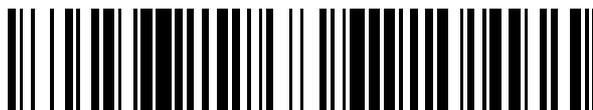


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 770 738**

51 Int. Cl.:

A61M 25/00 (2006.01)

A61M 25/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.06.2015 PCT/US2015/034536**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.12.2015 WO15188133**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2015 E 15802426 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 3151900**

54 Título: **Tubería termoretráctil pelable**

30 Prioridad:

06.06.2014 US 201462008708 P

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

02.07.2020

73 Titular/es:

**ZEUS INDUSTRIAL PRODUCTS, INC. (100.0%)
3737 Industrial Boulevard
Orangeburg, South Carolina 29118, US**

72 Inventor/es:

**ROOF, IRINA PUZDRJAKOVA;
TOMBLIN, BRIAN ROBERT;
EBERLING, ZETH;
ANNEAUX, BRUCE L. y
TOURVILLE, DOUGLAS LEE**

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 770 738 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

Tubería termoretráctil pelable

5 Campo de la invención

[0001] La presente solicitud se refiere a una tubería polimérica termoretráctil y métodos para la realización de tal tubería polimérica termoretráctil, que encuentra aplicación en una variedad de campos.

10 Antecedentes de la invención

[0002] La tubería termoretráctil comprende generalmente un material plástico que se extruye en una forma tubular y se expande. El tubo extruido y expandido está diseñado para contraerse (es decir, reducirse en diámetro) cuando se calienta a una temperatura dada. Como tal, la tubería termoretráctil puede servir de varias funciones. Esta puede proporcionar una cobertura hermética, protectora para cubrir conjuntamente y aislar varios elementos (por ejemplo, para protegerlos de la abrasión y para proporcionar un aislamiento térmico, químico, de humedad y/o eléctrico); puede servir para unir ciertos elementos (es decir, en el mismo tubo termoretráctil); puede servir para sellar/aislar determinados elementos de otros; se puede usar para unir/fusionar dos elementos, por ejemplo, dos tubos juntos; y puede servir para modificar las propiedades de un material subyacente (por ejemplo, cerrando alrededor de otro material y contrayendo también el material). Estas capacidades hacen que la tubería sea útil para varios fines y tuberías termoretráctiles encuentran su uso a través de varios campos, por ejemplo, campos médicos, químicos, eléctrico, ópticos, electrónicos, aeroespaciales, automotrices y telecomunicaciones.

[0003] El documento US 5 641 084 A divulga un sistema de sellado de contenedor sensible a la manipulación para sellar una tapa a un contenedor. El sistema incluye una banda contraíble, reducible a temperatura de retracción, posicionada cerca de la tapa y el contenedor circunferencialmente, un colorante conectado a la banda contraíble y un adhesivo conectado al colorante. El adhesivo es térmicamente activable a temperatura de contracción. El adhesivo está en contacto con el contenedor.

[0004] En el contexto médico, la tubería termoretráctil es particularmente beneficiosa para diseñar dispositivos cada vez más pequeños y complejos para ser insertados en el cuerpo (por ejemplo, catéteres, endoscopios, etc.). Un uso médico representativo de tubos termoretráctiles está en el contexto de fabricación de un catéter guía, que comprende una estructura tubular con una capa interna de un polímero, una capa mediana de un hilo trenzado y una capa externa de otro polímero. Para ensamblar tales catéteres, un tubo termoretráctil expandido es típicamente aplicado a un eje ensamblado alrededor de un mandril y el ensamblaje se expone a alta temperatura suficiente para contraer el tubo termoretráctil. Bajo estas condiciones, las capas poliméricas externas dentro del eje del catéter se funden y fluyen, y el tubo termoretráctil se contrae, de manera que proporcionan fuerzas compresivas de manera que las capas poliméricas internas y externas del eje del catéter se pueden unir, encapsulando el hilo trenzado. Luego se retira la tubería termoretráctil, se descarta y el ensamblaje del catéter se elimina del mandril. Ver, por ejemplo, las descripciones de las Patentes de EEUU n° 7,306,585 de Ross y 5,755,704 de Lunn.

[0005] Así, aunque la tubería termoretráctil es una característica esencial de algunos productos finales, en muchas aplicaciones (particularmente en aplicaciones médicas), la tubería termoretráctil se implica solo en la fabricación del producto final y se retira del producto final antes de su uso. Por lo tanto, un paso adicional implicado en el uso de la tubería termoretráctil en determinadas aplicaciones es la retirada de la tubería termoretráctil del material subyacente. La capacidad de extracción de la tubería termoretráctil después de su uso se puede facilitar mediante una línea de marcado o hendiduras/perforaciones añadidas previamente o después del uso (es decir; calentamiento) de la tubería termoretráctil. Después del uso, la tubería termoretráctil se puede rasgar a lo largo de la línea de marcado o hendiduras/perforaciones y descartarse. Alternativamente, un tubo termocontraído no precortado se corta a lo largo de la tubería después de su uso (es decir, después de ser encogido) y la tubería luego se rasga a lo largo de la línea y se descarta.

[0006] La ranura o línea de marcado para facilitar el desgarro debe estar en la profundidad apropiada para facilitar el desgarro sin dañar el material subyacente. Si la línea de marcado o ranura es demasiado profunda o si la tubería no se rasga perfectamente a lo largo de la línea de puntuación o ranuras/perforaciones, el dispositivo médico se puede quedar inservible. Por consiguiente, hay una necesidad de una tubería que se puede aplicar para componentes del dispositivo para encapsular y comprimirlos como se necesite, donde la tubería se puede eliminar fácilmente y de una forma fiable (incluso con una geometría no uniforme, que puede ser difícil para cortar una profundidad precisa) con potencial mínimo para dañar los componentes del dispositivo subyacente.

Resumen de la invención

[0007] La presente invención se refiere al tubo extruido termoretráctil de varias composiciones tal y como se define en las reivindicaciones independientes. En formas de realización determinadas, el tubo o tubería extruida

termoretráctil descrita aquí está descrita como "despegable" y se puede despegar y desgarrar fácilmente en la dirección longitudinal (e.g., para eliminar la tubería termoretráctil a partir de un material subyacente). Esta pelabilidad puede permitir ventajosamente que se proporcione, use y retire la tubería, en algunas formas de realización, en ausencia de cualquier líneas de corte, rotura, hendiduras o perforaciones a lo largo de la longitud de la tubería. En determinadas formas de realización, un pequeño corte al final de una longitud de tubería puede permitir que uno pele la tubería en una longitud significativa, incluyendo la longitud total de la tubería, proporcionando dos mitades sustancialmente iguales de tubería después del pelado completo de la longitud de tubería. La tubería descrita puede, en algunas formas de realización, mostrarse uno o más de, completa, recta e incluso pelada a lo largo de una longitud dada de la tubería.

[0008] En un aspecto, la presente descripción proporciona una tubería, que comprende al menos una resina termoplástica, de fluoropolímero procesable por fusión, donde la tubería tiene una cristalinidad inferior a aproximadamente 40% como se ha determinado por difracción de rayos X; y donde la tubería muestra la capacidad termoretráctil, pelabilidad longitudinal y translucidez o transparencia a través de una pared de la tubería. En otro aspecto se proporciona. En formas de realización determinadas, tales tuberías muestran un comienzo de punto de fusión inferior a aproximadamente 230°C.

[0009] En otro aspecto, la presente descripción proporciona una tubería, que comprende al menos una resina termoplástica de fluoropolímero procesable de fusión, donde la tubería muestra un comienzo de punto de fusión inferior a aproximadamente 230°C; y donde la tubería muestra una capacidad termocostraible, pelabilidad longitudinal y translucidez o transparencia a través de una pared de la tubería.

[0010] En formas de realización determinadas, tales tubos pueden comprender no más de una resina y en otras formas de realización, tales tubos pueden comprender dos o más resinas (por ejemplo, una resina principal y una o más resinas secundarias). La resina o resinas en estos tubos pueden variar y pueden, en algunas formas de realización, comprender una resina de propileno de etileno fluorado. En algunas formas de realización, al menos una resina comprende una o más resinas seleccionadas del grupo que consiste en fluoruro de polivinilideno, alcanoperfluoroalcoxi (PFA), perfluoro (alquil vinil éteres) (PAVE), un tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno, y terpolímero de fluoruro de vinilidino (THV); poli(etileno-co-tetrafluoroetileno) (ETFE), clorotrifluoroetileno de etileno (ECTFE), policlorotrifluoroetileno (PCTFE), politetrafluoroetileno (PTFE), tetrafluoroetileno y copolímero de perfluoro metil vinil éter (MFA), y copolímeros, mezclas y derivados de los mismos. Por ejemplo, en una forma de realización particular, la tubería puede comprender una resina FEP como la resina principal (por ejemplo, en una cantidad de al menos aproximadamente 50% en peso) y una o más resinas secundarias seleccionadas de la lista de arriba.

[0011] En otro aspecto de la divulgación se proporciona una tubería, que comprende no más de una resina termoplástica de fluoropolímero procesable por fusión, donde la tubería muestra una capacidad termoretráctil, capacidad de pelado longitudinal y translucidez o transparencia a través de una pared de la tubería. En algunas formas de realización, tal tubería puede consistir esencialmente en una única resina termoplástica fluoropolimérica procesable por fusión (por ejemplo, un copolímero fluorado binario). Resinas ejemplares para tales tubos incluyen, pero de forma no limitativa, etileno propileno fluorado (FEP), fluoruro de polivinilideno, alciano perfluoroalcoxi (PFA), perfluoro(alquil vinil éter) (PAVE), un tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y terpolímero de fluoruro de vinilidina (THV); poli(etileno-co-tetrafluoroetileno) (ETFE), etileno clorotrifluoroetileno (ECTFE), policlorotrifluoroetileno (PCTFE), politetrafluoroetileno (PTFE), tetrafluoroetileno y copolímero de perfluoro metil vinil éter (MFA), y copolímeros y derivados de los mismos. En algunas formas de realización, tales tuberías pueden mostrar un comienzo de punto de fusión inferior a aproximadamente 230°C. En algunas formas de realización, tales tuberías pueden tener una cristalinidad menor de aproximadamente 40% según lo determinado por difracción de rayos X.

[0012] Con respecto a los tubos descritos aquí, en algunas formas de realización, las tuberías no comprenden ninguna línea de marcado física, corte o ranura. En formas de realización determinadas, la pelabilidad longitudinal no requiere una línea de marcado física, corte, o ranura o donde la pelabilidad longitudinal requiere una línea de marcado física, corte o ranura que es menor de aproximadamente 1/50 la longitud de la tubería. Las tuberías descritas aquí pueden, en algunas formas de realización, mostrar translucidez o transparencia de manera que la transmitancia total de luz a través de la pared de la tubería es aproximadamente 90% o superior y donde la transmitancia de luz difusa a través de la pared de la tubería es aproximadamente 25% o menos. En formas de realización determinadas, las tuberías pueden mostrar translucidez o transparencia de manera que la transmitancia total de luz a través de la pared de la tubería es aproximadamente 90% o superior y la transmitancia de luz difusa a través de la pared de la tubería es aproximadamente 15% o menos.

[0013] En formas de realización determinadas, las tuberías están en forma expandida. En algunas formas de realización, las tuberías muestran una pelabilidad longitudinal después de encogerse por calor (por ejemplo, al igual que antes de encogerse por calor).

[0014] En otro aspecto de la presente descripción se proporciona un método de uso de las tuberías descritas aquí. En una forma de realización se proporciona un método de uso de una tubería como se describe aquí, que

comprende: aplicación de la tubería alrededor de al menos una porción de un dispositivo que comprende componentes múltiples; calentamiento de la tubería para provocar que la tubería se contraiga de diámetro; enfriamiento de la tubería contraída; y pelar la tubería contraída del dispositivo para permitir un desgarro longitudinal consistente (por ejemplo, en algunas formas de realización, dando dos mitades de tubería de tamaño sustancialmente igual). En una forma de realización particular, el método puede comprender adicionalmente ranurar o cortar la tubería a través del diámetro en corte transversal con un extremo de la tubería, donde la longitud de la ranura o corte resultante es corto con respecto a la longitud de la tubería (por ejemplo, menos de aproximadamente 1/50 la longitud de la tubería) para facilitar la peladura. En algunas formas de realización, el método puede comprender adicionalmente la vista en al menos uno de los componentes múltiples a través de una pared del dispositivo antes del calentamiento.

[0015] En otro aspecto posterior de la presente descripción se proporciona un método de preparación de determinadas tuberías descritas aquí, que comprende: selección de una resina o resinas que muestran un comienzo de punto de fusión inferior a aproximadamente 230°C, un porcentaje de cristalinidad de menos de aproximadamente 40% por difracción de rayos X o ambos un comienzo de punto de fusión inferior a aproximadamente 230°C, un porcentaje de cristalinidad inferior a aproximadamente el 40% por difracción de rayos X; y extrusión de la resina o resinas en una tubería que muestra una capacidad termoretráctil, capacidad de pelado longitudinal, y translucidez o transparencia a través de una pared de la tubería.

[0016] Estas y otras características, aspectos, y ventajas de la divulgación serán aparentes a partir de una lectura de la siguiente descripción detallada con los dibujos anexos, que se describen brevemente abajo. La invención incluye cualquier combinación de dos, tres, cuatro o más de las formas de realización mencionadas anteriormente al igual que combinaciones de cualquiera de dos, tres, cuatro o más características o elementos expuestos en esta divulgación, independientemente de si tales características o elementos se combinan expresamente en una descripción de forma de realización específica aquí. Esta divulgación se destina a leerse holísticamente de manera que cualquier característica separable o elementos de la invención descrita, en cualquiera de sus varios aspectos y formas de realización, debería ser visto como destinado a ser combinable a menos que el contexto dicte claramente de otro modo. Otros aspectos y ventajas de la presente invención se harán aparentes de lo siguiente.

Breve descripción de los dibujos

[0017] Para proporcionar una comprensión de formas de realización de la invención, se hace referencia a los dibujos anexos, que no se extraen necesariamente a escala, y donde los números de referencia se refieren a componentes de formas de realización ejemplares de la invención. Los dibujos son solo a modo de ejemplo y no deberían ser interpretados como limitación de la invención.

FIG. 1 es una representación esquemática de la naturaleza "despegable" de determinadas tuberías descritas en la presente solicitud; y

FIG. 2 es una representación esquemática de una tubería despegable marcada en un extremo longitudinal de la tubería.

Descripción detallada

[0018] La presente invención será ahora descrita más en detalle de ahora en adelante con referencia a las figuras de acompañamiento, donde se muestra alguna pero no todas las formas de realización de las invenciones. De hecho, estas invenciones se pueden realizar en muchas formas diferentes y no deberían ser interpretadas como limitadas a las formas de realización expuestas aquí; más bien, estas formas de realización se han previsto de modo que esta divulgación satisfaga los requisitos legales solicitables. Números similares se refieren a elementos similares en todas las partes.

[0019] La divulgación se refiere a la tubería que comprende un material obtenido a partir de una o más resinas poliméricas. En formas de realización determinadas, las tuberías provistas aquí muestran combinaciones deseables de propiedades físicas. Por ejemplo, en alguna forma de realización, las tuberías se pueden describir como "despegables" o "desgarrables" en la dirección longitudinal, que se describirá adicionalmente aquí. En algunas formas de realización, las tuberías se pueden describir como que muestran translucidez o transparencia (por ejemplo, claridad óptica). En algunas formas de realización, las tuberías se pueden describir como que muestran capacidades termoretráctiles. Ventajosamente, la presente descripción proporciona tuberías poliméricas que muestran una combinación de capacidad termoretráctil, pelabilidad longitudinal y/o translucidez (por ejemplo, dos o todos tres de estas propiedades).

[0020] "Resina" como se utiliza en este caso se refiere a un material que consiste esencialmente en un tipo dado de polímero (por ejemplo, un copolímero). Las resinas están provistas típicamente en la forma sólida (por ejemplo, como gránulos sólidos), aunque estos no se limitan a ellos (con otras formas con, pero no se limitan a polvos, gránulos, dispersiones, soluciones, geles y similares). En formas de realización determinadas, las resinas poliméricas son homopoliméricas (es decir, que comprenden un tipo único de unidad de monómero de repetición). En formas de realización determinadas, resinas poliméricas son resinas copoliméricas, que

comprenden, por ejemplo, copolímeros alternantes (que tienen dos o más unidades monoméricas en una disposición regularmente alternante), copolímeros periódicos (que tienen dos o más unidades monoméricas en una secuencia que se repite regularmente), copolímeros en bloque (que tienen dos o más tipos individuales de segmentos de monómero conectados por un enlace covalente) o copolímeros aleatorios (que tienen dos o más unidades monoméricas dispuestas de forma aleatoria una con respecto a otra). En formas de realización determinadas, las resinas poliméricas pueden comprender copolímeros binarios (es decir, que comprenden dos tipos de unidades monoméricas que se repiten). En formas de realización determinadas, las resinas poliméricas son terpoliméricas (es decir, que comprenden tres tipos de unidades monoméricas que se repiten). Las composiciones y pesos moleculares de los polímeros en una resina particular pueden variar, como se entiende generalmente y como se ha descrito además abajo.

[0021] En varias formas de realización, los tubos que aquí se describen comprenden una o más resinas poliméricas fluoradas (por ejemplo, como el componente de resina de solo de una tubería de monoresina o como la resina polimérica principal y/o alguna o toda la resina(s) secundaria de una tubería de multiresina). Cualquier resina polimérica fluorada se puede usar según la presente descripción. De relevancia particular a la actual divulgación son resinas fluoropoliméricas termoplásticas procesables por fusión. Determinadas tales resinas se describen, por ejemplo, en la publicación de solicitud de patente de EEUU nº 2014/0255633 de Suzuki et al. Resinas particulares y combinaciones de resinas pueden conducir a resultados inesperados, como será detallado aquí.

[0022] Las resinas fluoradas ejemplares que son útiles según la presente descripción incluyen, pero no de forma limitativa, resinas que comprenden, consisten en o que consisten esencialmente en etileno propileno fluorado (FEP), fluoruro de polivinilideno (PVDF), perfluoroalcoxi alcanos (PFA), perfluoro (alquil vinil éteres) (PAVE) (por ejemplo, perfluoro (metil vinil) éter, PMVE o perfluoro (propil vinil) éter (PPVE)), un terpolímero de tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y fluoruro de vinilideno (THV); poli(etileno-co-tetrafluoroetileno) (ETFE), clorotrifluoroetileno de etileno (ECTFE), policlorotrifluoroetileno (PCTFE), politetrafluoroetileno (PTFE), un copolímero de perfluoro metil vinil éter y tetrafluoroetileno (MFA); y copolímeros, mezclas y derivados de los mismos. En formas de realización determinadas, el componente de resina de una tubería de monoresina o la resina polimérica principal de una tubería de multiresina es FEP. Como tal, en formas de realización determinadas, las tuberías que aquí se describen pueden consistir en una resina FEP, pueden consistir esencialmente en una resina FEP o pueden comprender una resina FEP.

[0023] En algunas formas de realización, los tubos provistos son obtenidos a partir de una única resina ("tubería de única resina"), que se puede seleccionar de las resinas ejemplares descritas aquí. Tales tuberías se describen como siendo obtenidas a partir de y que comprenden no más de una resina (es decir, una única resina). En formas de realización específicas, determinadas tuberías de única resina se pueden preparar de y consisten esencialmente en (o consisten en) una resina.

[0024] Determinada tubería provista aquí se obtiene a partir de dos o más resinas poliméricas ("tubería de multiresina") y se describe como siendo obtenida a partir de y que comprende una "resina polimérica principal." La proporción de la resina polimérica principal a la resina(s) polimérica secundaria en tales tuberías puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 60:40 a aproximadamente 98:2. En formas de realización determinadas, la proporción de la resina polimérica principal a la resina(s) polimérica secundaria puede ser entre aproximadamente 70:30 a aproximadamente 95:5, entre aproximadamente 80:20 y aproximadamente 90:10. Tubos de multiresina, en algunas formas de realización, se pueden describir como siendo obtenidos de tales resinas poliméricas principales y secundarias, donde la resina polimérica principal es en una cantidad de al menos aproximadamente 60% en peso, al menos aproximadamente 70% en peso, al menos aproximadamente 75% en peso, al menos aproximadamente 80% en peso, al menos aproximadamente 85% en peso, al menos aproximadamente 88% en peso o al menos aproximadamente 90% en peso. Tuberías de multiresina pueden alternativamente describirse como siendo obtenidos a partir de tales resinas poliméricas principales y secundarias, donde la resina polimérica secundaria (o resinas) está provista en una cantidad hasta aproximadamente 30% en peso, hasta aproximadamente 20% en peso, hasta aproximadamente 15% en peso, hasta aproximadamente 12% en peso, hasta aproximadamente 10% en peso o hasta aproximadamente 8% en peso. Cabe señalar que proporciones de resina polimérica preferiblemente en tuberías de multiresina pueden, en algunas formas de realización, ser dependientes en el diámetro de la tubería y proporción de expansión de una tubería dada. En otras palabras, para preparar la tubería que tiene diámetros diferentes y/o proporciones de expansión diferentes, las proporciones de resina polimérica diferentes pueden ser ventajosamente empleadas.

[0025] En una tubería de multiresina, la una o más resinas secundarias pueden ser fluoradas o no fluoradas. Con respecto a resinas fluoradas, la resina secundaria puede, en algunas formas de realización, comprender una resina seleccionada de la lista de arriba (donde la resina(s) secundarias son diferentes a la resina polimérica principal). La resina(s) polimérica principal y secundaria difieren típicamente una de la otra en composición química pero, en formas de realización determinadas, pueden diferir uno de otro solo, por ejemplo, en el peso molecular polimérico. En otras formas de realización, la resina polimérica secundaria puede ser una resina no fluorada. Resinas no fluoradas ejemplares que pueden ser útiles en la tubería provista aquí incluyen, pero de forma no limitativa, cetona de éter de poliéter (PEEK) y polietileno (PE) (con polietileno de densidad baja, LDPE).

[0026] En una forma de realización particular, la resina secundaria de una tubería de multiresina puede comprender un polímero de cristal líquido (PCL). El empleado PCL particular puede variar. Cabe señalar que, aunque no está limitada, en algunas formas de realización que emplean PCL, la tubería resultante puede no mostrar propiedades termoretráctiles.

[0027] En otra forma de realización particular, la resina secundaria puede comprender un polvo PTFE. El tipo de polvo de PTFE que se incorpora en tales formas de realización puede variar y puede incluir polvo de calidad de extrusión PTFE convencional, al igual que gránulos PTFE, partículas y similar de varios tamaños de partícula. La incorporación de polvo de PTFE dentro de un tipo dado de tubería, en algunas formas de realización, puede aumentar la capacidad de esta tubería de despegarse. Combinaciones ejemplares de resinas poliméricas principales y resinas poliméricas secundarias incluyen, pero de forma no limitativa: FEP y PFA; FEP y PVDF; FEP y ETFE; FEP y LDPE; FEP y PEEK; FEP y THV; y FEP y PCL.

[0028] En tubos de multiresina, la selección de las resinas de componentes, en algunas formas de realización, puede estar hecha en base al producto final deseado, como se describe más completamente aquí. Aunque no esté destinado a ser limitativo, por ejemplo, donde se desea una tubería ópticamente clara, resinas con índices refractarios similares son ventajosamente seleccionadas. Alternativamente, resinas con índices refractarios distintos se pueden modificar para llevar los índices refractarios aparentes de las dos o más resinas más cerca uno de otro de manera que la claridad óptica y transmitancia de luz se mejoren y la tubería resultante producida de la resina(s) modificada sea también ópticamente clara. Además, una única resina que se puede hacer en un producto termoretráctil pelable pero de otro modo no es ópticamente claro o tiene alta neblina, se puede modificar químicamente o con aditivos para conseguir todos los objetos de la presente invención. De forma similar, se incluye cualquier modificación material o manipulación que puede permitir que una tubería reúna las mejoras de la presente invención que se va a realizar. Como otro ejemplo, nuevamente no estinado a ser limitativo puede ser ventajoso en formas de realización determinadas para seleccionar resinas con puntos de fusión algo diferentes (por ejemplo, puntos de fusión sustancialmente diferentes), como generalmente se describe aquí.

[0029] La presente descripción proporciona además métodos de procesamiento de estas y otras resinas para proporcionar tuberías. En general, los métodos por los que se preparan las tuberías de resina monocomponente y termoretráctiles, pelables, de resina multi-componente pueden variar. Generalmente, la resina o resinas deseadas se forman en una forma tubular, por ejemplo, vía extrusión y luego mecánicamente expandida. Los medios por los que estos pasos se pueden conducir pueden variar, como se describe aquí.

[0030] Donde dos o más resinas se utilizan para formar un tubo multiresina, la resina(s) principal y secundaria se combinan generalmente de alguna manera antes del proceso de formación (por ejemplo; extrusión). En una forma de realización particular, la resina polimérica principal y resina(s) secundaria se han previsto en una proporción dada (por ejemplo, cada resina en la forma de sedimento independiente), las dos o más resinas (por ejemplo, los dos tipos de gránulos) están mezcladas y la mezcla se calienta y extruye directamente para proporcionar la tubería. Este método se refiere en este caso como el método de mezcla. En otra forma de realización, la resina polimérica principal y resina(s) secundaria están formadas primero en una premezcla compuesta, referida también como un "gránulo compuesto" o una "resina premezclada." En tales formas de realización, la resina polimérica principal y resina(s) polimérica secundaria se mezclan y calientan en la forma de gránulo independiente de manera que se produce un material nuevo que comprende las resinas poliméricas principales y secundarias y se forma en un gránulo compuesto, que puede, en algunas formas de realización, tener una distribución razonablemente uniforme de resinas poliméricas principales y secundarias en todas partes. Los gránulos compuestos son extruidos luego para proporcionar la tubería. Por consiguiente, este método último añade un ciclo térmico adicional (es decir, en la producción de los gránulos compuestos) en comparación con el método de mezcla. Este método se refiere en este caso como el método de "premezcla".

[0031] La resina única, la combinación de resinas "mezcladas" o la "resina premezclada" se forma en un tubo, por ejemplo, sometiendo la resina o resinas a extrusión. La extrusión comprende generalmente la colocación de la resina deseada o resinas (típicamente en la forma de sedimento) en una extrusora (por ejemplo, una extrusora roscada). En la extrusora, la resina o resinas se calientan, comprimen y fuerzan a través de un juego de troqueles anulares, creando un tubo. Tubos de varios diámetros y longitudes se pueden producir. Las dimensiones del tubo pueden ser establecidas por el tamaño de herramientas en la línea de extrusión y este y otros parámetros del paso de extrusión se pueden ajustar y optimizar para producir la tubería deseada. En algunas formas de realización, se proporciona la tubería que tiene un grosor de pared relativamente constante. En algunas formas de realización, la tubería se puede extruir con una o más estrías introducidas en la pared de manera que las regiones de debilidad son definidas que pueden mejorar la pelabilidad de composiciones determinadas descritas aquí.

[0032] La forma tubular extruida es luego típicamente radialmente expandida (por ejemplo, por medios mecánicos) para proporcionar un material de tubería expandida que puede funcionar como un material termoretráctil (es decir, un material que, cuando se calienta, vuelve a su forma no expandida y "se contrae")

consecuentemente). La expansión puede ser o en línea con extrusión o fuera de línea (es decir, conducida independientemente del proceso de extrusión). Todos los medios para expansión radial de tubería se destinan a ser abarcados por la presente invención. En formas de realización determinadas, la tubería se expande radialmente presurizando la tubería del revés, introduciendo tensión en la pared de tubo. Esta presurización se puede conducir por cualquier medio capaz de proporcionar una presión diferencial entre el interior y exterior de la tubería. Tal presión diferencial se puede crear imponiendo una presión encima de la presión atmosférica en el centro del tubo, imponiendo una presión por debajo de la presión atmosférica en el exterior del tubo o una combinación de los dos.

[0033] La tensión inducida en la pared del tubo provoca que se expanda al exterior. La tasa de expansión se puede controlar de modo que el tubo sostendrá el estado expandido y no recuperará hasta estar sometida a un ciclo térmico adicional. La extensión a la que un tubo se expande depende de la aplicación a la que la tubería esté destinada. Por ejemplo, en algunas formas de realización, la tubería se expande a un diámetro interno de aproximadamente 1,05 veces su diámetro original (no expandido) a aproximadamente 10 veces su diámetro original (no expandido), tal a partir de aproximadamente 1,1 veces su diámetro original (no expandido) a aproximadamente 4 veces su diámetro original (no expandido).

[0034] En determinadas formas de realización, los métodos descritos para combinación de resinas para formar una tubería despegable termocontrahe multiresina como se ha descrito anteriormente (es decir, el método de mezcla y el método de "premezcla") pueden llevar a que la tubería exhiba propiedades diferentes. Por ejemplo, la tubería de multiresina preparada según el método de mezcla puede mostrar propiedades algo diferentes a lo largo de la longitud de la tubería. En cualquier punto dado en tal tubería, la tubería puede mostrar propiedades que son más representativas de uno de los materiales de entrada de resina polimérica. En cambio, la tubería de multiresina preparada según el método de premezcla muestra típicamente propiedades más constantes a lo largo de la longitud del tubo, donde las propiedades a cualquier punto a lo largo de la tubería son sustancialmente similares.

[0035] Las tuberías de monoresina y multiresina descritas aquí se pueden producir en un rango amplio de tamaños, incluyendo ambos varianzas de longitud, varianzas de diámetro (es decir, ID expandido) y varianzas en el grosor de pared. Por ejemplo, la longitud de los tubos descritos aquí puede variar de unidades dimensionadas individualmente (por ejemplo, en algunas formas de realización, del orden de 1-150 cm para fabricación del catéter) a longitudes que pueden fácilmente ser transportadas y además cortadas en unidades dimensionadas individualmente a longitudes de producción a gran escala (por ejemplo, del orden de metros y similares). Los diámetros de los tubos descritos aquí pueden variar, en particular, dependiendo de la aplicación a la que esté destinada la tubería. Determinados ID expandidos de los tubos descritos aquí, particularmente para usos médicos, pueden variar de aproximadamente 0,01 cm a aproximadamente 3 cm (por ejemplo, entre aproximadamente 0,02 cm y aproximadamente 2 cm o entre aproximadamente 0,025 cm y aproximadamente 1,5 cm), aunque las tuberías que tienen ID expandidos fuera de este rango abarcan también por la presente invención, particularmente en el contexto de aplicaciones en campos diferentes. Los espesores de pared de tubería también pueden variar. En determinadas formas de realización modo de ejemplo, los espesores de pared de tubería pueden variar de aproximadamente 0,005 cm a aproximadamente 0,5 cm, por ejemplo, de aproximadamente 0,01 cm a aproximadamente 0,1 cm o de aproximadamente 0,02 cm a aproximadamente 0,05 cm. Nuevamente, estos valores se refieren a tubos representativos y tubos con espesores de pared fuera de este rango también están destinados a estar comprendidos en la presente invención.

[0036] Las tuberías de monoresina y multiresina provistas según la presente invención pueden mostrar combinaciones únicas de propiedades. Como se ha referenciado arriba, determinados tubos pueden mostrar la capacidad termoretráctil, pelabilidad longitudinal y translucidez, como se describe con más detalle debajo.

[0037] Con respecto al calor se contraen capacidades, en formas de realización determinadas, la tubería es capaz de encogerse (disminuyendo de diámetro) cuando se somete a calor. Los materiales termoretráctiles se aplican generalmente a un material subyacente (por ejemplo, una construcción del catéter, componente de dispositivo médico, etc.) y calentado. Cuando se somete a un ciclo térmico adicional, el diámetro interno y el diámetro exterior de la tubería reducirán (dando como resultado un diámetro interno menor (ID) y un diámetro exterior menor, OD, que el mostrado por la tubería expandida, referido como el ID y OD) "recuperados". Preferiblemente, la tubería se contrae sustancialmente solo en diámetro y no sustancialmente en longitud (es decir, esta se contrae solo en un plano). La proporción entre el ID expandido y el ID recuperado se refiere como la proporción de expansión. La proporción de expansión es el ID expandido/ID recuperado. Las proporciones de expansión típicas para los tipos de tuberías descritas aquí varían de aproximadamente 1.1: 1 a aproximadamente 6:1, tal a partir de aproximadamente 1.15: 1 a aproximadamente 2: 1 y preferiblemente de aproximadamente 1.3: 1 a aproximadamente 1.65: 1.

[0038] Con respecto a la pelabilidad longitudinal, en determinadas formas de realización, la tubería provista según la presente descripción es pelable a lo largo/longitudinalmente sin usar cualquier línea de marcado, perforaciones, hendiduras o similar. En determinadas tales formas de realización, una ranura pequeña, corte o desgarrado puede estar hecho en un extremo de la tubería para facilitar que se pele la tubería longitudinalmente

(por ejemplo, a mano). En otras formas de realización, no se requiere ninguna tal ranura, corte o desgarre y la tubería puede ser fácilmente pelada (por ejemplo, a mano) separando dos lados de la tubería, empezando en un extremo de la tubería. En formas de realización determinadas, la tubería descrita aquí puede mostrar uno o más de completo, recto e incluso pelando a lo largo de una longitud dada de la tubería.

5 [0039] Por ejemplo, en algunas formas de realización, la tubería provista aquí puede mostrar uno o más de completo, recto e incluso pelado a lo largo de al menos aproximadamente 1 metro de tubería, al menos aproximadamente 10 metros de tubería o al menos aproximadamente 100 metros de tubería. En algunas formas de realización, la tubería se corta en longitudes individuales, tales como en tubos individuales (por ejemplo, con longitudes confeccionadas a aplicaciones particulares). Por supuesto, se entiende que tamaños (tanto diámetros como longitudes) se pueden confeccionar para aplicaciones diferentes y pueden ser sustancialmente mayores o menores que los ejemplos mencionados aquí. En formas de realización determinadas, tales tubos se pueden despegar completamente y sustancialmente uniformemente a lo largo de sus longitudes completas, como se muestra en la FIG. 1, donde se despega la tubería, por ejemplo, de extremo A a un extremo B de la tubería para proporcionar dos "mitades" longitudinales sustancialmente iguales de tubería.

10 [0040] En una forma de realización particular, las tuberías provistas según la presente descripción se pueden marcar, cortar o ranurar a través de la sección transversal del diámetro de tubería en un extremo, como se muestra en la FIG. 2 (proporcionando una línea de marcado pequeña o ranura de longitud "S," p.ej., de aproximadamente ½ pulgada o menos en longitud), sujetar (por ejemplo, entre los dedos o agarres automatizados) y tirar/pelar sin romperse o desviarse a partir de una línea de desgarre sustancialmente recta para aproximadamente 3 pies o más, o aproximadamente 4 pies o más (con la longitud entera de la tubería, "L"). En algunas formas de realización, la "pelabilidad" o "capacidad de rasgarse" se puede conseguir sin algún marcado significativo o ranura. Por ejemplo, en algunas formas de realización, la marca o ranura a través de la sección transversal del diámetro de tubería tiene una longitud S que es menor de aproximadamente 1/10 la longitud L de la tubería que se va a pelar, menos de aproximadamente 1/25 la longitud L de la tubería que se va a pelar, menos de aproximadamente 1/50th la longitud L de la tubería que se va a pelar, o menos de aproximadamente 1/75 la longitud L de la tubería que se va a pelar. En algunas formas de realización, tales valores pueden permitir que se pele completamente toda la longitud de tubería y las mitades peladas de tubería pueden ser sustancialmente iguales en tamaño (es decir, la tubería muestra un pelado completo, recto y/o incluso a lo largo de la longitud entera de la tubería).

20 [0041] La fuerza de la piel de los materiales de tubería descritos aquí puede variar. Cabe señalar que las fuerzas de pelado preferidas varían con un diámetro de tubería, con fuerzas de pelado generalmente más altas preferidas para diámetros mayores.

25 [0042] Con respecto a la translucidez o transparencia de determinadas tuberías descritas aquí, en formas de realización determinadas, la translucidez de exposición de tubos a través de una pared de los tubos. La translucidez se entiende que significa que pasa luz a través de la pared de tubería pero se difunde hasta cierto punto. En algunas formas de realización, las tuberías muestran transparencia a través de una pared de la tubería. La transparencia se entiende que significa que la luz pasa a través de la pared de tubería y no se difunde en cualquier extensión significativa.

30 [0043] La translucidez y/o transparencia de las paredes de tubería descritas aquí se puede describir por el % de transmitancia de luz total a través de la pared, el % de transmitancia de luz difusa a través de la pared y el % de neblina. El % de luz total de confrontaciones de transmitancias la intensidad de luz que entra en una muestra con la intensidad de luz que deja la muestra. Si una muestra no absorbe ninguna luz, la intensidad de luz que entra en la muestra es igual a la intensidad de la luz que deja la muestra, es decir, el % de transmitancia total de luz es 100%. Por el contrario, si una muestra absorbe la luz completamente, la intensidad de luz que deja la muestra es 0, es decir, la transmitancia es 0%. El % de transmitancia de luz difusa se refiere a la dispersión de luz que entra en la muestra comparando la intensidad de luz que entra en una muestra con un ángulo dado a la intensidad de luz que deja esa muestra en el mismo ángulo. El % de neblina es la proporción de % de transmitancia difusa a % de transmitancia total. Si una muestra permite que pase toda luz con el ángulo invariado, el % de transmitancia de luz difusa es de 0%, la neblina es 0% y la muestra se considera transparente. Si, sin embargo, una muestra difunde cualquier porción de luz que entra en la muestra, la transmitancia de luz difusa es mayor de 0%, la neblina es mayor de 0% y la muestra no es transparente (pero puede todavía ser translúcida). Mediciones pertinentes se pueden hacer, por ejemplo, usando un nefelómetro o espectrofotómetro, usando métodos conocidos en la técnica (por ejemplo, ASTM D1003-13, "Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance" (2015) y ASTM D1746-09, "Standard Test Method for Transparency of Plastic Sheeting" (2015)).

35 [0044] La transmitancia de luz total de determinadas tuberías provistas aquí es ventajosamente al menos aproximadamente 80%, al menos aproximadamente 85% o al menos aproximadamente 90%. La transmitancia de luz difusa es ventajosamente menos de aproximadamente 25%, menos de aproximadamente 20% o menos de aproximadamente 15%. En base a estos valores, las tuberías descritas aquí pueden, en algunas formas de realización, ser descritas como que muestran poca turbidez a través de la pared de tubería, por ejemplo, que están sustancialmente libres de turbidez. En algunas formas de realización, las tuberías muestran una turbidez

inferior a aproximadamente 50%, menos de aproximadamente 40%, menos de aproximadamente 30% o menos de aproximadamente 20%. En algunas formas de realización, las tuberías se pueden describir como siendo sustancialmente (por ejemplo; completamente) libres de turbidez, por ejemplo, con una turbidez inferior a aproximadamente 15%, con menos de aproximadamente 12% y al menos aproximadamente 10%.

5 [0045] Consecuentemente, la tubería puede permitir a los usuarios ver fácilmente el material subyacente cuando la tubería termoretráctil se aplica en el uso. Por ejemplo, en algunas formas de realización, la tubería muestra transmisión de luz a través de la pared de tubería de al menos aproximadamente 80%, al menos aproximadamente 90%, al menos aproximadamente 95%, al menos aproximadamente 98% o al menos aproximadamente 99% de luz disponible. Sin embargo, la tubería no está limitada a ella y en formas de realización determinadas, se puede colorear (por ejemplo, vía la incorporación de colorantes o colorantes) y/o ser algo menos translúcida y/u opaca.

15 [0046] Ventajosamente, los valores de transmitancia de luz a través de las paredes de las tuberías que aquí se describen son significativos en todas las longitudes de onda en el rango visible (es decir, aproximadamente 400 nm a aproximadamente 750 nm). Por ejemplo, en formas de realización determinadas, el % de luz total de transmitancias a través de la pared de una tubería dada es al menos aproximadamente 25% a través del espectro visible completo. En formas de realización determinadas, el % de transmitancia de luz total a través de la pared de una tubería dada es al menos aproximadamente 30%, al menos aproximadamente 35%, al menos aproximadamente 40%, al menos aproximadamente 45% o al menos aproximadamente 50% a través del espectro visible completo. Todas las propiedades ópticas referenciadas aquí se refieren a probar una única pared de tubería plana de grosor sustancialmente habitual para tubos termoretráctiles (por ejemplo, con espesores de pared como se describe arriba).

25 [0047] En algunas tuberías de multiresina, translucidez y/o transparencia de la tubería se puede promover seleccionando resinas apropiadas para combinación. Por ejemplo, la claridad óptica de una tubería producida a partir de una combinación de resinas poliméricas se puede afectar por los índices refractarios de las resinas constituyentes. Ventajosamente, para maximizar la claridad óptica de tuberías de multiresina, resinas constituyentes se seleccionan que tienen índices refractarios que son similares (por ejemplo, donde todas las resinas dentro de una mezcla de multiresina dada tienen índices refractarios dentro de aproximadamente 0,05 unidades o menos, dentro de aproximadamente 0,04 unidades o menos, dentro de aproximadamente 0,03 unidades o menos, dentro de aproximadamente 0,02 unidades o menos, o dentro de aproximadamente 0,01 unidades o menos). Los índices refractarios de varias resinas se conocen y seleccionan de resinas para proporcionar una tubería ópticamente clara se puede hacer basados en estos valores. Por ejemplo, una combinación de FEP (con un índice de refracción de 1,34) y THV (con un índice de refracción de 1,35) se esperará que proporcionase una tubería más clara que una combinación de FEP (con un índice de refracción de 1,34) con PVDV (que tiene un índice de refracción de 1,42).

40 [0048] Determinadas propiedades de las tuberías que aquí se describen se pueden evaluar por calorimetría diferencial de barrido (DSC). DSC es una técnica analítica que proporciona información en las propiedades térmicas de materiales, donde la diferencia en una capacidad térmica del material se mide en función de la temperatura. Generalmente, un material está sujeto a un ciclo calor-frío-calor para identificar el historial térmico. Posteriormente, el material se puede someter a análisis para obtener una comprensión del comportamiento del polímero después de la historia térmica uniforme. Cuando el material sufre una transformación física (por ejemplo, una transición de fase, tal como fusión), más o menos calor se requiere para mantener el material con una temperatura constante (dependiendo de si la transición de fase es exotérmica o endotérmica) y esto se muestra como un pico (o valle) en el trazado de DSC. La capacidad térmica del material en la fusión se puede calcular usando el área integrada bajo el pico de fusión en el rastro de DSC. DSC se puede usar, por ejemplo, para entender la cristalinidad relativa de materiales, que puede proporcionar una mejor comprensión de la translucidez/transparencia (claridad óptica) y pelabilidad, o potencial para fallo planificado a lo largo de un eje generalmente constante o plano del material.

55 [0049] En algunas formas de realización, están previstas tuberías que muestran propiedades ópticas buenas (por ejemplo, transmitancia de opacidad mayor que 15%), donde los trazos DSC indican un pico de fusión doble y/o un pico de fusión ancho. Tales trazos mostrados por tuberías indican que la composición de los tuberías es de naturaleza polimórfica. Los picos de fusión dobles indican que más de un dominio cristalino diferente existe en el material de tubería, ya que los únicos contribuidores al proceso de fusión son dominios cristalinos.

60 [0050] DSC puede también ser usada para entender el impacto relativo que tiene la mezcla de polímeros diferentes en la cinética de cristalización y distribución de peso molecular general del material. En general, para polímeros semicristalinos, cuanto más largas sean las cadenas poliméricas, más alta será la temperatura de fusión y el más reducido el rango de fusión o pico de fusión observado por el análisis de DSC. La presente invención se basa, al menos en parte, en el comienzo de fusión siendo significativamente inferior a aquel del pico de fusión para el polímero de la resina de las tuberías de monoresina y significativamente inferior que el pico de fusión para cualquier uno o más de los polímeros en los tubos de multiresina (por ejemplo, el polímero con el punto de fusión más bajo de aquellos presentes en la tubería de multiresina). En algunas formas de realización,

un rango de fusión amplio y un comienzo temprano de fusión indica la presencia de material de peso molecular bajo en la muestra que, en algunas formas de realización, puede contribuir a las características físicas deseables descritas aquí.

5 [0051] La amplitud del rango de fusión puede variar dependiendo del maquiillaje particular de la tubería (es decir, las resinas constituyentes o resinas) y es indicativo, por ejemplo, de mezclas de polímero con temperaturas de fusión sustancialmente diferentes o muestras poliméricas con una distribución amplia de longitudes de cadena. En general, un rango de fusión amplio puede ser indicativo de propiedades de flujo de fusión adecuadas sobre un rango amplio de temperaturas. En formas de realización determinadas, el comienzo de fusión (como se muestra por una desviación de la línea base en el trazado de DSC) es significativamente inferior al punto de fusión del polímero constituyente en un material de monoresina (por ejemplo, al menos aproximadamente 10 grados menos del punto de fusión del polímero, al menos aproximadamente 20 grados menos del punto de fusión del polímero, al menos aproximadamente 30 grados menos del punto de fusión del polímero, al menos aproximadamente 40 grados menos del punto de fusión del polímero, al menos aproximadamente 50 grados menos del punto de fusión del polímero, al menos aproximadamente 60 grados menos del punto de fusión del polimérico). En formas de realización determinadas, el comienzo de fusión (como se muestra por una derivación de la línea base en el trazado de DSC) es significativamente inferior al punto de fusión de la resina primaria en un material de multiresina (por ejemplo, al menos aproximadamente 10 grados menos del punto de fusión del polímero, al menos aproximadamente 20 grados menos del punto de fusión del polímero, al menos aproximadamente 30 grados menos del punto de fusión del polímero, al menos aproximadamente 40 grados menos del punto de fusión del polímero, al menos aproximadamente 50 grados menos del punto de fusión del polímero, al menos aproximadamente 60 grados menos del punto de fusión del polímero). Ventajosamente, el comienzo de fusión puede, en algunas formas de realización, ser menos de aproximadamente 235°C o menos de aproximadamente 230°C. Particularmente, tal comienzo de fusión se observa donde los datos se recogen en un aumento de aproximadamente 2°C por minuto (por ejemplo, barrido de 25°C hacia arriba, por ejemplo, para 380°C).

[0052] Con respecto a tubos de monoresina, un rango de fusión amplio y/o dos puntos de fusión se pueden conseguir, por ejemplo, por selección de una calidad de resina que comprende especies de fusión inferiores (por ejemplo, oligómeros). Con respecto a tubos de multiresina, las resinas constituyentes pueden, en algunas formas de realización, ser seleccionadas de manera que una diferencia en los puntos de fusión de las resinas proporciona un rango amplio de fusión en el producto final (es decir, tubería). Por ejemplo, una resina secundaria se puede seleccionar para tener un punto de fusión significativamente por encima o significativamente por debajo de la resina principal. Al menos dos puntos de fusión son ventajosamente al menos mezclados parcialmente en el rastro de DSC (es decir, para proporcionar un rango de fusión amplio).

[0053] Por consiguiente, en formas de realización determinadas, tubos translúcidos sustancialmente o transparentes y despegables que aquí se describen muestran un rango de fusión ancha y/o puntos de fusión dobles. En formas de realización particulares, el rango de fusión (es decir, el rango de temperaturas en el cual el rastro de DSC se desvía de la línea base) es al menos aproximadamente 40°C, al menos aproximadamente 50°C, al menos aproximadamente 60°C, al menos aproximadamente 70°C, o al menos aproximadamente 80°C y, ventajosamente, la tubería muestra una buena claridad óptica (por ejemplo, transmitancia de opacidad mayor que 15%) y buena pelabilidad. Uno o más "picos" diferentes pueden estar presentes dentro de este rango y típicamente al menos un pico, correspondiente al punto de fusión de la única resina polimérica en una tubería de monocomponente o el punto de fusión de la resina polimérica primaria se observa en una tubería multi-componente.

[0054] La cristalinidad se puede evaluar adicionalmente por difracción de rayos X. El porcentaje de cristalinidad de un material de tubería se puede determinar en base a las intensidades relativas de picos amorfos y cristalinos en un patrón por difracción de rayos X. En formas de realización determinadas, la cristalinidad inferior es deseable para proporcionar un material despegable y/o un material transparente o translúcido. Por ejemplo, en algunas formas de realización, la cristalinidad de la tubería es inferior a aproximadamente 40%, menos de aproximadamente 35% o menos de aproximadamente 30%. El porcentaje de cristalinidad se puede determinar en base a las intensidades relativas de picos amorfos frente a cristalinos de un patrón de difracción por rayos X. Generalmente, tales modelos de difracción por rayos X muestran un pico representativo del material cristalino presente en la muestra (alrededor de 18 grados, con otros picos que aparecen alrededor de 30 y 36 para materiales FEP). Características amorfas se observan también generalmente en tales modelos de difracción por rayos X (uno en el ángulo bajo del pico de cristalino primario y otro alrededor de 40 grados para materiales FEP). El porcentaje de cristalinidad se puede calcular en base a la fórmula siguiente:

$$\% \text{ cristalinidad} = [(I_c / (I_c + I_a))] \times 100\%$$

(Fórmula 1)

[0055] Donde I_c es la intensidad del pico(s) cristalino e I_a es la intensidad del pico(s) amorfo. La cristalinidad del material puede, en algunas formas de realización, afectar a la pelabilidad y/o la translucidez/transparencia. Por

ejemplo, se ha observado que el material con contenido amorfo más alto aparece generalmente más transparente que el material con contenido amorfo inferior.

5 [0056] Por consiguiente, aunque no esté destinado a ser limitativo, se cree que el comienzo temprano de fusión como se muestra por determinadas resinas y mezclas de resina y/o alguna cristalinidad algo baja mostrada por determinadas resinas y mezclas de resina pueden contribuir a las propiedades únicas observadas para determinados tubos que aquí se describen. En particular, tubos translúcidos y transparentes fueron desarrollados sorprendentemente usando resinas capaces de proporcionar tuberías que tienen propiedades de fusión particulares y/o con características de cristalinidad particulares. Se descubrió de forma imprevista que tuberías que muestran determinados valores de cristalinidad (por ejemplo, menos de aproximadamente 40% de cristalinidad como se ha determinado por difracción por rayos X) y/o determinados valores de comienzo de fusión temprana (por ejemplo, comienzo inferior a aproximadamente 230°C) pueden proporcionar la combinación única de propiedades de contracción por calor, pelabilidad y translucidez o transparencia (como además se ha detallado aquí). Tubos descritos aquí ventajosamente pueden, en formas de realización determinadas, mostrar altas resistencias a la tracción transversal, pero no se limitan a estas.

20 [0057] En algunas formas de realización, uno o más aditivos se pueden incorporar a las paredes de tubería. Por ejemplo, en formas de realización determinadas, uno o más aditivos se pueden incluir con la resina polimérica primaria y resina(s) secundaria y extruida con la mezcla de resinas (o con la resina de premezcla única, en el caso del método de premezcla). Los aditivos pueden ser en la forma sólida (por ejemplo, forma granulada, polvo o de sedimento) o puede ser en otra forma (por ejemplo, forma de gel o forma líquida, tal como en forma de una dispersión o solución). En tales formas de realización, el uno o más aditivos se pueden distribuir (por ejemplo, sustancialmente uniformemente) en todo el grosor y longitud de la tubería. En una forma de realización particular, politetrafluoroetileno (PTFE) se incorpora en la tubería descrita aquí añadiendo polvo PTFE a la resina(s) antes de la extrusión. El tipo de polvo de PTFE que se incorpora en tales formas de realización puede variar y puede incluir polvo de calidad de extrusión de PTFE convencional al igual que gránulos PTFE, partículas y similar de varios tamaños de partícula. La incorporación de polvo de PTFE dentro de un tipo dado de tubería puede, en algunas formas de realización, aumentar la pelabilidad de esta tubería.

30 [0058] En formas de realización ejemplares descritas aquí, la tubería se describe como que comprende una composición única; sin embargo, la tubería de multi-composición también está destinada a ser comprendida aquí. Por ejemplo, ambas construcciones monocapa y multicapa se han previsto según la divulgación. Una tubería multicapa puede, en formas de realización determinadas, ser proporcionada por co-extrusión de dos o más tipos de material. La tubería co-extruida puede comprender al menos dos capas, donde una capa se puede describir como que forma el diámetro interno de la tubería y una segunda capa se puede describir como que forma el diámetro exterior de la tubería. El número de capas puede variar y una tubería de multicapa es típicamente 2, 3, 4 o 5 capas totales. En otras formas de realización, uno o más aditivos se pueden introducir en una capa de una construcción de tubería multicapa.

40 [0059] En tales formas de realización, al menos una tal capa comprende una composición de tubería termorretráctil despegable como se describe en toda la presente descripción. En algunas formas de realización, la tubería co-extruida puede comprender adicionalmente una segunda composición de tubería termorretráctil despegable. En otras formas de realización, la tubería co-extruida puede comprender adicionalmente un tipo alternativo de composición (es decir, una composición que sea necesariamente una composición de tubería termorretráctil despegable como se describe aquí).

50 [0060] Por ejemplo, en algunas formas de realización, una tubería co-extruida se proporciona donde el maquillaje de las dos o más capas es sustancialmente el mismo. Por ejemplo, en algunas formas de realización, la composición de una capa difiere de la composición de una segunda capa solo en los pesos moleculares de un componente de sus composiciones (por ejemplo, la capa interna comprende 90% en peso de FEP de peso molecular A y 10% en peso de ETFE y la capa externa comprende 90% en peso de FEP de peso molecular B y 10% en peso de ETFE). En algunas formas de realización, la composición de una capa difiere de la composición de una segunda capa solo en la proporción de resinas poliméricas usadas para producir la tubería (por ejemplo, FEP:ETFE en una proporción 80:20 en el diámetro interior y FEP:ETFE en una proporción 85:15 en el diámetro exterior de la tubería). En algunas formas de realización, las capas son sustancialmente diferentes (por ejemplo, con composiciones diferentes). Por ejemplo, en una forma de realización, una tubería de doble estratificación se puede proveer, donde la capa interna comprende 90% en peso de FEP y el 10% en peso de ETFE y la capa externa comprende un 80% en peso de FEP y 20% en peso de PVDF.

60 [0061] En formas de realización determinadas, la presente descripción proporciona un método para seleccionar una resina particular o resinas (con al menos un fluoropolímero termoplástico) para producir una tubería que muestra determinadas propiedades deseables. Ventajosamente, según la presente descripción, un experto en la técnica dispone de una comprensión de las propiedades de resinas de componente que pueden llevar a los resultados inesperados subrayados aquí cuando tal resina (o resinas) se extruye en una tubería y posteriormente se convierte en un producto termorretráctil.

65

[0062] Por ejemplo, para proporcionar una tubería termoretráctil despegable que muestra propiedades ópticas deseables (por ejemplo, una tubería donde la transmitancia de luz total a través de la pared de tubería es aproximadamente 90% o superior y donde la transmitancia de luz difusa a través de la pared de la tubería es aproximadamente 15% o menos), la presente descripción subraya determinadas consideraciones. Como se detalla aquí, para tubos de multiresina, un experto en la técnica se guía para considerar los índices refractivos de las resinas de componentes como se describe aquí para asegurar que estos estén dentro de un rango limitado uno del otro (por ejemplo, incluyendo pero no limitado a, dentro de aproximadamente 0,04). Además, un experto en la técnica se guía para considerar la cristalinidad de la resina de componentes o resinas. Él o ella es consciente de los puntos de fusión de varias resina(s) y pueden seleccionar resinas por consiguiente que muestran un comienzo de punto de fusión que está por debajo y preferiblemente significativamente debajo (es decir, en una temperatura inferior que), el pico endotérmico de la resina de constituyente primario en una mezcla de resina o monoresina (por ejemplo, incluyendo, pero no limitada a, por debajo de aproximadamente 230°C). En base a tal comprensión como se proporciona en la presente descripción, un experto en la técnica puede seleccionar inteligentemente una resina o resinas en base a sus características físicas para producir una tubería a partir de las mismas que muestre las propiedades presentadas en detalle en este documento.

[0063] Se observa que las propiedades descritas aquí son generalmente aplicables a las mismas resinas y a las tuberías producidas a partir de estas. La divulgación se refiere a características deseables de las tuberías (que incluyen pero no se limitan a, diferencias de valor RI deseables en tuberías de multiresina, cristalinidades deseables y/o valores de comienzo de fusión deseables) y se entiende que seleccionar resinas apropiadas para proporcionar tales características en las tuberías, estas características en las resinas son comparables. En otras palabras, referencias a características de tubería deseables se pueden traducir a las resinas de las que se producen las tuberías. Por consiguiente, para desarrollar una tubería que exhibe una cristalinidad dada o valor de comienzo de fusión para conseguir las propiedades únicas perfiladas aquí, un experto en la técnica, después de los principios colocados fuera en esta divulgación, puede basar su evaluación de propiedad en la resina o resinas para determinar si, en la forma de resina, la resina o resinas muestran tales características. Como un ejemplo específico, para proporcionar una tubería que exhibe un comienzo de fusión por debajo de 230°C, uno puede evaluar resinas (antes de proporcionar tuberías a partir de estas) para determinar si cualquier tales resinas muestran un comienzo de fusión por debajo de 230°C para proporcionar la tubería deseada.

[0064] Los tubos provistos aquí se pueden usar para un rango de aplicaciones. En aplicaciones particulares, se pueden aplicar a un material subyacente (por ejemplo, dispositivos, componentes del dispositivo, juntas, rellenos, hilos, etc.) y calentar para formar un revestimiento sobre estas. Por consiguiente, la presente descripción abarca materiales u objetos a los que se ha aplicado una tubería como se ha descrito aquí. Por ejemplo, en algunas formas de realización, se proporciona un dispositivo cubierto (por ejemplo, dispositivo médico) que comprende una tubería como se ha descrito aquí. Dispositivos cubiertos ejemplares incluyen, pero de forma no limitativa, dispositivos médicos (por ejemplo; catéteres) que comprenden cualquiera de los tubos descritos aquí aplicados a los mismos.

[0065] En una forma de realización particular, una tubería despegable, termoretráctil con claridad óptica (por ejemplo, alta transmitancia de luz directa) está provista para el uso como un componente, asistente de procesamiento u otro aspecto de un ensamblaje del tubo. Por ejemplo, tal tubería se puede usar donde una o más secciones de un ensamblaje del tubo necesitan volver a fluir o fusionarse, protegerse, cubrirse, marcarse o cualquier uso donde se pueda usar un encogimiento por calor tradicional. Tuberías translúcidas y, particularmente, transparentes como se ha descrito aquí pueden proporcionar ventajas de visualización directa, clara del área que se cubra y pueden permitir la visualización clara, continua después de que la termocontracción se haya recuperado. La capacidad de visualizar claramente las estructuras subyacentes por lo que el alineamiento, colocación apropiada y el potencial para identificar defectos sin la eliminación del encogimiento por calor es crítica en muchos campos. Las tuberías actualmente descritas se pueden usar como asistentes de ensamblaje o herramientas de procesamiento, tal como donde el material que se cubra con la capacidad de contracción con calor necesitan ser fusionados juntos. En tales aplicaciones, el material que está cubierto (por ejemplo, al final del material) se puede fusionar aplicando la tubería al material, identificando una temperatura que sea complementaria a la recuperación o contracción de la tubería termoretráctil y el material vítreo o propiedades de flujo de fusión del material subyacente, y sometiendo el ensamblaje o materiales a la temperatura elevada para recuperar la termocontracción mientras se reblandece el material subyacente a un punto de flujo, por la cual el material siendo cubierto se puede conectar térmicamente y/o mecánicamente. La tubería termoretráctil puede luego ser eliminada del ensamblaje, como se ha descrito aquí (por ejemplo, en una o más secciones generalmente constantes). La claridad óptica y alta transmitancia de luz directa de determinadas tuberías descritas aquí permiten que este proceso sea monitoreado cuidadosamente e identificar defectos, ya que los materiales subyacentes son visibles a través de las paredes de tubería. Los materiales que se fusionan en tales formas de realización pueden ser muy suaves y de durómetro bajo, haciéndolos muy sensibles a los daños. Por lo tanto, un material que no se rasga o se pela en absoluto o es difícil de eliminar aumenta el riesgo de dañar los materiales subyacentes y crear potencialmente fallos o defectos.

[0066] Por consiguiente, la presente descripción se refiere además a métodos de uso de los tubos provistos aquí. Tales métodos comprenden generalmente aplicar cualquiera de los tubos que aquí se describen alrededor de al

5 menos una porción de un dispositivo que comprende dos o más componentes; calentar la tubería para obligar a la tubería a contraerse alrededor de dos o más componentes (y, en algunas formas de realización, para provocar que fluya al menos uno de los componentes); enfriar la tubería encogida; y pelar la tubería encogida del dispositivo (con un grado de pelabilidad como se ha descrito previamente, por ejemplo, para dar dos mitades de tubería de tamaño sustancialmente igual). El método puede adicionalmente comprender, por ejemplo, ranurar o cortar la tubería a través del diámetro en corte transversal en un extremo de la tubería (por ejemplo, a lo largo de "S" como se muestra en la FIG. 2), donde la longitud S de la línea de puntuación, corte, o ranura es menor que la longitud L de la tubería (con significativamente menos, como se describe con más detalle arriba).

10 [0067] Además, cabe señalar que aunque la presente solicitud se focaliza en la preparación de tuberías, otros productos se pueden producir que muestren las propiedades sorprendentes y ventajosas descritas aquí. Por ejemplo, un rango amplio de productos moldeados de monoresina y multiresina se pueden formar conforme a la divulgación y pueden, en algunas formas de realización, mostrar las propiedades ópticas, pelabilidad y/o propiedades termoretráctiles descritas aquí.

15 [0068] Muchas modificaciones y otras formas de realización de la invención le vendrán a la mente a un experto en la materia a la que esta invención pertenece con el beneficio de las instrucciones presentadas en la descripción precedente. Por lo tanto, debe entenderse que la invención no se limita a las formas de realización específicas descritas y que modificaciones y otras formas de realización se destinan a incluirse dentro del campo de las reivindicaciones anexas. Aunque aquí se hayan empleado los términos específicos, estos se usan solo en un sentido genérico y descriptivo, y no con fines de limitación.

20

REIVINDICACIONES

- 5 1. Tubo extruido, que comprende al menos una resina de fluoropolímero termoplástica procesable por fusión, donde el tubo extruido muestra cristalinidad y es cristalino menos de aproximadamente un 40% como se ha determinado por difracción de rayos X; y
donde el tubo extruido muestra capacidad termoretráctil, pelabilidad longitudinal y translucidez o transparencia a través de una pared del tubo extruido.
- 10 2. Tubo extruido según la reivindicación 1, donde el tubo extruido comprende no más de una resina o donde al menos una resina comprende al menos un copolímero fluorado binario o donde al menos una resina comprende una resina de etileno propileno fluorado.
- 15 3. Tubo extruido según la reivindicación 1, donde al menos una resina comprende una o más resinas seleccionadas del grupo que consiste en fluoruro de polivinilideno, perfluoroalcoxi alcano (PFA), perfluoro (alquil vinil éter) (PAVE), un tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y terpolímero de fluoruro de vinilideno (THV); poli(etileno-co-tetrafluoroetileno) (ETFE), clorotrifluoroetileno de etileno (ECTFE), policlorotrifluoroetileno (PCTFE), politetrafluoroetileno (PTFE), copolímero de perfluoro metil vinil éter y tetrafluoroetileno (MFA), y copolímeros, mezclas, y sus derivados.
- 20 4. Tubo extruido según la reivindicación 1, donde al menos una resina comprende una resina de propileno de etileno fluorado y una o más resinas seleccionadas del grupo que consiste en fluoruro de polivinilideno, perfluoroalcoxi alcano (PFA), perfluoro (alquil vinil éter) (PAVE), un tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y terpolímero de fluoruro de vinilideno (THV); poli(etileno-co-tetrafluoroetileno) (ETFE), clorotrifluoroetileno de etileno (ECTFE), policlorotrifluoroetileno (PCTFE), politetrafluoroetileno (PTFE), copolímero de perfluoro metil vinil éter y tetrafluoroetileno (MFA), y copolímeros, mezclas, y sus derivados.
- 25 5. Tubo extruido según la reivindicación 1, que no comprende ninguna línea de marcado física, corte, o ranura, o que consiste esencialmente en una única resina termoplástica, fluoropolimérica procesable por fusión.
- 30 6. Tubo extruido según la reivindicación 1, donde la pelabilidad longitudinal no requiere una línea de marcado física, corte, o ranura, o donde la pelabilidad longitudinal requiere una línea de puntuación física, corte o ranura que sea menor de aproximadamente 1/50 de la longitud del tubo extruido.
- 35 7. Tubo extruido según la reivindicación 1, donde la transmitancia de luz total a través de la pared del tubo extruido es aproximadamente 90% o superior y donde la transmitancia de luz difusa a través de la pared del tubo extruido es aproximadamente 25% o menor, o donde la transmitancia de luz total a través de la pared del tubo extruido es aproximadamente 90% o superior y donde la transmitancia de luz difusa a través de la pared del tubo extruido es aproximadamente 15% o menor.
- 40 8. Tubo extruido según la reivindicación 1, donde la cristalinidad menor de aproximadamente 40% se mide en base a intensidades relativas de picos amorfos y cristalinos en un patrón por difracción de rayos X.

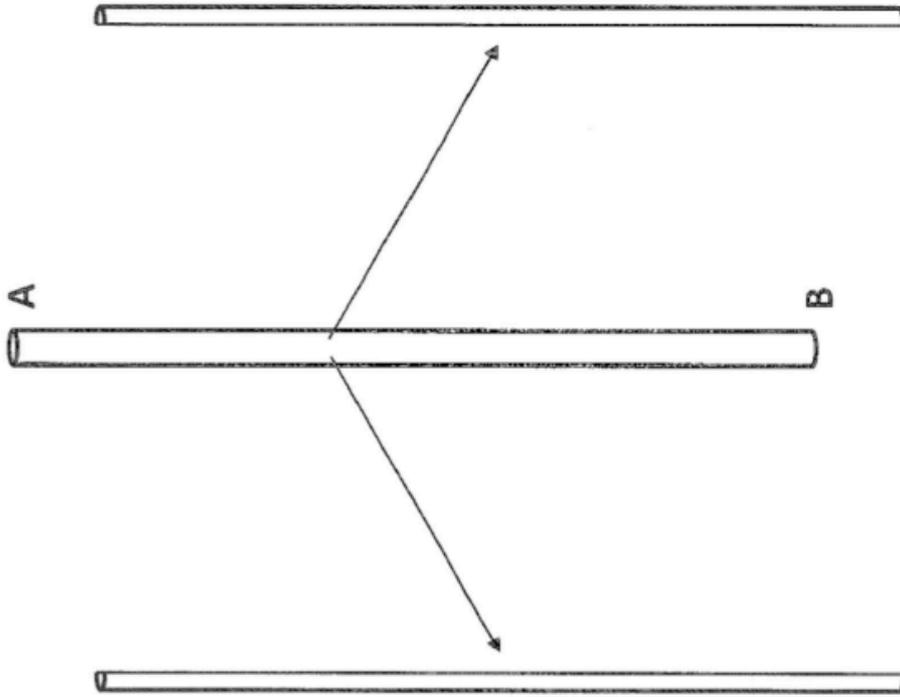


FIGURA 1

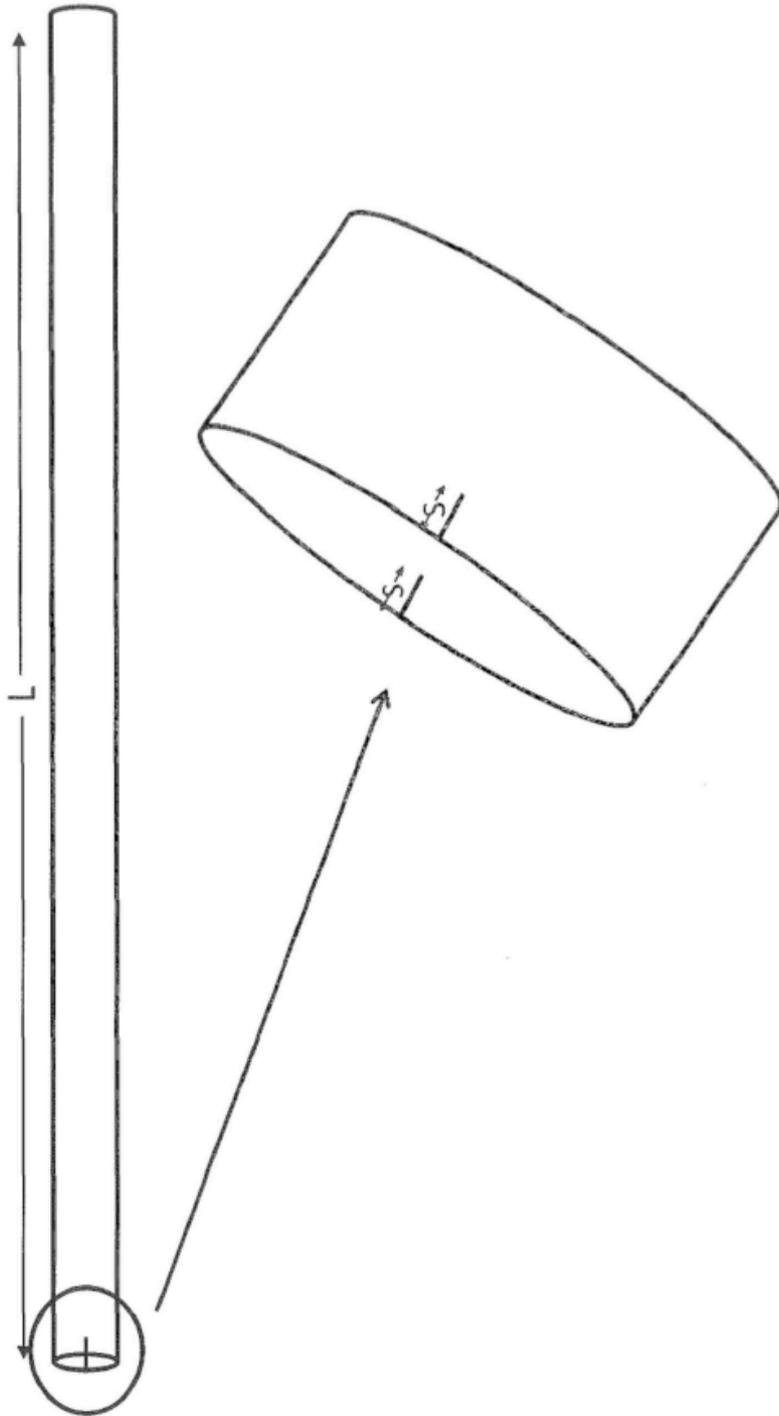


FIGURA 2