

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 783**

51 Int. Cl.:

C08J 7/12 (2006.01)

A61L 2/14 (2006.01)

A61L 2/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.06.2012 PCT/US2012/040443**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.12.2012 WO12167068**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2012 E 12727016 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 2714779**

54 Título: **Artículos de polieterimida esterilizados**

30 Prioridad:

03.06.2011 US 201161493163 P

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

27.09.2019

73 Titular/es:

**SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V. (100.0%)
Plasticslaan 1
4612 PX Bergen op Zoom, NL**

72 Inventor/es:

**DAVIS, MICHAEL SCOTT;
GALLUCCI, ROBERT RUSSELL;
LEE, SHAWN y
SANNER, MARK A.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 725 783 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

Artículos de polietierimida esterilizados

Antecedentes

La presente descripción se refiere a artículos formados a partir de composiciones de polietierimida

5 Los dispositivos de esterilización por plasma de peróxido de hidrógeno son conocidos, como se describe en la Patente de Estados Unidos 4.643.876. El artículo a esterilizar se coloca en la cámara de plasma, la cámara se cierra y se extrae el vacío de la cámara para eliminar el gas que se encuentra en la cámara. Una solución acuosa de peróxido de hidrógeno se inyecta típicamente en la cámara, lo que eleva la presión en la cámara hasta el nivel deseado. El peróxido de hidrógeno permanece en la cámara durante un período de tiempo suficiente para permitir
10 que el peróxido de hidrógeno entre en contacto íntimo con el artículo a esterilizar, antes de que se genere el plasma a un nivel de energía suficiente para lograr la esterilización. La energía permanece activada durante el período deseado para permitir la esterilización completa del tipo particular de artículo que se está tratando. Como saben los expertos en la técnica, el período de tratamiento también variará de acuerdo con la concentración del peróxido de hidrógeno en la cámara y la cantidad de energía que se aplica a la cámara.

15 Los dispositivos de esterilización por plasma de peróxido de hidrógeno se emplean en centros de atención médica, ya que proporcionan un medio fácil y económico de esterilizar los dispositivos de atención médica antes de cada uso. La esterilización por plasma de peróxido de hidrógeno es una alternativa a la esterilización en autoclave a alta temperatura, especialmente para artículos que incluyen componentes electrónicos u ópticos sensibles que no se pueden exponer a las altas temperaturas o la humedad de una autoclave sin dañarse. Los sistemas de esterilización por plasma de peróxido de hidrógeno funcionan a temperaturas más bajas que las autoclaves de alta temperatura y logran la esterilización de los artículos mediante la acción antimicrobiana del plasma de peróxido utilizado en lugar
20 de temperaturas extremas. En otros casos, un vapor de peróxido de hidrógeno, que puede contener poco o nada de plasma de peróxido de hidrógeno, también se puede usar para la esterilización a baja temperatura.

25 Sin embargo, la adopción de la esterilización por plasma de peróxido de hidrógeno ha colocado un nuevo conjunto de demandas de durabilidad sobre los materiales utilizados para fabricar artículos destinados a un uso repetido en un entorno de trabajo estéril, tal como dispositivos quirúrgicos de diversos tipos y configuraciones. Las mejoras en los dispositivos de plasma de peróxido de hidrógeno han aumentado el grado de difusión del peróxido dentro de la cámara, lo que mejora la capacidad de penetrar en los lúmenes y ampliar la aplicabilidad de esta tecnología a una variedad más amplia de instrumentos.

30 Los componentes plásticos que se exponen a esterilizaciones por plasma de peróxido de hidrógeno repetidas se someten a desafíos rigurosos repetidos por la acción del plasma de peróxido de hidrógeno, un vapor ácido ionizado, sobre la superficie del artículo moldeado y a través de la difusión debajo de la superficie del artículo. Por lo tanto, es necesaria la retención de propiedades después de la exposición a ciclos repetidos de esterilización por plasma de peróxido.

35 El documento WO 2012/015608 A1 divulga una composición que comprende, sobre la base del peso total de la composición, de 10 a 90% en peso de una polietierimida con un peso molecular promedio ponderado de 10.000 a 80.000 Dalton; de 10 a 90% en peso de un polímero seleccionado de policarbonatos, policarbonatos de poliéster, tereftalatos de polialquileño, o una combinación de los mismos; de 0,005 a 1% en peso de una hidrotalcita que tiene un tamaño de partícula menor de 10 micrómetros y una relación molar de óxido de magnesio a óxido de aluminio de
40 1,0 a 5,0; de 0,01 a 1,0% en peso de un estabilizador que contiene fósforo; de 0,01 a 1,00% en peso de un estabilizador de fenol impedido; opcionalmente, de 0 a 3% en peso de una poliolefina; y opcionalmente, de 0 a 5% en peso de un óxido de metal inorgánico.

Por consiguiente, sigue existiendo la necesidad en la técnica de artículos de plástico esterilizados mejorados que soporten exposiciones repetidas a la esterilización por plasma de peróxido.

45 Sumario de la invención

La presente invención proporciona un artículo esterilizado que comprende una composición polimérica esterilizada por plasma de peróxido de hidrógeno, la composición polimérica que consiste en una polietierimida que tiene menos de 100 ppm grupos terminales amina y un peso molecular promedio ponderado de 10.000 a 80.000 Dalton medido por medio de GPC (estándares de PS) ASTM D5296, un colorante opcional y un componente aditivo biocida
50 opcional o combinación de los mismos; en que después de la exposición a 100 ciclos de la esterilización por plasma de hidrógeno usando una mezcla de vapor de peróxido de hidrógeno y plasma de peróxido de hidrógeno durante 30 minutos a 20 a 55 °C, el color de la composición polimérica exhibe un cambio de color de delta E de 10 unidades o menos con respecto al color de la composición polimérica antes de la primera esterilización por ciclo de plasma de hidrógeno, en el que el delta E se mide de acuerdo con ASTM D2244.

55 En otra realización, el artículo anterior tiene una marca grabada al menos en una porción de la composición polimérica esterilizada anterior, en donde el grabado es legible cuando se observa desde una distancia de 0,3

metros sin aumento después de la exposición del artículo a 100 ciclos de esterilización por plasma de peróxido de hidrógeno.

5 En otra realización, los artículos esterilizados anteriores son, o son componentes de, dispositivos médicos, dispositivos quirúrgicos, dispositivos de esterilización, dispositivos de descontaminación, dispositivos de manipulación de alimentos, dispositivos de preparación de alimentos, dispositivos de manipulación de bebidas, dispositivos de preparación de bebidas y sus combinaciones.

Descripción detallada

10 Los presentes inventores han descubierto que los artículos esterilizados que comprenden polieterimida tienen una característica sorprendente e importante, ya que conservan su aspecto original mejor que los artículos moldeados de polifenilén éter sulfona.

15 En particular, tales artículos de polieterimida exhiben una mejor retención del color y retienen las marcas superficiales grabadas mejor que los artículos moldeados a partir de polifenilén éter sulfona. Estas ventajas de rendimiento permiten que los artículos esterilizados moldeados a partir de polieterimida de acuerdo con lo descrito en la presente permanezcan en servicio a través de más ciclos de esterilización por plasma de peróxido y uso en ambientes de trabajo estériles que los artículos moldeados a partir de polifenilén éter sulfona.

20 Varios rangos numéricos se describen en esta solicitud de patente. Debido a que estos rangos son continuos, incluyen cada valor entre los valores mínimo y máximo. A menos que se indique expresamente lo contrario, los diversos rangos numéricos especificados en esta solicitud son aproximaciones. Los puntos finales de todos los rangos dirigidos al mismo componente o propiedad incluyen el punto final y se pueden combinar de forma independiente.

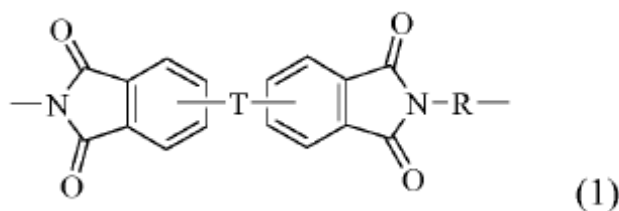
25 Los términos "un" y "una" no indican una limitación de cantidad, sino que indican la presencia de al menos uno de los artículos a los que se hace referencia. "O" significa "y/o". Como se usa en la presente, 'combinación de los mismos' incluye uno o más de los elementos enumerados, opcionalmente junto con un elemento similar no mencionado. La referencia a lo largo de la memoria descriptiva de "una realización", "otra realización", "algunas realizaciones", y demás, significa que un elemento particular (por ejemplo, característica, estructura, propiedad y/o característica) descrito en relación con la realización se incluye en al menos una realización descrita en la presente, y puede o no estar presente en otras realizaciones. Además, se debe entender que el elemento o los elementos descritos se pueden combinar de cualquier manera adecuada en las diversas realizaciones.

30 Todos los pesos moleculares en esta solicitud se refieren al peso molecular promedio ponderado (M_w) a menos que se indique lo contrario. Todos los pesos moleculares mencionados se expresan en Dalton.

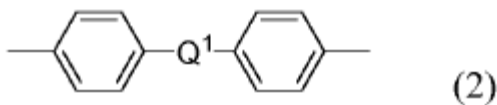
35 Los compuestos se describen usando la nomenclatura estándar. Por ejemplo, se entiende que cualquier posición no sustituida por ningún grupo indicado tiene su valencia llena por un enlace como se indica, o un átomo de hidrógeno. Un guión ("-") que no está entre dos letras o símbolos se usa para indicar un punto de unión para un sustituyente. Por ejemplo, -CHO está unido a través del carbono del grupo carbonilo. El término "alquilo" incluye tanto grupos de hidrocarburos alifáticos no saturados de cadena lineal como ramificada C_{1-30} que tienen el número especificado de átomos de carbono. Los ejemplos de alquilo incluyen, pero sin limitación, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo, n-pentilo, s-pentilo, n- y s-hexilo, n- y s-heptilo, y, n- y s-octilo. El término "arilo" significa un grupo aromático que contiene el número especificado de átomos de carbono, como fenilo, tropona, indanilo o naftilo.

40 Todas las pruebas de ASTM se basan en la edición de 2003 del Libro Anual de Estándares de ASTM, a menos que se indique lo contrario.

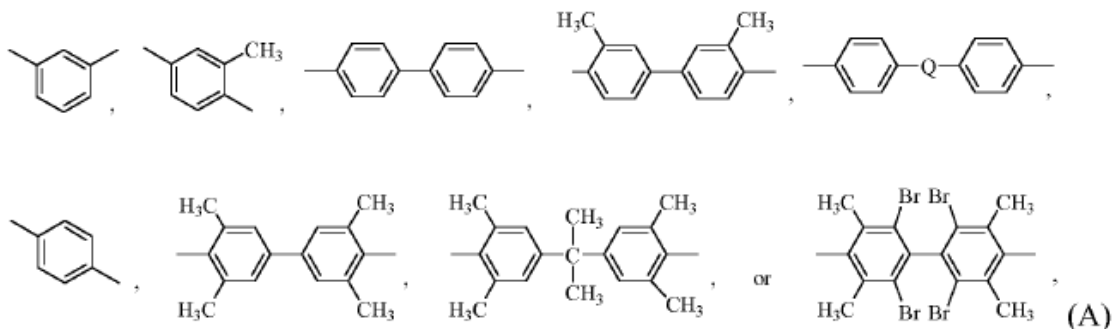
Las polieterimididas pueden comprender más de 1, típicamente 10 a 1000, o, más específicamente, 10 a 500 unidades estructurales, de la fórmula (1)



45 en la que R puede ser, por ejemplo, grupos orgánicos divalentes sustituidos o no sustituidos, tales como: (a) grupos de hidrocarburos aromáticos que tienen de 6 a 24 átomos de carbono y derivados halogenados de los mismos; (b) grupos alquilenos de cadena lineal o ramificada que tienen de 2 a 20 átomos de carbono; (c) grupos cicloalquilenos que tienen de 3 a 24 átomos de carbono, o (d) grupos divalentes de fórmula (2)



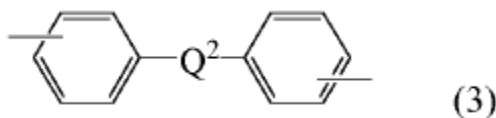
en la que Q¹ se selecciona de -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, y -C_yH_{2y}- y derivados fluorados de los mismos en la que y es un número entero de 1 a 5. Los ejemplos de grupos R incluyen grupos divalentes de las siguientes fórmulas (A)



5 o sus combinaciones, en la que Q es un grupo divalente y seleccionado de -O-, -C(O)-, -S-, C_yH_{2y}- (y es un número entero de 1 a 5), y derivados fluorados de los mismos, que incluyen grupos perfluoroalquileo. En una realización específica Q seleccionado de -O-, -C(O)-, -C_yH_{2y}- (y es un número entero de 1 a 5), y derivados fluorados de los mismos, que incluyen grupos perfluoroalquileo.

10 Además, en la fórmula (1), T es -O- o un grupo de la fórmula -O-Z-O- en el que los enlaces divalentes de -O- o el grupo -O-Z-O- están en las posiciones ,3', 3,4', 4,3', o 4,4'. Z incluye, pero no se limita a, grupos orgánicos divalentes sustituidos o no sustituidos, tales como: (a) grupos de hidrocarburos aromáticos que tienen de aproximadamente 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono y derivados halogenados de los mismos; (b) grupos alquileo de cadena lineal o ramificada que tienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono; (c) grupos cicloalquileo que tienen de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o (d) grupos divalentes de fórmula (3)

15



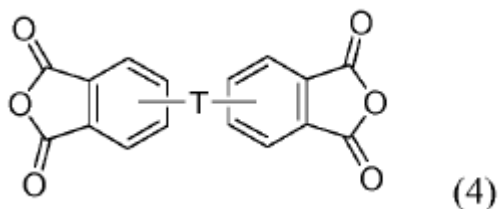
2y

20 en la que Q² incluye, pero sin limitación, un grupo divalente seleccionado de -O-, -C(O)-, -S-, C_yH- (y es un número entero de 1 a 5), y derivados fluorados de los mismos, que incluyen grupos perfluoroalquileo. En una realización específica Q seleccionado de -O-, -C(O)-, -C_yH_{2y}- (y es un número entero de 1 a 5), y derivados fluorados de los mismos, que incluyen grupos perfluoroalquileo.

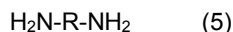
25 En una realización específica, la polieterimida es un polímero de fórmula (1) en la que T es un grupo de la fórmula -O-Z-O- como se describió anteriormente. Más específicamente en la Fórmula (1), R es un grupo de fórmula (A), específicamente m-fenileno o p-fenileno, y Z es un grupo de fórmula (3), específicamente un grupo derivado de bisfenol A. En algunas realizaciones, La polieterimida puede ser un copolímero. También se pueden utilizar combinaciones de polieterimidias.

En algunas realizaciones, la polieterimida puede ser un copolímero. También se pueden utilizar combinaciones de polieterimidias.

la polieterimida se puede preparar por cualquiera de los procedimientos bien conocidos por los expertos en la técnica, que incluyen la reacción de un bis(éter anhídrido) aromático de fórmula (4)

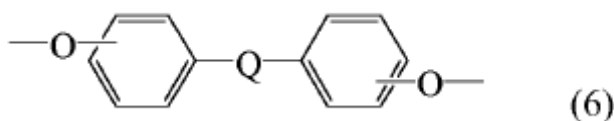


con una diamina orgánica de la fórmula (5)



en la que T y R se definen como se describió anteriormente.

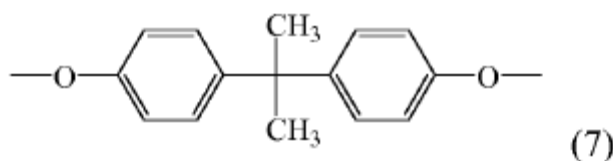
- 5 Los ejemplos de bis(éter anhídrido) aromáticos específicos y diaminas aromáticas y orgánicas específicas se describen, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos 3.972.902 y 4.455.410. Los ejemplos ilustrativos de bis anhídridos aromáticos incluyen: dianhídrido de 3,3-bis[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil] propano; dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenil éter; dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenil sulfuro; dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)benzofenona; dianhídrido de 4,4'-bis(3,455 dicarboxifenoxi)difenil sulfona; dianhídrido de 2,2-bis[4-(2,3-dicarboxifenoxi)fenil]propano; dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenil éter; dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenil sulfuro; dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)benzofenona; dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenil sulfona; dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenil-2,2-propano; dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenil éter; dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenil sulfuro; dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)benzofenona; y dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenil sulfona, así como varias de sus combinaciones. Otra clase de bis(éter anhídrido) aromáticos incluidos en la fórmula (4) anterior incluye pero sin limitación, compuestos en los que T es la fórmula (6)



- 20 en la que las uniones éter están en las posiciones 4,4', 3,3', 3,4', o 4,3' positions, específicamente en las posiciones 4,4' y Q es como se definió anteriormente.

- 25 Los ejemplos de diaminas orgánicas incluyen etilendiamina, propilendiamina, trimetilendiamina, dietilentriammina, trietilentetramina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,18-octadecanodiamina, 3-metilheptametilendiamina, 4,4-dimetilheptametilendiamina, 4-metilnonametilendiamina, 5-metilnonametilendiamina, 2,5-dimetilhexametilendiamina, 2,5-dimetilheptametilendiamina, 2,2-dimetilpropilendiamina, N-metil-bis(3-aminopropil)amina, 3-metoxihexametilendiamina, 1,2-bis(3-aminopropoxi)etano, sulfuro de bis(3-aminopropilo), 1,4-ciclohexanodiamina, bis-(4-aminociclohexil)metano, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, m-xililendiamina, p-xililendiamina, 2-metil-4,6-dietil-1,3-fenilene-diamina, 5-metil-4,6-dietil-1,3-fenilene-diamina, bencidina, 3,3'-dimetilbencidina, 3,3'-dimetoxibencidina, 1,5-diaminonaftaleno, bis(4-aminofenil) metano, bis(2-chloro-4-amino-3,5-dietilfenil) metano, bis(4-aminofenil) propano, 2,4-bis(p-amino-t-butil)tolueno, bis(p-amino-t-butilfenil) éter, bis(p-metil-o-aminofenil)benceno, bis(p-metil-aminopentil)benceno, 1,3-diamino-4-isopropilbenceno, sulfuro de bis(4-aminofenilo), bis(4-aminofenil) sulfona, y bis(4-aminofenil) éter. También se pueden usar las combinaciones de estos compuestos. En algunas realizaciones, la diamina orgánica comprende m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, sulfonil dianilina, o combinaciones que comprenden una o más de las precedentes.

- 35 En una realización, el polímero de polieterimida comprende unidades estructurales de acuerdo con la fórmula (1) en el que cada R1 es de modo independiente p-fenileno o m-fenileno o una combinación de los mismos y T es un grupo divalente de la fórmula (7)



En esta realización, la polieterimida puede tener menos de 5 ppm de bisfenol A libre.

Entre los muchos procedimientos para fabricar polieterimidias se encuentran los divulgados en las Patentes de Estados Unidos 3.847.867, 3.852.242, 3.803.085, 3.905.942, 3.983.093, 4.443.591 y 7.041.773. Estas patentes se mencionan con el propósito de enseñar, a modo de ilustración, procedimientos generales y específicos para preparar poliimidias. Algunos materiales de polieterimida (PEI) se describen en el Sistema de clasificación estándar ASTM D5205-96 para materiales de polieterimida.

Las polieterimidias pueden tener un índice de fusión de 0,1 a 10 gramos por minuto (g/min), medido por la American Society for Testing Materials (ASTM) D1238 a 340 a 370 °C, utilizando un peso de 6,7 kilogramos (kg). En algunas realizaciones, el polímero de polieterimida tiene un peso molecular promedio ponderado (Pm) de 1.000 a 150.000 gramos/mol (Dalton), medido por cromatografía de permeación en gel, utilizando estándares de poliestireno. En algunas realizaciones, la polieterimida tiene Pm de 10.000 a 80.000 Dalton. Dichos polímeros de polieterimida tienen típicamente una viscosidad intrínseca mayor que 0,2 decilitros por gramo (dl/g), o, más específicamente, 0,35 a 0,7 dl/g según se mide en m-cresol a 25 °C.

En una realización, la polieterimida comprende menor de 50 ppm de grupos terminales amina. En otros casos, el polímero también tendrá menos de 5 ppm de bisfenol A no polimerizado libre (BPA).

Las polieterimidias pueden tener niveles bajos de especies volátiles residuales, tal como disolvente residual. En algunas realizaciones, las polieterimidias tienen una concentración especies volátiles residuales menor de 1000 partes en peso partes por millón en peso (ppm), o, más específicamente, menor de 500 ppm, o, más específicamente, menor de 300 ppm, o, incluso más específicamente, menor de 100 ppm. En algunas realizaciones, la composición tiene una concentración de especies volátiles residuales menor de 1000 partes en peso partes por millón en peso (ppm), o, más específicamente, menor de 500 ppm, o, más específicamente, menor de 300 ppm, o, incluso más específicamente, menor de 100 ppm.

Los ejemplos de especies volátiles residuales son compuestos aromáticos halogenados tales como clorobenceno, diclorobencenos, triclorobencenos, disolventes polares apróticos tales como dimetilformamida (DMF), N-metilpirrolidinona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO), diaril sulfonas, sulfolano, piridina, fenol, veratrol, anisol, cresoles, xilenoles, dicloroetanos, tetracloroetanos, piridina y mezclas de los mismos.

Se pueden lograr bajos niveles de especies volátiles residuales en el producto polimérico final mediante procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante desvolatilización o destilación. En algunas realizaciones, la masa de cualquier disolvente se puede eliminar y cualquier especie volátil residual se puede eliminar del producto polimérico mediante desvolatilización o destilación, opcionalmente a presión reducida. En otras realizaciones, la reacción de polimerización se lleva a algún nivel deseado de terminación en el disolvente y posteriormente la polimerización se completa esencialmente y la mayor parte del agua restante se elimina durante al menos una etapa de desvolatilización después de la reacción inicial en solución. Los aparatos para desvolatilizar la mezcla polimérica y reducir el disolvente y otras especies volátiles a los niveles bajos necesarios para una buena capacidad de procesamiento del fundido son generalmente capaces de calentar a altas temperaturas al vacío con la capacidad de generar rápidamente un área de superficie alta para facilitar la eliminación de las especies volátiles. Las porciones de mezclado de tales aparatos son generalmente capaces de suministrar suficiente energía para bombear, agitar y revolver el fundido de polieterimida a alta temperatura que puede ser muy viscoso. Los aparatos de desvolatilización adecuados incluyen, pero sin limitación, evaporadores de películas limpiadas, por ejemplo, aquellos fabricados por LUWA Company y extrusores desvolatilizantes, especialmente extrusores de doble tornillo con múltiples secciones de ventilación, por ejemplo, los fabricados por Coperion Company o Welding Engineers.

En algunas realizaciones, la polieterimida tiene una temperatura de transición vítrea de 200 a 280 °C.

A menudo es útil filtrar del fundido de polieterimida utilizando técnicas conocidas de filtración por fusión para eliminar materiales extraños, partículas carbonizadas, resinas reticuladas o impurezas similares. El filtrado del fundido puede ocurrir durante el aislamiento inicial de la resina o en una etapa posterior. La polieterimida se puede filtrar en estado fundido en la operación de extrusión. El filtrado del fundido se puede realizar utilizando un filtro con un tamaño de poro suficiente para eliminar partículas con una dimensión mayor o igual a 100 micrómetros o con un tamaño de poro suficiente para eliminar partículas con una dimensión mayor o igual a 40 micrómetros.

Se puede usar una amplia variedad de colorantes, que incluyen incluidos tintes y pigmentos. Por ejemplo, las composiciones de polieterimida/polietileno etil sulfona pueden comprender de 0,1 a 10,0 por ciento en peso de un colorante, por ejemplo, un pigmento tal como pigmentos seleccionados entre dióxido de titanio rutilo, dióxido de titanio anatasa, dióxido de titanio recubierto, dióxido de titanio pasivado, y dióxido de titanio encapsulado. El dióxido de titanio puede tener un tamaño de partícula de 0,1 a 10 micrómetros. En algunos casos, el pigmento también puede ser negro de carbón (por ejemplo, pigmento negro 7), disolvente rojo 52, disolvente violeta 36, disolvente violeta 13, pigmento marrón 24, pigmento azul 29, pigmento azul 15: 4 o combinaciones de los mismos.

La composición también puede contener un componente aditivo biocida, en particular componente aditivo antimicrobiano. Los biocidas para usar en composiciones poliméricas incluyen metales, por ejemplo, cobre, plata, zinc o combinaciones de los mismos, compuestos inorgánicos tales como silanos y diversos compuestos orgánicos, que pueden ser cualquiera de los conocidos en la técnica, por ejemplo, fenoles clorados tales como 5-cloro-2- (2,4-

- diclorofenoxi) fenol), clorhidrato de polihexametilenbiguanida (PHMB), doxiciclina, clorhexidina, metronidazol, timol, enalipol, salicilato de metilo y similares. Los biocidas como se usan en la presente incluyen aquellos clasificados como germicidas, antimicrobianos, antibióticos, antibacterianos, antivirales, antifúngicos, antiprotozoarios, antilevaduras, antiálgas y antiparasitarios. Se pueden usar combinaciones de diferentes biocidas, por ejemplo, una combinación de micropartículas o nanopartículas de plata o compuestos que contienen plata (por ejemplo, sulfato de plata, zeolitas de plata y arcilla funcionalizada con plata) y un óxido de zinc. El biocida se usa en una cantidad efectiva para proporcionar la actividad deseada, por ejemplo, una cantidad de más de 0 a 5 por ciento en peso de la composición polimérica total. En algunos casos, el biocida será térmicamente estable a la temperatura de procesamiento del polímero de 300 °C o más. Se prefieren los biocidas inorgánicos.
- La composición de polieterimida se puede preparar mediante la mezcla del fundido o una combinación de mezcla seca y mezcla del fundido. El mezclado del fundido se puede realizar en extrusores de tornillo simple o doble o dispositivos de mezclado similares que pueden aplicar un cizallamiento y calor a los componentes. El mezclado del fundido se puede realizar a temperaturas mayores o iguales que las temperaturas de fusión de las polieterimidias y menores que las temperaturas de degradación de cualquiera de los componentes de la composición. En algunas realizaciones, el mezclado del fundido adecuado se logra a una temperatura de 125 a 150 °C por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero.
- Todos los ingredientes se pueden añadir inicialmente al sistema de procesamiento. En algunas realizaciones, los ingredientes se pueden añadir secuencialmente o mediante el uso de uno o más lotes maestros.
- Las composiciones descritas anteriormente se pueden usar para fabricar artículos (que incluyen las porciones de artículos). Los artículos se pueden fabricar por cualquier procedimiento adecuado, por ejemplo, moldeado por inyección, extrusión de película, moldeado por compresión, sinterización, termoformado, moldeado por soplado, extrusión de perfil, hilado por fusión, moldeado asistido por gas, moldeado por espuma, rotomoldeado, moldeado por disolvente y similares. Los artículos también pueden comprender partes no plásticas, tales como componentes metálicos y cerámicos, tales como tornillos, sujetadores, insertos, cuchillas, conductores, antenas, revestimientos, etc.
- Los artículos pueden tener numerosas propiedades ventajosas, en particular estabilidad de color. Por ejemplo, después de la exposición a 100 ciclos de esterilización por plasma de hidrógeno usando una mezcla de vapor de peróxido de hidrógeno y plasma de peróxido de hidrógeno durante 15 minutos a 20 a 55 °C, el color de la composición polimérica del artículo (por simplicidad "el artículo") puede exhibir un cambio de color delta E de 10 unidades o menos, o 5 unidades o menos, con respecto al color del artículo antes de la primera esterilización por ciclo de plasma de hidrógeno, en la que delta E se mide de acuerdo con ASTM D2244. Por ejemplo, después de la exposición a 100 ciclos de esterilización por plasma de hidrógeno usando una mezcla de vapor de peróxido de hidrógeno y plasma de peróxido de hidrógeno durante 15 minutos a 20 a 55 °C, el color del artículo puede exhibir un delta E de 0,5 a 10 unidades, 0,5 a 8 unidades, 0,5 a 6 unidades, 0,5 a 5 unidades, 0,5 a 4 unidades, o 0,5 a 2 unidades, con respecto al color del artículo antes de la primera esterilización por ciclo de plasma de hidrógeno, en la que delta E se mide de acuerdo con ASTM D2244.
- En otra realización, el delta E del artículo es 10 unidades o menos o 5 unidades o menos después de la exposición del artículo a 100 a 200 ciclos de esterilización, en el que cada ciclo es de 10 a 60 minutos a 20 a 55 °C. Por ejemplo, después de la exposición a 100 a 200 ciclos de esterilización por plasma de hidrógeno usando una mezcla de vapor de peróxido de hidrógeno y plasma de peróxido de hidrógeno durante 10 a 60 minutos a 20 a 55 °C, el color del artículo puede exhibir un delta E de 0,5 a 10 unidades, 0,5 a 8 unidades, 0,5 a 6 unidades, 0,5 a 5 unidades, 0,5 a 4 unidades, o 0,5 a 2 unidades, con respecto al color del artículo antes de la primera esterilización por ciclo de plasma de hidrógeno, en el que el delta E se mide de acuerdo con ASTM D2244.
- En otra realización más, el delta E de un artículo que comprende las composiciones de polieterimida/polifenilén éter sulfona es menor que un delta E de otro artículo que comprende la misma composición de polímero sin la polieterimida, en el que cada delta E se mide después de la exposición a 100 ciclos de esterilización por plasma de peróxido de hidrógeno en las mismas condiciones, por ejemplo, de 100 a 200 ciclos de esterilización, en donde cada ciclo es de 10 a 60 minutos, de 20 a 55 °C.
- Los artículos también resisten la erosión/abrasión de la superficie que puede surgir durante la esterilización por plasma de peróxido de hidrógeno. En particular, los artículos pueden tener un grabado en al menos una porción de una superficie de la composición polimérica (por ejemplo, con fines de identificación). En algunas realizaciones, el grabado es legible cuando se observa desde una distancia de 0,3 metros sin aumento después de la exposición del artículo a 100 ciclos de esterilización por plasma de peróxido de hidrógeno en una variedad de condiciones, por ejemplo, después de la exposición del artículo a 100 a 200 ciclos de esterilización, en el que cada ciclo es de 10 a 60 minutos a 20 a 55 °C. La capacidad de los artículos para resistir aún más la abrasión de la superficie con la esterilización por plasma de peróxido de hidrógeno también se puede evidenciar por la capacidad de los artículos para retener su masa respectiva. En una realización, un artículo puede retener al menos el 90% de su masa inicial después de que el artículo se ha expuesto a 100 ciclos de esterilización por plasma de peróxido de hidrógeno bajo una variedad de condiciones. En una realización, un artículo puede retener al menos 91%, 92%, 93%, 94%, 95%,

96%, 97%, 98%, 99%, 99,9% de su masa inicial después de que el artículo se ha expuesto a 100 ciclos de esterilización por plasma de peróxido de hidrógeno en diversas condiciones. Los ejemplos de condiciones incluyen que cada ciclo sea de 10 a 60 minutos a 20 a 55 °C, tal como 15 minutos a 20 a 55 °C.

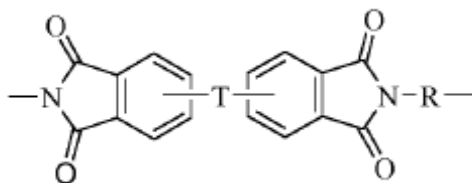
5 Los ejemplos de artículos que comprenden la composición de polieterimida/polifenilén éter sulfona incluyen piezas moldeadas, láminas, planchas, perfiles, películas o fibras. Los artículos también pueden incluir dispositivos y componentes de dispositivos tales como dispositivos médicos, dispositivos dentales, dispositivos de esterilización, dispositivos quirúrgicos, dispositivos de purificación de agua, dispositivos de descontaminación, y dispositivos para alimentos y/o preparación y/o manipulación, tal como parte de un dispositivo o sistema para recolectar, transportar o manipular cerveza, vino, leche, queso u otros productos lácteos. Los artículos específicos incluyen bandejas de
10 instrumentos quirúrgicos, asas, jaulas de animales, frascos, vasos, cuerpos de jeringas, endoscopios, ureteroscopios, catéteres, pinzas, cables, telescopios, fórceps, tijeras, taladros y similares.

15 Los artículos adicionales incluyen, y no se limitan a, equipo estéreo táctico, paletas de desfibrilador, instrumentos de electrocauterio, dilatadores esofágicos, paletas de laringoscopios, criosondas, dopplers, instrumentos endoscópicos, cables de iluminación de fibra óptica, piezas de mano de láser, fibras y accesorios, endoscopios rígidos y flexibles, cables de transductor de presión craneal, fundas de trócar, cámaras de video y acopladores, piezas de mano de pigmentación, resectoscopio/elementos de trabajo y fundas, piezas de mano de afeitadoras, equipos de energía y baterías quirúrgicos, sondas de ultrasonido, lentes oftálmicas, cables guía de paciente, esteras para bandejas de instrumentos, pinzas, tijeras, teclado y ratones médicos, bolsas y bolsitas médicas, y similares.

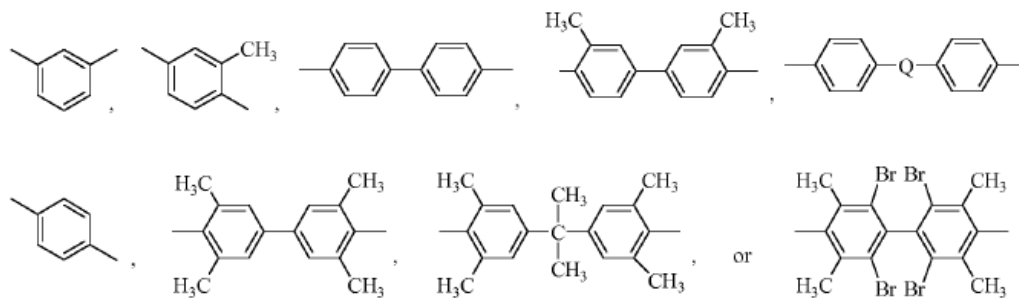
Al menos las siguientes realizaciones están dentro del alcance de la presente descripción.

20 Realización 1: Un artículo esterilizado que comprende una composición polimérica esterilizada, la composición polimérica que comprende una polieterimida, tratada con un miembro seleccionado del grupo de plasma de peróxido de hidrógeno, vapor de peróxido de hidrógeno, y sus combinaciones, la polieterimida que tiene menos de 100 ppm grupos terminales amina; en la que la polieterimida tiene un peso molecular promedio ponderado de 10.000 a 80.000 Dalton; en el que la polieterimida comprende unidades repetidas de la fórmula

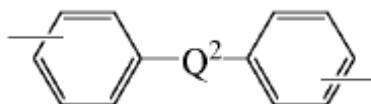
25 El artículo esterilizado de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la polieterimida comprende unidades repetidas de la fórmula



en la que R es un radical divalente de las fórmulas



30 o sus combinaciones en las que Q se selecciona de -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, y -C_yH_{2y}- en la que y es un número entero de 1 a 5; y T es -O- o n grupo de fórmula -O-Z-O- en el que los enlaces divalentes del -O- o el grupo -O-Z-O- están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', o 4,4' y Z es un grupo divalente de la fórmula



ES 2 725 783 T3

en la que Q^2 se selecciona de -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, y -C₂H₂- en la que y es un número entero de 1 a 5.

- 5 Realización 2: El artículo esterilizado de la Realización 1, en el que después de la exposición a 100 ciclos de la esterilización por plasma de hidrógeno usando una mezcla de vapor de peróxido de hidrógeno y plasma de peróxido de hidrógeno durante 30 minutos a 20 a 55 °C, el color de la composición polimérica exhibe un cambio de color de delta E de 10 unidades o menos con respecto al color de la composición polimérica antes de la primera esterilización por ciclo de plasma de hidrógeno, en la que delta E se mide de acuerdo con ASTM D2244.
- 10 Realización 3: El artículo esterilizado de la Realización 2, en el que el delta E de la composición polimérica después de la exposición del artículo a 100 ciclos de esterilización por plasma de hidrógeno es menor de 5 unidades.
- 10 Realización 4: El artículo esterilizado de la Realización 1, en el que el delta E de la composición polimérica es 10 unidades o menos después de la exposición del artículo a 100 a 200 ciclos de esterilización, en la que cada ciclo es de 10 a 60 minutos a 20 a 55 °C.
- 15 Realización 5: El artículo esterilizado de la Realización 4, en la que el delta E de la composición polimérica después de la exposición es menor de 5 unidades.
- 15 Realización 6: El artículo esterilizado de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el artículo tiene una resistencia a la tracción en deformación después de 150 ciclos de un tratamiento de un miembro seleccionado del grupo de plasma de peróxido de hidrógeno, vapor de peróxido de hidrógeno, y sus combinaciones, es al menos 12000 psi (82,7 MPa).
- 20 Realización 7: El artículo esterilizado de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que al menos una porción de la composición polimérica del artículo tiene un grabado, y en la que el grabado es legible cuando se observa desde una distancia de 0,3 metros sin aumento después de la exposición del artículo a 100 ciclos de esterilización por plasma de hidrógeno.
- 25 Realización 8: El artículo esterilizado de la Realización 7, en la que el grabado es legible cuando se observa desde una distancia de 0,3 metros sin aumento después de la exposición del artículo a 100 a 200 ciclos de esterilización, en la que cada ciclo es de 10 a 60 minutos a 20 a 55 °C.
- 25 Realización 9: El artículo esterilizado de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la polieterimida tiene menos de ppm de bisfenol A libre.
- 30 Realización 10: El artículo esterilizado de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la polieterimida comprende menos de 50 ppm grupos terminales amina.
- 30 Realización 11: El artículo esterilizado de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición polimérica además comprende, sobre la base del peso de la composición polimérica, 0,1 a 10,0 por ciento en peso de un colorante seleccionado de dióxido de titanio rutilo, dióxido de titanio anatasa, dióxido de titanio recubierto, dióxido de titanio pasivado, y dióxido de titanio encapsulado, en el que el dióxido de titanio tiene un tamaño de partícula de 0,1 a 10 micrómetros.
- 35 Realización 12: El artículo esterilizado de la Realización 11, en la que la composición polimérica además comprende un colorante seleccionado del grupo que consiste en negro de carbón, disolvente rojo 52, disolvente violeta 36, disolvente violeta 13, pigmento marrón 24, pigmento azul 29, pigmento azul 15: 4 o sus combinaciones.
- 40 Realización 13: El artículo esterilizado de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el artículo se selecciona de parte moldeada, lámina, plancha, perfil, película y fibra.
- 40 Realización 14: El artículo esterilizado de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el artículo se selecciona de un dispositivo médico, dispositivo quirúrgico, dispositivo de esterilización, dispositivo de descontaminación, dispositivo de manipulación de alimentos, dispositivo de preparación de alimentos, dispositivo de manipulación de bebidas, dispositivo de preparación de bebidas, o un componente de los mismos.
- 45 Realización 15: El artículo esterilizado de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el artículo se selecciona de un recipiente, un cuerpo de jeringa, una bandeja, una jaula para animales, un endoscopio, un ureteroscopio, un catéter, una pinza, un cable, un telescopio, fórceps, tijeras y un taladro.
- Realización 16: El artículo esterilizado de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición polimérica además comprende un biocida.
- Realización 17: El artículo esterilizado de la Realización 19, en la que el biocida se selecciona de metales, compuestos inorgánicos y compuestos orgánicos.
- 50 Realización 18: El artículo esterilizado de la Realización 19, en la que el biocida se selecciona de germicidas, antimicrobianos, antibióticos, antibacterianos, antilevaduras, antialgas, antivirales, antifúngicos, antiprotozoarios, antiparasitarios y sus combinaciones.

Realización 19: A artículo esterilizado que comprende una composición polimérica esterilizada, la composición polimérica que comprende una polieterimida, tratada con un miembro seleccionado del grupo de plasma de peróxido de hidrógeno, vapor de peróxido de hidrógeno, y sus combinaciones; en la que la polieterimida tiene un peso molecular promedio ponderado de 10.000 a 80.000 Dalton; en la que después de la exposición a 100 ciclos de esterilización durante 30 minutos a 20 a 55 °C, el color de la composición polimérica del artículo exhibe un cambio de color de delta E de 10 unidades o menos con respecto al color de la composición polimérica antes del primer ciclo de esterilización por peróxido de hidrógeno, en la que delta E se mide de acuerdo con ASTM D2244; en la que al menos una porción de la composición polimérica esterilizada tiene un grabado, en la que el grabado es legible cuando se observa desde una distancia de 0,3 metros sin aumento después de la exposición del artículo a 100 ciclos de esterilización por peróxido de hidrógeno.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes

Ejemplos

Materiales

Los materiales empleados para preparar muestras para usar en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se identifican en la Tabla 1.

Tabla 1

Material	Descripción	Fuente
PEI*	ULTEM 1000 Polieterimida (Pm = 55.000 (GPC, estándares PS), índice de refracción = 1,6586 (medido a 633 nanometros y 23 °C), Tg = 221 °C) PEI, grupos terminales amina menor de 20 ppm	SABIC Innovative Plastics
PPSU	RADEL R5100 Polifenilén éter sulfona (Pm = 49,600 (GPC, estándares PS), índice de refracción = 1,6673 (medido a 633 nanometros a 23 °C), Tg = 224 °C)	Solvay Co.
Disolvente Rojo 52	3-Metil-6-(p-toluidino)-3H-dibenz[f,ij]isoquinolino-2,7-diona	Lanxess
Disolvente Violeta 36	1,8-bis-(p-toluidino)-9,10-antraquinona	Lanxess
Disolvente Violeta 13	1-hidroxi-4-(p-toluidino)-9,10-antraquinona	Lanxess
Dióxido de titanio	Pigmento blanco 6, un TiO ₂ encapsulado de sílice-alúmina de rutilo (0,24 micrones de diámetro)	DuPont
Pigmento Marrón 24	Cromo antimonio titanio marrón	BASF
Pigmento Azul 29	Azul ultramarino	Lanxess
Pigmento Negro	Negro de carbón	Cabot
Pigmento azul 15:4	Azul de ftalocianina de cobre	Sun Chemical
*contiene 0,1 por ciento en peso de fosfito de tris(di-2,4-terc butil fenilo) (IRGAPHOS 168)		

Técnicas y procedimientos

Las mezclas se prepararon mediante extrusión de mezclas de la polifenilén éter sulfona o polieterimida en un extrusor con ventilación de vacío de tornillo simple de 2,5 pulgadas (63,5 mm). Las composiciones se enumeran en porcentaje en peso sobre la base del peso total de la composición, salvo que se indique lo contrario. El extrusor se fijó a aproximadamente 325 a 360 °C. Las mezclas se corrieron a aproximadamente 180 rotaciones por minuto (rpm) al vacío utilizando un tornillo de mezclado suave; el vacío fue de aproximadamente 20 pulgadas (508 mm) de mercurio (Hg). En algunos casos, la mezcla se sometió a filtración de fundido usando un filtro de 40 micrómetros. El extrudido se enfrió, se granuló y se secó a 135 °C. Las muestras de prueba se moldearon por inyección a una temperatura ajustada de 350 a 375 °C y una temperatura de moldeo de 150 °C, una velocidad de tornillo de aproximadamente 60 rpm, con una contrapresión de 50 psi (0,345 MPa) usando un ciclo de 30 segundos.

La cromatografía de permeación en gel (GPC) se realizó según ASTM D5296, se usaron estándares de poliestireno

para la calibración. La resistencia a la tracción se midió en barras moldeadas por inyección según ASTM D638 a una velocidad de cruceta de 0,2 pulgadas (5,08 mm)/minuto. La resistencia a la tracción se informa en deformación (Y) y la rotura (B), el porcentaje de alargamiento (% E) se informa en la rotura. La pérdida de peso se mide por comparación del peso de las barras antes y después de 150 y 300 ciclos de esterilización por plasma de peróxido de hidrógeno utilizando una balanza analítica exacta de al menos 0,01 gramos. El valor informado es un promedio de al menos 4 muestras. El porcentaje de transmisión (% T) se midió en partes moldeadas por inyección de 3,2 mm de espesor según ASTM D1003 utilizando un iluminante D65 con un ángulo de observación de 10 grados. El impacto multiaxial (MAI) se llevó a cabo en discos moldeados por inyección de 3,2 x 102 mm según ASTM 56280-10, la energía total se informa como Joules (J) y pie-libras (ft-lbs). La temperatura de transición vítrea (Tg) se midió mediante DSC en el segundo barrido utilizando una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

Prueba de esterilización del chip de color: los chips de prueba se cargaron y se ciclaron en una cámara de esterilización con peróxido de hidrógeno STERRAD® NX (fabricada por Advanced Sterilization Products, una división de Ethicon, Inc.) para evaluar la capacidad de los materiales para retener su color. Los materiales se procesaron durante el número indicado de ciclos de esterilización y posteriormente se retiraron para su evaluación. Cada ciclo consistió en 2 etapas durante un tiempo total de 30 minutos a una temperatura de 20 a 55 °C con al menos 4 minutos de exposición a un plasma de gas derivado de peróxido de hidrógeno por etapa. Cada etapa de un ciclo comprendía 0,5 min. De inyección, transferencia de 7,0 minutos, difusión de 0,5 minutos y una exposición de plasma de 4,0 minutos. El volumen de inyección del peróxido de hidrógeno acuoso 53% en peso de 1800 uL.

La exposición al vapor de peróxido de hidrógeno se realizó con un sistema de esterilización a baja temperatura AMSCO V-PRO de STERIS Co. El ciclo de esterilización comprende una fase de acondicionamiento en la que se utiliza un pulso de vacío para eliminar el aire y la humedad de la cámara, seguida de una fase de esterilización en la que se extrae el vapor de peróxido de hidrógeno y se mantiene en la cámara en una serie de pulsos de vacío y está en contacto con el artículo (al menos una porción de la cual comprende una resina PEI). La temperatura varió de 20 a 50 °C. Después de un tiempo programado, el vapor se elimina y la cámara se airea y se lleva a la presión atmosférica.

Los sistemas de esterilización STERRAD NX, 100NX y STERIS AMSCO V-PRO emplean peróxido de hidrógeno como agente esterilizante. El STERRAD NX concentra el peróxido de hidrógeno líquido para formar un vapor de peróxido de hidrógeno que está al menos parcialmente en forma de plasma. El esterilizador STERIS V-PRO forma un vapor de peróxido de hidrógeno con poco o ningún plasma.

Se usó un espectrofotómetro a un ángulo de observación de 10 grados bajo iluminación a un ángulo de 65 grados para medir los índices de color (L*, a*, b*) de cada chip de color, en tres puntos informados en el tiempo: según se moldea; 100 ciclos; y 150 ciclos. Se determinan los cambios en el valor de (L*, a*, b*) sobre el número de ciclos informado (dL, da, db) y posteriormente se ajustan al cuadrado y se suman, y se toma la raíz cuadrada del resultado ((dL²+ da²+ db²) /2 = delta E) para producir el valor informado bajo delta E. El color se midió utilizando un instrumento COLOREYE 7000A de GretagMacbeth según ASTM D2244. Además, se usó un medidor de brillo para evaluar el brillo de la superficie a 60 y 85 grados según el procedimiento ASTM D 52308 y se informó en unidades de brillo.

Las coordenadas de color, transmitancia y opacidad se determinaron usando un espectrofotómetro MacBeth CE7000. Este instrumento utiliza una fuente de luz de flash de xenón. El rango de detección y control de la longitud de onda es de 360 nm a 760 nm. Las coordenadas de color CIELab para muestras opacas y translúcidas se calculan asumiendo que ilumina D65 y un observador de 10 grados. La transmitancia es la coordenada de color Y en la escala del triestímulo de 1931: ilumina C y observador de 2 grados. Opacidad es el % de luz dispersada/transmisión total. Esto se determina en una secuencia de medición de dos etapas usando un estándar blanco y una trampa de luz. Las mediciones de transmitancia y opacidad se aplican solo a muestras translúcidas. Las mediciones de brillo en muestras opacas se realizaron con un micro-medidor de brillo BYK Gardner.

Los Ejemplos 1-3 y Ejemplos comparativos A-C: estos materiales se combinaron en las proporciones especificadas en la Tabla 2 para producir las seis clases de muestras experimentales identificadas. Cabe destacar que las mezclas PPSU y PEI/PPSU se formularon (color coincidente) de modo que los artículos resultantes tuvieran los mismos colores blanco, gris o azul que los moldeados.

50 Tabla 2

Formulaciones de color	g/Lb de resina (g/0,454 kg)	
Blanco	Ej. 1	Comp. Ej. A
Resina	PEI	PPSU
Disolvente rojo 52	0,012	0,0045

ES 2 725 783 T3

Formulaciones de color	g/Lb de resina (g/0,454 kg)	
Dióxido de titanio	46,5	33,0
Pigmento marrón 24	ninguno	0,155
Pigmento azul 29	0,42	0,35
Gris	Ej. 2	Comp. Ej. B
Resina	PEI	PPSU
Disolvente violeta 36	0,05	0,027
Dióxido de titanio	18,0	18,0
Pigmento negro 7	0,09	0,09
Pigmento azul 29	0,40	0,50
Pigmento marrón 24	0,40	0,5
Azul	Ej. 3	Comp. Ej. C
Resina	PEI	PPSU
Disolvente violeta 13	0,20	0,16
Dióxido de titanio	6,2	5,15
Pigmento azul 15:4	ninguno	0,33
Pigmento marrón 24	0,36	0,20

5 Los ejemplos 1, 2 y 3 son composiciones que contienen polieterimida, junto con los otros ingredientes enumerados en las cantidades indicadas medidas en gramos por libra de resina. Los ejemplos comparativos A, B y C contienen polifenilén éter sulfona, junto con los otros ingredientes enumerados en las cantidades indicadas medidas en gramos por libra de resina. Juntas, estas muestras presentan comparaciones de composiciones de polieterimida pigmentada con una composición de polifenilén éter sulfona pigmentada de manera similar: el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo A son blancos; el Ejemplo 2 y el Ejemplo Comparativo B son grises; y el Ejemplo 3 y el Ejemplo Comparativo C son azules.

10 Estas muestras se evaluaron de acuerdo con los procedimientos y los resultados indicados se informan en la Tabla 3.

Tabla 3: Color y brillo versus exposición a plasma de peróxido

Ejemplo	Descripción	Delta E	L*	a*	b*	Brillo 60 grados	Brillo 85 grados
Comp. Ej. A	PPSU - blanco como moldeado	0,0	86,8	-2,0	-1,4	106,7	97,7
	PPSU - blanco 100 ciclos	25,8	82,4	0,5	23,9	4,3	59,9
	PPSU - blanco 150 ciclos	37,3	78,3	5,9	34,1	4,0	46,4
	PPSU - blanco 200 ciclos	36,3	77,6	6,5	32,7	1,5	2,6
	PPSU - blanco 300 ciclos	36,4	78,5	5,8	33,2	1,4	1,1

ES 2 725 783 T3

Ejemplo	Descripción	Delta E	L*	a*	b*	Brillo 60 grados	Brillo 85 grados
Comp. Ej. B	PPSU - gris como moldeado	0,0	66,6	-1,0	-2,0	106,7	97,8
	PPSU - gris 100 ciclos	13,9	66,4	-1,2	11,9	24,8	76,1
	PPSU - gris 150 ciclos	25,6	64,6	1,4	23,4	3,5	46,2
	PPSU - gris 200 ciclos	27,2	63,9	2,6	24,9	1,5	15,5
	PPSU - gris 300 ciclos	33,6	61,7	4,5	30,8	1,1	1,6
Comp. Ej. C	PPSU - azul como moldeado	0,0	52,7	-12,1	-24,5	107,1	96,4
	PPSU - azul 100 ciclos	24,7	53,5	-14,1	0,1	33,9	85,1
	PPSU - azul 150 ciclos	40,6	54,5	-9,9	16,0	19,1	69,6
	PPSU - azul 200 ciclos	37,3	51,6	-12,8	12,8	0,9	2,8
	PPSU - azul 300 ciclos	50,6	52,7	-12,1	-24,5	0,8	1,5
Ej. 1	PEI - blanco como moldeado	0,0	87,2	-2,5	-1,0	92,6	89,7
	PEI - blanco 100 ciclos	0,7	87,9	-2,3	-1,1	68,8	91,0
	PEI - blanco 150 ciclos	0,8	87,7	-2,6	-0,4	29,8	77,0
	PEI - blanco 200 ciclos	1,8	87,6	-2,9	0,7	46,9	83,7
	PEI - blanco 250 ciclos	1,3	87,7	-2,7	0,2		87,3
	PEI - blanco 300 ciclos	1,3	87,9	-2,8	0,0	6,8	63,8
Ej. 2	PEI - gris como moldeado	0,0	66,5	-1,2	-1,8	108,1	97,9
	PEI - gris 100 ciclos	1,3	67,8	-1,3	-1,8	69,9	92,8
	PEI - gris 150 ciclos	1,9	68,2	-1,4	-1,1		96,1
	PEI - gris 200 ciclos	2,8	69,0	-1,6	-0,7	11,2	65,2
	PEI - gris 250 ciclos	3,0	69,2	-1,5	-0,6	8,5	77,4
	PEI - gris 300 ciclos	3,2	69,5	-1,5	-0,7	6,7	66,5
Ej. 3	PEI - azul como moldeado	0,0	52,9	-12,2	-25,0	108,4	98,9
	PEI - azul 100 ciclos	0,4	53,0	-12,6	-24,8	67,1	91,6
	PEI - azul 150 ciclos	1,3	52,8	-12,3	-23,7	51,4	88,2
	PEI - azul 200 ciclos	2,1	53,0	-12,6	-22,9	36,8	84,5
	PEI - azul 250 ciclos	1,8	53,0	-12,5	-23,2	8,0	73,8
	PEI - azul 300 ciclos	1,7	52,5	-12,9	-23,5	14,1	73,6

Las composiciones de PEI demuestran un gran rendimiento en la retención del color después de la esterilización repetida en plasma de peróxido y mostraron una mejora significativa en la estabilidad del color en comparación con PPSU después de 100, 150, 200, 250 y 300 ciclos de esterilización por plasma de peróxido. Se observaron grandes cambios delta E después de 100 ciclos para las muestras de PPSU de los Ejemplos comparativos A (25,8), B (25,6) y C (24,7), en comparación con los cambios delta E sorprendentemente mucho menores observados en las

composiciones de PEI: Ejemplo 1 (0,7), Ejemplo 2 (1,3) y Ejemplo 3 (0,4), respectivamente. Números más altos de ciclos de esterilización dan incluso mayores diferencias en el cambio de color entre los ejemplos comparativos de PPSU y la resina PEI.

5 Un gran aumento en delta E es una representación numérica del grado de cambio de color, 0 es una condición de "no cambio".

Ejemplo 4 y Ejemplo Comparativo D - Se prepararon chips de prueba a partir de resina de poliimida de color natural no pigmentada de acuerdo con la invención, denominado Ejemplo 4 (PEI); y polifenilén éter sulfona de color natural no pigmentado, denominado Ejemplo Comparativo D (PPSU). Estas muestras se expusieron a 100,150, 200 y 300 ciclos de esterilización por peróxido de plasma, se evaluaron y los resultados se informan en la Tabla 4.

10 Tabla 4: Color, opacidad y transmisión versus la exposición al plasma de peróxido

Ejemplo	Comp. Ej. D	EJ. 4
Composición	PPSU sin color	PEI sin color
Delta E como moldeado	0,0	0,0
Delta E 100 ciclos	10,0	4,9
Delta E 150 ciclos	16,6	5,5
Delta E 200 ciclos	24,1	6,4
Delta E 300 ciclos	34,4	6,6
%Opacidad como moldeado	5,1	2,6
%Opacidad 100 ciclos	83,7	18,7
%Opacidad 150 ciclos	91,7	27,3
%Opacidad 200 ciclos	98,5	25,9
%Opacidad 300 ciclos	99,6	68,0
%T como moldeado (3,2 mm)	68,7	47,8
% Retención %T 100 ciclos	83,6	100,0
% Retención %T 150 ciclos	76,9	100,0
% Retención %T 200 ciclos	78,9	100,0
% Retención %T 300 ciclos	64,6	100,0
%T como moldeado	68,7	47,8
%T 100 ciclos	57,4	55,1
%T 150 ciclos	52,8	55,9
%T 200 ciclos	54,2	57,0
%T 300 ciclos	44,4	57,3

15 El Ejemplo comparativo D de PPSU muestra un rápido amarillamiento con un valor delta E de 24,1 después de 200 ciclos, también hay una pérdida de la transmisión inicial (que cae a 78,9% del valor inicial) así como un aumento muy grande en la opacidad que va de 5,1 a 98,5% de opacidad con la parte de PPSU inicialmente transparente que se vuelve opaca. La resina PEI del Ejemplo 4 tiene un valor delta E después de 200 ciclos de 6,4 con 100% de retención de transmisión.

La tabla 5 muestra los cambios en las propiedades mecánicas, peso molecular promedio ponderado (Pm) del

polímero y el cambio en el peso de las partes moldeadas para el Ejemplo 4 (PEI) y el Ejemplo comparativo D (PPSU) después de 150 y 300 de ciclos de esterilización por plasma de peróxido.

Tabla 5: Propiedades mecánicas, Pm & pérdida de Peso versus la exposición a plasma de peróxido

Ejemplo	Comp. Ej. D	EJ. 4
Composición	PPSU sin color	PEI sin color
T. Mod como moldeado psi	318000 (2192,5 MPa)	454000 (3130,2 MPa)
T. Str (Y) como moldeado psi	11000 (75,8 MPa)	14900 (102,7 MPa)
T. Str (B) como moldeado psi	10300 (71,0 MPa)	12200 (84,1 MPa)
Alarg. (B) como moldeado %	92	62
T. Str (Y) 150 ciclos psi	10480 (72,3 MPa)	14890 (102,7 MPa)
T. Str (B) 150 ciclos psi	8380 (57,8 MPa)	11700 (80,7 MPa)
Alarg. (B) 150 ciclos %	12	49
Energía total MAI J como moldeado	61,9	51,5
Energía total MAI J 150 ciclos	15,0	31,4
Energía total MAI J 300 ciclos	4,6	25,4
Pm como moldeado	49,064	50,795
Pm 150 ciclos	47,841	50,667
Pm 300 ciclos	46,991	50,744
% pérdida de peso 150 ciclos	2,09	0,50
% pérdida de peso 300 ciclos	8,25	0,63
T. Str = resistencia a la tracción; T. mod = módulo de tracción		

- 5 La muestra de PEI de color natural no pigmentada, Ejemplo 4, demostró una retención superior de las propiedades de tracción, comenzando con una resistencia a la tracción en deformación de 14,900 psi (102,7 MPa), que solo cae después de 150 ciclos a 14,890 psi (102,7 MPa), el Ejemplo comparativo PPSU D tuvo una resistencia a la tracción en deformación inicial de 11.000 psi (75,8 MPa) que cae a 10,480 psi (72,3 MPa). El porcentaje de alargamiento en la rotura después de PEI fue de 49% después de 150 ciclos de esterilización, mientras que la muestra de PPSU cayó a 12%. La muestra 4 también mostró una retención superior de su Mw inicial después de 150 y 300 ciclos versus el Ejemplo comparativo D de PPSU. El Ejemplo comparativo D tiene un mayor impacto multiaxial inicial. (Energía total MAI = 61,9 J) que el PEI del Ejemplo 4, pero pierde la mayor parte de su energía de impacto total después de 150 y 300 ciclos de esterilización por plasma de peróxido (MAI = 15,0 y 4,6 J). El Ejemplo 4 tiene una energía total de MAI más alta después de 150 y 300 ciclos de 31,4 y 25,4 J. El Ejemplo Comparativo D muestra además una pérdida de peso después de 150 y 300 ciclos de 2,09 y 8,25%, mientras que la resina PEI del Ejemplo 4 muestra menos del 1% de pérdida de peso. La muestra de PEI tenía una Tg de 218 °C. Los análisis de GPC del Ejemplo 4 muestran que PEI tuvo una caída en el peso molecular promedio ponderado (Mw) de solo 51 Dalton después de 300 ciclos de esterilización en comparación con el control PPSU, ejemplo D que tuvo una caída de 2073 Dalton.
- 10
- 15
- 20 Las marcas se grabaron en la superficie de todas las muestras con un lápiz metálico antes de la esterilización. Sin embargo, después de 150 ciclos, las marcas grabadas desaparecieron de la superficie de las muestras de PPSU del Ejemplo Comparativo D, mientras que las muestras de PEI, ejemplo 4, conservaron sus marcas de identificación grabadas.
- 25 Las muestras del Ejemplo 4 mostraron así una condición general sorprendentemente mejor después de 150 ciclos de esterilización por plasma de peróxido que las muestras de PPSU. Además, las muestras de PPSU se decoloraron hacia rojo/naranja, mientras que las muestras del Ejemplo 4 conservaron su aspecto.

5 Ejemplos 5-7 y Ejemplos comparativos EG. Las composiciones coloreadas de la Tabla 2 se expusieron a 200 y 300 ciclos de esterilización con vapor de peróxido de hidrógeno en un sistema de esterilización STERIS AMSCO V-PRO a baja temperatura (20 a 50 °C) usando un ciclo de 55 minutos. (el "Ciclo Lumen" que utiliza 59% de peróxido de hidrógeno). El vapor de peróxido de hidrógeno es una técnica de esterilización más suave que el plasma de peróxido de hidrógeno. Los ejemplos comparativos E, F y G, PPSU blanco, gris y azul mostraron un gran color de 29,3, 10,2 y 46,4 delta E después de 300 ciclos. PEI en los mismos colores, Ejemplos 5, 6 y 7, mostró cambios de color de solo 1,3, 2,2 y 1,1 delta E, cambios apenas perceptibles para la visión humana.

Tabla 6: Exposición de color versus vapor de peróxido

Ejemplo	Descripción	Delta E	L*	a*	b*
Comp. Ej. E	PPSU - blanco como moldeado	0,0	87,1	-2,5	-0,7
	PPSU - blanco 200 ciclos	4,5	87,2	-3,2	3,8
	PPSU - blanco 300 ciclos	29,3	81,1	3,9	27,2
Comp. Ej. F	PPSU - gris como moldeado	0,0	66,7	-1,0	-2,0
	PPSU - gris 200 ciclos	1,5	67,3	-1,3	-0,6
	PPSU - gris 300 ciclos	10,2	67,2	-1,3	8,2
Comp. Ej. G	PPSU - azul como moldeado	0,0	52,2	-11,0	-25,9
	PPSU - azul 200 ciclos	20,2	53,7	-16,1	-6,4
	PPSU - azul 300 ciclos	46,4	57,4	-2,4	19,4
Ej. 5	PEI - blanco como moldeado	0,0	87,2	-2,3	-0,6
	PEI - blanco 200 ciclos	1,2	87,7	-2,1	-1,7
	PEI - blanco 300 ciclos	1,3	87,8	-2,1	-1,7
Ej. 6	PEI - gris como moldeado	0,0	66,6	-1,4	-2,1
	PEI - gris 200 ciclos	1,7	68,3	-1,5	-2,2
	PEI - gris 300 ciclos	2,2	68,8	-1,5	-2,0
Ej. 7	PEI - azul como moldeado	0,0	52,9	-12,7	-24,2
	PEI - azul 200 ciclos	0,3	53,0	-12,5	-24,4
	PEI - azul 300 ciclos	1,1	52,4	-11,8	-24,6

10

Ejemplos 8 y 9 y Ejemplos comparativos H y I

15 La Tabla 7 muestra la retención del impacto multiaxial (MAI), resistencia a la tracción en deformación y el % de alargamiento a la rotura para PPSU transparente no pigmentada (Ejemplo comparativo H) y PEI (Ejemplo 8) después de 150 y 300 ciclos de exposición al vapor de peróxido de hidrógeno. Después de 300 ciclos, la muestra de PPSU tiene solo 13% de alargamiento y tiene una falla de MAI frágil con una energía de impacto total de solo 12,8 ft-lb (17,4 J). El artículo de PEI después de 300 ciclos de esterilización tiene un alargamiento a la rotura del 86% con una energía de impacto total MAI de 30,5 ft-lb (41,4 J).

20

Tabla 7: Propiedades mecánicas versus exposición a vapor de peróxido

Ejemplo	Descripción	Energía total MAI Ft-lbs	Energía total MAI J	Resistencia a la tracción (Y) psi (MPa)	% Alargamiento a la rotura
	PPSU como moldeado	25,58	77,3	11990 (82,7)	105
Comp. Ej. H	PPSU 150 ciclos	28,94	86,5	10430 (71,9)	100
	PPSU 300 ciclos	5,80	17,4	10020 (69,1)	13
	PEI como moldeado	17,55	52,4	14800 (102,0)	93
Ej. 8	PEI 150 ciclos	14,24	42,6	14840 (102,3)	91
	PEI 300 ciclos	13,83	41,4	14710 (101,4)	86

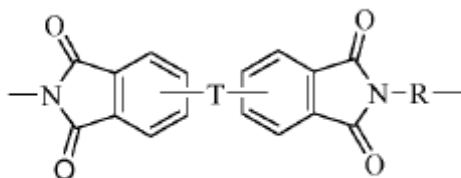
5 La Tabla 8 muestra los cambios en el color, el % de opacidad y el% de transmisión después de la exposición de PPSU transparente no pigmentada (Ejemplo comparativo I) y PEI (Ejemplo 9) a 150 y 300 ciclos de esterilización con vapor de peróxido de hidrógeno. Después de 300 ciclos de esterilización, la resina PPSU experimenta un fuerte amarillamiento (Delta E = 38,3) con la formación de 22,5% de opacidad y una caída en el% de transmisión a 53,1%. En el ejemplo 9, el artículo de polieterimida esterilizado (PEI) tiene un cambio de color Delta E de solo 2,5, un % de opacidad de 3,3% y un% de transmisión a 3,2 mm de espesor de más de 70%.

Tabla 8: Aspecto versus exposición al vapor de peróxido

Ejemplo	Descripción	L*	a*	b*	Delta E	% Opacidad	% Transmisión
Comp. Ej. I	PPSU como moldeado	85,2	0,2	23,8	0,0	6,3	67,6
	PPSU 150 ciclos	86,8	-0,4	24,1	1,8	7,2	71,0
	PPSU 300 ciclos	76,5	5,9	60,7	38,3	22,5	53,1
Ej. 9	PEI como moldeado	85,9	-4,7	51,2	0,0	1,2	69,8
	PEI 150 ciclos	87,4	-5,6	50,2	2,0	1,6	72,9
	PEI 300 ciclos	87,7	-5,4	49,6	2,5	3,3	73,4

REIVINDICACIONES

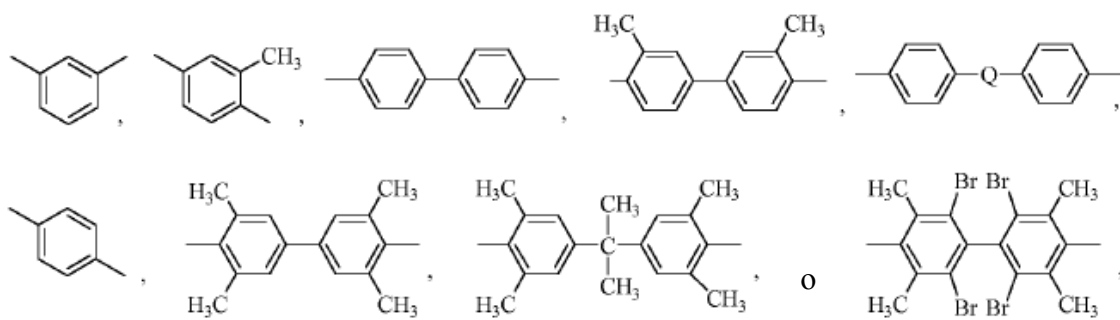
- 5 1. Un artículo esterilizado que comprende una composición polimérica esterilizada por plasma de peróxido de hidrógeno, la composición polimérica que consiste en una polieterimida que tiene menos de 100 ppm de grupos terminales amina y un peso molecular promedio ponderado de 10.000 a 80.000 Dalton medido por medio de GPC (estándares de PS) ASTM D5296, un colorante opcional y un componente aditivo biocida opcional o combinación de los mismos; en el que después de la exposición a 100 ciclos de la esterilización por plasma de hidrógeno usando una mezcla de vapor de peróxido de hidrógeno y plasma de peróxido de hidrógeno durante 30 minutos de 20 a 55 °C, el color de la composición polimérica exhibe un cambio de color de delta E de 10 unidades o menos con respecto al color de la composición polimérica antes del primer ciclo de esterilización por plasma de hidrógeno, en el que delta E se mide de acuerdo con ASTM D2244.
- 10 2. El artículo de la reivindicación 1, en el que el delta E de la composición polimérica después de la exposición del artículo a 100 ciclos de esterilización por plasma de hidrógeno es menor de 5 unidades.
- 15 3. El artículo de la reivindicación 1, en el que el delta E de la composición polimérica es 10 unidades o menos después de la exposición del artículo de 100 a 200 ciclos de esterilización, en el que cada ciclo es de 10 a 60 minutos de 20 a 55 °C.
- 20 4. El artículo de la reivindicación 3, en el que el delta E de la composición polimérica después de la exposición es menor de 5 unidades.
- 25 5. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el artículo tiene una resistencia a la tracción en deformación después de 150 ciclos de un tratamiento de un miembro seleccionado del grupo de plasma de peróxido de hidrógeno, vapor de peróxido de hidrógeno, y sus combinaciones, es al menos 82,7 MPa (12000 psi) medido en barras moldeadas por inyección según ASTM D638 a 0,2 pulgadas (5,08 mm)/minuto de velocidad de cruceta.
- 30 6. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el artículo se selecciona de una pieza moldeada, lámina, plancha, perfil, película y fibra.
- 35 7. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el artículo se selecciona de un dispositivo médico, dispositivo quirúrgico, dispositivo de esterilización, dispositivo de descontaminación, dispositivo de manipulación de alimentos, dispositivo de preparación de bebidas, dispositivo de manipulación de bebidas, dispositivo de preparación de bebidas, o un componente de los mismos.
8. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el artículo se selecciona de un recipiente, un cuerpo de jeringa, una bandeja, una jaula para animales, un endoscopio, un ureteroscopio, un catéter, una pinza, un cable, un telescopio, fórceps, tijeras y un taladro.
9. El artículo de la reivindicación 1, en el que el biocida se selecciona de metales, compuestos inorgánicos y compuestos orgánicos.
10. El artículo de la reivindicación 1, en el que el biocida se selecciona de germicidas, antimicrobianos, antibióticos, antibacterianos, antilevaduras, antialgas, antivirales, antifúngicos, antiprotozoarios, antiparasitarios y sus combinaciones.
11. El artículo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la polieterimida comprende unidades repetidas de la fórmula



40

en la que

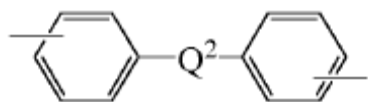
R es un radical divalente de las fórmulas



o sus combinaciones, en la que Q se selecciona de -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, y -C_yH_{2y}- en la que y es un número entero de 1 a 5; y

5

T es -O- o un grupo de fórmula -O-Z-O- en el que los enlaces divalentes del grupo -O- o el grupo -O-Z-O- están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', o 4,4' y Z es un grupo divalente de la fórmula



en la que Q² se selecciona de -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, y -C_yH_{2y}- en la que y es un número entero de 1 a 5.