

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 456 065**

51 Int. Cl.:

A61M 25/10 (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.01.2007 E 07717065 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 2015817**

54 Título: **Nuevo balón de alta presión**

30 Prioridad:

20.04.2006 US 407576

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

21.04.2014

73 Titular/es:

**BOSTON SCIENTIFIC LIMITED (100.0%)
Clarendon House 2 Church Street
Hamilton HM11, BM**

72 Inventor/es:

**HORN, DANIEL J.;
CHEN, JOHN J.;
XIONG, YING;
KHAMMOUNGKHOUNE, JOE;
BLIX, JOHN y
KHIEU, AARON**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 456 065 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

Nuevo balón de alta presión

Antecedentes de la invención

5 Los dispositivos médicos que comprenden cuerpos de catéter y balones de catéter son utilizados en una variedad cada vez más amplia de aplicaciones, incluyendo la dilatación vascular, la administración de stents, la administración de fármacos, la administración y la operación de sensores y dispositivos quirúrgicos tales como cuchillas, y similares. El perfil deseado de propiedad física para los balones utilizados en estos dispositivos varía según la aplicación específica, pero para muchas aplicaciones es necesario un balón robusto de gran resistencia y son muy deseables las propiedades de buena plasticidad y capacidad de seguimiento.

10 Los balones comerciales de alta resistencia que tienen resistencias de pared superiores a 0,138 GPa han sido formados de una amplia variedad de materiales poliméricos, incluyendo PET, tipos de nailon, poliuretanos y diversos elastómeros termoplásticos de copolímeros de bloques. Una aplicación particular que tiene un requerimiento de presión muy elevada es la reapertura de estenosis que se desarrollan en derivaciones, orificios o injertos de larga duración empleados para un acceso reiterado a la sangre, por ejemplo con pacientes de diálisis. A menudo, tales estenosis están muy calcificadas y esencialmente deben ser sometidas a una presión muy elevada para un tratamiento con éxito. Además, a menudo los vasos en los que están conectados los dispositivos de acceso son bastante grandes. Por consiguiente, existe una necesidad de balones cuyo perfil de presión permita el uso de presiones superiores a 2,027 MPa con diámetros de balón que puedan superar los 5 mm.

20 Los documentos relativos a los balones médicos reforzados con fibra incluyen los documentos US 4.896.669, Behate; US 4.706.670, Andersen, US 5.647.848, Jorgensen; US 5.201.706, y US 5.330.429, Noguchi; US 5.827.289, Reiley; y US 6.156.254, Andrews.

El documento US 5.330.429 da a conocer un catéter con un balón que está reforzado con un hilo compuesto que consiste en un hilo elástico y un hilo no elástico, con una longitud libre mayor del hilo no elástico que la de dicho hilo elástico.

25 El documento US 2005/0271844 A1 describe un dispositivo médico formado de al menos una primera capa que define la forma del dispositivo médico, teniendo la primera capa una superficie interna y una superficie externa y una tela formada con fibra de seda proporcionada sobre al menos una porción de la superficie interna, de la superficie externa o de ambas de la primera capa.

30 El problema de la invención es proporcionar un balón reforzado con fibra que tenga una resistencia elevada y una presión elevada a la rotura y que exhiba una resistencia y una durabilidad a un inflado reiterado.

Se soluciona el problema por medio de un balón compuesto estratificado reforzado con fibra según la reivindicación 1 y un procedimiento para preparar un balón compuesto reforzado con fibra según la reivindicación 7.

Sumario de la invención

35 La invención versa acerca de balones estratificados compuestos reforzados con fibra y de procedimientos para preparar balones estratificados compuestos. Otros aspectos de la invención versan más en general acerca de balones compuestos reforzados con fibra para dispositivos médicos.

En un aspecto inventivo, el balón comprende una capa subyacente de balón, una tela de fibra dispuesta sobre la capa subyacente de balón y un material matricial que recubre la tela.

40 En un aspecto inventivo, el balón comprende una capa subyacente de balón, una tela de fibras dispuesta sobre la capa subyacente de balón, un material matricial que recubre la tela y una capa suprayacente de balón de material polimérico orientado radialmente dispuesta sobre la tela de fibras y el material matricial.

En algunos aspectos la invención versa acerca de procedimientos de fabricación para preparar balones compuestos reforzados con fibra. Un aspecto tal del procedimiento comprende:

- 45 proporcionar un balón preformado de capa inferior;
- aplicar una tela de fibras al exterior de dicho balón de capa inferior;
- recubrir la tela con un material matricial para formar un conjunto de balón de capa inferior y de matriz de fibras;
- proporcionar un balón preformado de capa superior;
- insertar el conjunto de balón de capa inferior y de matriz de fibras en la forma de balón preformado de capa superior y
- 50 unir dichos conjunto y balón de capa superior para formar dicho balón compuesto reforzado con fibra.

En algunas realizaciones, la invención versa acerca de balones y de procedimientos de fabricación como se ha descrito anteriormente en los que el balón tiene una relación de matriz de fibras, tomada como el grosor de la fibra

intermedia y el material matricial con respecto al grosor total del balón, en el intervalo desde aproximadamente 0,51 hasta aproximadamente 0,73.

5 Se señalan estas y otras realizaciones que caracterizan la invención con particularidad en las reivindicaciones adjuntas al presente documento y que forman parte del presente documento. Sin embargo, para una comprensión adicional de la invención, de sus ventajas y de los objetivos obtenidos mediante su uso, se debería hacer referencia a los dibujos que forman una parte adicional del presente documento y a la materia descriptiva adjunta, en los que se ilustran y se describen realizaciones de la invención.

Breve descripción del dibujo

10 La FIG. 1 es una vista lateral esquemática de un balón de capa inferior con un recorte parcial.
 La FIG. 2 es una vista recortada ampliada tomada en la línea 2 de la FIG. 1.
 Las FIGURAS 3 y 4 son vistas, como la de la FIG. 2, que ilustran etapas de una realización del procedimiento inventivo.
 La FIG. 5 es una vista recortada tomada en la línea 5 de la FIG. 4.

Descripción detallada de la invención

15 Para los fines de la presente divulgación, los números similares de referencia en las figuras harán referencia a características similares a no ser que se indique lo contrario.

20 Los balones de la invención son particularmente adecuados para ser utilizados en dispositivos médicos, por ejemplo en catéteres de angioplastia con balón, en sistemas de administración de stents, en dispositivos con balón de perfusión, en dispositivos con balón de corte, en dispositivos de crioplastia, y similares. Normalmente, estarán montados en un catéter o dispositivo de sonda.

Con referencia a los FIGURAS 1-5 del dibujo, se ilustran varios aspectos de los procedimientos inventivos.

Las FIGURAS 1 y 2 muestran un balón 100 de capa inferior que comprende regiones 102, 104 de diámetro reducido, regiones cónicas 106, 108 y una región 110 de cuerpo. El balón 100 de capa inferior puede estar formado, en una realización, de una única capa 122 de un polímero termoplástico orientado radialmente.

25 La FIG. 3 es una vista, como la de la FIG. 2, después de la aplicación de una tela 126 de fibras y de material matricial 128. La tela 126 de fibra está recubierta por el material matricial 128.

La FIG. 4 es una vista, como la de la FIG. 3, después de la aplicación de un balón 140 de capa externa para completar el balón 200 compuesto. El material matricial 28 y la tela 126 de fibra están intercalados entre la capa 122 proporcionada por el balón de capa inferior y la capa 140 proporcionada por el balón de capa externa.

30 La Figura 5 es una porción aislada de la pared 142 del balón compuesto de la realización mostrada en la Figura 4.

Balón de capa inferior

En algunos aspectos la invención versa acerca de un balón compuesto, o acerca de un procedimiento para la formación del mismo, en el que se forma un material de tela a partir de fibras mediante una aplicación sobre una forma de balón de capa inferior que se convierte en parte del balón compuesto.

35 El balón de capa inferior puede ser preformado de forma conocida para formar balones para dispositivos médicos. Por ejemplo, se puede expandir de forma radial un macarrón tubular de un material polimérico semicristalino, o puede ser expandido de forma radial con un estiramiento longitudinal para formar el balón de capa inferior. Opcionalmente, el balón de capa inferior puede ser procesado, adicionalmente, antes de que se incorpore en el balón compuesto. El macarrón extrudido utilizado para preparar el balón de capa inferior puede ser expandido
 40 radialmente en el interior de un molde o mediante soplado libre. De forma alternativa, el macarrón puede ser preestirado longitudinalmente antes de la expansión o puede ser modificado de diversas formas para reducir el grosor del cono del balón y de las regiones de diámetro reducido antes de la expansión radial. El procedimiento de soplado puede utilizar una presurización bajo tensión, seguida de una inmersión rápida en un fluido calentado; una inmersión secuencial con una presurización diferencial; una presurización por impulsos con un fluido compresible o
 45 incompresible, después de que se ha calentado el material. El calentamiento también puede llevarse a cabo calentando el fluido de presurización inyectado en el macarrón. Se pueden encontrar ejemplos de estas técnicas en los documentos de patente mencionados en otro lugar en la presente solicitud o en los documentos US 4.963.313, US 5.306.246, US 4.935.190, US 5.714.110 y US 5.304.340. También se pueden emplear diversos procedimientos conocidos de alteración de las propiedades de un balón expandido radialmente tales como termofijación, termocontracción y/o reticulación por radiación para formar el balón de capa inferior. Véanse los documentos US
 50 5.403.340; EP 540858; y WO 98/03218.

El balón de capa inferior puede formarse de cualquier material que pueda ser fabricado mediante expansión radial de un macarrón tubular, normalmente polímeros termoplásticos. Los documentos pertinentes a materiales que

5 pueden ser empleados de esta forma incluyen los documentos US 4.906.244, Pinchuk et al, y US 5.328.468, Kaneko, que describen balones de poliamida; US 4.950.239, Gahara, y US 5.500.180, Anderson et al, que describen balones fabricados de copolímeros de bloques de poliuretano; US 5.556.383, Wang et al, y US 6.146.356, Wang et al, que describen balones fabricados de copolímeros de poliéter-bloque-amida y copolímeros de poliéster-bloque-éter; US 6.270.522, Simhambhatla, et al, que describe balones fabricados de copolímeros de poliéster-bloque-éter de módulo elevado de flexión; US 5.344.400, Kaneko, que describe balones fabricados de sulfuro de poliarileno; y US 5.833.657, Reinhart et al, que describe balones que tienen una capa de polieteretercetona. Los documentos US 5.250.069, Nobuyoshi et al, US 5.797.877, Hamilton et al, y US 5.270.086, Hamlin, describen materiales adicionales que pueden ser utilizados para fabricar tales balones.

10 Tales materiales pueden incluir polietilenos de baja densidad, lineales de baja densidad, de media densidad y de alta densidad; polipropilenos; poli(etileno vinil acetato) (EVA); poli(etileno vinil alcohol) (EVOH) y terpolímeros de EVA/EVOH; ionómeros de poliolefina; copolímeros de bloques de etileno-butileno-estireno mezclados con poliestireno de peso molecular bajo y, opcionalmente, polipropileno, y composiciones similares sustituyendo butadieno o isopreno en lugar del etileno y butileno; poli(vinil cloruro); poliuretanos; poliésteres y copoliésteres; 15 policarbonato; elastómeros termoplásticos; copolímeros de silicona-policarbonato; poliamidas; poliimidas termoplásticas; polímeros de cristal líquido; ABS (acrilonitrilo butadieno estireno); ANS (acrilonitrilo estireno); poliacetil Delrin; PBI (polieterimida); polieteretercetona (PEEK) y PES (poliéter sulfona). También se pueden utilizar las mezclas físicas y los copolímeros de tales materiales.

20 Los polímeros orientables se encuentran entre los materiales preferentes para formar el balón de capa inferior. Los polímeros orientables adecuados incluyen poliésteres aromáticos, especialmente tereftalato de polietileno (PET). Los polímeros de PET pueden tener una viscosidad intrínseca inicial de aproximadamente 0,5 o más, por ejemplo, 0,6-1,3. También se pueden utilizar otros materiales de poliéster de alta resistencia, tales como poli(etileno naftalato) (PEN); y poli(butileno tereftalato). También se pueden emplear los copolímeros de poliéster que incorporan unidades de repetición de tereftalato de etileno, de naftalato de etileno, de tereftalato de butileno y/o de naftalato de butileno. 25 También se pueden emplear copolímeros de poliéster tales como el copolímero aleatorio fabricado de tereftalato de dimetilo, isoftalato de dimetilo y etilenglicol descrito en el documento US 5.330.428, Wang et al.

Los ejemplos de poliamidas que pueden ser utilizadas incluyen el nailon 6, nailon 64, nailon 66, nailon 610, nailon 610, nailon 612, nailon 46, nailon 9, nailon 10, nailon 11, nailon 12, y mezclas de los mismos.

30 El balón de capa inferior puede estar formado de poliuretanos tales como Tecothane® de Thermedics. Tecothane® es un poliuretano de poliéter aromático termoplástico sintetizado a partir de diisocianato de metileno (MDI), politetrametileno eterglicol (PTMEG) y extensor de cadena 1,4-butanodiol. Son ejemplos el Tecothane® 1065D y 1075D. Otros poliuretanos que pueden ser utilizados incluyen el Isoplast® 301, un poliuretano termoplástico técnico de alta resistencia, y Pellethane® 2363-75D, ambos comercializados por Dow Chemical Co. Las referencias que 35 ilustran materiales de un balón de poliuretano incluyen US 4.950.239, de Gahara, US 5.500.180, de Anderson et al, US 6.146.356 de Wang, et al., y US 6.572.813, de Zhang, et al.

40 Los balones de capa inferior también pueden fabricarse de copolímeros de bloques de poliamida/poliéter. Los copolímeros de bloques de poliamida/poliéter son identificados normalmente por el acrónimo PEBA (poliéter bloque amida). Los segmentos de poliamida y de poliéter de estos copolímeros de bloques pueden ser enlazados por medio de enlaces amídicos, sin embargo, los más preferentes son polímeros segmentados con enlaces de éster, es decir, poliésteres de poliamida/poliéter. Tales copolímeros de bloques poliamida/poliéter/poliéster son creados mediante una reacción de policondensación en estado fundido de una poliamida dicarboxílica y un polieterdiol. El resultado es un poliéster de cadena corta compuesto de bloques de poliamida y de poliéter.

45 Los poliésteres de poliamida/poliéter son comercializados con la marca registrada Pebax®. Son ejemplos de polímeros adecuados disponibles comercialmente los polímeros Pebax® de la serie 33 con una dureza 60 y superiores, en la escala Shore D, especialmente Pebax® 6333, 7033 y 7233. Estos polímeros están compuestos de segmentos de nailon 12 y segmentos de poli(tetrametileno éter) enlazados por grupos éster.

50 También es posible utilizar copolímeros de bloques segmentados de poliéster/poliéter. Tales polímeros están compuestos de al menos dos segmentos de poliéster y de al menos dos segmentos de poliéter. Los segmentos de poliéter son los mismos que se han descrito anteriormente para los copolímeros de bloques de poliamida/poliéter útiles en la invención. Los segmentos de poliéster son poliésteres de un ácido dicarboxílico aromático y un diol con de dos a cuatro carbonos.

55 Los segmentos de poliéter de los copolímeros de bloques segmentados de poliéster/poliéter son poliéteres alifáticos que tienen al menos 2 y no más de 10 átomos lineales saturados de carbono alifático entre los enlaces de éter. Más preferentemente, los segmentos de éter tienen entre 4-6 carbonos entre los enlaces de éter, y lo más preferentemente es que sean segmentos de poli(tetrametileno éter). Los ejemplos de otros poliéteres que pueden ser empleados en lugar de los segmentos preferentes de éter de tetrametileno incluyen polietilenglicol, polipropilenglicol, poli(pentametileno éter) y poli(hexametileno éter). Las porciones de hidrocarburo del poliéter pueden ser ramificadas opcionalmente. Un ejemplo es el poliéter de 2-etilhexano diol. En general, tales ramas

contendrán no más de dos átomos de carbono. De forma adecuada, el peso molecular de los segmentos de poliéter se encuentra entre aproximadamente 150 y 2.500, preferentemente entre 250 y 1000.

5 Los segmentos de poliéster de los copolímeros de bloques segmentados de poliéster/poliéter son poliésteres de un ácido dicarboxílico aromático y un diol de dos a cuatro carbonos. Los ácidos dicarboxílicos adecuados utilizados para preparar los segmentos de poliéster de los copolímeros de bloques de poliéster/poliéter son el ácido orto-, meta- o para-ftálico, el ácido naftalenodicarboxílico o los ácidos meta-terfenil-4,4'-dicarboxílicos. Los copolímeros de bloques de poliéster/poliéter preferentes son polímeros de poli(butileno tereftalato)-bloque-poli(tetrametileno óxido) tales como Amitel® EM 740, comercializado por DSM Engineering Plastics, y polímeros Hytel®, comercializados por DuPont, tales como Hytel® 8230.

10 En la patente U.S. nº 5.096.848 se describe una poliimida termoplástica adecuada y está disponible comercialmente con el nombre comercial Aurum® de Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., de Tokio, Japón.

15 Los ejemplos de polímeros de cristal líquido incluyen los productos Vectra® de Hoechst Celanese; Rodrun® de Unitika; polímeros de las series LX y HX y polímeros Zenite™ de DuPont; Sumikosuper™ y Ekonol™ de Sumitomo Chemical; Granlar™ de Grandmont; y Xydar® de Amoco. De forma adecuada, cuando se emplean los materiales poliméricos de cristal líquido en el balón de capa inferior son mezclados con otro polímero termoplástico tal como PET, nailon 12, o un copolímero de bloques tal como Pebax® 7033 o 7233 o Arintel® EM 740 o Hytel 8230. El polímero de cristal líquido puede estar presente como filamentos en una matriz del polímero de mezcla.

20 De forma alternativa, se puede obtener el balón de capa inferior mediante la polimerización de una composición curable en una forma de molde, por ejemplo como se describe en las solicitudes de propiedad común US 2005-0015046 A1 y/o US 2006-0008606 A1.

25 Se forma el balón de capa inferior con un grosor que proporcionará un perfil suficientemente rígido tras el inflado hasta una baja presión, por ejemplo 202,65-303,98 kPa, para permitir una aplicación directa de las fibras al mismo de una manera que forme una tela de fibras que cubra el balón. Preferentemente, el balón de capa inferior está orientado de forma sustancialmente radial o biaxial (radialmente y longitudinalmente). El balón de capa inferior puede tener un grosor de pared, referido a una sola pared, desde aproximadamente 5 µm hasta aproximadamente 50 µm, por ejemplo desde 8 hasta 30 µm, adecuadamente desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 25 µm.

Tela de fibras

30 Se conocen diversas técnicas para formar telas. Las telas adecuadas pueden ser trenzas, entrelazados, mallas, enrollamientos helicoidales, tricotados o mechas aleatorias. Se puede formar la tela de distintos materiales, por ejemplo si se desean propiedades de alargamiento longitudinal anisotrópico y de expansión del diámetro.

35 La selección de la fibra y del patrón de la tela puede influir en las propiedades de distensión del balón compuesto. La tensión de las fibras durante la aplicación al balón de capa inferior también puede afectar a la distensión del balón compuesto, especialmente si se emplean fibras elastoméricas en todo o en parte. Sin embargo, en algunas realizaciones preferentes, el balón compuesto es sustancialmente no distensible tanto en la dirección longitudinal como en la radial, en cuyo caso las fibras tienen un alargamiento muy bajo, y se selecciona el patrón para que proporcione una expansión mínima. Los entrelazados o trenzas son formas de tela particularmente deseables en estas realizaciones. Se puede emplear una trenzadora circular para aplicar las fibras al balón de capa inferior.

40 El patrón de la tela puede permitir cruzar las fibras con cualquier ángulo. Normalmente, al menos un conjunto de las fibras se enrollará helicoidalmente en torno a la circunferencia del balón de capa inferior. En al menos algunas realizaciones se proporciona un conjunto de fibras longitudinales, que discurren en paralelo al eje longitudinal sobre al menos una porción del balón de capa inferior. Las fibras longitudinales pueden ser inelásticas. En algunas realizaciones las fibras longitudinales están entretejidas o trenzadas en el patrón de la tela con fibras que se enrollan helicoidalmente en torno al balón, por ejemplo, las fibras helicoidales pueden cruzarse sobre y debajo de las fibras longitudinales de forma alterna individualmente o agrupadas para proporcionar el entrelazado o la trenza. Se puede utilizar un cruce de las fibras que discurren con varios ángulos distintos. Por ejemplo, se pueden cruzar fibras longitudinales tanto con fibras que discurren a 45° como a 135° con respecto a las mismas. En algunas realizaciones, el ángulo de trenzado puede ser desde 68 hasta 70. Particularmente con telas de fibra producidos utilizando trenzadoras mecánicas, pueden no producirse ángulos de cruce que produzcan un refuerzo óptimo con un espacio de separación óptimo entre los cruces de las fibras. Se pueden emplear agrupaciones de fibras individuales para reducir el espacio de separación con cualquier ángulo de cruce deseado. Por ejemplo, los cruces de agrupamientos de 2 - 6 fibras por 2 - 6 fibras pueden producir mejores resultados que los cruces de 1 × 1. Las agrupaciones pueden tener distintos tamaños, por ejemplo 2 (longitudinal) por 4 (helicoidal a 45°) por 4 (helicoidal a 135°).

55 Las fibras pueden ser fibras monofilamento o multifilamento. Se puede utilizar cualquier tamaño que sea adecuado. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el tamaño de las fibras pueden variar desde 1 hasta 50 µm o en denieres

entre 10-100. En algunas realizaciones, el denier es desde 25-50. Además, se pueden conseguir desviaciones de este intervalo de tamaño en algunos casos sin alejarse de la invención.

5 Los filamentos individuales en una fibra de múltiples filamentos pueden tener un tamaño en denier inferior a 10, por ejemplo desde 1-5 denier. También se pueden emplear filamentos mayores en las fibras multifilamento. Las fibras de múltiples filamentos pueden ser una mezcla de fibras de distintos materiales.

10 El material fibroso puede ser poliéster, poliolefina, poliamida, poliuretano, polímero de cristal líquido, poliimida, carbono, vidrio, fibra mineral o una combinación de los mismos. Los poliésteres incluyen tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), y tereftalato de politrimetileno (PTT). Las poliamidas incluyen nylon y aramidas tales como Kevlar®. Los polímeros de cristal líquido incluyen Vectran®. Las poliolefinas incluyen polietileno de peso molecular ultra alto, tal como Dyneema®, comercializado por DSM Dyneema BVM Heerlen, Holanda, fibras Spectra®, comercializadas por Honeywell, y polietileno de densidad muy alta, y fibras de polipropileno. Se pueden utilizar fibras elastoméricas en algunos casos. En algunas realizaciones específicas de la invención, las fibras son materiales de alta resistencia que tienen un alargamiento y una deformación permanente por fatiga muy reducidos, tales como aramida, polímero de cristal líquido, o polietileno de peso molecular ultra alto descrito en los documentos US 5578374, US 5958582 y/o US 6723267. Pueden ser adecuadas las fibras que comprenden nanotubos de carbono o nanofibras de carbono. También pueden ser adecuados otros materiales de carbono en algunas aplicaciones.

15 En algunas realizaciones la tela de fibras puede comprender múltiples capas de fibras. Sin embargo, en otras realizaciones la tela de fibras tiene regiones entre cruces en las que se emplea una única hebra de fibra para minimizar el perfil del balón. Las hebras pueden ser manipuladas para que se aplanen según son aplicadas para aumentar el área cubierta por una única hebra y minimizar el perfil de la fibra y del balón en su conjunto.

Aumento de la fricción

25 Para facilitar la integridad de la tela aplicada a la porción cónica del balón de capa inferior, se puede proporcionar un material de aumento de la fricción en la superficie de contacto entre el balón de capa inferior y la tela, al menos sobre la porción cónica. Las fibras de la tela pueden estar revestidas con un material de aumento de la fricción, o se puede aplicar una capa de material de aumento de la fricción a al menos la porción cónica del balón de capa inferior antes de la aplicación de las fibras de tela, o ambos. También se puede proporcionar el material de aumento de la fricción en la superficie de contacto entre el balón de capa inferior y la tela sobre otras porciones del balón, por ejemplo sobre las porciones de diámetro reducido y/o de cuerpo.

30 El material de aumento de la fricción puede ser un polímero que tiene un coeficiente de fricción mayor tanto que el del balón de capa inferior como el de la fibra y que es suficientemente alto, de forma que las fibras no se salgan sustancialmente ni en torno en el cono durante la formación de la tela. El coeficiente de fricción se determina de forma adecuada según ASTM D3702 contra una superficie pulida de acero y se recomiendan valores de aproximadamente 0,7 o mayores, especialmente aproximadamente 0,8 o mayores. Los materiales ejemplares pueden ser polímeros termoplásticos elastoméricos cauchotosos, por ejemplo, copolímeros de bloques de estireno-olefina y copolímeros de bloques de acrilonitrilo. En algunos casos pueden ser adecuados los elastómeros termoplásticos a base de uretanos, los elastómeros termoplásticos a base de ésteres, los elastómeros termoplásticos a base de olefinas, y los elastómeros termoplásticos a base de amidas. En algunos casos pueden ser adecuados el polietileno lineal de baja densidad, el polietileno de muy baja densidad, copolímeros de polietileno- α -olefina o copolímeros de policarbonato-uretano.

35 Un grupo de potenciadores de la fricción incluye los elastómeros termoplásticos de estireno-olefina. El elastómero termoplástico de estireno-olefina es un copolímero de bloques que tiene un segmento blando y un segmento duro en una molécula. El segmento blando es una unidad obtenida de la polimerización de una olefina, por ejemplo, un bloque de poliisobutileno, un bloque de polibutadieno o un bloque de poliisopreno. El componente que constituye el segmento duro es una unidad de bloques de estireno, por ejemplo, obtenido a partir de un compuesto que tiene uno o al menos dos tipos seleccionados del estireno y sus derivados, por ejemplo, α -metil estireno, tolueno de vinilo, *p*-terbutilo estireno, 1,1-difeniletileno y otros.

45 Ejemplos específicos de los elastómeros termoplásticos de estireno-olefina incluyen: copolímero de bloques de estireno-isobutileno-estireno (SIBS); copolímero de bloques de estireno-butadieno-estireno (SBS); copolímero de bloques de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS); copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno (SIS); copolímero de bloques de estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS); copolímero de bloques de estireno-etileno-etileno-propileno-estireno (estructura SEEPS); y copolímeros de bloques modificados de los mismos. El contenido de estireno (o sus derivados) en cada una de las estructuras SIBS, SBS, SEBS, SIS, SEPS y SEEPS se encuentra, preferentemente, en un intervalo de 10-50% en peso y, más preferentemente, en un intervalo de 15-45% en peso en el copolímero. Un ejemplo particular es el SIBS con aproximadamente un 17% en peso de estireno.

55 Un material de revestimiento de aumento de la fricción también puede ser un adhesivo. Por ejemplo, el adhesivo puede ser uno que proporcione al menos algo de viscosidad durante la aplicación de las fibras. El adhesivo puede ser un material curable, una solución o una dispersión, de fusión por calor, sensible a la presión. En algunas

realizaciones de la invención, el adhesivo endurecerá ulteriormente después de la aplicación de la fibra para proporcionar una unión adherente entre las fibras y el balón que es más fuerte que la adhesión viscosa inicial. Son ejemplares los materiales de revestimiento de acrilato curables por radiación parcialmente curados.

- 5 Se puede aplicar el revestimiento de aumento de la fricción con una solución o una dispersión. En el caso de un adhesivo de fusión por calor o curable, se puede aplicar el revestimiento sin diluir. Los grosores adecuados de revestimiento son desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 25 μ , por ejemplo desde aproximadamente 2 μ m hasta aproximadamente 20 μ m o desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 10 μ m.

Matriz

- 10 Se aplica un material matricial polimérico sobre la tela y sobre cualquier porción expuesta del balón de capa inferior. El material matricial debería unirse al material que está expuesto al menos parcialmente al material matricial con la técnica particular empleada. El material expuesto puede ser uno o más del material fibroso de la tela, el balón de capa inferior y, si se emplea, el material de aumento de la fricción. El material matricial puede ser el mismo material de aumento de la fricción, o similar al mismo. El material matricial también puede ser el mismo material de carga, o similar al mismo, del balón de capa inferior, o puede ser un material completamente distinto tanto del material de aumento de la fricción como del material del balón de capa inferior. En algunas realizaciones, el material matricial es activable por calor, es decir, tras su aplicación se pueden activar las propiedades adhesivas mediante calentamiento.

Se puede aplicar el material matricial con un disolvente o una dispersión. En algunos casos, se puede emplear un líquido curable que endurece después de su aplicación como el material matricial. El material matricial también puede ser aplicado a partir de la masa fundida, por ejemplo mediante pulverización o extrusión sobre la tela.

- 20 Los ejemplos de materiales matriciales que pueden ser empleados incluyen los elastómeros termoplásticos de estireno-olefina ya descritos. Se pueden emplear los poliuretanos, por ejemplo poliuretanos modificados con silicona. También pueden emplearse las composiciones curables por radiación UV, como se describe con más detalle en el documento US 2006-0008606 A 1.

- 25 Se pueden utilizar una solución o una dispersión o una formulación polimérica que tenga propiedades de adhesivo de fusión por calor, es decir, una que después de un secado pueda seguir siendo activada con calor para unirse a un sustrato aplicado subsiguientemente.

En algunas realizaciones el material matricial y el material de aumento de la fricción, en combinación, también unen los filamentos del material fibroso al balón de capa inferior.

Balón de capa externa

- 30 Se coloca un balón de capa externa sobre el conjunto de balón de capa inferior, la tela de fibras y el material matricial para formar un balón compuesto.

- 35 El balón de capa externa es un balón moldeado delgado y puede ser preformado de una manera conocida para formar balones para dispositivos médicos, por ejemplo mediante cualquiera de los medios descritos en el presente documento para formar el balón de capa inferior. Se pueden seleccionar los materiales del balón de capa externa de los mismos materiales ya identificados para el balón de capa inferior. El material del balón de capa externa puede ser el mismo o distinto que el del balón de capa inferior.

El balón de capa externa está formado con un diámetro interno que recibirá la combinación de balón de capa inferior y de matriz de la tela. En algunas realizaciones, el balón de capa externa está orientado de forma radial o está orientado de forma biaxial (de forma radial y longitudinal).

- 40 El balón de capa externa puede tener cualquier grosor adecuado de pared. En algunas realizaciones, el grosor de la pared puede ser comparable al del balón de capa inferior, por ejemplo, referido a una sola pared, desde aproximadamente 5 μ m hasta aproximadamente 50 μ m, por ejemplo desde aproximadamente 8 μ m hasta aproximadamente 30 μ m, de forma adecuada desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 25 μ m.

Formación del balón compuesto

- 45 La combinación de las capas descritas anteriormente, como se ha mencionado anteriormente, forma un balón compuesto que es flexible y tiene una alta resistencia y una presión elevada de rotura. Al conformar el balón compuesto, se puede formar y moldear el balón 122 de capa inferior utilizando un procedimiento convencional de moldeo. Entonces, se puede inflar el balón moldeado de capa inferior y se pueden sellar ambos extremos. Opcionalmente, el balón 122 de capa inferior puede ser revestido con un material 124 de aumento de la fricción, tal como un adhesivo sensible a la presión. entonces, se aplica la tela 126 de fibras a la superficie del balón 122 de capa inferior, de forma adecuada como una trenza de fibras de materiales Spectra® o Vectran®, o similares. Entonces, se recubre la tela 126 de fibras con material matricial 128. Como un ejemplo particular se puede utilizar

una solución o dispersión o una formulación polimérica que tiene propiedades de adhesivo de fusión por calor tras un secado.

Después de que se seca cualquier disolvente, se libera la presión. Entonces se inserta el conjunto del balón 122 de capa inferior, de la tela 126 de fibras y de la matriz 128 en un balón 140 de capa externa formado anteriormente. El balón 140 de capa externa puede ser ligeramente mayor que el balón 122 de capa inferior o puede tener las mismas dimensiones. Los diámetros reducidos proximal y distal del balón 140 de capa externa pueden ser mayores que los del balón 122 de capa inferior para facilitar la inserción.

Después de la inserción, se infla y se calienta el balón combinado hasta una temperatura superior a la temperatura a la que se formaron los balones de capa inferior y de capa externa. Por ejemplo, si se inflan los balones de capa inferior y de capa externa a una temperatura en el intervalo desde aproximadamente 90°C hasta aproximadamente 100°C; se puede emplear una temperatura de calentamiento en el intervalo desde aproximadamente 110 hasta aproximadamente 130°C, por ejemplo aproximadamente 115° C. Un tiempo de calentamiento adecuado puede ser desde aproximadamente 15 segundos hasta aproximadamente 5 minutos, por ejemplo aproximadamente un minuto. De forma adecuada, la presión de inflado con calor es aproximadamente la misma presión o mayor que la presión a la que el balón de capa inferior o el balón de capa externa, cualquiera que fuese mayor, por ejemplo en el intervalo de 0,276 MPa - 0,345 MPa. Durante el calentamiento se activa de forma deseable el material matricial para que se adhiera al balón de capa externa para estratificar las capas entre sí.

En algunas realizaciones, la temperatura de termofijación está fijada por la temperatura de activación del adhesivo en vez de ser mayor que la temperatura de moldeo del balón.

En general, las condiciones para la formación de la capa inferior y de la capa externa pueden ser sustancialmente idénticas, de forma que tengan un comportamiento similar durante el calentamiento. Sin embargo, en algunos casos puede ser ventajoso que los balones de capa inferior y de capa externa sean formados con distintas condiciones de temperatura y/o de presión, de forma que el balón de capa externa se contrae ligeramente durante el calentamiento mientras que el balón de capa inferior permanece inalterado o se expande ligeramente. Tal técnica puede aumentar la presión de unión del balón de capa externa al material matricial adhesivo y contribuir al aplanado de las hebras de fibras entre los mismos, de forma que se minimice, además, el grosor total del balón.

Aunque debería entenderse que en algunas realizaciones no hay revestimiento sobre el balón de capa externa, el balón compuesto puede tener un revestimiento de un material resbaladizo o que comprenda fármacos, como se conoce en general. Véanse, por ejemplo, los documentos US 5.135.516; US 5.026.607; US 5.304.121; US 5.576.072; US 5.503.631; US 5.509.899; US 5.693.034; US 6.110.483; US 5.702.756; US 6.528.150; y US 6.673.053.

El balón compuesto puede tener un grosor de pared sencilla desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 250 μm , de forma adecuada aproximadamente 50 hasta aproximadamente 230 μm . En algunas realizaciones, el grosor de pared sencilla desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 80 μm con una diana a 60 μm .

Las resistencias de pared para tales balones pueden ser superiores a aproximadamente 103.421 kPa, normalmente al menos aproximadamente 124.106 kPa, y en la mayoría de casos en el intervalo desde aproximadamente 172,4 MPa hasta aproximadamente 275,8 MPa. Los diámetros de los balones pueden variar desde aproximadamente 1,5 hasta aproximadamente 14 mm. Los balones compuestos resultantes también exhiben resistencia y durabilidad a un inflado reiterado. En ensayos, los balones compuestos de la presente invención superaron 100 ciclos a 2,03 MPa.

40 Relación de matriz de fibras/grosor del balón

En algunos aspectos la invención versa acerca de la relación particular de fibra y de material matricial empleados con respecto al grosor total del balón.

Con referencia ahora a la FIG. 5, la pared 142 del balón compuesto tiene un grosor total 144, denominado el grosor 144 de la pared del balón compuesto, y un grosor 146 de la combinación de la tela 125 de fibras y del material matricial 128, denominado el grosor 146 de la matriz de fibras. Para minimizar el perfil de los balones médicos, mientras que se mantiene al mismo tiempo una presión elevada de rotura, la presente invención también contempla minimizar el grosor de las hebras de fibra utilizadas para formar la tela de fibras. Para conseguir este tamaño reducido de fibras, el hilo que forma la tela 126 de fibras es manipulado de forma deseable para que se extienda según es aplicado, de forma que cubra un área mayor.

Para medir el efecto de la extensión de las fibras, se establece una relación (R) de matriz de fibras. La relación (R) refleja el grosor relativo de la capa de fibra y de material matricial, en comparación con el grosor total del balón en una ubicación en la que una única hebra de fibra se encuentra entre las capas inferior y exterior. Con referencia de nuevo a la FIG. 3, se toma R como el grosor 146 dividido por el grosor 144 de la pared del balón compuesto.

Se puede calcular de forma adecuada la relación de matriz de fibras en función de 30 mediciones aleatorias para determinar el grosor total. Se calcula la matriz de fibras utilizando un microscopio electrónico de exploración o algún otro dispositivo adecuado. Se mide el grosor de la muestra en un área de 10 mm cuadrados.

5 Los inventores de la presente invención han descubierto que la relación de matriz de fibras es una herramienta eficaz para optimizar el equilibrio entre la minimización del perfil mientras que se mantiene una presión elevada de rotura para el balón reforzado con fibras. En algunas realizaciones, se ha descubierto que los balones reforzados con fibras que tienen un valor R entre aproximadamente 0,51 y aproximadamente 0,73 exhiben características favorables.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención en ensayos preliminares no optimizados.

10 Ejemplos

15 Se prepararon balones de capa inferior mediante una expansión radial de tubos extrudidos de polímero Pebax® 7233. Los balones de capa inferior tuvieron un grosor medio de la doble pared en la región de cuerpo de aproximadamente 40,64 µm, un diámetro moldeado de aproximadamente 8 mm y una longitud del cuerpo moldeado de aproximadamente 2 cm. Los balones de capa inferior fueron esterilizados con óxido de etileno según un protocolo convencional. En esta etapa, se retuvieron tres balones, sin trenzar, como controles para fines comparativos.

Los balones de capa inferior fueron sellados por calor en su extremo distal. El extremo proximal fue conectado a una jeringa neumática y a un componente de balón presurizado hasta lograr una rigidez firme (presión interna de 101,33-202,65 kPa).

20 Se aplicó un revestimiento de adhesivo sensible a la presión, HL-2081 de H. B. Fuller, a la superficie exterior del balón de capa inferior al sumergir manualmente el componente de balón presurizado en una solución de 25% adhesivo en tolueno, extrayendo el componente de balón fuera de la solución y permitiendo que se seque.

Se utilizó una máquina trenzadora para entrelazar una tela de fibras de 50 denieres de Dyneema comercializada por DSM en torno a los componentes del balón inflado. Se ajustaron las velocidades según avanzaba el trenzado de una forma dirigida a conseguir un trenzado de una única capa con un ángulo de trenzado estimado de 68-70 grados.

25 Entonces, se sumergió el componente de balón presurizado en una solución de masa fundida al 10% de HM-0230 en tolueno, extrayendo el componente de balón fuera de la solución y dejando que seque completamente.

Los balones de capa superior de polímero Pebax® 7233 fueron preparados de la misma forma y con las mismas dimensiones que los balones de capa inferior.

30 Los balones resultantes fabricados con el anterior procedimiento tuvieron una relación de matriz de fibras de 0,73 y una rotura media de 3,04 MPa.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un balón (200) compuesto estratificado reforzado con fibra que comprende una capa subyacente (100, 122) de balón, una tela (116) de fibras dispuesta sobre la capa subyacente (100, 122) de balón, un material matricial (28, 128) que recubre la tela de fibras **caracterizado porque** comprende, además, una capa suprayacente (140) de balón de material polimérico orientado de forma radial dispuesto sobre la tela (126) de fibras y el material matricial (28, 128).
2. Un balón compuesto estratificado reforzado con fibra según la reivindicación 1, en el que la capa subyacente de balón también está orientada de forma radial.
- 10 3. Un balón compuesto estratificado reforzado con fibra según la reivindicación 1, en el que las fibras de dicha tela (126) de fibras tienen una densidad lineal de masa en el intervalo desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 100 denieres.
- 15 4. Un balón compuesto estratificado reforzado con fibra según la reivindicación 1, en el que el material compuesto tiene una relación de matriz de fibras, R, de 0,51 hasta aproximadamente 0,73, estando definida R como el grosor de la fibra y del material matricial (28, 128) entre los materiales de balón de capa inferior y de capa externa dividido por el grosor total de la pared.
5. Un balón compuesto estratificado reforzado con fibra según la reivindicación 1, que comprende, además, una capa de material (124) de aumento de la fricción entre la capa subyacente de balón y la tela (126) de fibras.
6. Un dispositivo médico que comprende un balón como en la reivindicación 1 montado en un catéter o sonda.
- 20 7. Un procedimiento para preparar balones compuestos reforzados con fibra para dispositivos médicos, comprendiendo el procedimiento:
 - proporcionar un balón preformado de capa inferior;
 - aplicar una tela de fibras al exterior de dicho balón de capa inferior;
 - recubrir la tela con un material matricial (28, 128) para formar un conjunto de balón de capa inferior y de matriz de fibras;
 - 25 proporcionar un balón preformado de capa superior;
 - insertar el conjunto de balón de capa inferior y de matriz de fibras en la forma del balón preformado de capa superior y
 - unir dicho conjunto y dicho balón de capa superior para formar dicho balón compuesto reforzado con fibra.
- 30 8. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que el balón preformado de capa superior está orientado de forma radial.
9. Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que el balón preformado de capa inferior también está orientado de forma radial.
- 35 10. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que se proporcionan la tela (126) de fibras y el material matricial (28, 128) para proporcionar el balón compuesto con una relación de matriz de fibras, R, de 0,51 hasta aproximadamente 0,73, estando definida R como el grosor de la fibra y del material matricial entre los balones de capa inferior y de capa superior dividido por el grosor total de la pared.
11. Un procedimiento según la reivindicación 7, que comprende, además, aplicar una capa de material de aumento de la fricción a al menos una porción cónica del balón de capa inferior antes de aplicar la tela de fibras.
- 40 12. Un procedimiento según la reivindicación 7, que comprende, además, montar el balón compuesto en un catéter o una sonda.
13. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que el balón de capa inferior es inflado a presión mientras que se aplican fibras de tela al mismo.
- 45 14. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que dicha etapa de insertar el conjunto de balón de capa inferior y de matriz de fibras en la forma del balón preformado de capa superior, comprende invertir el balón de capa superior y luego evertir el balón de capa superior sobre dicho conjunto.

FIG. 1

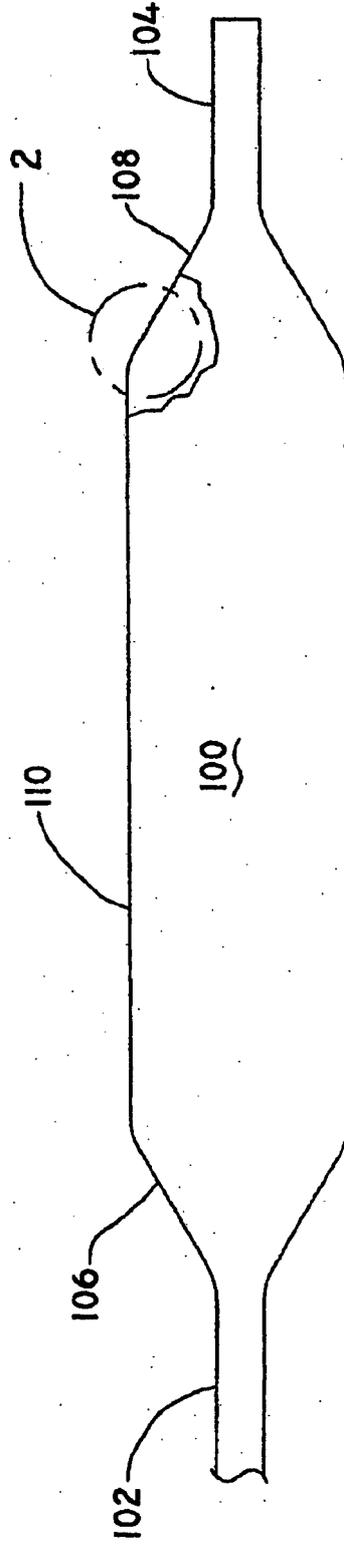


FIG. 2

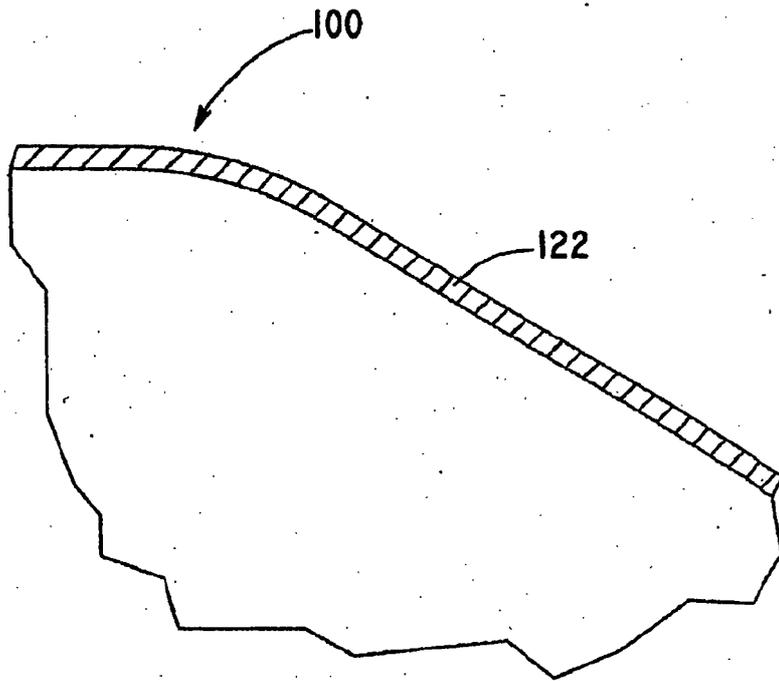


FIG. 3

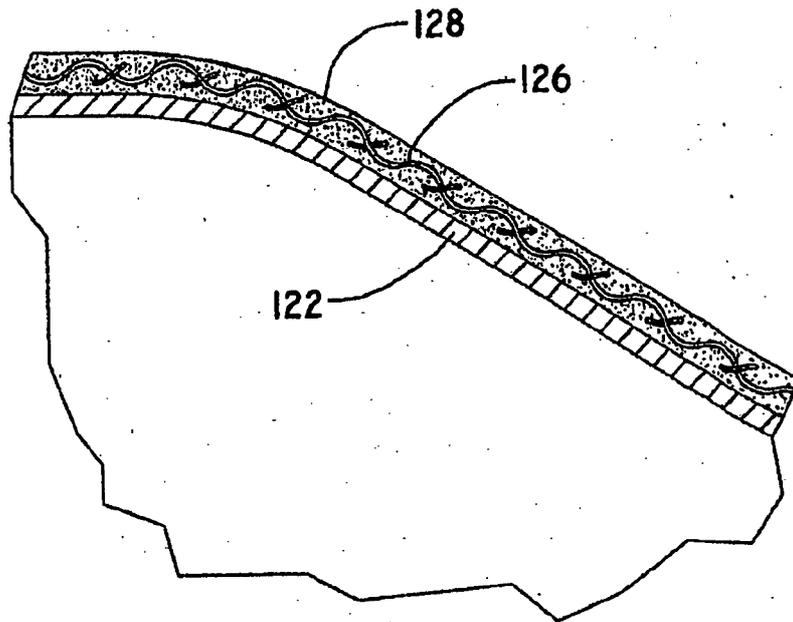


FIG. 4

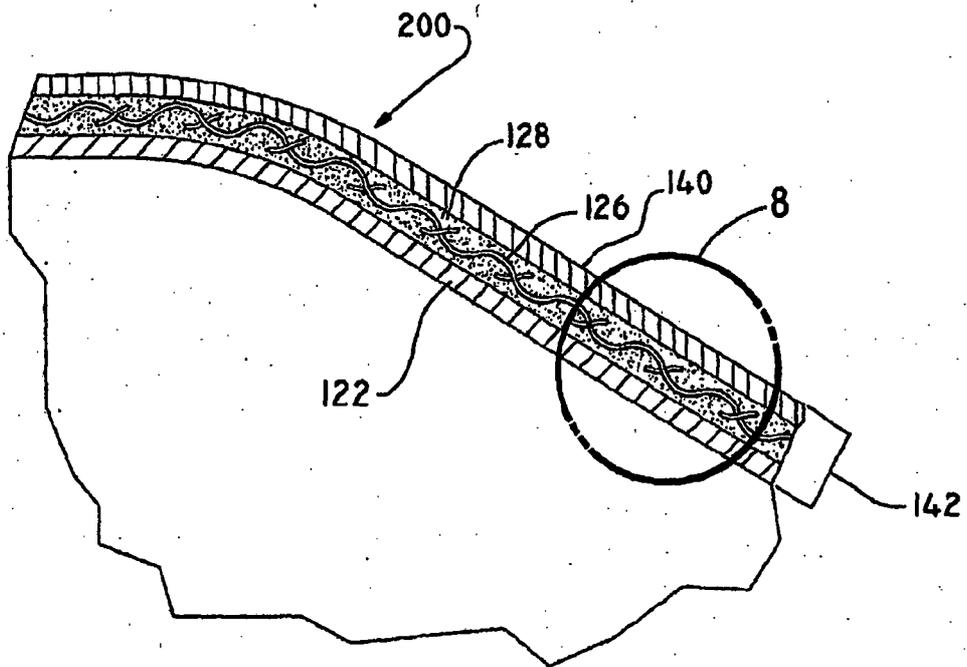


FIG. 5

