadir al polímero de muchas formas como, por ejemplo, mezclando los reactivos al comienzo de la polimerización o durante la misma. El estabilizador se añade preferentemente después de que se haya polimerizado al menos un 70 % en peso del monómero. El estabilizador puede añadirse en forma de sólido o con un disolvente a modo de lechada o de solución. Pueden utilizarse disolventes orgánicos comunes tales como N-metilpirrolidona, diglima, acetamida, acetona, metanol, etanol, isopropanol, dimetilsulfóxido o dimetilformamida; también puede utilizarse agua. Para el PVC lo mejor son los disolventes miscibles en agua tales como acetona, tetrahydrofurano y metanol. Si el estabilizador es un sólido, lo mejor es añadir el estabilizador en un disolvente ya que de este modo se obtiene una distribución más uniforme del estabilizador en el polímero. El estabilizador también puede añadirse junto con una breve parada o durante el secado o la composición del polímero. Pueden utilizarse varios métodos para la composición, inclusive la molienda, mezcla en seco y extrusión. Los estabilizadores funcionan como antioxidantes para inhibir diversas formas de oxidación.

35 La invención también se refiere a un método para obtener un artículo estéril que consiste en:

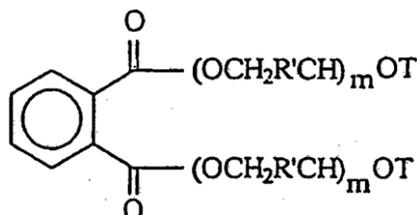
40 (A) preparar un policloruro de vinilo que contenga entre 0,2 phr y 20 phr aproximadamente de un estabilizador de fórmula general TGOT', donde cada T se selecciona independientemente del R- y R-CO-, -P(R)<sub>2</sub>, -P(OR)<sub>2</sub>, -Si(R)<sub>3</sub>, o Si(OR)<sub>3</sub>, T' es T, G es (O-CH<sub>2</sub>-R'CH)<sub>m</sub>, J es O-(CH<sub>2</sub>CR'HO), L es CO(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>, cada R se selecciona independientemente del alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, cada R' se selecciona independientemente del metilo o fenilo, E es alquilenos de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, m es de 2 a 5, n es 0 ó 1, p es 1 ó 2, q es 1 ó 2 y r es de 2 a 5;

45 (B) fabricar dicho artículo a partir de dicho policloruro de vinilo; y

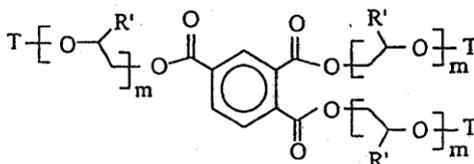
(C) esterilizar dicho artículo mediante radiación gamma.

En el método de fabricación de un artículo estéril, pueden utilizarse los distintos estabilizadores preferentes descritos anteriormente.

5 Según un aspecto preferente de esta invención, se proporciona un compuesto que tiene la fórmula general  $(R)_qSn-(MR''-OCH_2-[R'CH]_m-OT)_{4-q}$ ,  $P-[(OCH_2-R'CH)_mOT]_3$ ,



10 o



15 donde M es O o S y R'' es  $(CH_2)_pCO-$ ,  $CO-(CH_2)_pCO-$ ,  $(CH_2)_p$ , o  $CO(CH_2)_p-$ . El compuesto se utiliza como estabilizador de un polímero que tiene una unidad de repetición que contiene halógeno.

Así, adicionalmente, la invención comprende un polímero que tiene una unidad de repetición que contiene halógeno, donde el polímero contiene entre 0,005 phr y 65 phr aproximadamente (según se ha definido anteriormente) del compuesto descrito. Preferentemente el polímero es policloruro de vinilo.

20

Los ejemplos siguientes ilustran aún más esta invención.

**EJEMPLOS 1 A 59**

25

Se añadieron diversas cantidades de estabilizadores diferentes a una mezcla de 150,00 g de PVC (vendido por Occidental Chemical Corporation con el nombre de "Oxy 240" o por Oxy Vinyls con el nombre de "OV 30"), 0,30 g de ácido esteárico (utilizado como lubricante), 0,23 g de sales mezcladas de zinc y de calcio de ácidos grasos mixtos (utilizadas como estabilizador de calor, vendidas por Witco con el nombre de "Mark 152 S"), 97,50 g de dioctil ftalato (utilizado como plastificante para aumentar la flexibilidad), menos la cantidad de estabilizador utilizado, 15,00 g de aceite de semilla de soja epoxidado (utilizado como captor de HCl para reducir la degradación; vendido por Witco con el nombre de "Drapex 6.8"). La mezcla se mezcló abundantemente y se molturó en caliente a 182 °C (300 °F) durante 5 minutos. La lámina de PVC resultante se cortó y se comprimió para obtener una placa de 10x8x0,6 cm (4"x3"x1/4") a 182 °C (330 °F). La placa se dividió en dos trozos más pequeños. Uno se guardó para proceder a la comparación y el otro se sometió a radiación y a una dosis de 50 kGy. El trozo irradiado se dividió nuevamente en dos trozos y uno de estos trozos se envejeció en un horno a 50 °C durante 48 horas. Se midió el índice de amarilleamiento de todas las muestras con un espectrómetro Macbeth 2020 Plus Color Eye, como el descrito por las ecuaciones de Hunter (véase "The Measurement of Appearance" de Richard S. Hunter, John Wiley & Sons, Nueva York, 1975). En la tabla siguiente se indican los estabilizadores utilizados y los resultados.

40

Ejemplo	Estabilizador	Cantidad (g)	Amarilleamiento		
			Inicial	Después de la radiación	Después del envejecimiento
Control	ninguno	ninguno	16,3	43,3	62,6
1	Tri(propilenglicol)	5,03	17,9	27,0	41,7
2	"	10,03	17,9	23,4	34,1
3	"	15,26	18,6	20,4	29,7
4	Poli(propilenglicol) Mn=425	3,44	18,5	32,2	50,9
5	"	5,01	18,2	29,9	47,8

ES 2 432 362 T3

Ejemplo	Estabilizador	Cantidad (g)	Amarilleamiento		
			Inicial	Después de la radiación	Después del envejecimiento
6	"	7,61	16,3	25,7	42,1
7	"	10,08	21,7	26	40,2
8	"	15,06	20,7	25,7	38,0
Control	ninguno	ninguno	16,8	48,3	73,3
9	Poli(propilenglicol) Mn=425	15,05	20,3	27,2	38,3
10	"	29,91	41,8	45,5	49,3
11	" Mn=725	3,5	17,9	39,1	58,5
12	"	15,15	25,4	35,9	51,7
Control	ninguno	ninguno	16,3	43,3	62,6
13	Éter poli(propilenglicol)diglicidílico Mn=380	5,03	19,3	34,7	50,8
14	"	10,02	19,3	31,1	45,9
15	"	15,02	19,4	27,8	42,0
16	" Mn=64D	5,02	19,0	34,4	50,7
17	"	10,01	19,8	30,5	44,2
18	"	15,02	19,1	28,0	42,5
Control	ninguno	ninguno	19,3	55,7	75,4
19	Dibutoxiopropoxipropil adipato <sup>1</sup>	10,02	20,0	43,3	61,9
20	"	20,00	24,5	38,1	54,5
21	"	30,01	21,3	36,2	50,9
22	"	40,02	28,2	40,7	55,2
23	"	50,03	23,6	37,0	50,3
24	"	60,03	51,5	64,3	75,9
25	"	60,03	38,6	49,8	62,2
Control	ninguno	ninguno	21,1	57,2	77,2
26	Poli(propilenglicol) di(2-etilhexanoato)	14,6	18,6	51,7	70,1
Control	ninguno	ninguno	16,8	48,3	73,3
27	Poli(propilenglicol) dibenzoato Mn=400	3,5	17,4	43,5	64,9
28	"	15,77	18,3	37,9	56,0
29	"	30,21	18,9	35,6	52,3
Control	ninguno	ninguno	19,1	55,4	79,9
30	Poli(propilenglicol) dibenzoato <sup>2</sup>	10,03	17,5	47,1	68,9
31	"	20,00	18,3	43,0	63,2
32	"	30,02	18,2	41,6	57,6
33	"	40,03	18,5	37,8	55,7
34	"	50,02	17,1	38,4	54,1
35	"	60,04	16,1	35,8	52,4
Control	ninguno	ninguno	16,9	61,7	84,1
36	Di(propilenglicol) dibenzoato	20,23	16,0	46,7	65,9
37	"	40,46	16,9	43,2	59,8
38	"	60,05	16,1	41,6	54,8
Control	ninguno	ninguno	19,3	61,6	79,0
39	Poli(etilenglicol) dibenzoato	15,00	20,0	38,9	52,2
40	"	30,04	20,0	33,1	42,8
41	"	60,02	19,2	30,1	38,6
Control	ninguno	ninguno	19,1	55,4	79,9
42	Mezcla de PEG y PPG dibenzoatos <sup>3</sup>	10,05	17,9	49,8	68,8
43	"	20,03	16,0	43,6	60,7
44	"	30,03	17,0	41,2	55,4
45	"	40,02	16,7	37,9	51,2
46	"	50,06	16,7	37,6	49,6
47	"	60,04	16,7	36,2	47,4
Control	ninguno	ninguno	17,1	54,8	83,4
48	Mezcla de PEG PPG dibenzoatos <sup>4</sup>	20,02	17,1	40,8	60,2
49	"	40	15,7	34,6	49,2
50	"	60,02	16,2	33,5	42,4
51	Mezcla de PEG y PPG dibenzoatos <sup>5</sup>	20,01	16,6	44,0	62,7
52	"	40,04	14,9	31,7	52,2

Ejemplo	Estabilizador	Cantidad (g)	Amarilleamiento		
			Inicial	Después de la radiación	Después del envejecimiento
53	"	60,24	15,4	33,7	44,8
54	Mezcla de PEG PPG dibenzoatos <sup>b</sup>	20,09	16,4	44,7	58,9
55	"	40,08	15,8	39,2	49,0
56	"	60,05	13,8	34,1	41,6
57	Mezcla de PEG y PPG dibenzoatos <sup>c</sup>	20,02	17,0	45,2	59,4
58	"	40,02	16,6	37,5	48,1
59	"	60,08	16,8	35,5	44,3

1. Vendido por C.P. Hall Company con el nombre de "PlasthairDBPA"  
 2. Vendido por Unitex Chemical con el nombre de "Uniplex 400"  
 3. Vendido por Velsicol con el nombre de "Benzoflex 2088"  
 4. Vendido por Velsicol con el nombre de "Benzoflex 2870"  
 5. Vendido por Velsicol con el nombre de "Benzoflex 2888"  
 6. Vendido por Velsicol con el nombre de "Benzoflex 2160"  
 7. Vendido por Velsicol con el nombre de "Benzoflex 2860"

Como puede observarse en la tabla anterior, después de la radiación gamma, los polímeros que contenían un estabilizador tenían una decoloración notablemente inferior a la de las muestras de control. La tabla también muestra que una mezcla de materiales a base de PEG y PPG resultaba también eficaz para estabilizar el color del PVC tras la radiación. Esta característica permite adaptar un estabilizador para una aplicación específica si se desean ciertas propiedades físicas del PVC.

La presente invención se explicará ahora en mayor profundidad en referencia a las siguientes cláusulas numeradas:

1. Un método de preparación de un artículo estéril que consiste en:

(A) preparar un polímero que tiene una unidad de repetición que contiene halógeno, donde dicho polímero contiene 0,005 a 65 phr (según lo aquí definido) de un estabilizador que tiene la fórmula general TGOT', donde cada T se selecciona independientemente de entre R-, R-CO-, -P(OR)<sub>2</sub>, -Si(OR)<sub>3</sub>, o -Si(OR)<sub>3</sub>, T' es T o A[GOT]<sub>n</sub>, cada A se selecciona independientemente de entre LS-Sn(R)<sub>3-q</sub>(SLJ)<sub>q</sub>, L-O-Sn(R)<sub>3-q</sub>(OLJ)<sub>q</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>S-Sn(R)<sub>3-q</sub>(S(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-J)<sub>q</sub>, LCO<sub>2</sub>SN(R)<sub>3-q</sub>(OLCO-J)<sub>q</sub>, o LSn(Y)<sub>3-q</sub>(LJ)<sub>q</sub> cuando n es 0, de entre CO, E, CO-E-CO, Si(R)<sub>2</sub>, Si(OR)<sub>2</sub>, (Si(R)<sub>2</sub>G)<sub>r</sub>, (CO-E-CO-G)<sub>r</sub>, o (E-G)<sub>r</sub> cuando n es 1, y de entre P, PO, y trimelitato cuando n es 2, Y es -SLJ, -SLOR, -OLJ, -OLR, -S(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-J, -S(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>R, OLCO-J, u OLCOOR, G es (O-CH<sub>2</sub>-R'CH)<sub>m</sub>, J es O-(CH<sub>2</sub>CR'HO)T, L es CO(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>, cada R se selecciona independientemente del R', aralquilo de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, y alcarilo de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, cada R' se selecciona independientemente del hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, y arilo de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, E es alquileo de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, aralquileo de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alcarileno de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, arileno de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, m es de 1 a 20, n es de 0 a 2, p es de 0 a 10, q es de 0 a 3 y r es de 1 a 20;

(B) fabricar dicho artículo a partir de dicho polímero; y

(C) esterilizar dicho artículo mediante radiación ionizante.

2. Un método conforme a la Cláusula 1, en donde dicho polímero es policloruro de vinilo.

3. Un método conforme a la Cláusula 1 ó 2, en donde dicho estabilizador es un éter.

4. Un método conforme a las Cláusulas 1, 2 ó 3, en donde R es alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>.

5. Un método conforme a las Cláusulas 1, 2 ó 3, en donde R' es metilo o fenilo.

6. Un método conforme a cualquiera de las Cláusulas precedentes, en donde T' es T.

7. Un método conforme a la Cláusula 6, en donde todas las T son idénticas.

8. Un método conforme a cualquiera de las Cláusulas precedentes, en donde m es de 2 a 5, n es 0 ó 1, p es 1 ó 2, q es 1 ó 2, o r es de 2 a 5.

9. Un método conforme a las Cláusulas 1 a 8, en donde dicho estabilizador tiene la fórmula general R-[OCH<sub>2</sub>-R'CH]<sub>m</sub>-OR.

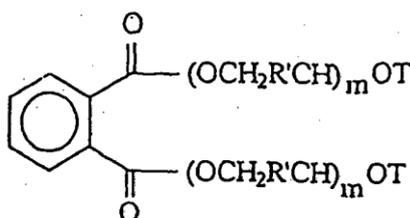
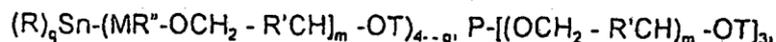
10. Un método conforme a cualquiera de las Cláusulas 1 a 8, en donde dicho estabilizador tiene la fórmula

general  $R-CO-[OCH_2-R'CH]_m-OCO-R$ .

11. Un método conforme a cualquiera de las Cláusulas 1 a 8, en donde dicho estabilizador tiene la fórmula general  $(R)_qSn-(MR''-OCH_2-R'CH)_m-OT)_{4-q}$ ,  $P-[(OCH_2-R'CH)_m-OT]_3$ .

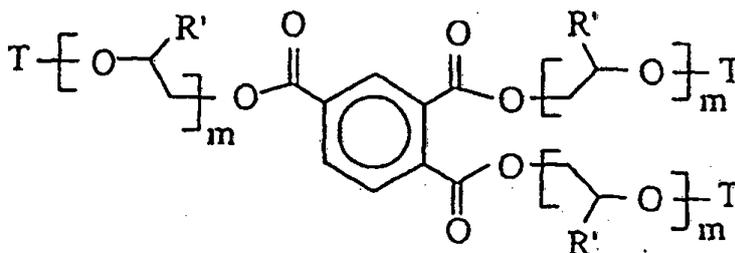
5

Fórmula



o

10



donde cada  $R'$  se selecciona independientemente del alquilo de  $C_1$  a  $C_{12}$  y arilo de  $C_6$  a  $C_{12}$ , cada  $R$  se selecciona independientemente del  $R'$  aralquilo de  $C_6$  a  $C_{12}$ , y alcarilo de  $C_6$  a  $C_{12}$ ,  $M$  es  $O$  o  $S$ , cada  $T$  se selecciona independientemente del  $R-$  y  $R-CO-$ ,  $-P(R)_2$ ,  $-P(OR)_2$ ,  $-Si(R)_3$ , o  $-Si(OR)_3$ ,  $m$  es de 1 a 20, y  $q$  es de 0 a 3.

15

12. Un método conforme a la Cláusula 11, en donde  $M$  es  $S$  y  $R''$  es  $(CH_2)_p CO-$ .

20

13. Un método de fabricación de un artículo estéril que consiste en:

(A) preparar un policloruro de vinilo que contenga entre 0,2 phr y 20 phr aproximadamente de un estabilizador de fórmula general  $TGOT'$ , donde cada  $T$  se selecciona independientemente del  $R-$  y  $R-CO-$ ,  $-P(R)_2$ ,  $-P(OR)_2$ ,  $-Si(R)_3$ , o  $-Si(OR)_3$ ,  $T'$  es  $T$ ,  $G$  es  $(O-CH_2-R'CH)_m$ ,  $J$  es  $O-(CH_2CR'HO)$ ,  $L$  es  $CO(CH_2)_p$ , cada  $R$  se selecciona independientemente del alquilo de  $C_1$  a  $C_8$ , cada  $R'$  se selecciona independientemente del metilo o fenilo,  $E$  es alquilenos de  $C_1$  a  $C_6$ ,  $m$  es de 2 a 5,  $n$  es 0 ó 1,  $p$  es 1 ó 2,  $q$  es 1 ó 2 y  $r$  es de 2 a 5;

25

(B) fabricar dicho artículo a partir de dicho policloruro de vinilo; y

30

(C) esterilizar dicho artículo mediante radiación gamma.

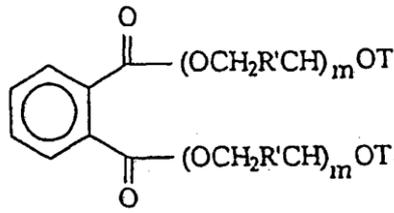
14. Un método conforme a la Cláusula 13, en donde dicho estabilizador tiene la fórmula general  $R-[OCH_2-R'CH]_m-OR$ .

35

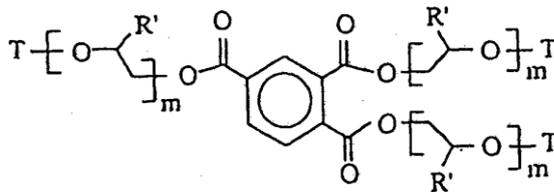
15. Un método conforme a la Cláusula 13, en donde dicho estabilizador tiene la fórmula general  $R-CO-[OCH_2-R'CH]_2-OCO-R$ .

40

16. Un método conforme a la Cláusula 13, en donde dicho estabilizador tiene la fórmula general  $(R)_qSn-(MR''-OCH_2-R'CH)_m-OT)_{4-q}$ ,  $P-[(OCH_2-R'CH)_m-OT]_3$ ,



o



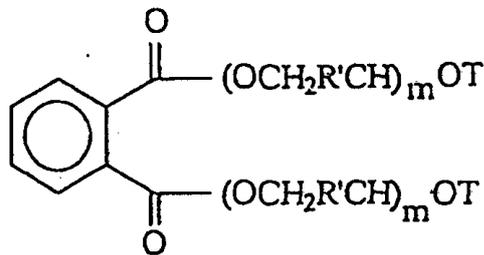
5

donde M es O o S y R" es  $(CH_2)_pCO-$ ,  $CO-(CH_2)_pCO-$ ,  $-(CH_2)_p$ , o  $-CO(CH_2)_p-$ .

17. Un método conforme a la Cláusula 16, en donde M es S y R" es  $(CH_2)_p CO-$ .

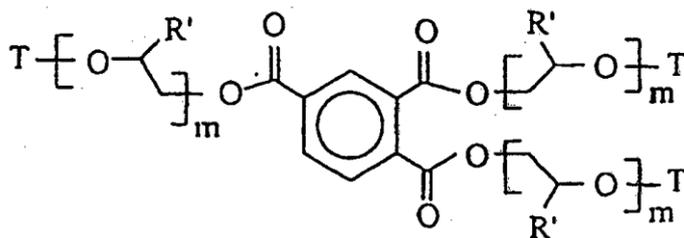
10

18. Un compuesto que tiene la fórmula general  $(R)_qSn-(MR''-OCH_2-[R'CH]_m-OT)_{4-q}$ ,  $P-[(OCH_2 - R'CH)_mOT]_3$ ,



15

o



20

donde M es O o S y R" es  $(CH_2)_pCO-$ ,  $CO-(CH_2)_pCO-$ ,  $-(CH_2)_p$ , o  $CO(CH_2)_p-$ .

19. Un polímero que tiene una unidad de repetición que contiene halógeno, en donde dicho polímero contiene 0,005 phr a 65 phr aproximadamente (según se ha definido anteriormente) de un compuesto conforme a la Cláusula 18.

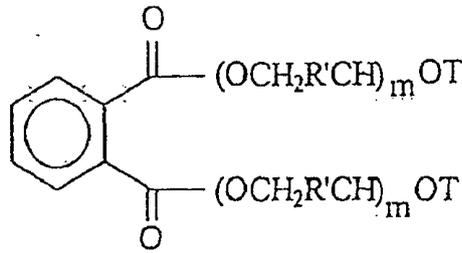
25

20. Un polímero conforme a la Cláusula 19, en donde dicho polímero es policloruro de vinilo.

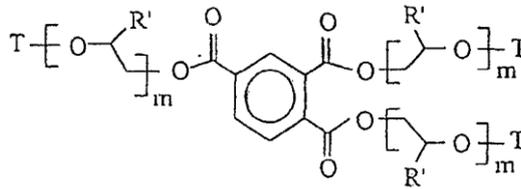
REIVINDICACIONES

1. Utilización de un compuesto que tiene la fórmula general  $(R)_q\text{Sn}-(\text{MR}''-\text{OCH}_2-[\text{R}'\text{CH}]_m-\text{OT})_{4-q}$ ,  $\text{P}-[(\text{OCH}_2-\text{R}'\text{CH})_m\text{OT}]_3$ ,

5



o



10

donde M es O o S, cada R se selecciona independientemente del R', aralquilo de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, y alcarilo de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, cada R' se selecciona independientemente del alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, y arilo de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, R'' es (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CO-, (CH<sub>3</sub>)<sub>p</sub>CO-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>, o CO(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-, cada T se selecciona independientemente del R-, R-CO-, -P(R)<sub>2</sub>, -P(OR)<sub>2</sub>, -Si(R)<sub>3</sub>, o -Si(OR)<sub>3</sub>, m es de 1 a 20, p es de 0 a 10, y q es de 0 a 3, como estabilizador de polímeros halogenados sometidos a radiación gamma.

15

2. La utilización conforme a la reivindicación 1, en donde el polímero halogenado contiene aproximadamente entre 0,005 y 65 partes en peso por cien partes en peso del polímero del compuesto.

20

3. La utilización conforme a la reivindicación 2, en donde dicho polímero halogenado es policloruro de vinilo.