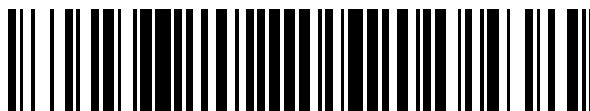


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 653 252**

51 Int. Cl.:

A61M 39/08 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/40 (2006.01)

B32B 1/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.08.2013 PCT/US2013/055075**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.02.2014 WO14028700**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.08.2013 E 13753469 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017 EP 2885048**

54 Título: **Catéter para entubación de poliuretano-polietileno resistente a la deslaminación con propiedades de barrera para gases**

30 Prioridad:

15.08.2012 US 201213586288

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

06.02.2018

73 Titular/es:

**TEKNI-PLEX, INC. (100.0%)
1150 First Avenue, Suite 500
King of Prussia, PA 19406, US**

72 Inventor/es:

**BOURGEOIS, PHILIP y
MUNISH, SHAH**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 653 252 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

Catéter para entubación de poliuretano-polietileno resistente a la deslaminación con propiedades de barrera para gases

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un catéter para entubación polimérico normalmente formado por un proceso de coextrusión, teniendo el catéter para entubación múltiples capas de los mismos o diferentes materiales poliméricos, cada capa adherida sucesivamente entre sí.

10

Antecedentes

Un catéter para entubación compuesto de material polimérico se usa en muchas aplicaciones industriales y comerciales, incluyendo en el campo médico. Se usan diversos plásticos compatibles con la FDA, dependiendo de las propiedades deseadas y de las aplicaciones previstas. Cuando el catéter para entubación se usa para transportar fluidos para el tratamiento in vivo de pacientes humanos, la selección de los materiales poliméricos puede ser un factor.

15

El cloruro de polivinilo (PVC) es uno de los plásticos más ampliamente utilizados. Aunque es estructuralmente estable y fácilmente conformable en las formas deseadas, el PVC normalmente se fabrica usando plastificantes que pueden migrar fuera de la matriz de PVC a los fluidos corporales y tiene otras propiedades no idealmente adecuadas para aplicaciones de tratamiento médico. Análogamente, debido a la naturaleza inherente de los catéteres para entubación de PVC plastificado, surge la posible absorción de medicamentos y otros componentes de fluidos acuosos utilizados en tratamientos médicos en la pared lateral del tubo de PVC. El poliuretano es potencialmente un sustituto del PVC. Sin embargo, un catéter para entubado de doble capa compuesto de poliuretano y polietileno tiene la incapacidad de que las dos capas permanezcan adheridas entre sí en condiciones de tensión baja o moderada, de deformación o de manipulación mecánica, así como la incapacidad de impedir suficientemente la migración de oxígeno a través de las capas. La Patente de los EE.UU. N.º 4.627.844 de Schmitt ("Schmitt"), cuya divulgación se relaciona con la materia objeto del presente documento, divulga un tubo de tres capas que se realiza en un producto comercial vendido con la marca comercial "SURE-PATH 151" por la División Natvar de Tekni-Plex, Inc. Como se divulga en Schmitt, una capa externa de PVC y una capa interna en contacto con el fluido de polietileno de baja densidad (LDPE) se coextruyen con una capa de unión intermedia de copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA). Sin embargo, aunque Schmitt reduce en gran medida la posibilidad de la migración de los aditivos del PVC al fluido y la absorción de los componentes del fluido al catéter para entubación de PVC proporcionando una capa en contacto con el fluido de LDPE, se prefiere la eliminación del PVC. Otras configuraciones de catéter para entubación se divulgan en la Patente de los EE.UU. N.º 7.647.949, la Patente de los EE.UU. N.º 4.211.741 y la Publicación de Patente de los EE.UU. N.º 2007/0119511, cuyas divulgaciones se relacionan con la materia objeto del presente documento. En lo que respecta a catéteres para entubación médicos, la conservación de la integridad de los reactivos contenidos en los fluidos que se encauzan a través del catéter para entubación puede ser una preocupación. De forma similar, evitar la migración de componentes fuera de los fluidos a través del catéter para entubación puede ser un problema. En dichas aplicaciones, la incorporación en el catéter para entubación de una capa de material compuesto de un material barrera para gases puede implementarse con el fin de evitar la migración de los gases tales como el oxígeno en el fluido evitando de este modo reactivos sensibles al oxígeno en el fluido. El documento US2009/087606 divulga diversas estructuras de tubo que comprende una capa más interna, una capa más externa y una capa de barrera.

20

25

30

35

40

45

Sumario de la invención

De acuerdo con la invención, se proporciona un tubo de acuerdo con la reivindicación 1.

50

El adhesivo normalmente comprende uno o más copolímeros de etileno y acrilato injertados con anhídrido y preferentemente uno o más copolímeros de etileno y acrilato de metilo injertados con anhídrido.

La capa interna normalmente comprende más del 90 % en peso de un polietileno y la capa externa comprende más del 90 % en peso de un poliuretano a base de poliéter aromático o alifático.

55

El adhesivo normalmente comprende más del 90 % en peso de uno o más copolímeros de etileno y ácido acrílico.

La capa interna puede comprender más del 90 % en peso de un polietileno y la capa externa puede comprender más del 90 % en peso de un poliuretano a base de poliéter aromático o alifático.

60

El adhesivo puede comprender más del 90 % en peso de uno o más copolímeros de etileno y ácido acrílico y la capa interna puede comprender más del 90 % en peso de un polietileno y la capa externa puede comprender más del 90 % en peso de un poliuretano a base de poliéter aromático o alifático.

65

El polietileno normalmente comprende uno o más de un polietileno de baja densidad, un polietileno lineal de baja densidad y un polietileno de alta densidad y el poliuretano a base de poliéter aromático puede comprender un poliuretano a base de politetrametilenglicol.

- 5 El adhesivo puede comprender más del 90 % en peso de uno o más copolímeros de etileno y ácido acrílico, la capa interna puede comprender más del 90 % en peso de polietileno de baja densidad (LDPE) y la capa externa puede comprender más del 90 % en peso de un poliuretano a base de politetrametilenglicol.

El adhesivo normalmente comprende más del 90 % en peso de uno o más copolímeros de etileno y ácido acrílico.

- 10 El espesor de la capa externa de poliuretano es normalmente de entre 0,001 pulgadas (0,0254 mm) y 0,025 pulgadas (0,635 mm), el espesor de la capa de polietileno interna es normalmente de entre 0,001 pulgadas (0,0254 mm) y 0,025 pulgadas (0,635 mm) y el espesor de la capa de barrera es normalmente de entre 0,001 pulgadas (0,0254 mm) y 0,025 pulgadas (0,635 mm).

- 15 Las capas interna y externa preferentemente no se deslaminan visualmente cuando se someten a tensión y deformación hasta el límite de elasticidad del tubo según se mide en un aparato de ensayo mecánico a una tasa de extracción de aproximadamente 12 pulgadas (305 mm) por minuto en condiciones ambientales de 72 grados F (22 °C) y una humedad relativa del 50 %.

- 20 Preferentemente, el tubo no se deslaminan visualmente cuando se sumerge en agua a 60 °C durante 36 horas.

- 25 El tubo tiene preferentemente un paso de flujo de fluido axial central a través del cual se encauza el fluido acuoso, teniendo la capa interna una superficie de pared radialmente interna que contacta con el fluido acuoso, resistiendo las capas externa e interna la deslaminación cuando se someten a una tensión y deformación hasta el límite de elasticidad del tubo según se mide en un aparato de ensayo mecánico a una tasa de extracción de aproximadamente 12 pulgadas (305 mm) por minuto en condiciones ambientales de 72 grados F (22 °C) y una humedad relativa del 50 %. Un tubo de este tipo preferentemente no se deslaminan visualmente después de haber sido sumergido en agua a 60 °C durante 36 horas.

- 30 En un tubo de este tipo, el espesor del adhesivo dispuesto entre la capa de barrera y la capa externa es preferentemente de entre 0,001 pulgadas (0,0254 mm) y 0,025 pulgadas (0,635 mm) y el espesor del adhesivo dispuesto entre la capa de barrera y la capa interna es preferentemente de entre 0,001 pulgadas (0,0254 mm) y 0,025 pulgadas (0,635 mm). En otro aspecto de la invención, se proporciona un método de formación de un tubo médico de acuerdo con la reivindicación 11.

- 35 En un método de este tipo, el cuarto material polimérico se selecciona preferentemente de manera que el catéter para entubación médico no se deslamine visualmente después de haber sido sumergido en agua a 60 °C durante 36 horas.

- 40 En un método de este tipo, el adhesivo normalmente comprende uno o más copolímeros de etileno y acrilato injertados con anhídrido.

45 **Breve descripción de los dibujos**

- Los dibujos representan una o más realizaciones de la invención que se muestra a modo de ejemplos de la invención donde:

- 50 La Fig. 1 es una vista en perspectiva esquemática de un tubo de cinco capas que muestra las capas externas e intermedias o medias separadas con el fin de ilustrar mejor la construcción y disposición del catéter para entubación;

La Fig. 2 es una vista en sección transversal tomada a lo largo de las líneas 2-2 del tubo 10 que se muestra en la Fig. 1.

55 **Descripción detallada**

- En la Figura 1 se muestra una realización de un catéter para entubación 10 de cinco capas coextruido de acuerdo con la invención que comprende una capa externa 1 compuesta de al menos el 90 % en peso de un material de poliuretano, normalmente un poliuretano a base de politetrametilenglicol del cual un ejemplo es Lubrizol TPU Pellethane 2363-90AE, una capa interna 3 en contacto con el fluido compuesta de al menos el 90 % en peso de un material de polietileno, normalmente un polietileno de baja densidad, del cual un ejemplo es Westlake LDPE EM808AA, una capa de barrera para gases 5 intermedia compuesta de al menos el 90 % en peso de un copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH), una poliamida o una mezcla o combinación de dos o más de los mismos y las capas de unión 7, 9 compuestas de un material adhesivo que une la capa de barrera 5 a las capas externa 1 e interna 3. La capa de barrera para gases 5 actúa como una barrera a los gases en general, tales como oxígeno, nitrógeno, hidrógeno, cloro, óxido nitroso y similares. Las capas de adhesivo 7, 9 comprenden preferentemente un

material que convierte el catéter para entubación 10, posteriormente a la extrusión, en resistente a la deslaminación donde el catéter para entubación no se deslaminan visualmente después de ser sometido a inmersión en agua a 60 °C durante 36 horas y posteriormente ser aplanado mecánicamente mediante compresión manual del tubo desde su condición en sección transversal redonda normal a una forma o condición en sección transversal de forma aplanada u oval. El material adhesivo se selecciona que comprenda uno o más copolímeros de etileno y ácido acrílico, de los cuales un ejemplo es un copolímero de etileno y acrilato de metilo injertados con anhídrido, del cual un ejemplo específico es un copolímero de etileno y acrilato de metilo injertados con anhídrido tal como el disponible en el mercado Westlake Tymax GA 7001 (Copolímero de etileno y acrilato de metilo Injertados con Anhídrido).

Como se muestra en la Figura 1 la capa externa de poliuretano 1 tiene una superficie S1 dirigida hacia el interior radialmente que se une y se adhiere a una superficie S2 dirigida hacia el exterior radialmente de la capa de adhesivo 7 de acrilato modificado con anhídrido. La capa de adhesivo 7 tiene una superficie S3 dirigida hacia el interior radialmente que se une a la superficie S4 dirigida hacia el exterior radialmente de la capa de barrera 5. La capa de barrera 5 tiene una superficie S5 dirigida hacia el interior radialmente que se une a la superficie S6 dirigida hacia el exterior radialmente de otra capa de adhesivo 9. La capa de adhesivo 9 tiene una superficie S7 dirigida hacia el interior radialmente que se une a la superficie S8 dirigida hacia el exterior radialmente de la capa interna 3 de polietileno. La capa de barrera 5 intermedia se adhiere a las capas externa 1 e interna 3 de manera que las tres capas 1, 3 y 5 permanecen adheridas a las capas 7, 9 y entre sí cuando el tubo 10 se somete a una tensión y deformación hasta el límite de elasticidad del tubo según se mide en un aparato de ensayo mecánico a una tasa de extracción de aproximadamente 12 pulgadas (305 mm) por minuto en condiciones ambientales de 72 grados F (22 °C) y una humedad relativa del 50 %. Se conocen en la técnica aparatos de ensayo mecánicos para la medición de dichas tensión y deformación, de los cuales un ejemplo es un aparato de ensayo mecánico Lloyd LR5K Plus. El límite de elasticidad es el punto más alto al que una o más de las capas del catéter para entubación se deforma permanentemente o como se define de otro modo en "*Introduction to Physical Polymer Science, 4th Edition*", L.H. Sperling (autor), John Wiley & Sons (editor), 2006, cuya divulgación se relaciona con la materia objeto del presente documento.

Las capas 1, 3, 5, 7, 9 de dichos catéteres para entubación 10 permanecen adheridas entre sí de manera que las capas no se deslaminan visualmente después de ser sometido a inmersión en agua a 60 °C durante 36 horas y posteriormente ser aplanado mecánicamente mediante compresión manual del tubo desde su condición en sección transversal redonda normal a una forma o condición en sección transversal de forma aplanada u oval.

Como se muestra en las Figuras 1 y 2, las capas 1, 3, 5 se conforman en paredes estructuralmente estables que rodean y encierran un pasaje de fluido 20 hueco central a través del cual se encauza y fluye una solución acuosa a lo largo de una dirección axial A poniendo en contacto la superficie S9 dirigida hacia el interior radialmente de la capa interna 3. Las capas de adhesivo 7, 9 se unen y sujetan las capas estructurales, la interna 3, la intermedia 5 y la externa 1 juntas.

La capa interna 3 proporciona una superficie S9 en contacto con los fluidos radialmente interna, el espesor, de la capa interna 3, normalmente varía en un espesor en sección transversal T1 de entre 0,001 pulgadas (0,0254 mm) y 0,025 pulgadas (0,635 mm). La capa intermedia 5 normalmente varía en un espesor en sección transversal T3 de entre 0,001 pulgadas (0,0254 mm) y 0,025 pulgadas (0,635 mm). La capa externa 1 normalmente varía en un espesor en sección transversal T5 de entre 0,001 pulgadas (0,0254 mm) y 0,025 pulgadas (0,635 mm). Las capas de adhesivo 7, 9 normalmente varían en los espesores en sección transversal T2, T4 de entre 0,001 pulgadas (0,0254 mm) y 0,025 pulgadas (0,635 mm).

El material de polietileno es preferentemente un polietileno de baja densidad ramificado (LDPE), tal como Westlake EM808, disponible de Westlake Chemical Corporation. El material de polietileno puede ser un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), tal como Dowlex 2035G, disponible de The Dow Chemical Company. El material de polietileno también puede ser un polietileno de alta densidad (HDPE), tal como Chevron 9506 HDPE, Chevron 9406 HDPE y Chevron 9503 HDPE, disponibles de Chevron Corporation. El material de polietileno puede ser una mezcla o combinación de dos o más de los materiales de polietileno mencionados anteriormente.

El elastómero de poliuretano (TPU) es normalmente el producto de reacción de un poliol e isocianato y, por lo general, incluye una combinación de dominios de segmentos duros y blandos. Puede usarse un TPU a base de poliéter aromático o un TPU a base de poliéter alifático tales como un poliuretano a base de politetrametilenglicol. Dichos ejemplos de estos TPU incluyen la serie Pellethane 2363-90 AE disponible de la Lubrizol Corporation.

El espesor respectivo de cada capa del catéter para entubación 10 puede controlarse mediante herramientas y equipos de extrusión de múltiples capas convencionales y normalmente incluyen un conjunto de troqueles configurado para la producción de catéteres para entubación de múltiples capas tales como un tubo de cinco capas como se muestra en la Figura 1. Se selecciona un aparato de extrusión adecuado de este tipo con el fin de proporcionar un espesor uniforme de las capas 1, 3, 5, 7, 9 a lo largo de la sustancial totalidad de la longitud axial L de todas las capas 1, 3, 5, 7, 9.

Los materiales poliméricos de los que se componen las capas 1, 3, 5, 7, 9 se seleccionan preferentemente de modo

que sean flexibles manualmente a lo largo y alrededor del eje A del catéter de entubación. Los materiales poliméricos también se seleccionan con el fin de mantener la integridad del catéter de entubación 10 (es decir, que no se produzca la deslaminación) y su transparencia o claridad después de ser sometido a procesos de esterilización por óxido de etileno (EtO) e irradiación gamma.

5

La descripción anterior tiene por objeto ilustrar y no limitar el alcance de la invención, los expertos en la materia se darán cuenta de que pueden hacerse cambios y modificaciones a la misma sin apartarse de la invención, perteneciendo todos estos cambios y modificaciones al alcance de las reivindicaciones del presente documento.

REIVINDICACIONES

1. Un tubo (10) que comprende una capa interna (3), una capa externa (1) y una capa de barrera (5) dispuesta entre la capa interna (3) y la capa externa (1), donde la capa de barrera (5) se une a la capa externa (1) mediante una capa de adhesivo (7) dispuesta entre la capa externa (1) y la capa de barrera (5), donde la capa interna (3) comprende un polietileno, la capa externa (1) comprende un poliuretano termoplástico y la capa de barrera (5) comprende un material que actúa como una barrera para gases, **caracterizado porque** la capa de barrera (5) se une a la capa interna (3) mediante una capa de adhesivo (9) dispuesta entre la capa interna (3) y la capa de barrera (5), la capa de barrera (5) comprende más del 90 % en peso de un copolímero de etileno y alcohol vinílico o una poliamida o mezclas de los mismos, y el adhesivo de las capas de adhesivo (7, 9) comprende uno o más copolímeros de etileno y ácido acrílico.
2. El tubo (10) de la reivindicación 1 donde el adhesivo comprende uno o más copolímeros de etileno y acrilato injertados con anhídrido, opcionalmente donde el adhesivo comprende uno o más copolímeros de etileno y acrilato de metilo injertados con anhídrido, o, como alternativa, donde el adhesivo comprende más del 90 % en peso de uno o más copolímeros de etileno y ácido acrílico.
3. El tubo (10) de la reivindicación 1, donde la capa interna (3) comprende más del 90 % en peso de un polietileno y la capa externa (1) comprende más del 90 % en peso de un poliuretano a base de poliéter aromático o alifático.
4. El tubo (10) de la reivindicación 1 donde el adhesivo comprende más del 90 % en peso de uno o más copolímeros de etileno y ácido acrílico y la capa interna (3) comprende más del 90 % en peso de un polietileno y la capa externa (1) comprende más del 90 % en peso de un poliuretano a base de poliéter aromático o alifático.
5. El tubo (10) de la reivindicación 1 donde el polietileno comprende uno o más de un polietileno de baja densidad, un polietileno de baja densidad lineal y un polietileno de alta densidad y donde el poliuretano a base de poliéter aromático comprende un poliuretano a base de politetrametilenglicol.
6. El tubo (10) de la reivindicación 1 donde la capa interna (3) comprende más del 90 % en peso de polietileno de baja densidad (LDPE), y la capa externa (1) comprende más del 90 % en peso de un poliuretano a base de politetrametilenglicol.
7. El tubo (10) de la reivindicación 1 donde el espesor de la capa externa de poliuretano es de entre 0,001 pulgadas (0,0254 mm) y 0,025 pulgadas (0,635 mm), el espesor de la capa interna de polietileno es de entre 0,001 pulgadas (0,0254 mm) y 0,025 pulgadas (0,635 mm) y el espesor de la capa de barrera es de entre 0,001 pulgadas (0,0254 mm) y 0,025 pulgadas (0,635 mm).
8. El tubo (10) de la reivindicación 1 donde las capas interna (3) y externa (1) no se deslaminan cuando se someten a un estrés y deformación hasta el límite de elasticidad del tubo según se mide en un aparato de ensayo mecánico a una velocidad de extracción de aproximadamente 12 pulgadas (305 mm) por minuto en condiciones ambientales de 72 grados F (22 °C) y una humedad relativa del 50 %.
9. El tubo (10) de la reivindicación 1 donde el tubo tiene un pasaje (20) de flujo de fluido axial central, teniendo la capa interna una superficie de pared interna radialmente que define el pasaje, resistiendo las capas externa e interna la deslaminación cuando se somete a un estrés y deformación hasta el límite de elasticidad del tubo según se mide en un aparato de ensayo mecánico a una velocidad de extracción de aproximadamente 12 pulgadas (305 mm) por minuto en condiciones ambientales de 72 grados F (22 °C) y una humedad relativa del 50 %.
10. El tubo (10) de la reivindicación 6 donde el espesor del adhesivo (7) dispuesto entre la capa de barrera (5) y la capa externa (1) es de entre 0,001 pulgadas (0,0254 mm) y 0,025 pulgadas (0,635 mm) y donde el espesor del adhesivo (9) dispuesta entre la capa de barrera (5) y la capa interna (3) es de entre 0,001 pulgadas (0,0254 mm) y 0,025 pulgadas (0,635 mm).
11. Método de formación de un tubo médico (10) que comprende una capa externa (1), una capa más interna (3) y una capa intermedia (5) dispuesta entre la capa externa (1) y la capa más interna (3), comprendiendo el método:
- seleccionar un primer material polimérico que tiene una estabilidad estructural seleccionada, donde el primer material polimérico se selecciona para que sea un poliuretano;
 - seleccionar un segundo material polimérico que sea inerte a los fluidos acuosos, donde el segundo material polimérico se selecciona para que sea un polietileno;
 - seleccionar un tercer material polimérico que actúe como una barrera para gases, donde el tercer material polimérico se selecciona entre el grupo que consiste en un copolímero de etileno y alcohol vinílico y una poliamida;
 - seleccionar un cuarto material polimérico que se una y se adhiera fácilmente a los materiales poliméricos primero y segundo en la coextrusión y el enfriamiento de los materiales, donde el cuarto material polimérico es uno o más copolímeros de etileno y ácido acrílico.

- 5 coextruir los materiales poliméricos primero, segundo, tercero y cuarto seleccionados para formar el catéter para entubación médico en una configuración que tiene una capa externa (1) que comprende al menos el 90 % en peso del primer material polimérico, una capa interna (3) que comprende al menos el 90 % en peso del segundo material polimérico, una capa (5) dispuesta entre las capas interna y externa que comprende al menos el 90 % en peso del tercer material polimérico, una capa (7) del cuarto material dispuesta entre la capa externa y la capa del tercer material polimérico (9) y una capa del cuarta material dispuesta entre la capa interna (3) y la capa del tercer material polimérico.
- 10 12. El método de la reivindicación 11 donde el adhesivo comprende uno o más copolímeros de etileno y acrilato injertados con anhídrido.

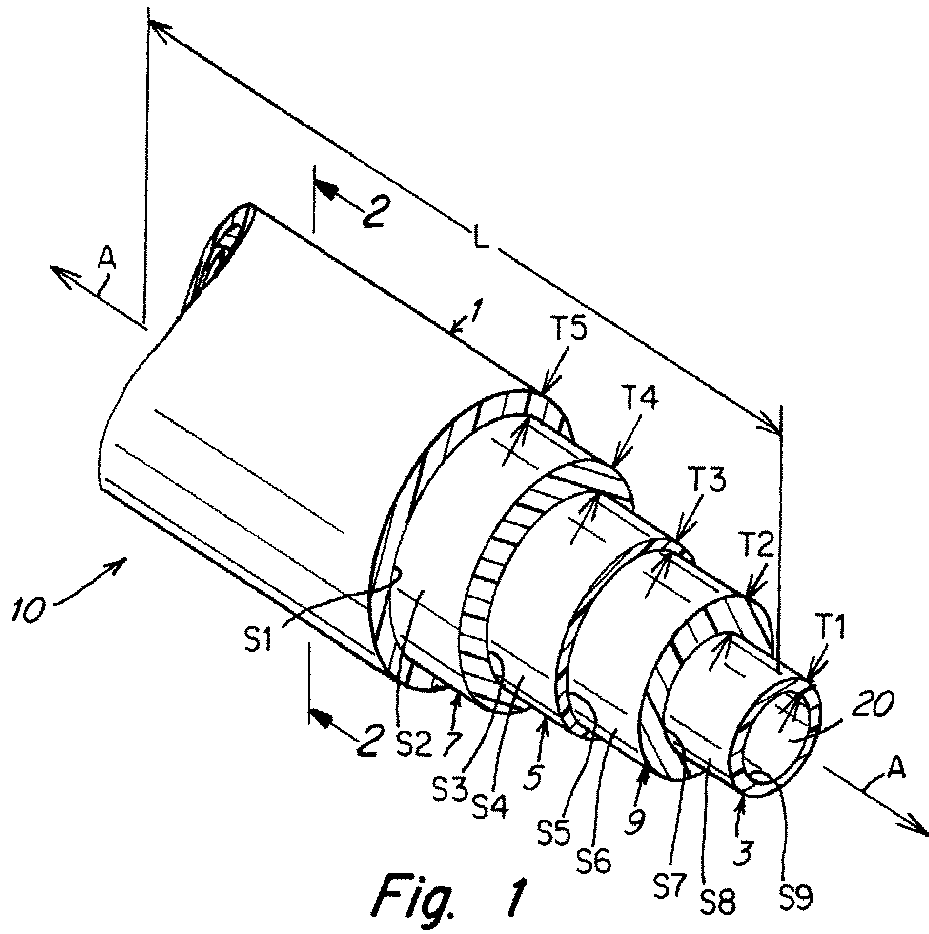


Fig. 1

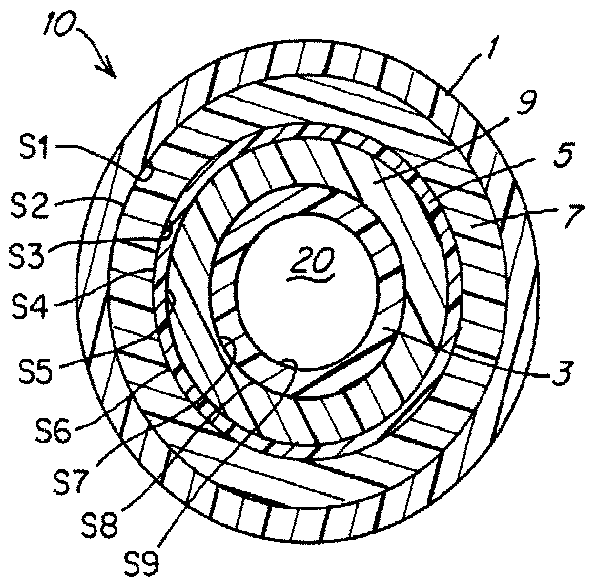


Fig. 2