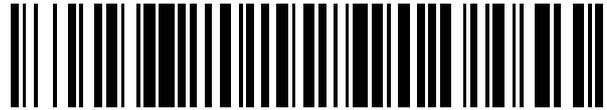


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 271**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/22** (2006.01)

**C08J 3/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2007 E 12171262 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.07.2014 EP 2497794**

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

30 Prioridad:

**12.04.2006 US 402561**

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

**14.11.2014**

73 Titular/es:

**BIOMET MANUFACTURING, LLC (100.0%)  
56 E. Bell Drive  
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 2 522 271 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

Procesamiento de deformación en estado sólido de materiales poliméricos reticulados de alto peso molecular

### Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud es una continuación de la Solicitud de EE.UU. N° 11/402.561 presentada el 12 de abril de 2006, que es una continuación parcial de la Solicitud de EE.UU. con N° de Serie 10/963.974 presentada el 13 de octubre de 2004 y de la Solicitud de EE.UU. con N° de Serie 10/963.975 presentada el 13 de octubre de 2004, y reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional de EE.UU. N° 60/616.811 presentada el 7 de octubre de 2004, cuyas divulgaciones completas se incorporan por la presente como referencia.

### Introducción

10 La invención se refiere un material polimérico de alto peso molecular reticulado y a métodos para tratar los materiales para proporcionar propiedades mejoradas. En particular, la invención proporciona métodos y materiales para su uso en la preparación de implantes poliméricos con un alto grado de resistencia al desgaste y a la oxidación.

15 El polietileno de peso molecular ultra-alto (UHMWPE) reticulado se usa hoy en día ampliamente en implantes médicos tales como componentes acetabulares para sustituciones completas de cadera. Sigue habiendo interés en la comunidad ortopédica para encontrar métodos alternativos para procesar el UHMWPE reticulado por radiación para mejorar las propiedades mecánicas mientras aún se mantiene la resistencia al desgaste y la estabilidad oxidativa en el material.

20 En la Patente de Estados Unidos N° 6.168.626, Hyon et al. informan de la mejora de las propiedades mecánicas de UHMWPE reticulado mediante procesado por deformación a una temperatura a la que es deformable por compresión. Después del procesado por deformación, el material se enfría mientras se mantiene en el estado deformado. Se obtiene un artículo moldeado de UHMWPE orientado que tiene una orientación de planos cristalinos en una dirección paralela al plano de compresión. La compresión se realiza usando un troquel adecuado o puede realizarse usando una máquina de compresión en caliente.

25 Los materiales poliméricos tales como UHMWPE pueden reticularse para proporcionar materiales con propiedades de desgaste superiores, por ejemplo. Los materiales poliméricos pueden reticularse químicamente o, preferiblemente, pueden reticularse por irradiación, tal como irradiación gamma (irradiación- $\gamma$ ). La acción de la irradiación  $\gamma$  sobre el polímero da como resultado la formación de radicales libres dentro de los materiales a granel. Los radicales libres proporcionan sitios para las reacciones de reticulación de las cadenas moleculares de los materiales a granel. Se ha reconocido que la presencia de radicales libres, incluyendo aquellos que sobreviven después del tratamiento térmico posterior, son también susceptibles del ataque del oxígeno para formar productos de oxidación. La formación de tales productos de oxidación generalmente conduce al deterioro de las propiedades mecánicas.

35 Para eliminar completamente los radicales libres y proporcionar materiales poliméricos de alta estabilidad oxidativa, se sabe cómo tratar térmicamente 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 a granel. Como resultado, el material reticulado es muy resistente a la degradación oxidativa. Sin embargo, se pierden algunas propiedades mecánicas deseables durante la etapa de fusión.

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

### 40 Sumario

Un método de procesamiento por deformación en estado sólido de polímeros reticulados incluye deformar un material a granel polimérico comprimiéndolo en una dirección ortogonal a un eje principal del material a granel y, opcionalmente, enfriando el material a granel mientras se mantiene la fuerza de deformación. Cuando el material polimérico está fabricado de UHMWPE y la reticulación es por irradiación, tal como irradiación- $\gamma$ , los productos del método son particularmente adecuados para su uso en componentes de soporte e implantes para sustitución completa de cadera y similares.

50 El nivel de radicales libres en el polímero reticulado se reduce, aunque normalmente no se elimina, trabajando el material con los métodos descritos en la presente memoria. El material a granel se calienta a una temperatura a la que es deformable por compresión y se somete después a una fuerza o presión que cambia una dimensión del material a granel de manera que el material fluye. Aunque la divulgación no está limitada por la teoría, se cree que el flujo de material conduce a la inactivación o la reacción de radicales libres, conduciendo a un menor nivel observado en el sólido. Ventajosamente, la temperatura a la que es deformable por compresión puede elegirse por debajo de la temperatura de fusión cristalina del polímero, de manera que el tratamiento térmico no afecte negativamente a las propiedades físicas. A pesar de tener un nivel medible (aunque reducido) de radicales libres, el material a granel tratado tiene un grado de estabilidad oxidativa, en muchos casos equiparable al del material a granel que se ha

fundido para retirar los radicales libres.

En un aspecto, la invención implica la extrusión en estado sólido de un material a granel alargado mientras el material está a una temperatura a la que es deformable por compresión, preferiblemente por debajo del punto de fusión. Un troquel de extrusión funciona para aplicar presión sobre el material a granel en una dirección ortogonal al eje principal, dando como resultado la compresión del material y el flujo de material como se ha dicho. El material a granel extruido se enfría después, 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 un periodo de refrigeración, se alivian las tensiones del material a granel por recalentamiento a una temperatura de recocido por debajo del punto de fusión, todo este tiempo sin aplicar presión.

5 Puede obtenerse un artículo moldeado de UHMWPE orientado de acuerdo con los métodos de la invención reticulando un artículo en bruto de UHMWPE con un rayo de alta energía tal como irradiación gamma, calentando el UHMWPE reticulado a una temperatura a la que es deformable por compresión, y deformando por compresión el UHMWPE, seguido de enfriamiento y solidificación. Preferiblemente, el material de partida está en forma de un objeto, tal como un cilindro o una 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 tienen un nivel detectable de radicales libres, pero son resistentes a la degradación oxidativa evidenciada por un aumento muy bajo, preferiblemente indetectable, en las bandas de absorción infrarrojas del material de UHMWPE que corresponden a la formación de grupos carbonilo durante el envejecimiento acelerado.

10 En diversas realizaciones, por deformación por compresión en una dirección ortogonal al eje principal de un material a granel, 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 del alivio de tensión, las propiedades mecánicas difieren en un 20% o más en la dirección axial, en contraposición a las direcciones ortogonales. Para ilustración, en diversas realizaciones la resistencia a tracción medida en la dirección axial del material a granel es un 20% o más que la resistencia a tracción medida en las direcciones transversales.

15 Los polímeros tratados por los métodos presentan una combinación deseable de alta resistencia a tracción y resistencia a la degradación oxidativa. En diversas realizaciones, la deformación transversal del UHMWPE, por ejemplo, conduce a un material que tiene una resistencia a tracción a rotura 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 en las realizaciones preferidas esencialmente ningún cambio en el índice de oxidación durante el envejecimiento acelerado.

### Breve descripción de los dibujos

La presente invención se entenderá mejor a partir de la descripción detallada y los dibujos adjuntos, en los que:

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

La Figura 2 muestra diversas realizaciones del aparato de extrusión y los troqueles; y

35 La Figura 3 ilustra la extrusión a través de un troquel decreciente.

La Figura 4 muestra la extrusión a través de un troquel creciente.

La Figura 5 ilustra la extrusión a través de un troquel isoareal.

La Figura 6 ilustra el uso de un disco sacrificial en ciertas realizaciones.

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

40 La Figura 9 muestra los métodos de compresión para cambiar las dimensiones del material.

Debe observarse que las figuras expuestas en la presente memoria sirven para ejemplificar las características generales de los materiales y métodos entre los de esta invención, con el fin de describir tales realizaciones en la presente memoria. Estas figuras puede que no reflejen de forma precisa las características de una realización dada cualquiera, y no pretenden definir o limitar necesariamente las realizaciones dentro del alcance de esta invención.

### 45 Descripción

Los encabezados (tales como "Introducción" y "Compendio") usados en la presente memoria se utilizan solo para la organización general de los temas dentro de la divulgación de la invención, y no pretenden limitar la divulgación de la invención o cualquier aspecto de la misma. En particular, la materia objeto descrita en la "Introducción" puede incluir aspectos de la tecnología dentro del alcance de la invención, y puede que no constituya una cita de la técnica anterior. La materia objeto descrita en el "Compendio" no es una divulgación extensiva o completa de todo el alcance de la invención o de cualquiera de las realizaciones de la misma. Análogamente, los sub-encabezados en la Descripción se dan para comodidad del lector, y no son una representación de que la información en el tema debe

encontrarse exclusivamente en el encabezado.

La descripción y los ejemplos específicos, aunque indican realizaciones de la invención, están destinados a fines de ilustración únicamente y no pretenden limitar el alcance de la invención. Además, la cita de múltiples realizaciones que tienen los rasgos indicados no pretende excluir otras realizaciones que tienen rasgos adicionales, u otras realizaciones que incorporan diferentes combinaciones de los rasgos indicados. Los Ejemplos específicos se proporcionan para fines ilustrativos de cómo preparar, usar y utilizar de forma práctica las composiciones y métodos de esta invención y, a menos que se indique explícitamente de otra manera, no pretenden ser una representación de que las realizaciones dadas de esta invención se hayan preparado o ensayado, o no.

Como se usa en la presente memoria, los términos "preferido" y "preferiblemente" se refieren a las realizaciones de la invención que permiten ciertos beneficios, en ciertas circunstancias. Sin embargo, pueden preferirse también otras realizaciones, en las mismas o en otras circunstancias. Adicionalmente, la cita de una o más realizaciones preferidas no implica que otras realizaciones no sean útiles, y no se pretenden 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 cita de los artículos en una lista no significa la exclusión de otros artículos similares que pueden ser útiles también en los materiales, composiciones, dispositivos, y métodos de esta invención.

En una realización, se describe un método para reducir la concentración de radicales libres en un polímero a granel reticulado irradiado. El polímero está en forma de un material a granel que es alargado en una dirección axial. Fijar la dirección axial define direcciones transversales que son ortogonales a la dirección axial. El método implica calentar el material a granel reticulado a una temperatura a la que es deformable por compresión, seguido de aplicar una fuerza para deformar el material a granel calentado en una dirección ortogonal a la dirección axial. Posteriormente, el polímero se enfría hasta una temperatura de solidificación. En diversas realizaciones, el polímero resultante de las etapas de procesado es adecuado para procesado adicional en componentes de soporte para implantes médicos.

En diversas realizaciones, el material polimérico comprende polietileno de peso molecular ultra-alto (UHMWPE). Los métodos para procesar un UHMWPE reticulado, en el que el UHMWPE está caracterizado por que tiene una concentración de radicales libres mayor que  $0,06 \times 10^{15}$  por gramo, implica calentar el UHMWPE reticulado a una temperatura a la que es deformable por compresión, que preferiblemente está por debajo del punto de fusión cristalino del UHMWPE. Se describe que el UHMWPE está en una forma a granel 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, la presión ortogonal se relaja para permitir una recuperación al menos parcial de la dimensión  $d_2$  a una dimensión  $d_1'$  mayor que  $d_2$ . La presión se vuelve a aplicar después opcionalmente 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 liberar y volver a aplicar la presión ortogonal se repiten en algunas realizaciones para proporcionar una cantidad deseada de flujo de material en el UHMWPE a granel. Posteriormente, el UHMWPE reticulado se enfría hasta una temperatura de solidificación, y se mecaniza un componente de implante médico de soporte de carga a partir del UHMWPE enfriado. Característicamente, el componente tiene un eje de soporte de carga sustancialmente coincidente con la dirección axial del UHMWPE reticulado sobre la que se realizan las etapas de presión.

En otra realización, un UHMWPE reticulado está caracterizado además por un área de la sección transversal  $A_1$  en una dirección ortogonal a la dirección axial. En diversas realizaciones, el UHMWPE reticulado tiene una concentración de radicales libres en el material a granel mayor que  $0,06 \times 10^{15}$  espines por gramo. El método implica calentar el UHMWPE reticulado a una temperatura a la que es deformable por compresión que preferiblemente está por debajo del punto de fusión del cristal. Posteriormente, se aplica presión sobre el material de UHMWPE a granel de tal manera que aumente la dimensión a un valor  $d_2$  mayor que  $d_1$  y, al mismo tiempo, que aumente el área de la sección transversal a un valor  $A_2$  mayor que  $A_1$ . Posteriormente, la presión se alivia para permitir un retorno a un valor  $d_1'$  aproximadamente igual a  $d_1$ , y un valor de área  $A_1'$  prima aproximadamente igual a  $A_1$ . El UHMWPE reticulado se enfría después hasta una temperatura de solidificación. Opcionalmente, las etapas de aplicar presión y de aliviar presión se repiten según se desee para proporcionar una cantidad de flujo de material en el material a granel. En diversas realizaciones, el método implica adicionalmente mecanizar un componente de soporte de carga del UHMWPE tratado.

En otra realización, un material polimérico reticulado está caracterizado 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 a granel se caracteriza como antes por una dirección axial y se caracteriza además por un área de la sección transversal  $A_1$  en una sección transversal ortogonal a la dirección axial. El método implica calentar el material polimérico a una temperatura a la que es deformable por compresión. El material calentado se deforma después extruyéndolo a través de un troquel conformado de tal manera que se cambian las dimensiones del área de la sección transversal del material a granel, pero se deja el área de la sección transversal esencialmente sin cambiar. Posteriormente, el material extruido se enfría.

En otra realización, se describe un método de preparación de un componente de soporte de implante médico. El método comprende

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

5 calentar el UHMWPE reticulado a una temperatura a la que es formable por compresión;

extruir el UHMWPE calentado, en forma de un material a granel alargado que comprende un acceso principal que define una dirección axial y una sección transversal perpendicular a la dirección axial a través de un troquel que tiene una forma diferente de aquella de la sección transversal, pero que tiene un área esencialmente igual que la sección transversal, y procesar adicionalmente el UHMWPE para preparar el componente de soporte.

10 La invención proporciona un método para procesar un UHMWPE reticulado en el que el UHMWPE está caracterizado por una dimensión  $d_1$  en una dirección ortogonal a una dirección axial, y caracterizado además por un área de la sección transversal  $A_1$  en una sección transversal perpendicular a la dirección axial, comprendiendo el método:

15 calentar el UHMWPE reticulado a una temperatura a la que es deformable por compresión por debajo del punto de fusión cristalino;

aplicar presión sobre el UHMWPE de tal manera que aumente la dimensión a un valor  $d_2$  mayor que  $d_1$  y que aumente el área de la sección transversal a un valor  $A_2$  mayor que  $A_1$ ;

aliviar la presión para permitir un retorno a un valor  $d_1'$  menor que  $d_2$  y un valor de área  $A_1'$  menor que  $A_2$ ; y

enfriar el UHMWPE reticulado hasta una temperatura de solidificación.

20 Preferiblemente, el UHMWPE se reticula con irradiación gamma.

Preferiblemente, se aplica presión por extrusión a través de un troquel creciente.

Preferiblemente, el UHMWPE reticulado comprende una barra que tiene una sección transversal circular.

Preferiblemente, la sección transversal circular tiene un diámetro  $d_1$  de 5,08-10,16 cm (2-4 pulgadas), más preferiblemente un diámetro  $d_1$  de aproximadamente 7,62 cm (3 pulgadas).

25 Preferiblemente,  $d_1'$  es aproximadamente igual a  $d_1$  y  $A_1'$  es aproximadamente igual a  $A_1$ .

La invención proporciona también un método para preparar un componente de soporte de un implante médico que comprende procesar un UHMWPE reticulado por un método de la invención, y mecanizar el componente de soporte a partir del UHMWPE reticulado enfriado, en el que el eje de soporte de carga del componente de soporte es coincidente con la dirección axial.

30 En diversas realizaciones descritas en la presente memoria, la extrusión, la compresión, y otras etapas de aplicación de presión se realizan una o más veces dependiendo de la cantidad deseada de "trabajado" del material y del flujo deseado en el material a granel. En diversas realizaciones, se cree que el flujo de material provocado por la aplicación de presión como se describe en la presente memoria es responsable de la inactivación de los radicales libres en el material polimérico a granel. Como resultado, los materiales poliméricos a granel tratados de acuerdo con los métodos descritos en la presente memoria tienden a tener menores concentraciones de radicales libres después de aplicar la presión de deformación.

35 En diversas realizaciones, la presión de deformación se aplica al material a granel en una dirección que es perpendicular al eje de soporte de carga de un componente de implante médico después de mecanizarlo o de producirlo de otra manera a partir del material a granel tratado. Para ilustración, cuando el material polimérico a granel está en forma de una varilla, cilindro, o barra, la deformación se aplica de acuerdo con los métodos descritos en la presente memoria en una dirección que es ortogonal al eje principal del material polimérico a granel. El eje principal del cilindro, varilla, o barra define la dirección axial del material a granel. En diversas realizaciones, la presión de deformación se aplica por extrusión, rodillos, o compresión en una dirección perpendicular a la dirección axial.

40 En diversas realizaciones, los implantes se fabrican usando composiciones poliméricas preformadas que tienen las estructuras descritas en la presente memoria y se preparan por los métodos descritos en la presente memoria. Los 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 las articulaciones de cadera, por ejemplo, la composición polimérica preformada puede usarse para preparar la copa acetabular o la inserción o el revestimiento de la copa. En las articulaciones de rodilla, las composiciones pueden usarse para preparar la placa tibial, el botón patelar, y el muñón u otros componentes de soporte dependiendo del diseño de las articulaciones. En la articulación de tobillo, las

composiciones pueden usarse para preparar la superficie talar y otros componentes de soporte. En la articulación del codo, las composiciones pueden usarse para preparar la articulación radio-humeral o ulno-humeral y otros componentes de soporte. En la articulación del hombro, las composiciones pueden usarse para preparar la articulación gleno-humeral y otros componentes de soporte. En la columna vertebral, pueden prepararse sustitutos de los discos intervertebrales y de la articulación facetaria a partir de las composiciones.

En diversas realizaciones, los componentes de soporte se preparan a partir de las composiciones poliméricas por métodos conocidos, tales como por mecanizado, y se incorporan en implantes por medios convencionales.

#### Polímeros

Para implantes, los polímeros preferidos incluyen aquellos que son resistentes al desgaste, tienen resistencia química, son resistentes a la oxidación, y son compatibles con las estructuras fisiológicas. En diversas realizaciones, los polímeros son poliésteres, polimetilmetacrilato, nilones o poliamidas, policarbonatos, y polihidrocarburos tales como polietileno y polipropileno. Los polímeros de alto peso molecular y peso molecular ultra-alto son preferidos en diversas realizaciones. Los ejemplos no limitantes incluyen polietileno de alto peso molecular, polietileno de peso molecular ultra-alto (UHMWPE), y polipropileno de peso molecular ultra-alto. En diversas realizaciones, los polímeros tienen intervalos moleculares dentro de un intervalo de peso molecular aproximado en el intervalo de aproximadamente 400.000 a aproximadamente 10.000.000.

El UHMWPE se usa en sustituciones de articulaciones porque posee un bajo coeficiente de fricción, alta resistencia al desgaste, y compatibilidad con el tejido corporal. El UHMWPE está disponible en el mercado, por ejemplo de Ticona, Inc. de Bishop Texas, que vende la serie GUR de resinas. Está disponible un número de calidades en el mercado que tienen pesos moleculares en el intervalo preferido descrito anteriormente. La resina se fabrica de materiales a granel tales como barras o bloques usando diversas técnicas tales como moldeo por compresión o extrusión de pistón.

En un ejemplo no limitante, la resina se prepara en una materia prima totalmente consolidada en una serie de tratamientos isostáticos a presión en frío y en caliente, tal como se describe en England et al., Patente de Estados Unidos N° 5.688.453 y Patente de Estados Unidos N° 5.466.530, cuyas divulgaciones se incorporan por la presente por referencia. La materia prima totalmente consolidada es adecuada para su posterior reticulación y tratamiento adicional como se describe en la presente memoria.

#### Reticulación

De acuerdo con diversas realizaciones de la invención, un material a granel polimérico reticulado se procesa adicionalmente en una serie de etapas de calentamiento, deformación, enfriamiento, y mecanizado. El material polimérico a granel puede reticularse por una diversidad de métodos químicos y de radiación.

En diversas realizaciones, la reticulación química se consigue combinando un material polimérico con un agente químico reticulante y sometiendo la mezcla a una temperatura suficiente para provocar que ocurra la reticulación. En diversas realizaciones, la reticulación química se consigue moldeando un material polimérico que contiene el agente químico reticulante. La temperatura de moldeo es la temperatura a la que se moldea el polímero. En diversas realizaciones, la temperatura de moldeo es a la temperatura de fusión del polímero o por encima de ella.

Si el agente químico reticulante tiene una larga semi-vida a la temperatura de moldeo, se descompondrá lentamente, y los radicales libres resultantes pueden difundirse en el polímero para formar una red reticulada homogénea a la temperatura de moldeo. Por lo tanto, la temperatura de moldeo también es preferiblemente suficientemente alta para permitir que ocurra el flujo del polímero para distribuir o difundir el agente químico reticulante y los radicales libres resultantes para formar la red homogénea. Para el UHMWPE, una temperatura de moldeo preferida es 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 agente químico reticulante puede ser cualquier producto químico que se descomponga a la temperatura de moldeo para formar intermedios altamente reactivos, tales como radicales libres, que reaccionan con los polímeros para formar una red reticulada. Los ejemplos de productos químicos que generan radicales libres incluyen peróxidos, perésteres, compuestos azo, disulfuros, dimetacrilatos, tetrazenos, y divinilbenceno. Los ejemplos de compuestos azo son: azobis-isobutironitrilo, azobis-isobutironitrilo, y dimetilazodi-isobutirato. Los ejemplos de perésteres son peracetato de t-butilo y perbenzoato de t-butilo.

Preferiblemente, el polímero se reticula tratándolo con un peróxido orgánico. Los peróxidos adecuados incluyen 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butilperoxi)-3-hexino (Lupersol 130, Atochem Inc., Philadelphia, PA); 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)-hexano; t-butil  $\alpha$ -cumil peróxido; di-butil peróxido; t-butil hidroperóxido; benzoil peróxido; diclorobenzoil peróxido; dicumil peróxido; di-terc butil peróxido; 2,5-dimetil-2,5-di(peroxi benzoato)hexino-3; 1,3-bis(t-butil peroxi isopropil) benceno; lauroil peróxido; di-t-amil peróxido; 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 semi-vida de entre 2 minutos a 1 hora; y más preferiblemente, la semi-vida es entre 5 minutos

a 50 minutos a la temperatura de moldeo.

Generalmente, se usa entre 0,2 a 5,0% en peso de peróxido; más preferiblemente, el intervalo es entre 0,5 a 3,0% en peso de peróxido; y, lo más preferiblemente, el intervalo es entre 0,6 a 2% en peso.

5 El peróxido puede disolverse en un disolvente inerte antes de añadirlo al polímero en polvo. El disolvente inerte preferiblemente se evapora antes de moldear el polímero. Los ejemplos de tales disolventes inertes son alcohol y acetona.

Por conveniencia, la reacción entre el polímero y el agente químico reticulante, tal como peróxido, puede llevarse a cabo generalmente a las presiones de moldeo. Generalmente, los reactivos se incuban a la temperatura de moldeo, entre 1 a 3 horas, y más preferiblemente, durante aproximadamente 2 horas.

10 Preferiblemente, la mezcla de reacción se calienta lentamente hasta alcanzar la temperatura de moldeo. Después del periodo de incubación, el polímero reticulado preferiblemente se enfría lentamente hasta temperatura ambiente. Por ejemplo, el polímero puede dejarse a temperatura ambiente y dejar que se enfríe por sí mismo. El enfriamiento lento permite la formación de una estructura cristalina estable.

15 Los parámetros de reacción para la reticulación de polímeros con peróxido, y la elección de los peróxidos, pueden ser determinados por un experto en la materia. Por ejemplo, está disponible una gran diversidad de peróxidos para reacción con poliolefinas, y se ha informado de investigaciones de sus eficiencias relativas. Las diferencias en las velocidades de descomposición son quizás el factor principal para seleccionar un peróxido particular para una aplicación pretendida.

20 En diversas realizaciones, la reticulación se consigue exponiendo un material polimérico a granel a irradiación. Los ejemplos no limitantes de irradiación para la reticulación de los polímeros incluyen haz de electrones, rayos X, e irradiación  $\gamma$ . En diversas realizaciones, se prefiere la irradiación  $\gamma$  porque la radiación penetra fácilmente en el material a granel. Pueden usarse también haces de electrones para irradiar el material a granel. Con la radiación por haz-e, la profundidad de penetración depende de la energía del haz de electrones, como se sabe bien en la técnica.

25 Para la irradiación  $\gamma$ , el material polimérico a granel se irradia en un estado sólido a una dosis de aproximadamente 0,01 a 100 MRad (de 0,1 a 1000 kGy), preferiblemente de 0,01 a 10 MRad, usando métodos conocidos en la técnica, tales como exposición a emisiones gamma a partir de un isótopo tal como  $^{60}\text{Co}$ . En diversas realizaciones, la irradiación  $\gamma$  se realiza a una dosis de 0,01 a 6, preferiblemente aproximadamente de 1,5 a 6 MRad. En una realización no limitante, la irradiación es a una dosis de aproximadamente 5 MRad.

30 La irradiación del material polimérico a granel normalmente se consigue en una atmósfera inerte o a vacío. Por ejemplo, el material polimérico a granel puede envasarse en un envase impermeable al oxígeno durante la etapa de irradiación. Pueden usarse también gases inertes, tales como nitrógeno, argón y helio. Cuando se usa vacío, el material envasado puede someterse a uno o más ciclos de lavado con un gas inerte y aplicar el vacío para eliminar el oxígeno del envase. Los ejemplos de materiales de envasado incluyen bolsitas de lámina metálica tales como láminas de envasado de revestimiento de aluminio o Milar®, que están disponibles en el mercado para envasado a vacío por sellado térmico. La irradiación del material polimérico a granel en una atmósfera inerte reduce el efecto de la oxidación y las reacciones de escisión de cadena asociadas que pueden ocurrir durante la irradiación. La oxidación provocada por el oxígeno presente en la atmósfera presente en la irradiación generalmente está limitada a la superficie del material polimérico. En general, pueden tolerarse niveles bajos de oxidación superficial, puesto que la superficie oxidada puede eliminarse durante el mecanizado posterior.

40 La irradiación, tal como irradiación  $\gamma$  puede realizarse sobre un material polimérico en instalaciones especializadas que poseen un equipo de irradiación adecuado. Cuando la irradiación se realiza en una locación distinta de aquella en la que se van a realizar las operaciones adicionales de calentamiento, compresión, enfriamiento y mecanizado, el material a granel irradiado se deja convenientemente en el envase impermeable al oxígeno durante el transporte hasta el sitio para las operaciones adicionales.

45 Forma a granel de los materiales

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

Por comodidad de referencia, se ajusta un conjunto de ejes ortogonales 3-D con uno de los ejes coincidentes con la dirección axial. Para ilustración, el eje "z" puede tomarse como coincidente con el eje cilíndrico principal del material a granel en forma de un cilindro. Los otros dos ejes discurren en un plano perpendicular a la dirección axial. De esta manera, los ejes "x" e "y" discurren perpendiculares a la dirección axial, y representan ejes transversales o direcciones transversales en el material a granel. La orientación de los ejes "x" e "y" es arbitraria en el plano transversal. Cuando la sección transversal del material a granel es circular, todas las orientaciones posibles de los ejes "x" e "y" transversales son equivalentes. Con otras formas, los componentes "x" e "y" del material a granel dependen de los ejes elegidos arbitrariamente. Pero, en cualquier caso, la forma de la sección transversal del material a granel, y los cambios en la dimensión tras la aplicación de presión a lo largo de esos ejes, puede expresarse como una combinación basada en los ejes "x" e "y". En diversas realizaciones, ocurre un cambio en una dimensión como respuesta a una presión aplicada en la dirección de la presión aplicada, dirección que puede expresarse algebraica y vectorialmente como una combinación de los componentes "x" e "y".

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

La forma de la sección transversal, que es transversal respecto de la dirección axial del material a granel, no está particularmente limitada, e incluye círculos y sus equivalentes topológicos (tales como óvalos, ovoides, elipses, y otras áreas rodeadas por una curva cerrada), así como otras formas. Los ejemplos no limitantes de formas incluyen polígonos regulares e irregulares (por ejemplo, cuadrados, rectángulos, rombos y trapecoides para figuras de cuatro lados), estrellas, formas convexas, y formas cóncavas. Se prefieren ciertas formas debido a su relativa facilidad de fabricación. Estas incluyen secciones transversales circulares, fácilmente producidas por extrusión de pistón, por ejemplo.

La dirección axial es la dirección en la que se desarrolla una mayor resistencia a tracción, como se describe adicionalmente más adelante. En este aspecto, la dirección axial del material a granel 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 anisotrópico, caracterizado por una mayor resistencia a tracción en la dirección axial que en la transversal.

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

En una realización ejemplar, el material a granel está en forma de una varilla o un cilindro que tiene una sección transversal circular. La dirección axial es paralela al eje principal del cilindro, mientras que las direcciones transversales están formando ángulo recto respecto a la dirección axial. En otras palabras, la existencia de la dirección axial define una dirección ortogonal denominada "transversal" en esta solicitud. Cuando la sección transversal del material a granel es isotrópica, como en el caso de un cilindro, la dirección transversal puede describirse como "radial", y el eje transversal como un eje radial. El eje principal del material a granel puede denominarse también eje longitudinal. Como se usa aquí, el eje longitudinal es paralelo a la dirección axial.

En el caso no limitante de una varilla o cilindro, una sección transversal del material a granel perpendicular a la dirección axial o eje longitudinal es un círculo. Pueden usarse otros materiales a granel caracterizados por una dirección axial que tienen otras secciones transversales perpendiculares. En un ejemplo no limitante, puede proporcionarse un cilindro cuadrado que tiene una sección transversal cuadrada perpendicular a la dirección axial. Otros materiales a granel caracterizados por una dirección axial pueden tener secciones transversales rectangulares, poligonales, de estrella, lobuladas y otras, perpendiculares a la dirección axial.

En diversas realizaciones, la dirección axial del material polimérico a granel es alargada en comparación con la dirección ortogonal o radial. Por ejemplo, en el caso del UHMWPE, un material a granel disponible en el mercado es un cilindro de aproximadamente 7,62 cm (3 pulgadas) de diámetro y 35,56 cm (14 pulgadas) de longitud. La longitud corresponde a la dirección axial y el diámetro corresponde a la dirección radial. Como se describe más adelante, los componentes de soporte para implantes preferiblemente se mecanizan a partir de tochos cortados en la dirección axial. Para la eficacia de fabricación, es conveniente producir un número de componentes de soporte a partir de un único material a granel tratado por los métodos de la invención. Por esta razón, el material a granel normalmente se debe extender en una dirección axial para que pueda cortarse una pluralidad de tochos a partir del material para su uso en el mecanizado adicional de los componentes de soporte.

Como se ha descrito anteriormente, el material a granel caracterizado por una dirección axial se caracteriza adicionalmente por tener una variedad de áreas de sección transversal perpendiculares a la dirección axial. En diversas realizaciones, las dimensiones de las áreas de sección transversal perpendiculares a la dirección axial son más o menos constantes a lo largo de la dirección axial de principio a fin o de la parte superior a la parte inferior del material a granel. En otras diversas realizaciones, pueden proporcionarse materiales a granel para que tengan áreas de sección transversal que varían a lo largo de la longitud o la dirección axial del material a granel. En el caso de que el área de la sección transversal del material a granel sea constante a lo largo de la dirección axial del material a granel, la fuerza de compresión aplicada como se describe a continuación generalmente se aplicará al material a granel en una dirección perpendicular a la dirección axial. En el caso de que el área de la sección transversal varíe a lo largo de la dirección axial del material a granel, la fuerza de compresión aplicada al material a granel puede tener un componente en la dirección axial debido a la geometría del material a granel. Sin embargo, en todos los casos, se aplicará al menos un componente de la fuerza de compresión sobre el material a granel en una dirección ortogonal a la dirección axial.

#### Pre-calentamiento

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

En diversas realizaciones, la temperatura a la que el material es deformable por compresión está por debajo del punto de fusión del material polimérico. Los ejemplos de la temperatura a la que es deformable por compresión incluyen del punto de fusión hasta 10°C por debajo del punto de fusión, del punto de fusión hasta 20°C por debajo del punto de fusión, del punto de fusión hasta 30°C por debajo del punto de fusión, y del punto de fusión hasta 40°C por debajo del punto de fusión. Para el UHMWPE, la temperatura a la que es deformable por compresión preferiblemente está por encima de 80°C, o de aproximadamente 86°C a aproximadamente 136°C, puesto que la temperatura de fusión del UHMWPE es de aproximadamente 136°C a 139°C. En diversas realizaciones, la temperatura a la que es deformable por compresión de UHMWPE es de aproximadamente 90°C a 135°C, preferiblemente de aproximadamente 100°C a 130°C. Una temperatura preferida es 125 - 135°C, o 130°C ± 5°C.

En diversas realizaciones, el material reticulado se calienta a una temperatura a la que es deformable por compresión que está por encima del punto de fusión del polímero. Para el UHMWPE y otros materiales poliméricos, dicha temperatura de deformación por compresión es de justo por encima del punto de fusión hasta una temperatura aproximadamente 80°C mayor que el punto de fusión. Por ejemplo, el UHMWPE puede calentarse a una temperatura de 160°C a 220°C o de 180°C a 200°C.

En diversas realizaciones, se prefiere calentar el material polimérico a granel a una temperatura de deformación por compresión cercana a pero no mayor que el punto de fusión. En diversas realizaciones, la temperatura a la que es deformable 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 a granel reticulado puede calentarse a una temperatura a la que es deformable por compresión en una cámara de deformación como se ilustra en las figuras, o puede precalentarse en un horno a la temperatura a la que es deformable por compresión. En diversas realizaciones, el material a granel 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 preferiblemente mantiene una temperatura a la que es deformable por compresión. Si se desea, la cámara de deformación puede calentarse o hacerse termostática para mantener una temperatura constante. Alternativamente, la cámara de deformación no se calienta por sí misma sino que tiene propiedades aislantes suficientes para mantener el material a granel a una temperatura a la que es deformable por compresión durante el transcurso de la aplicación de presión descrita más adelante. 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 a granel reticulado está a una temperatura a la que es deformable por compresión, se aplica presión al material a granel para inducir un cambio dimensional en una dirección ortogonal a la dirección axial. Las dimensiones del material a granel cambian como respuesta a la aplicación de presión, lo que da como resultado el "trabajado" del material reticulado con un flujo de material del material a granel calentado. La fuerza (o, equivalentemente, la presión, que es la fuerza dividida por el área) se aplica de manera que al menos un componente del cambio de dimensión es ortogonal a la dirección axial del material a granel, siendo el cambio dimensional positivo o negativo. Para ilustración, para varillas cilíndricas y otros materiales a granel que tienen una sección transversal constante a lo largo de la dirección axial del material a granel, la fuerza de compresión se aplica en una dirección perpendicular a la dirección axial para disminuir una dimensión axial.

Puede usarse cualquier método adecuado para aplicar la fuerza de compresión en una dirección ortogonal a la dirección axial. Los ejemplos no limitantes incluyen extrusión a través de troqueles y el uso de rodillos, placas de compresión, abrazaderas, y medios equivalentes.

### Extrusión

- 5 En diversas realizaciones, la fuerza de deformación se aplica en la dirección ortogonal a la dirección axial del material a granel extruyendo el material a granel a través de un troquel o una serie de troqueles. La extrusión a través del troquel o troqueles se realiza en la dirección axial del material a granel. Los troqueles adecuados pueden fabricarse por métodos de mecanizado tradicionales, mediante mecanizado por descarga eléctrica, o por otras tecnologías bien conocidas en la técnica de las herramientas de mecanizado.
- 10 Un troquel usado en los procesos de extrusión tiene una forma y tamaño seleccionados para aplicar presión en una dirección transversal al material a granel de la manera deseada. Los ejemplos de formas incluyen, sin que ello pretenda ser limitante, círculos y sus equivalentes topológicos, formas limitadas por curvas cerradas, formas limitadas por una curva cerrada constituidas por segmentos rectos y segmentos curvos, polígonos regulares, polígonos irregulares. Sin limitación, el troquel tiene una o más formas cóncavas, formas convexas, formas suaves (por ejemplo, que tienen una derivada continua), una forma suave con un pliegue o pliegues (por ejemplo, puntos donde la derivada no es continua), o formas limitadas por líneas rectas (por ejemplo, polígonos regulares e irregulares). En diversas realizaciones, ciertas formas del troquel son preferidas por su facilidad de fabricación. La elección de la forma del troquel también debe hacerse en consideración de la compatibilidad con la forma y el tamaño del material a granel que se va a trabajar.
- 20 El acto de la extrusión convierte la presión de un pistón de extrusión en una dirección axial en presión en la dirección transversal aplicada por el troquel. Dependiendo de la configuración del troquel usado, y la forma de la sección transversal y el área de la pieza de trabajo en relación a la forma de la sección transversal y el área del troquel, la extrusión se consigue con una reducción del área de la sección transversal (un "troquel decreciente"), con un aumento del área de la sección transversal (un "troquel creciente") o con ningún cambio en el área de la sección transversal (un "troquel isoareal"). Se ilustran diversas realizaciones de extrusión en las Figuras. Debe observarse 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.
- 25

### Troquel decreciente

- 30 Un troquel decreciente tiene un área de la sección transversal que es menor que el área de la sección transversal de la pieza que se va a extruir a través del troquel. Durante la extrusión a través de un troquel decreciente, la presión ejercida sobre el material a granel en una dirección ortogonal a la dirección axial provoca que al menos una dimensión transversal del material a granel se reduzca en comparación con la dimensión original del material a granel. En otras palabras, el diámetro u otra dimensión transversal del material a granel después de la extrusión es menor que la dimensión antes de la extrusión.
- 35 La reducción relativa en la dimensión del material a granel en las direcciones transversales puede expresarse como una razón dimensión original  $d_1$  a dimensión reducida  $d_2$ . Dependiendo del método decreciente de la dimensión aplicando una fuerza de compresión, el valor numérico de la razón  $d_1/d_2$  puede denominarse razón de estirado o compresión diametral. Para la extrusión, es práctica común hacer referencia a una razón de estirado; a menos que se indique de otra manera a partir del contexto, el término razón de estirado se usará aquí para hacer referencia a todas las geometrías.
- 40 Debe apreciarse que la dirección transversal (la dirección ortogonal a la dirección axial) contiene por sí misma dos ejes que pueden estirarse en ángulo recto respecto al eje longitudinal. En diversas realizaciones, el material a granel puede deformarse en una cantidad diferente a lo largo de los dos ejes transversales, y puede definirse una razón de estirado para ambos ejes (o, equivalentemente, cualquier combinación lineal de los dos ejes). La orientación de los ejes transversales es arbitraria; si fuera necesario para el análisis, los ejes pueden seleccionarse para simplificar la geometría de las fuerzas aplicadas. Cuando la sección transversal del material a granel es circular, puede aplicarse una fuerza de deformación igual en todas las direcciones transversales extruyendo a través de un troquel decreciente circular. En este caso no limitante, la dimensión  $d_2$  corresponde al radio o diámetro del material extruido, y la razón de estirado es la fracción definida dividiendo  $d_1$  por  $d_2$ .
- 45
- 50 En diversas realizaciones, la razón de estirado es 1,1 o mayor, y menor que aproximadamente 3. En diversas realizaciones, la razón de estirado es 1,2 o mayor, y es preferiblemente de aproximadamente 1,2 a 1,8. Es de aproximadamente 1,5 en un ejemplo no limitante. Los niveles mínimos de razón de estirado proporcionan suficiente flujo de material en el material reticulado para proporcionar los beneficios descritos en la presente memoria. A medida que el material reticulado se "trabaja" a una mayor extensión, las dimensiones en la dirección transversal cambian en mayor medida, aumentando de esta manera la razón de estirado calculada. A medida que aumenta la razón de estirado, finalmente se alcanza un punto en el que la deformación introducida por el cambio dimensional es demasiado grande y las propiedades de los materiales poliméricos reticulados se deterioran. Por consiguiente, en diversas realizaciones, la razón de estirado es de 3,0 o menor, de 2,5 o menor, y preferiblemente de
- 55

aproximadamente 2,0 o menor. En una realización preferida, la fuerza de compresión se aplica más o menos isotrópicamente alrededor del material a granel en una dirección transversal a un eje longitudinal. Por consiguiente, la reducción en la dimensión normalmente se aplicará en todas las direcciones transversales. Para ilustración, una sección transversal circular permanece redonda aunque se reduzca su diámetro, mientras que una sección transversal poligonal, tal como un cuadrado o un rectángulo se reduce en todos sus lados.

Cuando la fuerza de compresión se aplica anisotrópicamente con un troquel decreciente, las dos dimensiones de la pieza de trabajo ortogonales a la dirección axial longitudinal cambian en cantidades diferentes. Al menos una se reduce en tal extensión que el área de la sección transversal del troquel es menor que la de la pieza de trabajo. Los ejemplos de troqueles que aplican fuerza o presión anisotrópicamente incluyen óvalos, rectángulos, y otras formas "asimétricas". Las formas asimétricas incluyen aquellas que dan como resultado la deformación de un círculo, tal como elipses, óvalos y similares.

La geometría de extrusión a través de un troquel decreciente se ilustra de forma esquemática en las Figuras 1 y 2. Se dispone un troquel decreciente 6 entre una cámara 2 de deformación y una cámara 4 de retención. Como se muestra, la cámara de retención tiene el mismo diámetro que el troquel. En diversas realizaciones, está equipado con agua u otro medio de enfriamiento para enfriar lentamente el material extruido desde su temperatura a la que es deformable por compresión. La figura se muestra en una vista en sección transversal para ilustrar que el troquel decreciente 6 reduce el diámetro o la dimensión del material extruido desde una dimensión original  $d_1$  hasta una dimensión extruida  $d_2$ , puesto que la extrusión es de izquierda a derecha en la Figura. A medida que el material a granel calentado reticulado pasa de la cámara de deformación a través del troquel decreciente 6, el material fluye por la pared 5 del troquel que conduce a una constricción 10 que tiene el diámetro  $d_2$  de la cámara 4 de enfriamiento.

En la Figura 2 se ilustran de forma no limitante diversas geometrías del troquel decreciente. Las Figuras 2a a 2e muestran la configuración relativa de la pared de la cámara 20 de deformación y la constricción 10 del troquel. Se ve que la pared 5 del troquel conecta la cámara de enfriamiento de deformación a la cámara de enfriamiento. En la Figura 2a, la sección transversal tanto de la cámara 2 de deformación como de la cámara 4 de enfriamiento son circulares (indicado con la ilustración de la disposición relativa de la pared de la cámara 20 y la restricción 10), con dimensiones  $d_1$  y  $d_2$  correspondientes a sus diámetros respectivos. En la Figura 2b, la cámara de deformación es cuadrada o rectangular, caracterizada por una dimensión  $d_1$  que puede tomarse arbitrariamente a lo largo de una diagonal o a lo largo de un lado. En la figura 2b, la restricción 10 también es rectangular, pero tiene una dimensión  $d_2$  menor. Las Figuras 2c a 2e ilustran otras combinaciones de deformaciones circulares, cuadradas y triangulares, y las cámaras de enfriamiento conectadas por troqueles decreciente 6 que tienen una pared 5 del troquel, y se ofrecen a modo de ejemplo no limitante.

Como se ha indicado anteriormente, el material a granel en la cámara 2 de deformación se mantiene a una temperatura a la que es deformable por compresión. A tal temperatura, el material puede fluir como respuesta a la presión ejercida sobre el material. Cuando la temperatura a la que es deformable por compresión está por debajo del punto de fusión, el material experimenta un flujo en estado sólido a través del troquel decreciente 6. La presión o fuerza aplicada al extremo de la barra por el pistón se transforma mediante el troquel en fuerza de compresión que reduce la dimensión del material a granel en la dirección transversal. Por conveniencia, la cámara de deformación ilustrada en la Figura 1 puede dimensionarse para que coincida de forma relativamente cercana con el diámetro o dimensión  $d_1$  del material a granel que se va a extruir.

Cuando el material se extruye en una cámara de retención como se ilustra en la Figura 1, como se indica el material puede enfriarse mientras se mantiene en un estado deformado hasta una extensión en la que  $d_2$  es menor que  $d_1$ . Alternativamente, el material puede extruirse a través del troquel en una región de presión ambiente, permitiendo que el material a granel se recupere inmediatamente del cambio dimensional de  $d_1$  a  $d_2$ . Cuando no se mantiene a una dimensión reducida, el material reticulado extruido tiende a volver al menos un tanto a su forma original, de manera que  $d_2$  tiende a recuperar aproximadamente su dimensión original  $d_1$ . Normalmente, la recuperación ocurre a los pocos segundos de ser extruido a través del troquel en condiciones de presión ambiente.

Extruir el material a granel a razones de estirado de aproximadamente 1,1 o mayores como se ha descrito anteriormente trabaja el material extruido induciendo el flujo de material a medida que las dimensiones se reducen al hacerlo pasar a través del troquel de extrusión. En diversas realizaciones, la cantidad de trabajado se determina por la razón de estirado relativa. Por lo tanto, las razones de estirado preferidas son 1,1 o mayor y menor que aproximadamente 3. En algunas realizaciones, se desea aumentar el trabajado del material sin causar una deformación demasiado alta en la pieza, por ejemplo extruyendo a una alta razón de estirado.

Una manera de aumentar el trabajado del material sin aumentar demasiado la razón de estirado es realizar una extrusión secuencial del material a granel a través de un troquel. En una realización sencilla, el método implica extruir el material a granel a través del troquel decreciente, recogiendo el material según sale del troquel, y proporcionando el material como entrada a otro troquel o al mismo troquel. De esta manera, el material puede volver a extruirse para proporcionar una cantidad de trabajado deseada, que conduce a la reducción en el nivel de radicales libres en el material. En la Figura 3 se ilustran las realizaciones no limitantes de la extrusión secuencial.

La Figura 3a muestra la extrusión de un material a granel 50 a través de una constricción 10 en un troquel que reduce la dimensión de  $d_1$  a  $d_2$  en la dirección transversal. Después de salir del troquel, la presión aplicada por la constricción se alivia (pasando a una región de presión ambiente) y la dimensión del material a granel tiende a aumentar a una dimensión  $d_1'$ , que es generalmente la misma que o ligeramente menor que la dimensión original  $d_1$ . Si se desea trabajar adicionalmente el material a granel, el material a granel 50 puede volver a extruirse a través del troquel mostrado en la Figura 3a. En la segunda extrusión, un material a granel de dimensión  $d_1'$  se extruye a través del troquel decreciente. Después de emerger del troquel de extrusión, el diámetro se da como  $d_1''$  que, como antes, tiende a ser aproximadamente igual o ligeramente menor que  $d_1'$ . De esta manera, puede realizarse un número arbitrario de extrusiones sobre un material a granel 50 para proporcionar un nivel de radicales libres deseado (reducido) en el material a granel, surgiendo el menor nivel de trabajado del material por extrusión a través del troquel.

En la Figura 3b se muestra una realización alternativa. En este caso, el material a granel 50 se extruye a través de una constricción 10 en una cámara 15 que tiene una dimensión  $d_2$  menor que la dimensión original  $d_1$ . Sin embargo, en la Figura 3b, el aparato de extrusión está dimensionado para que el material a granel tenga un mayor volumen que la cámara 15. Como resultado, durante la extrusión el material a granel se extruye fuera del aparato, con lo que recupera la dimensión a un valor  $d_1'$  que, como antes, es aproximadamente el mismo o ligeramente menor que el  $d_1$  original. Los materiales trabajados 50 pueden volver a extruirse como antes.

Los ejemplos mostrados en 3a y 3b se caracterizan como múltiples extrusiones a través de un solo troquel. El trabajado puede proporcionarse también extruyendo a través de una serie de troqueles como se ilustra de una manera no limitante en las Figuras 3c y 3d. La Figura 3c muestra una serie de troqueles que toman el diámetro del material a granel a partir de un diámetro original  $d_1$  a un primer diámetro restringido  $d_2$  a un segundo expandido  $d_1'$  a un segundo diámetro restringido  $d_2'$  y finalmente a una dimensión final  $d_1''$ . En diversas realizaciones, se contempla extruir el material a granel (no mostrado) desde la serie de troqueles en condiciones ambientales donde el diámetro retorna a aproximadamente el diámetro original  $d_1$ . En la Figura 3d se muestra otra realización de una manera no limitante, donde se ajusta una serie de troqueles para llevar el material a granel de una dimensión original  $d_1$  a una segunda dimensión  $d_2$  a una tercera dimensión  $d_3$ . Como en el caso anterior, se contempla extruir el material a granel a través del aparato, con lo que la dimensión se recupera a un valor cercano a o ligeramente menor que la dimensión original  $d_1$ . Si se desea, el material que se ha hecho pasar a través de una serie de troqueles como se muestra de una manera no limitante en las Figuras 3c y 3d puede volver a extruirse a través del mismo aparato o a través de un aparato tal como se muestra en las Figuras 3a y 3b. En todos los casos, la re-extrusión trabaja adicionalmente el material, lo que generalmente conduce a una reducción en la concentración de radicales libres, por ejemplo en las regiones cristalinas del material a granel.

Al igual que con los troqueles sencillos ilustrados en las Figuras 1 y 2, en diversas realizaciones el material se extruye a través de una serie de troqueles como se ilustra en la Figura 3, pero en una cámara de retención u otro dispositivo para mantener la dimensión del material extruido a un valor reducido en comparación con la dimensión original  $d_1$ . El material se enfría después mientras se mantiene el estado comprimido.

#### Troquel creciente

Otro modo de trabajar el material reticulado para reducir el nivel de radicales libres es inducir el flujo en el material a granel extruyéndolo en un troquel creciente. Cuando la temperatura está por debajo del punto de fusión cristalino del UHMWPE u otro material reticulado, el flujo en el material a granel se caracteriza como un flujo en estado sólido. El método se ilustra de una manera no limitante en la Figura 4. En la Figura 4a, mostrada en sección transversal, el material a granel 50 se extruye a través de una restricción 10 en un área de volumen en aumento definida por las paredes 5 a una cámara 15 que está caracterizada 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 contra-presión 54 para provocar que el material a granel fluya hacia fuera para llenar la cámara 15. La contra-presión se proporciona por cualquier medio adecuado tal como, aunque sin que ello pretenda ser limitante, con un pistón, con un disco sacrificial dispuesto como se describe a continuación, o con presión de fluido. Tras la retirada de la presión 54, por ejemplo extruyéndolo fuera del aparato de extrusión, la dimensión  $d_2$  tiende a volver a un valor cercano a la dimensión original  $d_1$ . Tal cual está dibujado en la Figura 4, el aparato de extrusión comprende además una pared 5' en disminución que conduce a una segunda constricción 10' que define un troquel decreciente como se ilustra por ejemplo en la Figura 3. En una realización preferida, después de la extrusión a través de un troquel creciente como se muestra en la Figura 4a y en la cámara 15 (Fig. 4b), el material a granel se extruye adicionalmente a través de un troquel decreciente como se ilustra adicionalmente en la Figura 4c para llevar la dimensión de vuelta a un valor  $d_1'$  que es menor que  $d_2$ . Alternativamente o además, el material a granel se extruye a través de una serie de troqueles crecientes análogos al mostrado en la Figura 3d para el troquel decreciente. En diversas realizaciones, el material a granel 50 se trabaja extruyéndolo a través de una secuencia de troqueles crecientes y decreciente como se ilustra esquemáticamente en la Figura 4.

#### Troquel isoareal

En una realización particular, el material a granel se trabaja extruyendo a través de un troquel que cambia las dimensiones de la sección transversal del material a granel alargado que se está extruyendo, pero no cambia

sustancialmente el área de la sección transversal. El trabajado del material a granel se proporciona extruyendo, aunque sin que ocurra un cambio neto en el área. En diversas realizaciones, la extrusión isoareal es ventajosa porque la extrusión requiere menos fuerza del vástago, puesto que hay una menor resistencia al flujo debido al pequeño valor o valor cero del cambio neto de área en la sección transversal.

5 Pensando en términos del eje  $x$  e  $y$  del área de la sección transversal, está claro que para una extrusión isoareal a través de una restricción, es necesario que al menos una dimensión de la sección transversal disminuya mientras que la otra aumenta. El propio troquel puede conceptualizarse como que proporciona una primera área de sección transversal, que en la mayoría de aplicaciones prácticas es sustancialmente la misma que la sección transversal del material a granel que se va a trabajar. El troquel isoareal proporciona también una segunda área de sección transversal que tiene la misma área de sección transversal, pero tiene dimensiones diferentes. En una ilustración sencilla la primera forma es un círculo y la segunda forma es un óvalo o elipse que tiene la misma área que el círculo. La dimensión del círculo se da convenientemente mediante un radio o un diámetro, mientras que las dimensiones del óvalo se proporcionan mediante un eje mayor y menor. Los valores de diámetro, y un eje mayor y menor se seleccionan para dar círculos y óvalos isoareales de acuerdo con principios geométricos que se conocen bien. Por supuesto, el método puede generalizarse para proporcionar formas isoareales para cualquier configuración de partida arbitraria del material a granel. Como se ha indicado, una forma a granel común de UHMWPE reticulado es un cilindro de aproximadamente 7,62 cm (3 pulgadas) de diámetro y 35,56 cm (14 pulgadas) de longitud. Por consiguiente, la extrusión isoareal se proporciona para el material a granel reticulado ejemplar si la segunda forma tiene un área de sección transversal de aproximadamente 45,55 cm<sup>2</sup> (7,06 pulgadas cuadradas) ( $\pi d^2/4$  cuando el diámetro  $d$  es 7,62 cm (3 pulgadas)).

Por funcionalidad física, existe una zona de transición entre la primera forma del troquel y la segunda forma del troquel. En las realizaciones preferidas, el área de la sección transversal en esta zona de transición es la misma que la de la primera forma y la segunda forma, puesto que se "transforma" de la primera forma en la segunda forma para proporcionar una restricción isoareal. En diversas realizaciones, el requisito absoluto de precisión matemática en el mecanizado de tales formas y zonas de transición del troquel se relaja ligeramente; el elemento clave de este aspecto es que, debido a las áreas aproximadamente iguales de las dos formas, la extrusión a través del troquel tiene lugar con un aporte de potencia mínimo para proporcionar las ventajas que se describen en la presente memoria.

La geometría y disposición de los troqueles isoareales se ilustra de una manera no limitante en la Figura 5. La Figura 5a muestra un aparato de extrusión, donde 20 es la pared de una herramienta de troquel elíptico. El aparato de extrusión se ilustra mostrando formas de extrusión isoareal indicadas como 200, 300, 400, 500, y 600. Las formas están conectadas por zonas de transición que tienen paredes internas 21, 22, 23, y 24. Una vista a lo largo de la línea de corte 5b ilustra que, en relación con la forma circular 200, la forma 300 es un óvalo vertical. La vista a lo largo de 5c muestra que la forma 400 vuelve a ser un círculo. La vista a lo largo de la línea 5d muestra que la forma isoareal 500 es un óvalo rotado 90° respecto del óvalo de forma 300. La vista a lo largo de la línea 5e muestra que la forma 600 es de nuevo un círculo. El trabajado de un material a granel reticulado se consigue, como antes, empujando un material a granel (no mostrado) a través de un troquel o una serie de troqueles ilustrados como 200, 300, 400, 500, y 600 en la Figura 5. Como en el caso anterior, el material a granel puede trabajarse adicionalmente mediante la posterior re-extrusión a través del mismo aparato. Como se ilustra con la extrusión isoareal, en diversas realizaciones se prefiere proporcionar una pluralidad de etapas de restricción isoareal, incluyendo cambios en la forma a lo largo de los diferentes ejes. Esto proporciona un flujo de material en más de una dimensión y tiende a conducir a una mejor reducción en la concentración de radicales libres inducida por el flujo de material.

Para ilustración adicional, se dan vistas superior y lateral, respectivamente, del lado a mano derecha de la Figura 5a en las Figuras 5f y 5g. Muestran la forma isoareal ovalada 500 dispuesta entre dos troqueles de forma circular 400 y 600.

#### Disco sacrificial

En una realización preferida, se usa lo que se denomina disco sacrificial para mejorar la eficacia del proceso de extrusión. El concepto de usar un disco sacrificial se ilustra en la Figura 6; su uso se adapta fácilmente a otras configuraciones. En referencia a la Figura 6, se proporciona un pistón 30 en una posición replegada con respecto a la cámara 2 de deformación. La Figura 3b muestra el pistón 30 replegado y la cámara 2 de deformación llena con un material a granel 50 de tipo varilla y un disco sacrificial 40. El disco sacrificial 40 se fabrica preferiblemente de un polímero reticulado, que puede ser el mismo que el polímero reticulado del material a granel 50. Preferiblemente tiene aproximadamente la misma forma de la sección transversal y área que el material a granel 50 que se va a extruir. En la Figura 3c, el pistón 30 se muestra empujando el disco sacrificial 40, que a su vez empuja al material a granel 50 para que mueva el material a granel 50 a través del troquel decreciente 6 en la cámara 4 de enfriamiento. La Figura 3d muestra la situación al final de la carrera del pistón 30. El material a granel 50 se asienta completamente en la cámara 4 de enfriamiento, mientras el disco sacrificial 40 ocupa el troquel decreciente 6. Tras el repliegue del pistón 30 como se muestra en la Figura 3e, el disco sacrificial 40 tiende a volver a su dimensión original porque no se enfría en la cámara de enfriamiento como lo hace el material a granel 50. Como resultado, el disco sacrificial tiende a escaparse del troquel decreciente como se muestra en la Figura 3f. El disco sacrificial 40 puede retirarse entonces de la cámara de deformación y el proceso se repite después de un tiempo de ciclo en el

que el material a granel 50 se enfría a una temperatura de solidificación adecuada como se ha dicho anteriormente.

### Rodillos

5 En diversas realizaciones, el trabajado del material a granel de acuerdo con la invención se proporciona haciendo pasar el material a granel entre grupos de rodillos, mientras se aplica fuerza al material a granel 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 sencillo en la Figura 7. La Figura 7a muestra una vista en perspectiva de un material a granel en forma de un cilindro a medida que se hace pasar entre los rodillos 100. La vista de la Figura 7b está bajo la dirección axial del material a granel 50. Se aplica presión a los rodillos como se indica mediante 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 diferencia entre aplicar fuerza mediante rodillos y aplicar fuerza extruyendo es que cuando se usan los rodillos, la fuerza tiende a aplicarse en un número finito de puntos alrededor del material a granel, mientras que para la realización de extrusión, la fuerza tiende a aplicarse alrededor de la sección transversal del material a granel.

15 Como se sabe bien, los rodillos 100 normalmente tienen medios rodantes u otros para hacer avanzar el material a granel 50, mientras se hace pasar el material entre los rodillos, que proporcionan puntos de estrechamiento o restricciones. El trabajado del material se consigue en algunas realizaciones haciendo pasar el material entre un solo conjunto de rodillos. Si se desea, puede realizarse un trabajado adicional con un solo conjunto de rodillos laminando el material hacia delante y hacia atrás entre los rodillos, y/o haciendo pasar el material entre los rodillos más de una vez.

20 En diversas realizaciones los rodillos están suficientemente separados y la velocidad de los rodillos se selecciona para proporcionar puntos de restricción suficientemente separados para que la dimensión comprimida del material después de pasar a través de los primeros rodillos se recupere al menos en parte antes de recomprimirlos con un segundo conjunto de rodillos. Esto se ilustra en la Figura 8. Como con la extrusión a través de una serie de troqueles crecientes y decrecientes, la dimensión original  $d_1$  se reduce a  $d_2$  y se recupera a  $d_1'$  después del primer conjunto de rodillos. El segundo conjunto 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 el primer y último conjunto de rodillos es más corta que la longitud total del material trabajado, los múltiples rodillos mostrados de una manera no limitante en la Figura 8 pueden ajustarse o programarse para invertirse para proporcionar un movimiento hacia atrás y hacia delante del material entre los rodillos. De esta manera, puede aplicarse una cantidad de trabajado deseada de una manera mecánicamente conveniente. Como en el caso anterior, la dimensión del material tiende a recuperarse una vez que se alivia la presión aplicada por los rodillos.

30 En diversas realizaciones, se proporciona una serie de rodillos suficientemente cercanos entre sí para que la dimensión del material no se recupere completamente en el tiempo que tarda el material en desplazarse entre los pares de rodillos individuales en las series. De esta manera, se usa una serie de rodillos para proporcionar presión a lo largo de una sección relativamente larga del material a granel 50 a medida que este se transporta por el movimiento de los rodillos. Esta situación se ilustra mediante la Figura 7a, en una configuración no limitante.

35 Cualquiera que sea la separación de los rodillos, en diversas realizaciones el conjunto de rodillos individuales se proporciona con configuraciones desplazadas. Por ejemplo, se proporciona un primer conjunto de rodillos en una primera orientación como se ilustra de una manera no limitante en la Figura 7b. Se proporciona un segundo conjunto de rodillos en una segunda orientación, por ejemplo de acuerdo con la ilustración en la Figura 7d. De esta manera, la Figura 7c representa la deformación en una primera dirección transversal para reducir la dimensión a  $d_2$ , mientras que la Figura 7d representa la deformación en una segunda dirección transversal. De esta otra manera, el material puede trabajarse en una extensión deseada para conseguir una reducción en la concentración de radicales libres inducida en el material por la etapa de reticulación.

45 Son posibles otras configuraciones de rodillos basadas en la descripción dada aquí. El aspecto unificador es que los rodillos proporcionan constricciones o puntos de estrechamiento que cambian la dimensión del material que se está trabajando para inducir una cantidad de flujo de material deseada. Debe apreciarse también que no es necesario que todos los rodillos en un sistema sean rodillos impulsores. No obstante, uno o más de los rodillos pueden estar configurados para proporcionar movimiento al material, mientras que los otros pueden estar configurados para proporcionar compresión únicamente.

50 En diversas realizaciones, el material se trata con rodillos mientras se mantiene a una temperatura a la que es deformable por compresión, por ejemplo en un horno de temperatura constante. En otras realizaciones, el trabajado del material mediante los rodillos ocurre en condiciones ambiente para permitir que el material se enfríe al mismo tiempo que se trabaja. Según se desee, la presión de los rodillos aplicada con el tiempo puede variar, por ejemplo para reducir lentamente la presión aplicada (y, de esta manera, el cambio dimensional inducido en la dirección transversal) hasta que el material haya alcanzado una temperatura de solidificación.

55 En general, los rodillos están configurados para proporcionar un régimen de presión deseado a aproximadamente el área de la sección transversal del material a granel. Por ejemplo, en la Figura 7a se ilustra un sistema de 2 rodillos, mientras que en la Figura 7f se ilustra un sistema de 3 rodillos, y en la Figura 7g se ilustran un sistema de 4 rodillos.

La cantidad de trabajado se varía también en diversas realizaciones proporcionando medios de rodillo con velocidades variables. El tiempo que el material a granel pasa en un estado comprimido debido a la acción de los rodillos es inversamente proporcional a la velocidad a la que los rodillos mueven el material a granel a través del aparato.

- 5 Se aplica presión mediante el sistema de rodillos por medios mecánicos conocidos tales como, sin que ello pretenda ser limitante, engranajes, elementos hidráulicos, resortes y similares. Puede definirse una razón de compresión que es análoga a la razón de estirado definida para la extrusión. En referencia a la Figura 7, la razón de compresión se define por la razón de la dimensión original  $d_1$  a la dimensión comprimida  $d_2$ . En diversas realizaciones, los valores preferidos para la razón de restricción toman los mismos valores que la razón de estirado para la realización de

10

#### Moldeo por compresión

Otra manera de trabajar el material cambiando una dimensión en la dirección transversal es aplicar presión entre las placas de la misma manera que en el moldeo por compresión. El proceso se ilustra de una manera no limitante en la Figura 9. La Figura 9a muestra un dibujo en perspectiva de un material a granel alargado 50 entre las placas 150 de un aparato de moldeo por compresión. Las marcas de señalización 140 muestran la orientación relativa de la barra 50 entre las placas 150. La Figura 9b muestra, en una vista en sección transversal mirando hacia abajo hacia la dirección axial del material a granel (mostrado para ilustración como un cilindro con una sección circular), las placas 150 en contacto con el material antes y después de la reducción de la dimensión transversal de  $d_1$  a  $d_2$ . Una razón de compresión se define como  $d_1 / d_2$ , que en diversas realizaciones toma valores preferidos tales como aquellos dados anteriormente para la razón de estirado en el caso de la extrusión. Después de la compresión, la presión se alivia opcionalmente (no mostrado) y el material se enfría. Alternativamente, el material 50 se somete a una serie de compresiones para proporcionar una cantidad deseada de trabajado del material a granel. Las compresiones posteriores pueden tener lugar con el material en la misma orientación que para la primera compresión. En diversas realizaciones, las compresiones posteriores se realizan con el material en una orientación diferente con respecto a las placas. Como se ilustra en la Figura 9c en de una manera no limitante, el material se gira 90° respecto a su primera orientación, y se aplica de nuevo la fuerza de compresión. En diversas realizaciones, el proceso de compresión y el alivio de la presión se repiten usando diversas orientaciones para conseguir una cantidad deseada de trabajado del material a granel.

15

20

25

30

35

40

La Figura 9 muestra las placas de compresión orientadas en paralelo entre sí, de manera que la compresión ocurre en una extensión igual a lo largo de toda la longitud del material a granel. Sin embargo, el método de compresión, es completamente general, permitiendo la compresión entre placas que están inclinadas las unas respecto a las otras, para proporcionar una razón de compresión desigual a lo largo del material a granel. Después de aliviar la presión de compresión, pueden realizarse compresiones posteriores en la misma configuración o en una diferente para proporcionar la cantidad de "trabajado" deseada y el flujo de material a través del material a granel tratado. En una realización, la orientación de las placas durante el contacto con el material a granel se cambia durante el contacto para proporcionar una especie de masaje rodante a lo largo de la longitud de la dirección axial del material a granel. En diversas realizaciones, al menos una de las placas 150 está provista de una curvatura de manera que se mantiene el contacto rodante entre el material a granel y dos placas curvas, o una placa plana y una placa curva. Se puede ver fácilmente que las realizaciones con placas curvas en disposiciones como la de la Figura 9 tienen muchos elementos en común con el proceso de aplicación de presión con rodillos descrito anteriormente.

45

50

Los métodos descritos en la presente memoria - extrusión, tratamiento mediante rodillos, y moldeo por compresión, a modo de ejemplo no limitante - implican todos la aplicación de presión a un material a granel de tal manera que una dimensión en la dirección transversal del material a granel cambia respecto a su valor original. Como resultado de la aplicación de presión, el material en el material a granel fluye de manera que el material a granel toma una forma diferente. En muchos casos, se aplica presión en la dirección transversal para cambiar la dimensión. En el caso del troquel creciente, se aplica presión o contra-presión en la dirección axial para proporcionar el flujo de material. Se aplique como se aplique, cuando la presión después se reduce o alivia, el material a granel tiende a experimentar una recuperación en las dimensiones de vuelta a aproximadamente el valor de partida, debido a la naturaleza reticulada del material a granel sobre el que se está aplicando la presión. Ambos procesos - compresión y alivio de presión - provocan que el material fluya y que el material a granel se "trabaje". Se cree que el flujo de material conduce a la inactivación de radicales libres y/o el secuestro de radicales libres en entornos locales en el material a granel donde no son susceptibles de reaccionar con oxígeno, agua, u otros compuestos químicos oxidantes adventicios.

55

60

En diversas realizaciones, los métodos requieren una presurización y alivio de presión secuenciales para producir un trabajado o amasado del material. Alternativamente, los métodos proporcionan una única etapa de compresión y una única etapa de alivio de presión. Cuando la presión se alivia y la temperatura aún está por encima de la temperatura de solidificación (véase más adelante), la dimensión reducida por la aplicación de presión tiende a recuperar aproximadamente su valor original. En algunas realizaciones, el área de la sección transversal del material a granel alargado cambia (disminuye o aumenta) como respuesta a la presión aplicada; tras el alivio, el área de la sección transversal tiende a volver a aproximadamente su valor original. En otras realizaciones, el área de la sección transversal esencialmente no cambia (son ejemplos los troqueles isoareal, la compresión entre rodillos, y la

compresión entre placas) pero al menos disminuye una dimensión en la dirección transversal; tras el alivio, las dimensiones tienden a volver a sus valores originales y la forma a la forma original.

### Enfriamiento

5 Después de la reticulación, el calentamiento a una temperatura a la que es deformable por compresión, y el  
trabajado como se ha descrito anteriormente, en diversas realizaciones el material polimérico se enfría antes de  
procesarlo adicionalmente. Alternativamente, el material a granel extruido puede procesarse directamente mediante  
la etapa de alivio de tensión descrita más adelante. En una realización no limitante, la varilla u otro material a granel  
10 caracterizado por una dirección axial se enfría hasta una temperatura de solidificación en una cámara de  
enfriamiento u otro medio mientras se mantiene una presión suficiente para mantener la dimensión del material a  
granel extruido por debajo de la dimensión original del material a granel reticulado. En la extrusión u otras  
realizaciones en las que está implicada la fuerza de compresión, la presión requerida para mantener la dimensión  
15 por debajo de la dimensión original puede ser una presión mayor o menor que la requerida para cambiar  
originalmente la forma del polímero, tal como mediante extrusión. Como se ha indicado, el material a granel tal como  
el UHMWPE extruido se mantiene en una cámara de enfriamiento o un dispositivo similar durante un tiempo  
suficiente para alcanzar una temperatura a la que el material a granel ya no tiene más una tendencia a aumentar en  
su dimensión tras la retirada de la presión. Esta temperatura se designa como temperatura de solidificación; para el  
20 UHMWPE, la temperatura de solidificación se alcanza cuando un termostato embebido en la pared de enfriamiento  
(aproximadamente 1 mm desde la superficie interior de la pared) da una lectura de aproximadamente 30°C. La  
temperatura de solidificación no es una temperatura de cambio de fase tal como la fusión o la congelación. Se debe  
observar también que un material tal como UHMWPE puede enfriarse a la temperatura de solidificación  
independientemente de si el material se calentó por encima o por debajo del punto de fusión en una etapa de  
procesado previa.

En diversas realizaciones, después la extrusión u otra aplicación de fuerza de deformación en una dirección  
25 ortogonal a la dirección axial del material a granel polimérico reticulado, la fuerza de deformación de compresión se  
mantiene sobre el material a granel hasta que el material a granel se enfría a la temperatura de solidificación. Tal  
mantenimiento de la fuerza de compresión se proporciona convenientemente en la realización de troquel  
decreciente ilustrada en las Figuras 1 y 2. Después de la extrusión a través del troquel decreciente 6, el material a  
granel se mantiene en la cámara 4 de enfriamiento. En la realización mostrada en las Figuras, la cámara de  
enfriamiento es de un tamaño y forma tales que puede contener el material a granel extruido a una dimensión o  
30 diámetro  $d_3$ , que es menor que la dimensión original  $d_1$  del material a granel y es convenientemente  
aproximadamente igual que la dimensión extruida  $d_2$  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 a granel está contrarrestada por las paredes de la cámara de  
enfriamiento, con el resultado de que la fuerza de compresión se mantiene sobre el material a granel mientras se  
35 enfría. En diversas realizaciones, la cámara de enfriamiento se proporciona con medios de refrigeración tales como  
camisas de enfriamiento o serpentines para retirar el calor de la cámara de enfriamiento y del material a granel  
extruido polimérico.

En referencia a las figuras para ilustración, a medida que el material a granel extruido polimérico se enfría en la  
cámara de enfriamiento, se alcanza una temperatura a la que el material ya no muestra una tendencia a expandirse  
40 o volver a su dimensión original  $d_1$ . A esta temperatura, denominada temperatura de solidificación, el material a  
granel ya no ejerce más presión sobre las paredes de la cámara de enfriamiento y puede retirarse. En las  
realizaciones preferidas, el material se enfría a aproximadamente 30°C, según se mide mediante termostatos en las  
paredes de la cámara, antes de su retirada.

Las temperaturas de la cámara de deformación y la cámara de enfriamiento pueden medirse por medios  
45 convencionales, tales como mediante termopares embebidos en las paredes de las cámaras respectivas. 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 a granel extruido constituido por UHMWPE ha alcanzado una temperatura global  
por debajo de una temperatura de solidificación a la que el material pierde su tendencia a expandirse. La  
temperatura según se mide con, por ejemplo, un termopar embebido en la pared de la cámara de enfriamiento no  
50 representa necesariamente una temperatura global o de equilibrio del material en la cámara de enfriamiento. Puede  
proporcionarse una velocidad de enfriamiento apropiada en la cámara de enfriamiento mediante el uso de fluidos  
intercambiadores de calor tales como agua o una mezcla de agua y glicol, y el material a granel se mantiene en la  
cámara de enfriamiento durante un tiempo y hasta que se alcanza una temperatura a la que se observa que la  
retirada del material a granel desde la cámara no da como resultado un aumento significativo en el diámetro. Por lo  
55 tanto, en diversas realizaciones, el enfriamiento hasta una temperatura de solidificación de, por ejemplo, 90°F o  
30°C significa dejar el material a granel extruido en la cámara de enfriamiento hasta que el termopar embebido en  
las paredes de la cámara de enfriamiento da una lectura de 90°F o 30°C. Como se ha indicado, se ha encontrado  
que tal periodo de enfriamiento es suficiente para la retirada del material a granel, incluso aunque la temperatura de  
equilibrio global del interior del material a granel pudiera ser mayor que la temperatura medida.

60 En diversas realizaciones, el material a granel extruido se mantiene en la cámara de enfriamiento durante un  
periodo de tiempo adicional, tal como 10 minutos, después de que el termopar embebido de una lectura de 90°F o

30°C. El periodo de enfriamiento adicional puede permitir que el material enfriado se retire más fácilmente de la cámara de enfriamiento. En una realización, cuando el termopar alcanza una lectura de 30°C, un controlador lógico programable (pic) pone en marcha un temporizador, que a su vez da una señal cuando ha pasado el tiempo deseado. En ese momento, un operario puede retirar el material reticulado deformado por compresión de la cámara, o los vástagos u otros dispositivos adecuados pueden accionarse para efectuar la retirada.

Alternativamente, el material deformado por compresión y trabajado se deja enfriar sin aplicar presión. La pieza de trabajo tiende a volver a las dimensiones originales que tenía antes del trabajado. En diversas realizaciones, la pieza se extruye al 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 puede retirarse y el material se deja enfriar.

#### Alivio de tensiones

Como se ha indicado anteriormente, después de que la presión se reduce o alivia durante el trabajado de los materiales a granel, las dimensiones de los materiales a granel tiende a volver a aproximadamente sus valores originales. Esto es consistente con una cierta cantidad de "memoria de forma" que es característica de los materiales poliméricos reticulados. Normalmente, sin embargo, el retorno a las dimensiones originales no es del 100%; según diversos modelos, esto es atribuible a un retorno incompleto a una condición de equilibrio original, a la ausencia de una condición de equilibrio en el primer lugar, o incluso a una serie de pequeños cambios irreversibles en la estructura como resultado del trabajado. Hasta un cierto punto, tales condiciones de no equilibrio pueden evitarse o mitigarse si se trabajara a niveles relativamente bajos de razón de estirado o razón de compresión en las etapas de trabajado descritas en la presente memoria. Pero en una cierta extensión, son inevitables algunas pequeñas desviaciones del equilibrio. Como resultado, el material trabajado y enfriado contiene una cierta cantidad de tensión interna. Tal tensión se somete a alivio con el tiempo cuando se mantiene en las condiciones fisiológicas, lo que podría conducir a cambios dimensionales y similares del implante instalado. Por supuesto, esto sería indeseable.

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

El alivio de tensión se realiza de varias maneras. En diversas realizaciones, el material a granel se calienta en un horno, se calienta por radiación infrarroja, se somete a radiación de microondas, o se trata con energía de ultrasonidos. En diversos aspectos, los métodos tienden a aumentar la temperatura del material a granel y proporcionan un defecto térmico. Sin embargo, se cree que algunos de los métodos, por ejemplo ultrasonidos, proporcionan diversas energías distintas de la energía térmica para proporcionar el alivio de tensión.

Para el alivio de tensión con base térmica, el proceso de alivio de tensión tiende a ocurrir más rápido y más eficazmente a temperaturas más altas. Por consiguiente, se prefieren temperaturas de alivio de tensión parecidas a, pero menores que la temperatura de fusión, por ejemplo del punto de fusión hasta el punto de fusión menos 30 o 40°C. Para el UHMWPE, las temperaturas de alivio de tensión preferidas incluyen el intervalo de aproximadamente 100°C a aproximadamente 135°C, de 110°C a aproximadamente 135°C, de 120°C a 135°C, y preferiblemente de 125°C a aproximadamente 135°C.

El alivio de tensión se realiza durante un tiempo para completar el proceso de alivio de tensión. En diversas realizaciones, los intervalos de tiempo adecuados son desde unos pocos minutos hasta unas pocas horas. Los ejemplos no limitantes incluyen de 1 a 12 horas, de 2 a 10 horas, y de 2 a 6 horas en un horno u otro medio adecuado para mantener una temperatura de alivio de tensión. Aunque el alivio de tensión puede realizarse a vacío, en una atmósfera inerte, o en un envase designado para excluir una atmósfera, se lleva a cabo preferiblemente en una atmósfera de aire.

En algunas condiciones, la forma a granel extruida solidificada muestra una tendencia a doblarse o desviarse de otra manera respecto a una orientación recta o lineal preferida durante el calentamiento u otro tratamiento asociado con el alivio de tensión. Para contrarrestar esta tendencia, en una realización, el material a granel se mantiene en un dispositivo mecánico que funciona para mantener el material a granel recto (medido en la dirección axial) durante la etapa de alivio de tensión. En un ejemplo no limitante, el material a granel se pone en canales en V para mantenerlo recto. Por ejemplo, varios canales en V están separados equitativamente entre sí y son parte de la misma estructura física. Los varios canales en V, por ejemplo, pueden estar soldados a la estructura a separaciones iguales. Las

barras extruidas están situadas en un conjunto inferior de canales en V y, después, otro conjunto de canales en V se ajusta encima de las barras extruidas para apoyarse encima de las barras. Estos canales ayudan a mantener las barras rectas durante el alivio de tensión.

5 En diversas realizaciones, el producto de las etapas de reticulación, calentamiento, compresión (trabajado), enfriamiento, y de alivio de tensiones es un material a granel que tiene dimensiones aproximadamente iguales a las del material a granel original antes de la reticulación. Como resultado de las etapas realizadas sobre el material a granel, el material a granel presenta una alta resistencia a tracción en la dirección axial, un nivel bajo pero detectable de concentración de radicales libres, y un alto grado de resistencia a la oxidación.

10 Puede seguirse el proceso descrito con respecto a las dimensiones del polímero reticulado en diversas fases del proceso. En diversas realizaciones, un material a granel que tiene una dimensión original o diámetro de  $d_1$  se reticula y se calienta a una temperatura de deformación por compresión. El material calentado reticulado se comprime después a una dimensión o diámetro  $d_2$  que es menor que  $d_1$ . En una etapa opcional, el material se mantiene después mientras se enfría a un diámetro  $d_3$  que puede ser igual que  $d_2$  pero que, en cualquier caso, es menor que la dimensión original o diámetro  $d_1$ . Después de un periodo de refrigeración, el alivio de tensión devuelve el material a granel a un diámetro  $d_4$  que es mayor que  $d_3$  y, en algunas realizaciones, es aproximadamente igual a la dimensión original o diámetro  $d_1$ . Por ejemplo, si el material a granel original es un cilindro de UHMWPE de 7,62 x 35,56 cm (3" x 14"), la preforma tratada resultante de las etapas anteriores preferiblemente típicamente tiene un diámetro de aproximadamente 6,86 a 7,62 cm (de 2,7 a 3 pulgadas).

20 Siguiendo las etapas de tratamiento descritas anteriormente, el material a granel caracterizado por una dirección axial se mecaniza de acuerdo con métodos conocidos para proporcionar componentes de soporte para implantes. En el caso de una preforma de material a granel tratado cilíndrico, se prefiere girar en primer lugar el diámetro externo del cilindro para retirar cualquier capa externa oxidada y proporcionar un cilindro recto y redondo para procesado adicional. En una realización preferida, el cilindro se corta después en tochos a lo largo de la dirección axial, y cada tocho se mecaniza en un componente de soporte adecuado. Preferiblemente, los componentes de soporte se mecanizan a partir de los tochos de tal manera que el eje de soporte de carga *in vivo* del componente de soporte corresponde a la dirección axial de la preforma a granel a partir de la que este se mecaniza. De esta manera, el mecanizado aprovecha la ventaja de la mayor resistencia a tracción y otras propiedades físicas en la dirección axial de la preforma.

25 Por ejemplo, en componentes de soporte para sustituciones de articulaciones, las tensiones en la superficie de soporte son típicamente multiaxiales, y la magnitud de las tensiones depende adicionalmente de la conformidad de la articulación. Para aplicaciones de cadera, el eje polar de la copa está alineado con el eje longitudinal de la varilla extruida, correspondiente a la dirección axial. La pared de la copa, en el ecuador y en el borde, es paralela al eje longitudinal de la varilla, y aprovechará la resistencia potenciada en esta dirección durante situaciones de carga excéntricas y de borde.

### 35 Resistencia oxidativa

Se ha encontrado que las preformas de UHMWPE, y los componentes de soporte preparados de acuerdo con la invención tienen un alto nivel de resistencia oxidativa, incluso aunque puedan detectarse radicales libres en el material a granel. Para medir y cuantificar la resistencia oxidativa de los materiales poliméricos, es común en la técnica determinar un índice de oxidación por métodos infrarrojos tales como aquellos basados en ASTM F 2102-01. En el método ASTM, un área del pico de oxidación está integrada por debajo del pico de carbonilo entre 1650  $\text{cm}^{-1}$  y 1850  $\text{cm}^{-1}$ . El área del pico de oxidación se normaliza después usando el área integrada por debajo del estiramiento del metano entre 1330  $\text{cm}^{-1}$  y 1396  $\text{cm}^{-1}$ . 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 tiene en cuenta las variaciones debidas al espesor de la muestra y similares. La estabilidad oxidativa puede expresarse después por un cambio en el índice de oxidación tras el envejecimiento acelerado. Alternativamente, la estabilidad puede expresarse como el valor de oxidación conseguido 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 los polímeros reticulados de la invención cambia en menos de 0,5 después de la exposición a 70°C a cinco atmósferas de oxígeno durante cuatro días. En las realizaciones preferidas, el índice de oxidación muestra un cambio de 0,2 o menor, o no muestra esencialmente un cambio tras 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 particularmente preferida, la muestra de ensayo no muestra esencialmente oxidación en el espectro infrarrojo (es decir, no hay desarrollo de bandas de carbonilo) durante una exposición de dos semanas o cuatro semanas. Al interpretar la estabilidad oxidativa del UHMWPE preparado por estos métodos, se debe tener en cuenta que el ruido de fondo o valor de partida en la determinación del índice de oxidación, en ocasiones, es del orden de 0,1 o 0,2, que puede reflejar el ruido de fondo o una ligera cantidad de oxidación en el material de partida.

60 La estabilidad a la oxidación como se ha dicho 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 ESR de aproximadamente  $0,06 \times 10^{15}$  espines/g y es menor que en un UHMWPE esterilizado por gamma que no se ha sometido a ningún tratamiento térmico posterior (después de la esterilización) para reducir la concentración de radicales libres. En diversas realizaciones, la concentración de radicales libres es menor que  $3 \times 10^{15}$ , 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 con la de un UHMWPE procesado por fundido, incluso si el UHMWPE de acuerdo con la invención se procesa solo por debajo del punto de fusión.

Aunque la invención no está limitada por la teoría, los radicales libres en el UHMWPE procesado por deformación descrito anteriormente pueden estabilizarse en gran medida y ser inherentemente resistentes a la degradación oxidativa. Alternativamente o además, pueden quedar atrapados dentro de regiones cristalinas del material a granel y, en consecuencia, puede que no estén disponibles para participar en el proceso de oxidación. Debido a la estabilidad a la oxidación del material, en diversas realizaciones, es justificable emplear un envase permeable al gas y esterilización por plasma de gas para el UHMWPE procesado por radiación. Esto tiene la ventaja de evitar la esterilización gamma, que tendería a aumentar la concentración de radicales libres y conduciría a una menor estabilidad a la oxidación.

En diversas realizaciones, el proceso de deformación en estado sólido proporciona polímeros que se caracterizan por una orientación cristalina y molecular. Por orientación molecular se entiende que las cadenas de polímero están orientadas perpendiculares a la dirección de compresión. Por orientación cristalina se entiende que los planos cristalinos en el polietileno, tales como el plano 200 y el plano 110 están orientados en la dirección paralela al plano de compresión. De esta manera, los planos cristalinos están orientados. La presencia de las orientaciones puede mostrarse mediante mediciones birrefringentes, espectros de infrarrojos, y difracción de rayos X.

El plano de compresión para los artículos comprimidos en una dirección radial se entiende que es una superficie que rodea a y es paralela a la superficie radial del material a granel que se procesa de acuerdo con 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 de polímero se orientan por sí mismas perpendiculares a la dirección de compresión. Esto tiene el efecto, en un cilindro, de proporcionar orientación molecular generalmente paralela al plano radial. Se cree que esta orientación molecular y cristalina contribuye a potenciar las propiedades mecánicas, y la anisotropía en las propiedades mecánicas con respecto a las direcciones axial y transversal (o radial).

En diversas realizaciones, se proporcionan UHMWPE reticulados que presentan un alto nivel de resistencia a tracción en al menos una dirección. Ventajosamente, se proporcionan componentes de soporte e implantes que aprovechan el aumento de resistencia del material de soporte. Por ejemplo, en un UHMWPE reticulado, es posible conseguir una resistencia a tracción a rotura 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 tracción a rotura 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 tracción de un UHMWPE preparado según la invención es de aproximadamente 64 MPa en la dirección axial.

Las realizaciones de la presente invención se ilustran adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

## Ejemplos

### Ejemplo Comparativo

Una barra de UHMWPE moldeado isostáticamente (Ticona, Inc., Bishop, TX) se envasa en un entorno de argón y se esteriliza con gamma a una dosis de 25 a 40 kGy.

### Ejemplo 1

El UHMWPE procesado por deformación, reticulado por radiación, se produce usando las siguiente etapas:

1. *Reticulación por radiación.* Las varillas de UHMWPE moldeado isostáticamente de dimensiones 7,62 x 35,56 cm (3" x 14") (resina GUR de Ticona, Inc., Bishop, TX totalmente consolidado de acuerdo con las etapas de presión isostática descritas en el documento US 5.688.453) se envasan a vacío en un bolsa laminada y se reticula por radiación gamma con una dosis nominal de 50 kGy.

2. *Pre calentamiento.* Antes del procesado por deformación, la varilla se retira de la bolsa laminada y se eleva su temperatura a 133°C durante 4 a 12 horas en un horno.

3. *Extrusión hidrostática en estado sólido.* La varilla calentada se retira después del horno y se pone en la cámara

de retención de una prensa. La temperatura de la cámara de retención es de  $130^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ . La barra después se extruye con pistón usando un disco sacrificial fabricado de UHMWPE reticulado a través de un troquel circular, en una cámara de enfriamiento con una razón de compresión diametral de 1,5 (diámetro de 7,62 a 5,08 cm (de 3" a 2")).

5 4. *Enfriamiento y solidificación.* La cámara de enfriamiento se dimensiona para mantener la varilla extruida en un estado deformado. Las paredes de la cámara de enfriamiento se enfrían con agua. Cuando los termopares embebidos en la pared (aproximadamente 1 mm desde la pared interior) dan una lectura de  $30^{\circ}\text{C}$ , la varilla solidificada se retira, opcionalmente después de un periodo de enfriamiento adicional de diez minutos, en un ejemplo no limitante. Si se desea, una segunda barra se extruye con pistón para eyectar la barra enfriada de la cámara de enfriamiento, una vez que la temperatura alcanza aproximadamente  $30^{\circ}\text{C}$ .

10 5. *Alivio de tensiones, recocido.* La varilla deforma se calentó después a  $133 \pm 2^{\circ}\text{C}$  durante 5 horas. El recocido mejora también la estabilidad dimensional en el material. La varilla se enfría después lentamente a temperatura ambiente. La varilla extruida retiene aproximadamente un 90-95% de su diámetro inicial después de la etapa de alivio de tensión.

15 6. *Esterilización con plasma de gas.* Después de un periodo de refrigeración, se mecaniza un revestimiento u otro material de soporte y la pieza mecanizada se esteriliza de forma no irradiativa (por ejemplo, con óxido de etileno o plasma de gas)

#### Preparación y orientación de las muestras de ensayo

20 Para los ensayos de compresión y envejecimiento acelerado, se evalúan muestras de ensayo prismáticas rectangulares. Las muestras de ensayo miden 12,7 mm por 12,7 mm por 25,4 mm (0,50 pulgadas por 0,50 pulgadas por 1,00 pulgada). Se mecanizan a partir de una materia prima de varilla paralela (la dirección axial) o perpendicular (la dirección transversal) al eje longitudinal.

25 Para los ensayos de tracción, se ensayan muestras de ensayo de tracción con forma de pesas consistentes con la descripción de muestras de ensayo Tipo IV y V proporcionada en ASTM D638-02a. Las muestras de ensayo tienen un espesor de  $3,2 \pm 0,1$  mm. Las muestras de ensayo se orientan en paralelo o en perpendicular respecto al eje longitudinal, reflejando las direcciones axial y transversal, respectivamente).

#### Propiedades físicas y mecánicas

La resistencia a tracción a rotura se determina de acuerdo con ASTM 638-02a.

30 La concentración de radicales libres en los materiales de UHMWPE se caracteriza usando un espectrómetro ESR (Bruker EMX), como se ha descrito previamente en Jahan et al., J. Biomedical Materials Research, 1991; Vol. 25, pág. 1005-1017. El espectrómetro funciona a una frecuencia de microondas de 9,8 GHz (banda X) y una frecuencia de modulación/detección de 100 kHz, y está equipado con una cavidad resonante de alta sensibilidad. Para una buena resolución espectral y/o razón de señal a ruido, la amplitud de la modulación se varía entre 0,5 y 5,0 Gauss, y la potencia de microondas entre 0,5 y 2,0 mW.

#### Envejecimiento acelerado

35 Las muestras de ensayo se envejecen en 5 atmósferas de oxígeno de acuerdo con ASTM F 2003-00. Algunas muestras de ensayo se envejecen durante dos semanas de acuerdo con esta norma, y otras se envejecen durante cuatro semanas. El envejecimiento se realiza en un recipiente a presión de acero inoxidable. Las muestras de ensayo se eligen y se orientan de manera que el eje ensayado sea vertical. Por lo tanto, las caras superior e inferior son perpendiculares al eje de ensayo. La cara superior está marcada para su identificación posterior. Los recipientes se llenan después con oxígeno y se purgan cinco veces para asegurar la pureza del entorno de envejecimiento. Los prismas se apoyan sobre una superficie plana dentro del recipiente a presión; de esta manera, cada cara inferior del prisma no está expuesta al oxígeno, pero cada una de sus otras caras están expuestas al oxígeno durante todo el periodo de envejecimiento.

45 El recipiente se pone en el horno a temperatura ambiente ( $24 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ), y el horno se calienta 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

Los materiales se evalúan antes y después del envejecimiento acelerado mediante espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) en transmisión (serie Excalibur FTS3000 con un microscopio UMA-500; Bio-Rad Laboratories, Hercules, CA). El perfil de FTIR se realiza en perpendicular a la dirección transversal.

50 La medición y los cálculos del índice de oxidación están basados en ASTM F 2102-01. El área del pico de oxidación es el área integrada por debajo del pico de carbonilo entre  $1650$  y  $1850 \text{ cm}^{-1}$ . El área del pico de normalización es el área integrada por debajo del estiramiento de metileno entre  $1330$  y  $1396 \text{ cm}^{-1}$ . 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 dan en la Tabla

	Ejemplo Comparativo	Ejemplo 1	Ejemplo 1, axial	Ejemplo 1, transversal
Resistencia a tracción a rotura [MPa]	46,8±2,0		64,7±4,5	46,1±3,5
Concentración de radicales libres, espines/g	3,82 x 10 <sup>5</sup>	0,22 x 10 <sup>5</sup>		
Índice de oxidación antes del envejecimiento (en la superficie)	0,2	<0,1		
Índice de oxidación después del envejecimiento (en la superficie)	1,2	<0,1		

Ejemplo 2 - Restricción isoareal

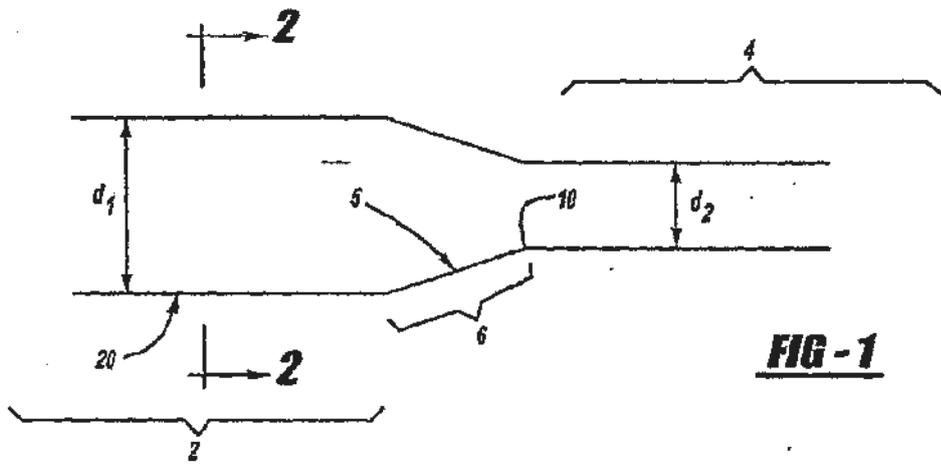
5 Un UHMWPE a granel en forma de un cilindro de 7,62 x 35,56 cm (3" x 14") se somete a 5 Mrad de irradiación gamma para reticularlo. La barra reticulada se precalienta a 130°C durante 4 horas. La barra se extruye después a través de una herramienta de moldeo elíptica isoareal. El área de la sección transversal se mantiene en aproximadamente 45,2 cm<sup>2</sup> (7 pulgadas cuadradas), que es el diámetro de la sección transversal de la barra. Dentro de la herramienta de moldeo elíptica, la forma empieza como un círculo de 7,62 cm (3 pulgadas) de diámetro y cambia a una elipse (3,81 cm (1,5 pulgadas) eje menor x 15,24 cm (6 pulgadas) eje mayor) a una posición a 1,91 cm (0,75 pulgadas) del inicio. La herramienta cambia de nuevo a un círculo de 7,62 cm (3 pulgadas) de diámetro en la posición a 3,81 cm (1,5 pulgadas) del inicio. Después, la herramienta cambia a una elipse (3,81 cm (1,5 pulgadas) eje menor x 15,24 cm (6 pulgadas) eje mayor) en una posición a 5,72 cm (2,25 pulgadas) del inicio. La segunda elipse está orientada a 90° de la primera elipse. Después, la herramienta vuelve a cambiar a un círculo de 7,62 cm (3 pulgadas) de diámetro en una posición a 7,62 cm (3 pulgadas) del inicio. El material a granel se extruye desde la herramienta de moldeo elíptica, donde se enfría. Durante el enfriamiento, las barras cambian de forma de un diámetro de 7,62 cm (3 pulgadas) a una forma rectangular redondeada. Se realiza un ciclo de alivio de tensión mediante calentamiento a 130°C durante 4 horas. Después del calentamiento durante 4 horas, la barra se enfría lentamente. Después del alivio de tensión, las barras mantienen una forma rectangular redondeada.

20 La resistencia a tracción de la barra en la dirección axial es aproximadamente 55,2 MPa (aproximadamente 8000 psi) mientras que la resistencia al impacto en la dirección transversal es de aproximadamente 70-75 kJ/m<sup>2</sup>. La concentración de radicales libres medida por epr es de aproximadamente 2,6 x 10<sup>14</sup> espines/g (o 0,26 x 10<sup>15</sup> espines/g).

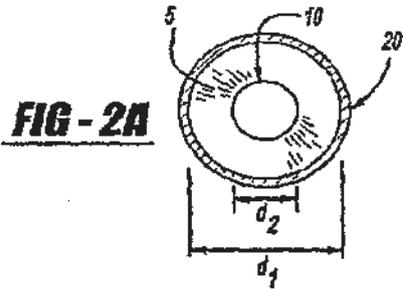
25 Los ejemplos y otras realizaciones descritas en la presente memoria son ejemplares y no pretenden limitar la descripción de todo el alcance de composiciones y métodos de esta invención. Pueden hacerse cambios, modificaciones y variaciones equivalentes de realizaciones específicas, materiales, composiciones y métodos con resultados sustancialmente similares.

**REIVINDICACIONES**

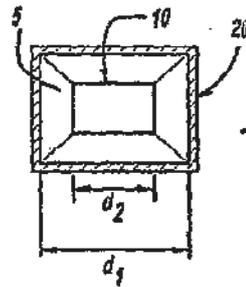
- 5 1. Un método para procesar un UHMWPE reticulado, en concreto, polietileno de peso molecular ultra-alto, en el que el UHMWPE está caracterizado por una dimensión  $d_1$  en una dirección ortogonal a una dirección axial, y caracterizado además por un área de la sección transversal  $A_1$  en una sección transversal perpendicular a la dirección axial, comprendiendo el método:
- calentar el UHMWPE reticulado a una temperatura a la que es deformable por compresión por debajo del punto de fusión cristalino;
- aplicar presión sobre el UHMWPE de tal manera que aumente la dimensión a un valor  $d_2$  mayor que  $d_1$  y que aumente el área de la sección transversal a un valor  $A_2$  mayor que  $A_1$ ;
- 10 aliviar la presión para permitir un retorno a un valor  $d_1'$  menor que  $d_2$  y un valor de área  $A_1'$  menor que  $A_2$ ; y enfriar el UHMWPE reticulado hasta una temperatura de solidificación.
2. Un método según la reivindicación 1, en el que el UHMWPE se reticula con irradiación gamma.
3. Un método según la reivindicación 1, en el que se aplica presión por extrusión a través de un troquel creciente.
- 15 4. Un método según la reivindicación 1, en el que el UHMWPE reticulado comprende una barra que tiene una sección transversal circular.
5. Un método según la reivindicación 4, en el que la sección transversal circular tiene un diámetro  $d_1$  de 5,08-10,16 cm (2-4 pulgadas).
6. Un método según la reivindicación 5, en el que la sección transversal circular tiene un diámetro  $d_1$  de aproximadamente 7,62 cm (3 pulgadas).
- 20 7. Un método según la reivindicación 1, en el que  $d_1'$  es aproximadamente igual a  $d_1$  y  $A_1'$  es aproximadamente igual a  $A_1$ .
8. Un método para fabricar un componente de soporte de un implante médico que comprende procesar un UHMWPE reticulado por un método de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, y mecanizar el componente de soporte a partir del UHMWPE reticulado enfriado, en el que el eje de soporte de carga del componente de soporte es coincidente con la dirección axial.
- 25



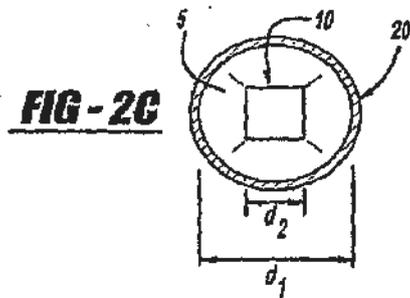
**FIG-1**



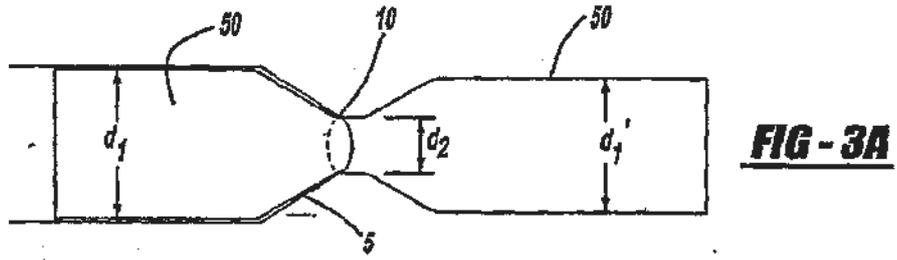
**FIG-2A**



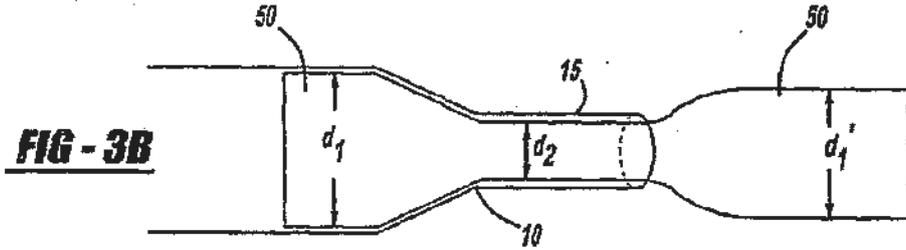
**FIG-2B**



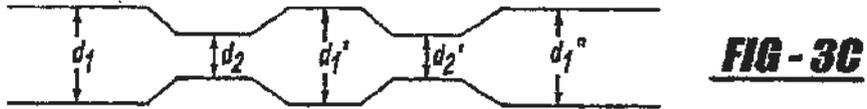
**FIG-2C**



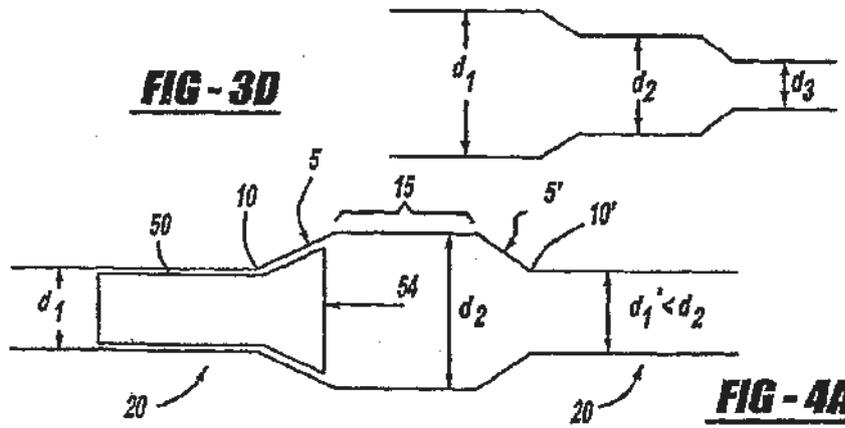
**FIG - 3A**



**FIG - 3B**



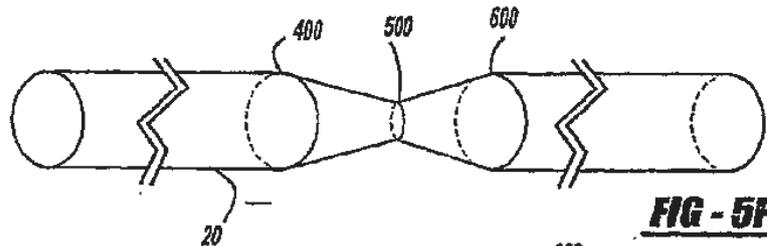
**FIG - 3C**



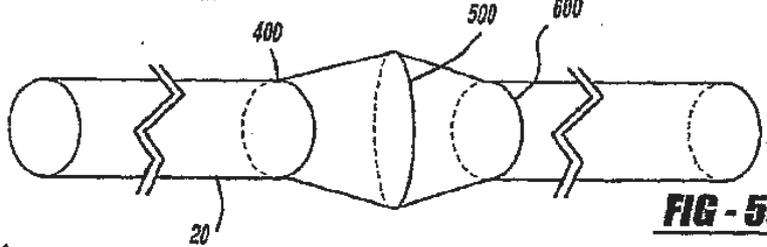
**FIG - 3D**

**FIG - 4A**

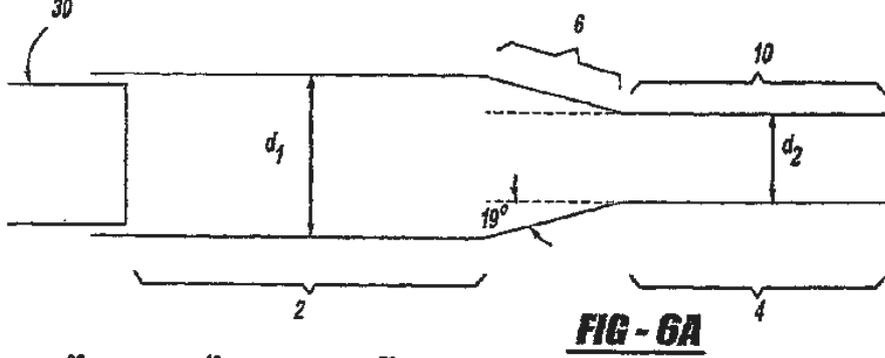




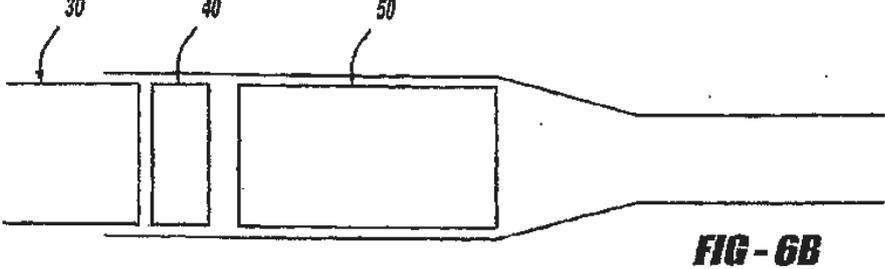
**FIG - 5F**



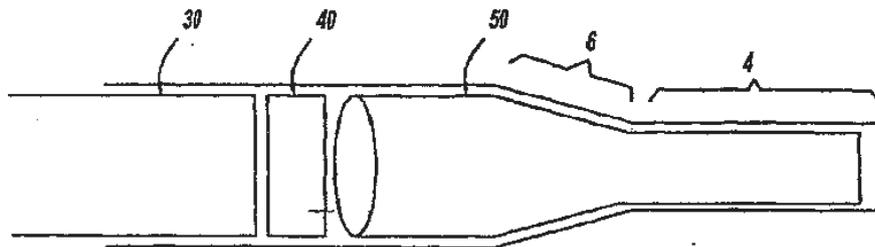
**FIG - 5G**



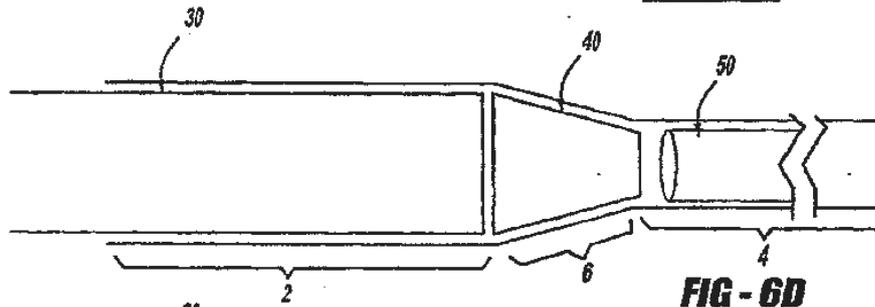
**FIG - 6A**



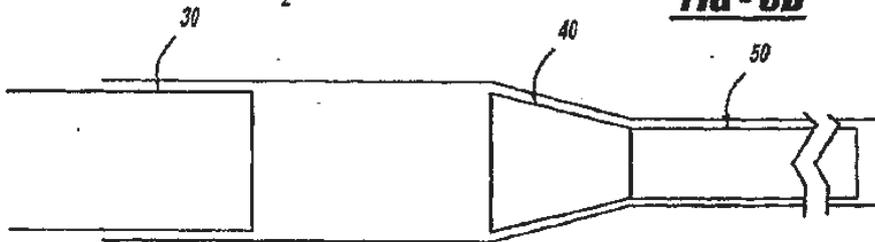
**FIG - 6B**



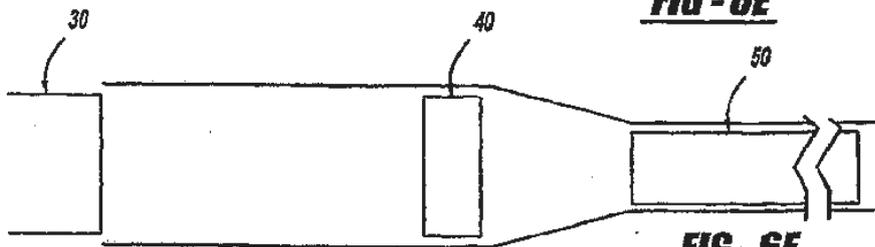
**FIG - 6C**



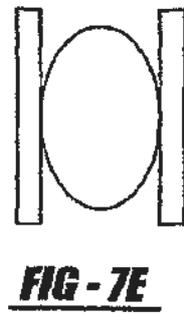
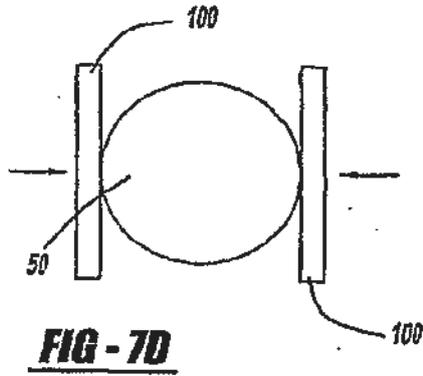
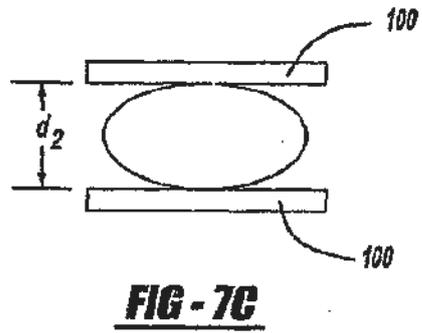
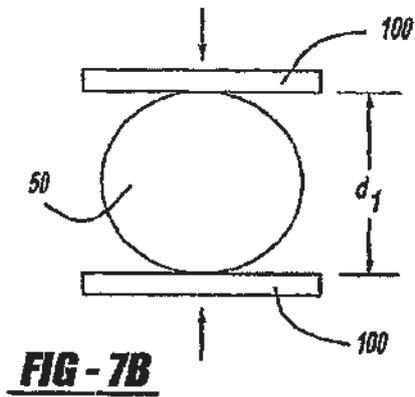
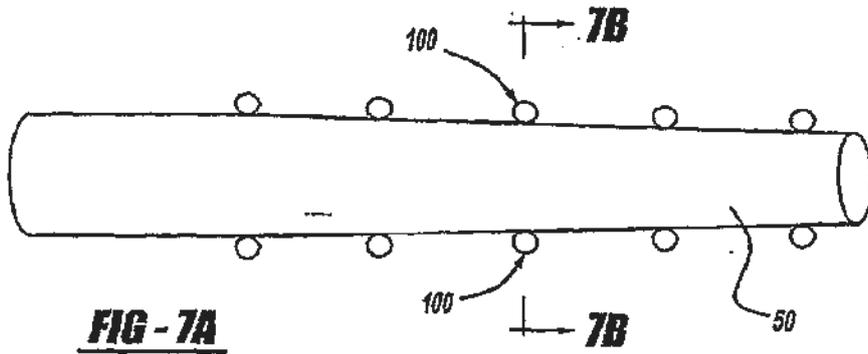
**FIG - 6D**

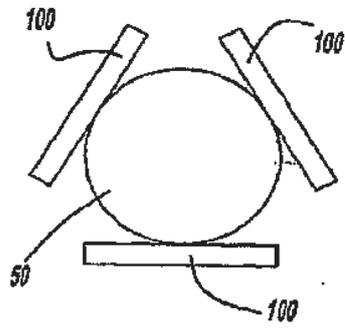


**FIG - 6E**

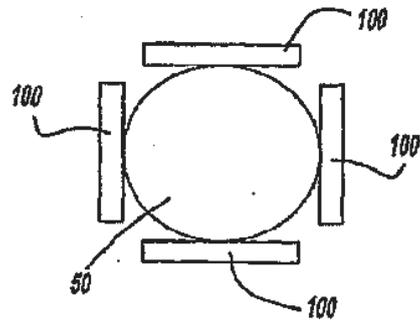


**FIG - 6F**

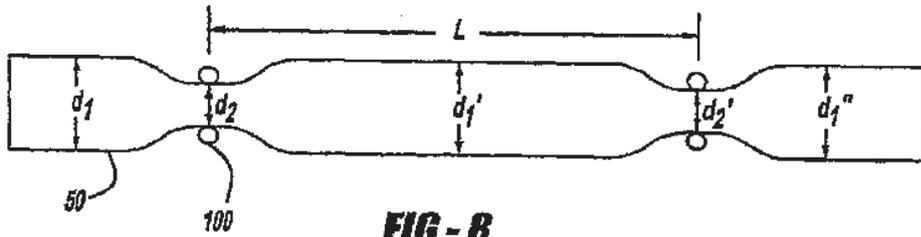




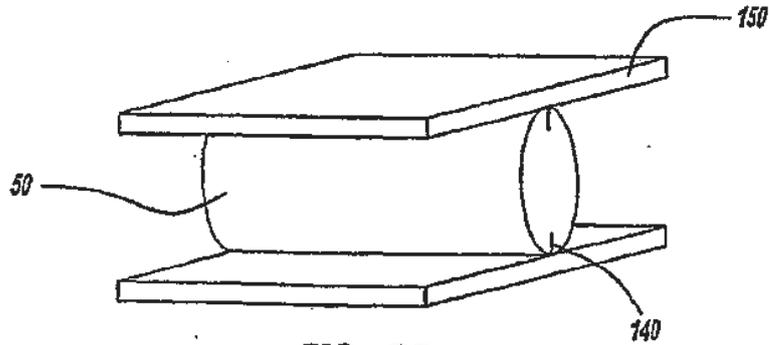
**FIG - 7F**



**FIG - 7G**



**FIG - 8**



**FIG - 9A**

