

CAVELIER

ABOGADOS

www.cavelier.com
cavelier@cavelier.com

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

142
141

Teléfono: (57-1) 347 3611
Telefax: (57-1) 211 8650
(57-1) 540 0860
Fax in U.S.A.: (1-305) 381 9660

Señora Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 04-017390-00005-0000

Fecha: 2007-08-30 16:35:40 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEI/II Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 84

Trámite : 002
Evento : 001
Actuación : 444

Referencia : Expediente No. 04.017.390
Asunto : Solicitud de patente para **"TUBERÍA DE USO MEDICO
HECHA DE POLIBUTADIENO"**
Solicitante : BAXTER INTERNATIONAL INC.
Fecha de solicitud : 26 de febrero de 2004

1. Yo, Emilio FERRERO, obrando como apoderado del solicitante en el asunto antes identificado, me refiero al oficio número 6590 notificado por fijación en lista de 1 de junio de 2007.

2. Mediante oficio número 6008 se puso en conocimiento del solicitante el informe que contiene las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente. Atiendo a las observaciones de la manera siguiente:

REIVINDICACIONES:

El Examinador argumenta que las reivindicaciones 8 y 24 se sustentan en una imprecisión ya que no especifican la cantidad específica que reivindican y agrega que en dichas reivindicaciones se incluye la expresión "amina impedida" que carece de significado técnico.

143
142

Por otro lado, el Señor Examinador recomienda que la reivindicación 16 sea corregida ya que tiene un error tipográfico. Con respecto a la reivindicación 36, el Examinador dice que esta revela un objetivo pero no las características técnicas que permitan entender cómo llegar ese resultado.

En respuesta a la anteriores objeciones la solicitante ha corregido la reivindicación 8 de manera que se mencionan las cantidades específicas de la amina impedida, las cuales están debidamente sustentadas en la descripción de la invención.

Adicionalmente y contrario a lo afirmado por el Examinador la amina impedida es definida en la descripción, allí se expresa que es deseable adicionar 1 a 5 % por peso de un preservante, que preferiblemente es un preservante de aminas impedidas, las cuales adicionalmente pueden ser identificadas en el MANUAL DE MODIFICANTES Y ADITIVOS PLÁSTICOS, el cual es anotado como referencia en la descripción.

Consecuentemente, la descripción enseña y sugiere suficientes ejemplos para el término amina impedida de manera que un técnico medio en la materia podría entender claramente el significado de dicho término.

Por su lado, la reivindicación 16 ha sido corregida en los términos sugeridos por el Examinador. Adicionalmente, las reivindicaciones 24 y 36 fueron eliminadas del pliego reivindicatorio.

UNIDAD INVENTIVA

El señor examinador argumenta que no existe unidad de invención dado que esta solicitud abarca por lo menos 14 diferentes objetos.

En repuesta a esta objeción mi representada ha decidido eliminar del pliego reivindicatorio original las reivindicaciones originales 4 a 6, 10 a 16, 18 a 36 y 53 a 90. De esta forma el nuevo pliego reivindicatorio compuesto por 24 reivindicaciones en las que se reivindica un grupo definido de la invención que está relacionado entre sí por lo cual se supera la anterior objeción.

De otro lado, las reivindicaciones independientes 9 y 17 han sido corregidas de manera que ahora son dependientes de la reivindicación 1 dándole concisión al pliego reivindicatorio.

Y adicionalmente, para superar la objeción respecto a la unidad inventiva, la solicitante presenta una (1) solicitud divisional conformada por 70 reivindicaciones.

USOS

El Señor Examinador argumenta que las reivindicaciones 17 a 91 se refieren al uso de una composición y no al objeto de protección. Por lo cual sugiere que sean eliminadas.

A este respecto mi representada expresa su desacuerdo por cuanto las reivindicaciones independientes que dentro de este grupo se mantienen en el nuevo pliego reivindicatorio (reivindicaciones 37 y 91) no se refieren a un uso como tal.

En efecto, se debe tener en cuenta que la reivindicación 37 y sus dependientes están reivindicando un producto por sus elementos, esto es, una tubería con capas múltiples que comprenden el polímero novedoso. Por lo tanto, si bien estas reivindicaciones mencionan el polímero objeto de la primera reivindicación independiente es claro que no pretenden proteger un uso del mismo sino un producto, dentro de cuyos elementos, se encuentra el mencionado polímero.

Por su parte, la reivindicación 91 y sus dependientes reivindican un método para hacer la tubería que esta compuesta, entre otros elementos, por el polímero de las reivindicaciones precedentes.

Al respecto respetuosamente me permito poner de presente al Despacho que en ambos casos se trata de reivindicaciones de producto y de procedimiento, respectivamente, redactadas de acuerdo con las especificaciones aceptadas por su Despacho al respecto y cuya inclusión en el nuevo pliego reivindicatorio no solo no está prohibida sino que está expresamente permitida por la Guía para el examen de las solicitudes de patentes¹ de 1982 cuando señala que se pueden

¹ GUÍA PARA EL EXAMEN DE SOLICITUDES DE PATENTES. Ginebra, 1982. pág.18 núm 77.

incluir varias reivindicaciones independientes en una solicitud de patente que se refieran por ejemplo a un producto intermedio y a uno final, así como al método de fabricación del producto en cuestión.

Por lo tanto, estas reivindicaciones no pueden ser consideradas como usos y menos aún afectan el concepto de unidad de invención de la presente solicitud de patente.

DETERMINACIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

Si bien los documentos citados por el Examinador como anterioridades no fueron analizados por su Despacho para concluir de qué manera afectan la patentabilidad de la presente invención, mi representada manifiesta y solicita tener en cuenta lo siguiente:

Las anterioridades D1 a D5 no describen ni sugieren una mezcla de polímeros para fabricar dispositivos médicos que comprendan un primer polímero sindiotáctico de baja cristalinidad 1,2 polibutadieno que tienen una cristalinidad menor de 50% como requisito dado por la reivindicación 1.

Adicionalmente, la solicitante manifiesta que D1 a D5 no establecen ni sugieren tuberías multicapa que contengan un capa inicial de una mezcla de polímeros que comprende 1,2 polibutadieno y un segundo 1,2 polibutadieno como se expresa en la reivindicación original 37.

Además, D1 a D5 no enseñan una tubería multicapa con una segunda capa de material polimérico unido a la primera capa comprendido por una mezcla de polímeros dispuestos concéntricamente como se expresa en la reivindicación original 37 .

Finalmente, D1 a D5 no enseñan los pasos de fabricación reivindicado de una tubería con la mezcla de polímeros novedosa como se expresa en la reivindicación original 91.

Por lo expuesto anteriormente mi representada manifiesta que D1 a D5 no enseñan, ni sugieren, ni describen los elementos de las reivindicaciones independientes originales 1, 37 y 91

146
145

CAVELIER

ABOGADOS

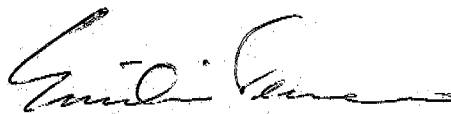
y sus dependientes, por lo tanto la presente invención es novedosa e inventiva frente a las referencias D1 a D5.

3. Puesto que se han atendido a cabalidad las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente, atentamente solicito que se conceda la patente solicitada.

Anexos:

1. Nuevo pliego reivindicatorio
2. Formulario para modificaciones
3. Formulario para la solicitud de divisional
4. Recibo por valor de \$99.000 por concepto de modificaciones en solicitud pendiente
5. Recibo por concepto de solicitud de patente correspondiente a la Divisional

Bogotá,
Señora Jefe,



EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

COLO 05873 841 011 5

COLO 05873 841 021 4

MSM\MSM\ID-106597\WPCL5873

No. M-2007-106597\MSM

FORMULARIO UNICO DE CORRECCIONES Y MODIFICACIONES

1	SOLICITUD DE: ☐ Corrección de Error Material ☒ Modificación a una solicitud	
2 SOLICITANTE	Nombre: BAXTER INTERNATIONAL INC sociedad constituida y existente bajo las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos de América. Dirección: One Baxter Parkway Deerfield, Illinois 60015, Estados Unidos de América Nacionalidad o Domicilio: Deerfield, Illinois, Estados Unidos de América Teléfono: 546 09 70 Fax: 249 40 70 E-mail: clientes@camyp.com	IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número: _____
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: Emilio FERRERO Dirección: Carrera 4ª No. 72-35 Teléfono: 347 36 11 Fax: 217 92 11 E-mail: cavelier@cavelier.com	IDENTIFICACION C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número: 438.019 TP 31.929
4	Número de expediente: 04.017.390	
5	Descripción de la corrección o modificación solicitada: Se presenta nuevo capítulo reivindicatorio compuesto por 24 reivindicaciones, para subsanar toda posible falta de claridad y unidad inventiva de la presente solicitud. Para que se realice el examen de patentabilidad sobre el mismo.	
6	Comprobante de pago No. 07-64.898 Fecha: 13 de agosto de 2007	
7	Anexos ☒ Comprobante de pago de la tasa por \$99.000.00 ☐ Poderes, si fuere el caso ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal de las partes, cuando sean personas jurídicas.	
8	NOMBRE: EMILIO FERRERO	FIRMA:  C.C. 438.019 de Usaquén T.P.A. 31.929

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de polímeros que comprende:
 - Un primer 1,2 polibutadieno de baja cristalinidad sindiotáctico que tiene una cristalinidad menor de 50% y que está presente en la mezcla desde 1% hasta 99% en peso y que tiene una temperatura de primer punto de fusión; y
 - Un segundo 1,2 polibutadieno sindiotáctico que está presente en la mezcla de 1% a 99% en peso y que tiene una temperatura de segundo punto de fusión que es superior a la temperatura del primer punto de fusión.
2. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual la temperatura de primer punto de fusión es inferior a aproximadamente 100 grados centígrados.
3. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual la temperatura de primer punto de fusión es inferior a aproximadamente 90 centígrados.
4. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el segundo 1,2 polibutadieno sindiotáctico es un segundo 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad.
5. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 1 que además comprende desde 1% hasta 5% en peso de una amina impedida.
6. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 1 habiendo sido la mezcla expuesta a una radiación esterilizante de aproximadamente 15 Geys a aproximadamente 45 kGys.
7. Una tubería que comprende:
 - Una pared lateral de la mezcla de acuerdo con la reivindicación 1.
8. Una tubería de múltiples capas, que comprende:
 - Una primera capa, de una mezcla de polímeros que comprende un primer 1,2 polibutadieno, presente en de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99 por ciento en peso de la mezcla, y que tiene una temperatura de primer punto de fusión;
 - y un segundo 1,2 polibutadieno, presente en de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99% en peso de la mezcla, y que tiene una temperatura de segundo punto de fusión que es superior a la temperatura del primer punto de fusión;
 - y una segunda capa, de un material polimérico fijada a la primera capa y dispuesta concéntricamente con respecto a la misma.
9. La tubería de acuerdo con la reivindicación 8, en la cual la segunda capa es una poliolefina.
10. La tubería de acuerdo con la reivindicación 9, en la cual la poliolefina es obtenida de la polimerización de una olefina.

11. La tubería de acuerdo con la reivindicación 10, en la cual la olefina es seleccionada de entre el grupo consistente en olefinas cíclicas y olefinas acíclicas.

12. La tubería de acuerdo con la reivindicación 10, en la cual la poliolefina es un 1,2 polibutadieno.

13. La tubería de acuerdo con la reivindicación 10, en la cual la poliolefina es un 1,2 polibutadieno sindiotáctico.

14. La tubería de acuerdo con la reivindicación 10, en la cual la poliolefina es un 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad, —————→

Relativo

15. La tubería de acuerdo con la reivindicación 14, en la cual la segunda capa se halla posicionada concéntricamente alrededor de la primera capa.

16. La tubería de acuerdo con la reivindicación 14, en la cual la segunda capa se halla posicionada concéntricamente dentro de la primera capa.

17. La tubería de acuerdo con la reivindicación 15, en la cual el 1-2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad tiene una cristalinidad inferior a 150 %.

18. La tubería de acuerdo con la reivindicación 15, en la cual el 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad tiene una cristalinidad inferior a aproximadamente el 45 %.

19. La tubería de acuerdo con la reivindicación 15, en la cual el 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad tiene una cristalinidad inferior a aproximadamente el 40 %.

20. La tubería de acuerdo con la reivindicación 15, en la cual el 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad tiene una cristalinidad de aproximadamente 13 % a aproximadamente 40 %.

21. La tubería de acuerdo con la reivindicación 15, en la cual el 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad tiene una cristalinidad de aproximadamente 15 % a aproximadamente 30 %.

22. La tubería de acuerdo con la reivindicación 15, en la cual el 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad tiene un punto de fusión inferior a aproximadamente 90 ° C.

23. La tubería de acuerdo con la reivindicación 15, en la cual el 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad tiene un punto de fusión superior a aproximadamente 91 ° C pero inferior a 120 ° C.

24. Un método para fabricar una tubería, que comprende los pasos siguientes:

- Proveer una mezcla de un primer 1,2 polibutadieno presente en de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99 % en peso de la mezcla y que tienen una temperatura de primer punto de fusión y un segundo 1,2 polibutadieno presente en de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99 en peso de la mezcla y que tiene una

11

150
129

temperatura de segundo punto de fusión que es superior a la temperatura del primer punto de fusión;

- Extruir la mezcla en forma de una tubería; y
- Calentar la tubería de manera de reducir la tendencia de la tubería a cristalizarse a lo largo del tiempo.

{ como
—

COLO 5873 841 11 5
ASG\ID-106747\WPCL5873

151
150**Industria y Comercio**
SUPERINTENDENCIA

Espacio reservado para el adhesivo de radicación

FORMULARIO ÚNICO DE CONVERSIÓN, DIVISIÓN Y FUSIÓN DE SOLICITUDES

1			SOLICITUD DE:		
☐ Conversión.			☒ División		
☐ Fusión					
☐ Patente de Invención			☐ Patente de Modelo de Utilidad		
☐ Registro de Diseño Industrial			☐ Esquemas de Trazado para Circuitos Integrados		
2 SOLICITANTE (71)		IDENTIFICACIÓN			
Nombre: BAXTER INTERNATIONAL INC sociedad constituida y existente bajo las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos de América					
Dirección: One Baxter Parkway Deerfield, Illinois 60015, Estados Unidos de América		C.C. ☐ NIT ☐			
Nacionalidad o Domicilio: Deerfield, Illinois, Estados Unidos de América		C.E. ☐ Otro ☐			
Teléfono: 546 09 70 Fax: 249 40 70		Cual _____			
E-mail: <u>clientes@cavelier.com</u>		Número _____			
3 REPRESENTANTE O APODERADO		IDENTIFICACIÓN			
Nombre: EMILIO FERRERO		C.C. ☒ NIT ☐			
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35		C.E. ☐ Otro ☐			
Teléfono: 347 36 11 Fax: 217 92 11		Cual _____			
E-mail: <u>cavelier@cavelier.com.</u>		Número <u>438.019</u> T.P <u>31.929</u>			
4 CONVERSIÓN		5 DIVISIÓN		6 FUSIÓN	
Expediente No: _____ De: _____ A: _____		Expediente No: <u>04.017.390</u> No. de Divisionales: <u>1</u>		Expediente No: _____ Expediente No: _____	
7 Comprobante de pago No.: <u>07-67.422</u> Fecha: <u>22 de agosto de 2007</u>					

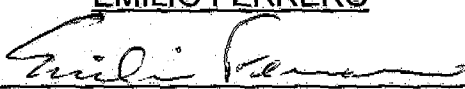
151
152

8

Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa por \$ 482.000
- ☒ Poderes, si fuere el caso
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal de las partes, cuando sean personas jurídicas.
- ☒ Copia de la Solicitud Divisional.

9

NOMBRE:EMILIO FERRERO**FIRMA:**

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

MSM



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Espacio reservado para el adhesivo de radicación

FORMULARIO ÚNICO DE CONVERSIÓN, DIVISIÓN Y FUSIÓN DE SOLICITUDES

1

SOLICITUD DE:

☐ Conversión.

☒ División

☐ Fusión

☐ Patente de Invención

☐ Patente de Modelo de Utilidad

☐ Registro de Diseño Industrial

☐ Esquemas de Trazado para Circuitos Integrados

2

**SOLICITANTE
(71)**

Nombre: BAXTER INTERNATIONAL INC
sociedad constituida y existente bajo las
leyes del Estado de Delaware, Estados
Unidos de América.

Dirección: One Baxter Parkway
Deerfield,
Illinois 60015,
Estados Unidos de América

Nacionalidad o Domicilio:
Deerfield,
Illinois,
Estados Unidos de América

Teléfono: 546 09 70 **Fax:** 249 40 70

E-mail: clientes@cavelier.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número _____

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**

Nombre: EMILIO FERRERO

Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35

Teléfono: 347 36 11 **Fax:** 217 92 11

E-mail: cavelier@cavelier.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número 438.019 T.P 31.929

4

CONVERSIÓN

Expediente No: _____

De: _____

A: _____

5

DIVISIÓN

Expediente No: 04.017.390

No. de Divisionales: 1

6

FUSIÓN

Expediente No: _____

Expediente No: _____

7

Comprobante de pago No.: 07-67.422

Fecha: 22 de agosto de 2007

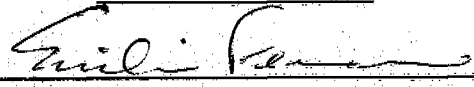
154
14
13

8

Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa por \$ 482.000
- ☒ Poderes, si fuere el caso
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal de las partes, cuando sean personas jurídicas.
- ☒ Copia de la Solicitud Divisional.

9

NOMBRE:**EMILIO FERRERO****FIRMA:****C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929**

MSM

05873
08613

PODER

POWER OF ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado(s)
BAXTER INTERNATIONAL INC.

domiciliado(s) en
Deerfield, Illinois, E.E.U.U.

por el presente conferimos poder a
GERMAN CAVELIER tpa. 832
GONZALO PERDOMO tpa. 831
EMILIO FERRERO tpa. 31929
LUZ CLEMENCIA DE PAEZ tpa. 23555
Domiciliados en la Carrera 4a. No. 72-35,
Bogotá, Colombia

y para obtener la protección de mi (nuestra) pro-
piedad industrial, a cuyo efecto autorizamos a
los dichos apoderados para que nos representen
ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan
o no jurisdicción, especialmente ante las del or-
den administrativo, contencioso-administrativo y
judicial, en todo lo concerniente a los siguientes
asuntos: a) Obtención de patentes de invención,
modelos y dibujos industriales; el registro de
marcas de fábrica, colectivas y de servicio; el de-
pósito de nombres comerciales y enseñas; su re-
novación, traspaso, cambio de nombre o domi-
cilio, cancelación voluntaria, y el registro de li-
cencias de uso de esos derechos; b) las acciones
de oposición, cancelación, nulidad, medidas cau-
telares, concesión de licencias y en general los
juicios civiles, penales, administrativos o contencio-
sioso-administrativos relacionados con estos de-
rechos; acciones y juicios que promovamos o se
nos promuevan; y c) para que en todos los
asuntos arriba determinados, puedan sustituir
este mandato, transigir, desistir, cancelar, reci-
bir, renunciar, aceptar notificaciones y nombrar
apoderados judiciales y extrajudiciales.

Dado y firmado hoy ... junio 16 de 1993
en Deerfield, Illinois 60015 E.E.U.U.

I (we), the undersigned BAXTER INTERNATIONAL
INC.

of Deerfield, United States of America,
.....

hereby grant to Messrs. Cavelier,
GERMAN CAVELIER, GONZALO PERDOMO,
EMILIO FERRERO, LUZ CLEMENCIA DE
PAEZ.

Professional Cards Numbers: 832, 831, 31929,
and 23555 respectively. Domiciled at
Carrera 4a. No. 72-35, Bogotá, Colombia ...

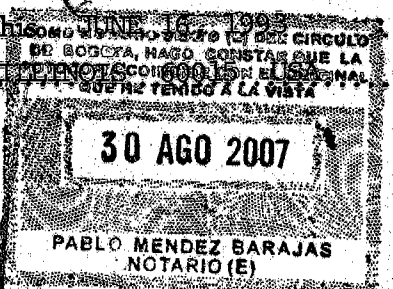
and to obtain the protection of my (our) indus-
trial property, for which purpose we authorize
the said attorneys to represent us before any
authorities or persons, with or without jurisdic-
tion, specially those administrative, administra-
tive contentious and judicial, in all matters con-
cerning the following: a) Obtainment of patents,
models and designs; the registration of trade-
marks, collective and service marks; the deposit
of commercial names and ensigns; its renewal,
assignment, change of name or domicile, volun-
tary cancellation; and the registration of licen-
ses of use of the above rights; b) actions of op-
position, cancellation, nullity, infringement,
granting of licenses; and in general the civil, pe-
nal, and administrative suits relating to those
rights; actions and suits instituted by me (us) or
against me (us); and that in all the above mat-
ters they may substitute this Power of Attorney,
compromise, desist, cancel, receive, renounce,
accept notifications and appoint attorneys-in-
fact in or out of Court.

Given and signed this ... JUNE 16, 1993
in DEERFIELD, ILLINOIS 60015 U.S.A.

BAXTER INTERNATIONAL INC.,

A. GERARD SIECK, ASSISTANT SECRETARY

Bernarda R. de Martinez
Traductora e Interprete Oficial
Resolución 683 Minjusticia 1994





LINDA IANUZI HESS
LAKE COUNTY CLERK
18 NORTH COUNTY STREET
WAUKEGAN, ILLINOIS 60085

Bernarda R. de Martínez
Traductora e Interprete Oficial
Resolución 683 Minjusticia 1991

General Services 708/360-3610 • Elections 708/360-6628 • Tax Extension & Redemption 708/360-6657

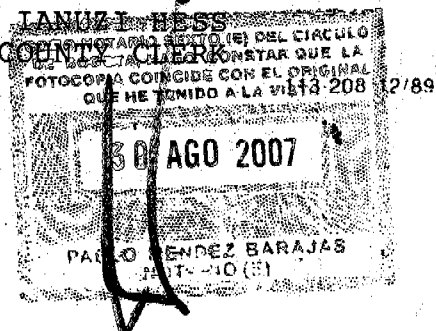
STATE OF ILLINOIS)
) SS
COUNTY OF L A K E)

CERTIFICATE OF AUTHORITY

I, Linda Ianuzzi Hess, County Clerk of Lake County in the State of Illinois, which office is an office of record having a seal, certify that Mary H. Cross by whom the foregoing or annexed document was notarized, was, on the 26 day of June, 1990, appointed a Notary Public in and for the County of Lake, State of Illinois and that as such, full faith and credit is and ought to be given to this Notary's official attestations. In testimony whereof I have affixed my signature and the seal of this office this 17 day of June, 1993.

Certification not valid unless the seal
of Lake County, Illinois is affixed.

LINDA LANUZI HESS
LAKE COUNTY CLERK





Consulado General de Colombia

122 SOUTH MICHIGAN AVENUE, SUITE 1441
CHICAGO, ILLINOIS 60603

TEL (312) 341-0658 FAX (312) 341-1980

No. 1610, 93

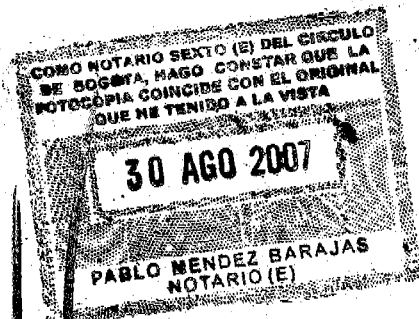
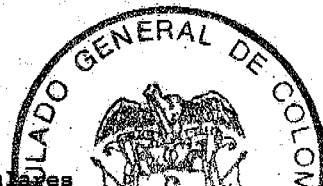
Chicago, JUN 29 1993

El suscrito Cónsul General de Colombia, CERTIFICA que el señor Finde Lamyi Hess quien autoriza el presente documento, ejercía legalmente, en la fecha allí expresada, las funciones de Secretaria del Condado y que la firma y sello que en el documento aparecen como suyos son los que usa y acostumbra en sus actos oficiales, de acuerdo con el registro que se lleva en este consulado.

El Cónsul no asume responsabilidad alguna por el contenido del documento.

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE
US\$ 6.00 (Seis dólares)
US\$ 15.00 (Quince dólares)
PAGADO DERECHOS CONSULARES
FONDO ROTATORIO

Maria Teresa Gonzalez
MARIA TERESA GONZALEZ
Encargada de Funciones Consulares



Bernarda R. de Martínez
Traductora e Interprete Oficial
Resolución 683 Minjusticia 1994

No. **481652**

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
LEGACIONES
HACE CONSTAR

Por (s): *M. Teresa González*

en el día 05 de Agosto del presente
a las 10:00 horas en esta fecha

05 AGO 1999

El suscrito, *[Signature]*,
en su calidad de Jefe de Legaciones no
tiene inconveniente en que el
señalado o sus representantes
se retiren de las Legaciones

RODOLFO SANCHEZ TORRES
JEFE LEGACIONES

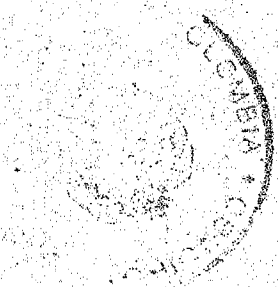
COMO NOTARIO SUPLENTE (E) DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

30 AGO 2007

PABLO MENDEZ BARAJAS
NOTARIO (E)

[Signature]

158
79
158



CERTIFICADO NOTARIAL (CORPORACION)

Estados Unidos de América
Condado de Lake
Estado de Illinois ss:
El día 16 de junio de 1993
compareció A. Gerard Sieck, a quien
conozco, quien, debidamente juramentado, declara
que él es SubSecretario
de BAXTER INTERNATIONAL INC.
la compañía, nombrada en el documento que ante-
cede, una corporación organizada conforme a las
leyes del Estado de Delaware
domiciliada en la ciudad de Deerfield
Estado de Illinois, E.E.U.U. y
legalmente constituido para un período de dura-
ción que aun no ha terminado; que el declarante
está autorizado por dicha compañía para conferir
este poder y que el sello estampado por él al pie de
al poder, en nombre y en representación de la ex-
presada compañía, es el sello social de ella.
El suscrito Notario ha visto los estatutos de incor-
poración firmados en Deerfield
Estado de Illinois con fecha
oct. 19/31 y certifica que de conformidad con
la legislación de dicho Estado la anterior declara-
ción juramentada es prueba suficiente de que los
hechos sobre que ella versa son ciertos o verdade-
ros, de lo cual da fe.

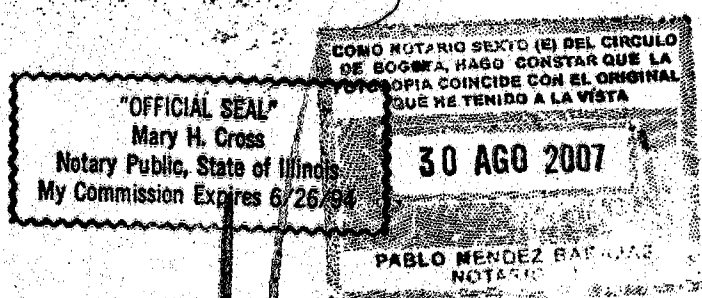
Notary Public (Notario Público)

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

United States of America
State of ILLINOIS ss:
County of LAKE
On this 16th day of June, 1993
personally came A. GERARD SIECK
known to me, who being by me duly sworn did de-
pose and say that he is the ASSISTANT SECRETARY
of BAXTER INTERNATIONAL INC.
the Company named within, a Corporation orga-
nized under the laws of the State of DELAWARE
domiciled at the City of DEERFIELD
State of ILLINOIS
of USA and legally constituted for a period of te-
nure not yet expired, that the deponent is authori-
zed by said Company to confer this Power of
Attorney, and that the seal affixed hereunto by the
deponent in the name and on behalf of said Cor-
poration is the Corporate seal thereof.

The undersigned Notary Public has seen the Ar-
ticles of Incorporation of said Corporation executed
at DEERFIELD State of ILLINOIS
under date of OCT. 19, 1931 and hereby certifies
that under the laws of said State the foregoing ack-
nowledgment is a sufficient proof that the facts
therein contained are true, which the attests.

Mary H. Cross
MARY H. CROSS, NOTARY PUBLIC



Bernarda R. del Martinez
Traductora e Interpretes Oficial
Resolución 683 Min. Justicia 1991

159-10
159

TRADUCCION OFICIAL No. 8.90.93 de un documento escrito en inglés el cual para su identificación se sella con el sello del Traductor al mismo tiempo que la presente. Esta traducción ha sido preparada por Bernarda R. de Martínez, Traductora Oficial debidamente reconocida por el Ministerio de Relaciones Exteriores y aprobada por el Ministerio de Justicia de Colombia mediante Resolución No. 683 de 1991.

(Se traducen sellos y legalizaciones que aparecen a continuación de un Poder escrito en inglés y español otorgado por la sociedad **BAXTER INTERNATIONAL INC.**, a favor de los Doctores **GERMAN CAVELIER, GONZALO PERDOMO, EMILIO FERRERO Y LUZ CLEMENCIA DE PAEZ**).

Dado y firmado hoy 16 de junio de 1993, en Deerfield, Illinois, Estados Unidos de América, por el señor **A. GERARD SIECK, ASSISTANT SECRETARY**

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD) en inglés y español referente a la existencia y representación de la sociedad **BAXTER INTERNATIONAL INC.**, expedido en la Ciudad de Deerfield, Estado de Illinois, Estados Unidos de América, el 19 de octubre de 1993.

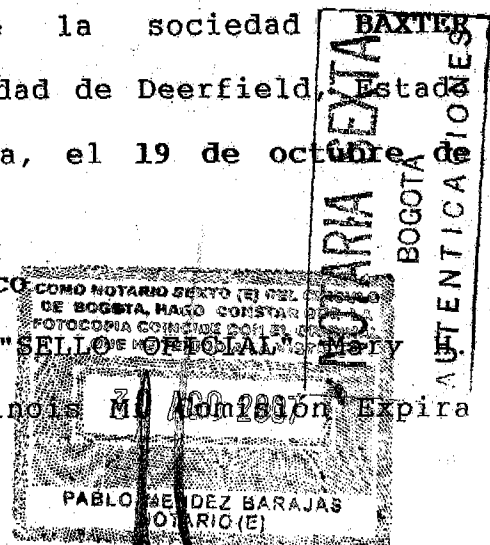
(Firmado), **Mary H. Cross, Notario Público**

(Sello Notarial en tinta que dice): "SELLO OFICIAL"

Mary H. Cross, Notario Público, Estado de Illinois M 10/10/1993 Expira 6/26/94

CERTIFICACION

LINDA IANUZI HESS



160
21
160

ESCRIBANO DEL CONDADO LAKE

18 NORTH COUNTY STREET

WAUKEGAN, ILLINOIS 60085

Servicios Generales 708/360-3610 * Elecciones 708/360-6628 *

Prórrogas y Redenciones de Impuestos 708/360-6657

ESTADO DE ILLINOIS)

) SS

CONDADO DE LAKE)

CERIFICADO DE AUTORIDAD

Yo, **Linda Ianuzi Hess**, Escribano de Condado del condado de Lake en el Estado de Illinois, cuya oficina es una oficina de registro que tiene un sello, certifico que **Mary H. Cross** quien ha notariado el documento anterior o adjunto, era el 26 de junio de 1990, **Notario Público** nombrado en y para el Condado de Lake, Estado de Illinois y como tal, todas sus certificaciones deben ser reconocidas. En testimonio de lo cual he firmado y estampado el sello de esta oficina hoy junio 17 de 1993.

(Firmado): **LINDA IANUZI HESS**

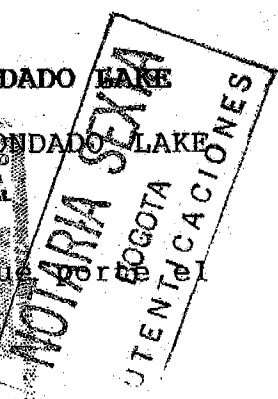
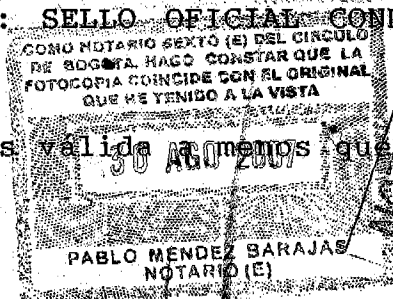
ESCRIBANO DEL CONDADO LAKE

(Sello seco en relieve que dice): **SELLO OFICIAL CONDADO LAKE ILLINOIS**

(Impreso): Esta certificación no es válida a menos que porte el sello del Condado Lake, Illinois.

(Impreso): 113-208 12/89

(En español): Legalización de la firma que antecede hecha por el **CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA EN CHICAGO, ILLINOIS**, bajo el No. 1610/93, de fecha junio 29 de 1993, firmada por la señora **María Teresa González**, Encargada de Funciones Consulares.



161
22
161

Pagados Impuesto de Timbre y Derechos Consulares por valor de veintiun dólares.

(Sello Consular en tinta que dice): CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA * CHICAGO *

Legalización de la firma que antecede hecha por el MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE COLOMBIA bajo el No. 481652 de fecha 5 de agosto de 1993, firmada por el señor Nelson Sánchez Torres, Jefe Legalizaciones.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para su confrontación y a la cual me remito.

Bogotá, agosto 9 de 1993

COLO 5873-702-001-4

BRM-27

Bernarda R. de Martínez

Bernarda R. de Martínez
Traductora e Interprete Oficial
Resolución 683 Minjusticia 1991

No. 487876

MINISTERIO RELACIONES EXTERIORES
AREA DE NEGOCIOS GENERALES

HACE CONSTAR

Que el señor (a)

BERNARDA R. DE MARTINEZ

Cuya firma aparece al pie del presente documento, desempeñaba en esa fecha las funciones allí indicadas.

Santafé de Bogotá, D. C.

12 AGO. 1993

El suscrito Jefe de Legalizaciones no asumo responsabilidad alguna por el contenido de este documento.

NELSON SANCHEZ TORRES
JEFE LEGALIZACIONES

COMO NOTARIO SEXTO DE BOGOTA HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL ENCARGADO DE SANTAFE DE BOGOTA

C. C. No. _____

con la registrada en esta Notaría.

SANTAFE DE BOGOTA D. C.

COMO NOTARIO SEXTO (E) DEL CIRCULO DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL ENCARGADO DE SANTAFE DE BOGOTA

NOTARIA SEXTA
BOGOTA
AUTENTICACIONES

PABLO MENDEZ BARAJAS
NOTARIO (E)

coincide

12 AGO. 1993

NOTARIA SEXTA
BOGOTA
AUTENTICACIONES

162
23
162

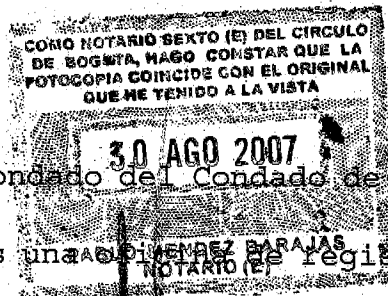
TRADUCCIÓN OFICIAL No. 08.03/00 preparada por María Elvira Martelo, Traductora Oficial aprobada por el Ministerio de Justicia mediante Resolución 2879 de 1995 y reconocida por el Ministerio de Relaciones Exteriores.

MODIFICACIÓN A LA TRADUCCIÓN OFICIAL No. 8.90.93. REALIZADA POR BERNARDA R. DE MARTÍNEZ CON FECHA 9 DE AGOSTO DE 1993.

Se modifica específicamente lo que se subraya en la siguiente transcripción de la parte de la traducción que corresponde al CERTIFICADO DE AUTORIDAD otorgado por el Escribano del Condado de Lake, la cual dice así: "Yo, Linda Ianuzzi Hess, Escribano de Condado del Condado de Lake en el Estado de Illinois, cuya oficina es una oficina de registro que tiene un sello, certifico que Mary H. Cross quien ha notariado el documento anterior o adjunto, era el 26 de junio de 1990, Notario Público nombrado en y para todo el Condado de Lake, Estado de Illinois y como tal, todas sus certificaciones deben ser reconocidas. En testimonio de lo cual, he firmado y estampado el sello de esta oficina hoy junio 17 de 1993".

PARA QUE AHORA SE LEA ASÍ:

Yo, Linda Ianuzzi Hess, Escribano de Condado del Condado de Lake en el Estado de Illinois, cuya oficina es una oficina de registro que tiene un sello, certifico que Mary H. Cross, quien ha notariado el documento anterior o adjunto, fue nombrada el 26 de junio de 1990 un Notario Público en y para todo el Condado de Lake, Estado de Illinois y como tal, a todas sus certificaciones deben ser reconocidas. En testimonio de lo cual, he firmado y estampado el sello de esta oficina hoy junio 17 de 1993.



16324
163

(Al dorso) Legalización de la firma que antecede expedida por el
MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES bajo el No. 481652 del 5 de
agosto de 1993, firmada por el Jefe de Legalizaciones.

Es traducción fiel de la cual se deja copia en esta oficina para
su confrontación.

COLO WPCL 5873-702-001-4

MAR.13/00

Maria E. Martelo
TRADUCCION No. 08.03/00
MARIA ELVIRA MARTELO
Traductora e Interprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Res. No. 2879 Min. Justicia

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES
233930
ELVIRA MARTELO
CARTA FIRMA APROBADA EN EL
DOCUMENTO DESEMPLEA
DE NOTARÍOS INDICADAS

2000 MAR 14 14:44:58
CASA DE LA LEGALIZACION
PABLO J. GONZALEZ BARAJAS
NOTARIO (E)
30 AGO 2007
COMO NOTARIO SEXTO (B) DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

7

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE

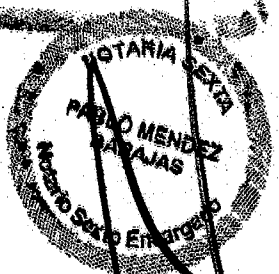
[Handwritten signature]

COINCIDE(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA SANTAFE DE BOGOTA,

14 MAR 2007



CODEX JURIS CIVILIS



COMO NOTARIO SEXTO (S) DEL CIRCULO DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA

30 AGO 2007

PABLO MENDEZ BARAJAS
NOTARIO (S)

[Handwritten signature]

16425
164

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 4ª, No. 72-35
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

TELEFAX: (57) (1) 2358850
TELEX: 45479 CAVE CO
(23) 740 2375 CAVE UC

CORREO ELECTRONICO MUNDIAL: CAVE
TELEFONO (57) (1) 2120100
CABLES: CAVEYES

Señor Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Poderdante: BAXTER INTERNATIONAL INC.

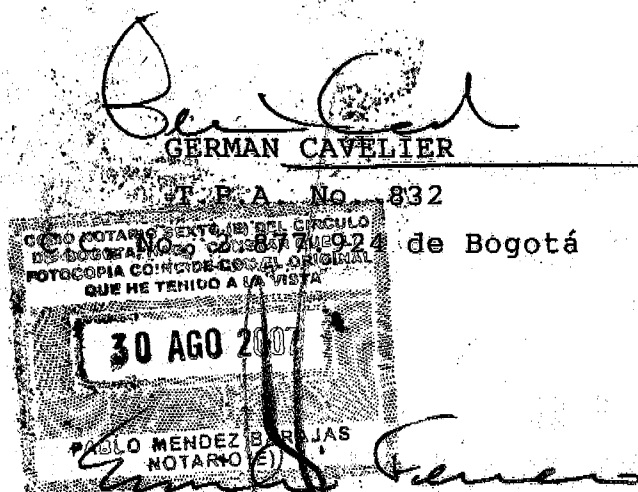
Poder conferido el: 16-06-93

Yo, GERMAN CAVELIER, obrando en mi calidad de apoderado principal del poderdante arriba mencionado atentamente manifiesto a Usted que sustituyo el poder conferido en el doctor EMILIO FERRERO, Abogado con Tarjeta Profesional No. 31.929, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil ya que los otros sustitutos faltan en este momento.

Señor Jefe,

Acepto:



EMILIO FERRERO

T.P.A. No 31.929

C.C. No. 438.019 de Usaquén

2e-780-2

NOTARIA SEXTA DE BOGOTÁ

RECONOCIMIENTO Y PRESENTACIÓN PERSONAL

07 ABR 1994

.....
.....
..... DEL CIRCULO DE BOGOTÁ,
.....
.....

Emilio Fajardo

Emilio Fajardo
.....
..... C.C. 458019

.....
y la(s) 287.7927

.....
domiciliado(s) en
recon(n) en el presente
contenido del mismo es de
En constancia se firma esta diligencia

NOTARIA SEXTA
BOGOTÁ
AUTENTICACIONES

30 AGO 2007
PABLO MENDEZ BARAJAS
NOTARIO (E)

Emilio Fajardo



165 26
163**Description****METHOD AND PROCESS FOR ENHANCING
PROPERTIES AND MEDICAL TUBING PERFORMANCE
IN A POLYBUTADIENE MATERIAL****RELATED APPLICATIONS:**

Not Applicable.

CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS:

Not Applicable.

5 TECHNICAL FIELD:

This invention relates to a polyolefin formulation and more particularly to manufacturing medical products from polybutadiene polymers and polymer blends containing polybutadiene. This invention also relates to the treatment of polybutadiene material to enhance property and performance for pump tubing application.

10 BACKGROUND OF THE INVENTION:

In the medical field, where beneficial agents are collected, processed and stored in containers, transported and ultimately delivered through tubes by infusion to patients, there has been a recent trend toward developing materials useful for fabricating such containers and tubing without the disadvantages of currently used materials such as polyvinyl chloride. These
15 new materials for tubings must have a unique combination of properties, so that the tubing may be used in peritoneal dialysis and I.V. administration sets, blood collection and separation devices, blood transfer devices and the like. Among these properties are the materials must be environmentally compatible, have sufficient yield strength and flexibility, have a low quantity of low molecular weight additives, have good dimensional stability and be compatible with
20 medical, pharmaceutical, nutritional and other therapeutic solutions.

It is desirable for medical tubing for many applications to be optically transparent to allow for visual inspection of fluids in the tubing. The optically transparent tubing finds applications, for example, in I.V. administration sets, peritoneal dialysis administration sets and numerous other tubing-containing medical devices where optical clarity is required for whatever
25 reason. Other applications (such as for the delivery of light sensitive compounds and light

166
166

sensitive fluids) require the tubing to provide visual light and ultra-violet light blockers or filters. The blockers by necessity render the tubing somewhat opaque. For such tubing it is desirable to provide the necessary shielding from visible and UV light while at the same time having sufficient optical clarity to allow viewing an air bubble in fluid flowing through the tubing.

It is also a requirement that the tubing materials be environmentally compatible as a significant quantity of medical tubing is disposed of in landfills and through incineration. Further benefits are realized by using a material that is thermoplastically recyclable so that scrap generated during manufacturing may be incorporated into virgin material and refabricated into other useful articles.

For tubing that is disposed of by incineration, it is necessary to use a material that does not generate or minimizes the formation of by-products such as inorganic acids which may be environmentally harmful, irritating, and corrosive. For example, PVC may generate objectionable amounts of hydrogen chloride (or hydrochloric acid when contacted with water) upon incineration.

To be compatible with medical or dialysis solutions, it is desirable that the tubing material be free from or have a minimal content of low molecular weight additives such as plasticizers, stabilizers and the like. These components could be extracted into the dialysis or therapeutic solutions that come into contact with the material. The additives may react with the solutions or otherwise render the solutions ineffective.

Polyvinyl chloride ("PVC") has been widely used to fabricate medical tubings as it meets most of these requirements. However, because PVC by itself is a rigid polymer, low molecular weight components known as plasticizers must be added to render PVC flexible. As set forth above, these plasticizers may leach out of the tubing and into the fluid passing through the tubing to contaminate the fluid. For this reason, and because of the difficulties encountered in incinerating PVC, there is a need to replace PVC medical tubing.

Polyolefins have been developed which meet many of the requirements of medical containers and tubing, without the disadvantages associated with PVC. Polyolefins typically are compatible with medical applications because they have minimal extractability to the fluids and contents which they contact. Most polyolefins are environmentally sound as they do not generate harmful degradants upon incineration, and in most cases are capable of being thermoplastically recycled. Many polyolefins are cost effective materials that may provide an

169
28
167

economic alternative to PVC. However, there are many hurdles to overcome to replace all the favorable attributes of PVC with a polyolefin.

One particular polyolefin of interest is an ethylene and -olefin copolymer obtained using a single-site catalyst such as a metallocene catalyst, a vanadium catalyst or the like. Of this group of copolymers those having a density of less than about 0.915 g/cc are most desirable due to their favorable modulus of elasticity and other physical characteristics. These copolymers obtained using a single site catalyst shall be referred to as ultra-low density polyethylene (m-ULDPE). The m-ULDPE copolymers have better clarity and softness, a low level of extractables and also have fewer additives than traditional polyolefins. This is largely due to m-ULDPE having a narrow molecular weight distribution and a narrow composition distribution. The m-ULDPE is a newly commercialized resin that recently has been used in food and some medical applications. The use of m-ULDPE resins to manufacture medical tubing is the subject of commonly assigned U.S. Patent No. 5,741,452 which is incorporated herein by reference and made a part hereof.

The '452 Patent does not disclose using a polybutadiene or a blend of various grades of polybutadiene to manufacture flexible components such as medical tubings, and semi-flexible components such as drip chambers. The present inventors have found encouraging results using polybutadienes to manufacture such flexible and semi-flexible components.

Japanese Kokai Patent Application No. Hei 2[1990]-305834 discloses a radiation-resistant polybutadiene composition containing 0.01-2 parts by weight of hindered amine in 100 parts by weight of polybutadiene. This Japanese patent application discloses using syndiotactic 1,2-polybutadiene containing 90% or more of 1,2 bonds as the polybutadiene because it has both softness and strength. The crystallinity is preferably in the range of 15-30%. The Japanese patent application further discloses molding medical devices from polybutadiene and sterilizing by exposing the medical device to radiation. Such medical devices include, for example, tubing, syringes, needle bases for syringe needles, transfusion/blood transfusion sets, blood sampling appliances, and transfusion packs containing the fluid to be transfused. This Japanese patent application does not disclose using blends of polybutadiene resins to form medical products or using solvent bonding techniques to assemble products made therefrom, or using heat treatment to enhance the performance of polybutadiene based medical product such as medical tubing for pump applications.

SUMMARY OF THE INVENTION:

168
29
168

A polymer blend for fabricating medical products having a first 1,2 polybutadiene present from about 1% to about 99% by weight of the blend and having a first melting point temperature; and a second 1,2 polybutadiene present from about 1% to about 99% by weight of the blend and having a second melting point temperature higher than the first melting point temperature.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS:

Other objects, features and advantages will occur to those skilled in the art from the following description and the accompanying drawings, in which:

FIG. 1 is a cross-sectional view of a monolayer tubing;

FIG. 2 is a cross-sectional view of a multiple layered tubing;

FIG. 3 is a plan view of a dual lumen tubing;

FIG. 4 is a plan view of a peritoneal dialysis administration set;

FIG. 5 is a plan view of a I.V. administration set; and

FIG. 6 is a plan view of a drip chamber.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION:

While the invention is susceptible of embodiment in many different forms, there is shown in the drawings and will herein be described in detail preferred embodiments of the invention with the understanding that the present disclosure is to be considered as an exemplification of the principles of the invention and is not intended to limit the broad aspect of the invention to the embodiments illustrated.

The present invention provides non-PVC containing polymers and polymer blends for fabricating medical products such as tubings, drip chambers and the like.

I. Primary Polymers

The polymers of primary interest for fabricating such devices are defined by the 1,2- and 1,4-addition products of 1,3-butadiene (these shall collectively be referred to as polybutadienes). In a more preferred form of the invention the polymer is a 1,2-addition product of 1,3 butadiene (these shall be referred to as 1,2 polybutadienes). In an even more preferred form of the invention the polymer of interest is a syndiotactic 1,2-polybutadiene and even more preferably a low crystallinity, syndiotactic 1,2 polybutadiene. In a preferred form of the invention the low crystallinity, syndiotactic 1,2 polybutadiene will have a crystallinity less than 50%, more preferably less than about 45%, even more preferably less than about 40%, even more

preferably the crystallinity will be from about 13% to about 40%, and most preferably from about 15% to about 30%. In a preferred form of the invention the low crystallinity, syndiotactic 1,2 polybutadiene will have a melting point temperature measured in accordance with ASTM D 3418 from about 70°C to about 120°C. Suitable resins include those sold by JSR (Japan Synthetic Rubber) under the grade designations: JSR RB 810, JSR RB 820, and JSR RB 830.

These JSR polybutadiene grades have the following reported properties set forth in the following table:

Polybutadiene	300% Tensile Modulus (psi)	Density (g/cc)	Melting Point (°C)
JSR RB810	566	0.901	71
JSR RB 820	886	0.906	95
JSR RB 830	1130	0.909	105

II. Blends Containing Primary Polymers

The present invention provides multiple component polymer blends including the polybutadiene resins set forth above. In a preferred form of the invention, the polybutadiene resins will constitute at least 50% by weight of the blend. One particularly suitable polymer blend includes a first low-crystallinity syndiotactic 1,2 polybutadiene having a first melting point temperature and a second low-crystallinity syndiotactic 1,2 polybutadiene having a second melting point temperature lower than the first melting point temperature. In a preferred form of the invention, the first melting point temperature will be higher than about 90°C. Also, in a preferred form of the invention, the first melting point temperature will be lower than about 120°C and even more preferably lower than about 110°C and even more preferably lower than about 105°C. In an even more preferred form of the invention, the first melting point temperature will be higher than about 90°C and more preferably from about 91°C to about 120°C. In a preferred form of the invention, the second melting point temperature will be lower than 91°C.

Also in a preferred form of the invention, the two-component polymer blend, the first low-crystallinity syndiotactic 1,2 polybutadiene will be present by weight of the blend from about 1% to about 99%, more preferably from about 40% to about 70% and even more preferably from about 45% to about 65% while the second low-crystallinity syndiotactic 1,2 polybutadiene will be present by weight of the blend from about 99% to about 1%, even more

170
37
170

-6-

preferably from about 30% to about 60% and even more preferably from about 35% to about 55%.

Of course the present invention contemplates adding additional components to the two-component blend and in a preferred form of the invention the additional components will be selected from polyolefins. What is meant by the term "polyolefin" is polymers obtained through polymerizing an olefin. What is meant by the term "olefin" is any unsaturated hydrocarbons containing one or more pairs of carbon atoms linked by a double bond. Olefins are meant to include: (1) cyclic and acyclic (aliphatic) olefins wherein the double bond is located between carbon atoms forming part of a cyclic (closed-ring) or of an open-chain grouping, respectively, and (2) monoolefins, diolefins, triolefins etc., in which the number of double bonds per molecule is, respectively, one, two, three or some other number. Polyolefins include homopolymers and copolymers. Polyolefins include, to name a few, polyethylene, polypropylene, polybutene, polybutadiene (especially the low-crystallinity syndiotactic 1,2 polybutadienes described above), norbornene/ethylene copolymers and the like.

It is also contemplated that additional processing aids can be added. In particular, it is desirable to add from about 1% to about 5% by weight of a preservative and more preferably a preservative selected from hindered amines. Such hindered amines are identified in Plastics Additives and Modifiers Handbook, which is incorporated in its entirety herein by reference and made a part hereof. One particularly suitable hindered amine is sold by Ciba Geigy under the tradename Tinuvin 770.

In preferred form of the invention the components of the blends will have refractive indices that differ by equal to or less than about 0.08, more preferably equal to or less than about 0.04 and most preferably equal to or less than about 0.01. Also, in a preferred form of the invention, the components of the blends will have a difference in their densities of equal to or less than about 0.008 g/cc, more preferably equal to or less than about 0.004 g/cc and most preferably equal to or less than about 0.002 g/cc.

IV. Blending of Components of Polymer Blends

The blends of the present invention can be provided individually and blended by tumble blending or using standard Banbury type mixers, twin screw type mixers, or a single screw type mixer. It is also contemplated that the desired components can be blended, extruded and pellitized. It is also contemplated to prepare the desired blend of resins using series of reactors connected in sequence.

171 32
171

In a preferred form of the invention for the latter described process, there is a reactor provided for each of the polymers in the blend. Monomers and catalyst are added into the first reactor. The reaction conditions, particularly pressure, temperature, and residence time, are controlled so that the amount of product produced in each reactor is within certain limits and the product has certain properties. The catalyst used in each reactor is a single-site catalyst or a blend of single-site catalysts or a blend of single-site catalyst with other types of catalysts.

In a first reaction step, monomers and catalyst are added into the first reactor. The reaction conditions, particularly pressure, temperature, and residence time, are controlled in the first reactor. The reacted and unreacted components from the first reactor are transported to the second reactor. As with the first reactor the conditions in the reactor are controlled to produce the desired grade of resin. The reacted and unreacted components from the second reactor are transported to the third reactor to produce a third grade.

The use of multistage processes for polymerization to produce blends of resins of different molecular weights is well known. For example, U.S. Pat. No. 4,336,352, which is incorporated herein by reference, discloses polyethylene compositions consisting of three different polyethylenes. The present invention contemplates using two or more reactors in series to prepare blends of more than one type of polybutadiene or to mix polybutadiene with other polyolefins and particularly polyethylene. In one preferred form of the invention, a series of two reactors are utilized. In the first stage polybutadiene having a density between 0.905-0.915 g/cc is polymerized and the proportion of this fraction to the end product is 1-50%. In the next polymerization stage polybutadiene having a density between 0.904-0.895 g/cc is produced and the proportion of this fraction to the end product is 1-50%. It is contemplated that additional stages could be added to this process or substituted for one of the first two stages to add ethylene.

V. Radiation exposure

In a preferred form of the invention the polymer blends and products made therefrom (discussed below) are exposed to a sterilization dosage of radiation. Acceptable radiation treatments include, for example, exposing the blend or product to electron beam radiation or gamma radiation. Sterilization radiation is typically carried out at much lower doses of radiation than are used to cross-link polymers. The typical magnitude of such sterilization radiation is on the order of about 25 kGys, but can sometimes be as low as 15 kGys.

172-33
P2

-8-

In some instances, although not necessarily, exposing the blend or product made therefrom to radiation sterilization results in a measurable change in gel content of the blend or product. Gel content indicates the percentage of the weight of insolubles to the weight of the blend or product. This definition is based on the well-accepted principle that cross-linked polymer materials are not dissolvable.

For polybutadiene material, a gel content above 20%, more preferably greater than about 40%, or any range or combination of ranges therein, may increase the mechanical strength and prolong the time of service in the medical pump tubing application.

VI. Heat treatments to enhance tubing performance

In this invention, we have discovered that proper heat treatment will have the effect of beneficially enhancing the performance of polybutadiene material for medical applications, especially for medical pump tubing applications. A monolayer or a multilayer tubing made of a single or a blend of two or more low crystallinity syndiotactic 1,2 polybutadiene resins can be heat treated to enhance its performance for pump tubing applications.

For pump tubing applications, it is desirable for the tubing material to display minimal changes in physical properties over time, to have a low and stable elastic modulus, and to be strong in tensile properties. For semicrystalline materials, such as polyethylene and polypropylene, the elastic modulus usually increases with time after the tubing extrusion. Heat treatment of these tubings will usually increase the crystallinity as well as the elastic modulus, rendering the tubing too stiff for pump applications.

In the present invention, we have discovered that we can formulate the pump tubing from syndiotactic, 1,2 polybutadiene materials with a relatively high elastic modulus to take the benefit of higher mechanical strength. After extruding the formulation into tubing, the elastic modulus will increase over time as its crystallinity increases over time, rendering the tubing less and less suitable for pump application. However, we have discovered that, by applying a carefully controlled heat treatment to the tubing after extrusion, the tubing is stabilized to minimize or stop the change of the elastic modulus over time, even though the crystallinity of the material may still continue to increase over time after the heat treatment.

Very surprising, after this controlled heat treatment, the elastic modulus drops to a stable and desired level. More surprisingly, even when the tubing material has been stiffened to a different level over time after the extrusion, the controlled heat treatment can reduce the elastic modulus to the stable level, where it remains. The ability to lower and stabilize the elastic

173 24
173

-9-

modulus of an initially stiff and strong tubing material will be beneficial for pump tubing application as the enhanced durability and elasticity of a stiffer tubing is not lost with a reduction in the elasticity. Most surprisingly, after the heat treatment, the tensile property of the 1,2 polybutadiene material is fundamentally changed. The material before treatment has a distinct tensile yield point as is apparent in the kink point on a stress-strain curve. After the treatment, the tensile curve becomes a smooth curve without a distinct yield point as a kink on the stress-strain curve. The tensile curve of the heat treated curve behaves similar to a flexible plasticized polyvinyl chloride material.

The heat treatment process includes the steps of exposing the tubing to heat from about 45°C to about 95°C and more preferably from about 50°C to about 90°C and most preferably 60°C to about 90°C. The heat, in a preferred form of the invention, is provided by an oven, and more preferably in a reduced oxygen concentration environment. The tubing should be placed in the oven from about 2 minutes to about 360 minutes or beyond depending upon the temperature of the oven and the amount of stabilizer levels in the material formulation. The data in the examples show that tubing made from one of the polybutadienes set forth above has a tendency over time to increase in modulus of elasticity (day 3=2900 psi, day 31 and beyond in excess of 4900 psi) (see Example 2). Tubing from the same material if subjected to a heat treatment process having various initial moduli of elasticity (from 2900 psi to 5000 psi) results in tubings having substantially the same modulus of elasticity (from 1850 psi to 2210 psi) (see Example 3). Further, the tubing after heat treatment has a lower modulus of elasticity, which is desirable for tubing used with pumps, and maintains this reduced modulus of elasticity over time. Thus, the tendency of the non-heat treated tubing to increase in modulus of elasticity is reduced or almost completely eliminated.

Examples 4 and 5 below show that there can be a broad heat treatment window in terms of temperature of the oven and the time in the oven to achieve desirable results. Examples 4 and 5 also show that this heat treatment stabilizing effect is present regardless of whether the tubing has been sterilized with gamma radiation. The gamma irradiated tubings show a slightly increased modulus of elasticity over the corresponding non-irradiated tubings; however, both non-irradiated and irradiated tubings show a stable modulus of elasticity over time.

VII. Medical Devices

The primary polymers individually and blends containing the same are capable of being fabricated into monolayer tubings (FIG. 1), multiple layered tubings (FIG. 2), a dual lumen

174-35
174

-10-

tubing (FIG. 3), peritoneal dialysis administration set (FIG. 4), an I.V. administration set (FIG. 5) and a drip chamber (FIG. 6).

A. Tubings

The tubings of the present invention shall have the following physical properties: a
5 modulus of elasticity of less than about 20,000 psi, more preferably less than about 10,000 and
most preferably less than about 5,000 psi, an internal haze of less than about 25% when
measured in accordance with ASTM D1003, is capable of being fabricated at a throughput rate
of greater than about 100 ft/min, more preferably greater than about 200 ft/min, even more
preferably greater than about 250 ft/min and most preferably equal to or greater than about 300
10 ft/min; a yield strength of from about 400 psi to about 1500 psi and more preferably from about
600 psi to about 800 psi, and the tensile curve around the yield curve should be smooth (as
shown in Example 6), is capable of being repeatedly used with a medical tubing clamp with an
occlusion force typically of about 5 lbs without significantly damaging the tubing and is capable
of solvent bonding to a rigid component.

15 The monolayer tubing 10 shown in FIG. 1 has a sidewall 11 made from one of the
multiple component polymer blends described above. In a preferred form of the invention the
tubing from the blend is exposed to radiation in accordance with the processes described above.

The multiple layered tubing 20 shown in FIG. 2 will preferably have two layers,
concentrically mounted with respect to one another, but could have additional layers without
20 departing from the scope of the present invention. In a preferred form of the invention, the
multiple layered tubing 20 will have a first layer 22 and a second layer 24. At least one of the
first layer 22 or the second layer 24 will have at least 50% of one of the 1,2 polybutadienes set
forth above. In one embodiment of the present invention either the first layer 12 or the second
layer 14 will contain at least 50% of one of the 1,2 polybutadienes set forth above and the other
25 layer will be a polyolefin.

In a more preferred form of the invention each of the first layer 22 and the second layer
24 will have at least 50% of one of the 1,2 polybutadienes set forth above. One such
embodiment includes the first layer 22 being of a first low-crystallinity syndiotactic 1,2
polybutadiene and the second layer 24 being of a second low-crystallinity syndiotactic 1,2
30 polybutadiene. The first and second low-crystallinity syndiotactic 1,2 polybutadienes can be the
same grade, different grades, or a blend of polybutadienes.

17 36 175

In an even more preferred form of the invention, one of the first layer 22 or the second layer 24 will be a two-component blend of low-crystallinity syndiotactic 1,2 polybutadienes. The other layer can be a polyolefin, a single low-crystallinity syndiotactic 1,2 polybutadiene, or a blend containing at least 50% of a low-crystallinity syndiotactic 1,2 polybutadiene. The first layer 12 and the second layer 14 can be selected from single polymers selected from the 1,2 polybutadienes set forth above, or the polybutadiene containing blends set forth above.

In one preferred form of the invention the first layer 22 (outer) will be a low-crystallinity syndiotactic 1,2 polybutadiene having a melting point temperature higher than about 90°C, or is a two-component blend containing a first low-crystallinity syndiotactic 1,2 polybutadiene having a melting point higher than about 90°C (more preferably from about 91°C to about 120°C) and a second low-crystallinity syndiotactic 1,2 polybutadiene having a melting point lower than about 90°C. The second layer 24 (inner) will be of a blend of a low-crystallinity syndiotactic 1,2 polybutadiene having a melting point higher than about 90°C and a low-crystallinity syndiotactic 1,2 polybutadiene having a melting point lower than about 90°C. The relative amounts of the components within these blends are set forth above in Section II.

B. Pump Compatible Tubings

For tubings that are to be used with infusion pumps, especially those pumps that apply energy to a sidewall of the tubing, it is desirable the tubing is capable of delivering fluid in response to energy applied to the tubing by a medical infusion pump for a 24 hour period without more than 10% change in flow rate and more preferably without more than 5% change.

It is also desirable for pump compatible tubing to have an original cross-sectional diameter and to retain 95% of the original cross-sectional diameter after stretching the tubing with a 5 lb weight for 10 seconds.

C. Drip Chamber

The present invention further contemplates fabricating the drip chamber 40 shown in FIG. 6 from the primary polymers and blends described above in Sections I and II. The drip chamber can have a monolayer structure or a multiple layered structure. In a preferred form of the invention, the drip chamber is a monolayer structure of one of the blends of the present invention. The drip chamber 40 is preferably made in an injection molding process but can be made from other polymer processing techniques well known in the art without departing from the scope of the present invention.

176-37
176

-12-

D. Solvent Bonding

What is meant by the term "solvent bonding" is that one of the products made from one of the primary polymers or a blend described above can be exposed to a solvent to melt, dissolve or swell the product and then can be attached to another polymeric component to form a permanent bond.

Suitable solvents typically include those having a solubility parameter of less than about $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$, more preferably less than about $19 \text{ (MPa)}^{1/2}$ and most preferably less than about $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$ and include, but are not limited to, aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, mixtures of aliphatic hydrocarbons, mixtures of aromatic hydrocarbons and mixtures of aromatic and aliphatic hydrocarbons. Suitable aliphatic hydrocarbons include substituted and unsubstituted hexane, heptane, cyclohexane, cycloheptane, decalin, and the like. Suitable aromatic hydrocarbons include substituted and unsubstituted aromatic hydrocarbon solvents such as xylene, tetralin, toluene, and cumene. Suitable hydrocarbon substituents include aliphatic substituents having from 1-12 carbons and include propyl, ethyl, butyl, hexyl, tertiary butyl, isobutyl and combinations of the same. What is meant by the terms "aliphatic hydrocarbon" and "aromatic hydrocarbon" is a compound containing only carbon and hydrogen atoms. Suitable solvents will also have a molecular weight less than about 200 g/mole, more preferably less than about 180 g/mole and most preferably less than about 140 g/mole.

What is meant by a "rigid component" is a connector or other device commonly used in peritoneal dialysis or I.V. administration sets and typically having a modulus of elasticity of greater than about 30,000 psi. Suitable polymers for fabricating a rigid component includes homopolymers and copolymers of polypropylenes, polyesters, polyamides, polystyrenes, polyurethanes, polycarbonates, cyclic olefin containing polymers and bridged polycyclic olefin containing polymers. Suitable cyclic olefin containing polymers and bridged polycyclic olefin containing polymers are disclosed in U.S. Patent Application Nos. 09/393,912, 09/393,052, and 09/393,051 which are incorporated herein by reference and made a part hereof.

The present invention provides a method for assembling components of an infusion set into medical assemblies using solvent bonding techniques. Solvent bonding techniques can be used to join together separate articles made from the polybutadiene blends set forth above in Sections I and II. An example would be joining a polybutadiene blend tubing to a polybutadiene drip chamber.

177
308
177

-13-

The present invention further provides solvent bonding articles made from the primary polymers and blends set forth above in Sections I and II with COC containing polymers and polymer blends. The COC containing polymers can be pure COC or blends of COC resins with other COC resins. Suitable COC containing polymer blends include any blends of COC with polybutadienes notwithstanding the relative amounts by weight of COC and polybutadiene in the blend. Other suitable COC blends, such as COC/ULDPE blends will preferably have at least about 30% by weight of COC and more preferably more than about 50% COC by weight of the blend.

The method of solvent bonding includes the steps of: (1) providing a first article of a polymer or polymer blend described above in Sections I and II; (2) providing a second article of a material selected from the group comprising: (a) polybutadiene and polybutadiene containing blends described above in Sections I and II, (b) COC/polybutadiene blends, and (c) COC/other polymer blends where the COC is present in an amount by weight of at least about 30% by weight of the blend; (3) applying a solvent to one of the first article or the second article to define an interface area; and (4) bonding the first article to the second article along the interface area.

Suitable solvents are those having a solubility parameter of less than about $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$, more preferably less than about $19 \text{ (MPa)}^{1/2}$ and most preferably less than about $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$ and include, but are not limited to, aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, mixtures of aliphatic hydrocarbons, mixtures of aromatic hydrocarbons and mixtures of aromatic and aliphatic hydrocarbons. Suitable aliphatic hydrocarbons include substituted and unsubstituted hexane, heptane, cyclohexane, cycloheptane, decalin, and the like. Suitable aromatic hydrocarbons include substituted and unsubstituted aromatic hydrocarbon solvents such as xylene, tetralin, toluene, and cumene. Suitable hydrocarbon substituents include aliphatic substituents having from 1-12 carbons and include propyl, ethyl, butyl, hexyl, tertiary butyl, isobutyl and combinations of the same. What is meant by the terms "aliphatic hydrocarbon" and "aromatic hydrocarbon" is a compound containing only carbon and hydrogen atoms. Suitable solvents will also have a molecular weight less than about 200 g/mole, more preferably less than about 180 g/mole and most preferably less than about 140 g/mole.

It may also be desirable to improve solvent bonding to provide a tubing having a textured, frosted or otherwise roughened outer surface in the area where the tubing will be bonded (the interface area) or along the entirety of the tubing outer surface.

178 31
178

The following are non-limiting examples of the present invention and should not be used to limit the scope of the claims set forth below.

Examples

Example-1 Pump accuracy

- 5 Pump tubings made from JSR RB810, JSR RB820, and blends from these two materials were extruded using a single screw extruder. The pump flow rate accuracy test was done using a Baxter Flo-Gard 6201 mechanical pump and a Colleague mechanical pump. The percent of changes of cumulative flow rate from the 1st hour to the 24th hours were listed in Table-1.

Table-1

Material Type	Formulation RB810/RB820	Pump Type	% change 1 to 24 hours
PVC/ PL1847	--	Flo-Gard 6201	-2.90%
Polybutadiene	100/0	Flo-Gard 6201	-2.63%
Polybutadiene	70/30	Flo-Gard 6201	-2.98%
Polybutadiene	60/40	Flo-Gard 6201	-3.11%
PVC/ PL1847	--	Colleague	-0.40%
Polybutadiene	100/0	Colleague	-1.42%
Polybutadiene	70/30	Colleague	-1.15%
Polybutadiene	60/40	Colleague	0.73%

10

Example-2 Effect of aging on the stiffness of polybutadiene tubing.

Tubing made of JSR RB820 polybutadiene was extruded and tested for tensile modulus at 20 in/min speed over a period of 50 days. The tensile modulus was listed in Table-2.

Table-2 Tensile modulus of RB820 tubing measure at various days after the tubing extrusion.

Time (days)	Modulus (psi)
3	2900
15	3200
21	4100
23	4400
31	4900
43	4950
55	5000

15

Example-3 Effect of heat treatment on tubing stiffness

RB820 tubings aged at ambient condition after extrusion for 2 to 23 days were then heat treated at 80C for 10 minutes to 60 minutes, and then aged at ambient condition for up to 46 days. It was found that the tubing modulus will reduce to a consistent lower level than the

179
179

initially higher and different moduli, and stayed stable after the heat treatment. Table-3 lists the tubing modulus as function of time of aging after extrusion but before heat treatment, time of heat treatment at 80C, and time of aging after heat treatment.

Table-3

T1(days)	T2(minutes)	T3(days)	Modulus (psi)
2	60	2	1850
10	60	4	2130
10	60	46	2270
23	10	1	2090
23	30	1	2100
23	30	9	2160
23	30	35	2210

T1: Aging time at ambient after extrusion but before heat treatment

T2: Time of heat treatment at 80 degree C

T3: Aging time after heat treatment

5

Example-4. Effect of heat treatment on tubing stiffness

Tubing made from a 50/50 blend of RB810 and RB820 was extruded and aged at ambient condition for about 6 months and then heat treated at 60C, 70C and 80C for 10 minutes to 120 minutes, and then aged at ambient condition for up to 22 days. It was found that the modulus of the tubing was also reduced to a consistently lower value than the initially higher modulus, and stayed stable after the heat treatment. Table-4 lists the tubing modulus as function of heat treatment temperature, heat treatment time, and aging time after the heat treatment.

Table-4

Temperature (°C)	T2(minutes)	T3(days)	Modulus (psi)
Control (No heat treatment)			2200
60	60	1	1110
60	120	4	1220
60	120	12	1230
60	120	22	1230
70	10	4	1170
70	10	12	1150
70	10	22	1200
70	30	4	1150
80	10	4	1200
80	30	4	1270
80	30	12	1250
80	30	22	1240

T2: Time of heat treatment

T3: Aging time after heat treatment

15 Example-5 Effect of heat treatment on stiffness of radiation sterilized polybutadiene tubing

180 #
100

Tubing made from a 50/50 blend of RB810 and RB820 was extruded and aged at ambient condition for about 6 months, Gamma sterilized at about 25 kGy, and heat treated at 60C, 70C and 80C for 10 minutes to 120 minutes, and then aged at ambient condition for up to 22 days. It was found that the tensile modulus of the tubing was also reduced to a value consistently lower than the initially higher modulus, and stayed stable after the heat treatment. Table-5 lists the tubing modulus as function of heat treatment temperature, heat treatment time, and aging time after the heat treatment.

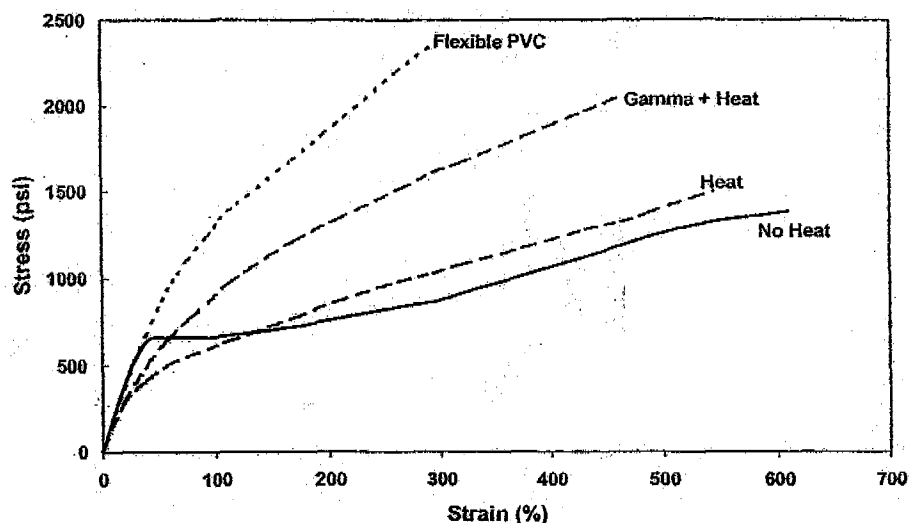
Table-5

Temperature (°C)	T2 (minutes)	T3 (days)	Modulus (psi)
Control (No heat treatment)			2336
60	60	4	1530
60	120	4	1530
60	120	12	1520
60	120	22	1600
70	10	4	1430
70	10	12	1450
70	10	22	1470
70	30	4	1450
80	10	4	1460
80	30	4	1400
80	30	12	1480
80	30	22	1540

T2: Time of heat treatment

T3: Aging time after heat treatment

Tensile Curves of 1,2 Polybutadiene and Flexible PVC



Example-6. Effect of heat treatment on tensile curve of 1,2 polybutadiene

Tubing made from a 50/50 blend of RB810 and RB820 1,2 polybutadienes from Example-5 was tensile tested and compared with flexible medical PVC tubing. FIG.-X shows the curves of the a flexible PVC tubing, the polybutadiene tubing with and without heat treatment at 70 C for 10 minutes, and polybutadiene tubing with both radiation sterilization and heat treatment. FIG.-X shows that heat treatment can remove the distinct yield phenomena as shown as the kink point from the stress-strain tensile curve, and makes the material more like flexible PVC tubing. The heat treatment also further shift the stress-strain curve of radiation sterilized polybutadiene closer to the shape of flexible PVC tubing. These changes will make the polybutadiene tubing have less tendency to kink and more elastic which make it more suitable for usage in pump tubing application.

Example-7 Solvent bonding of polybutadiene to cyclic-olefin copolymer

Tubing made from RB810 and RB820 were solvent bonded to an Y-site which was injection molded from a cyclic olefin copolymer, Grade name Topas 8007, made by Ticona. The polybutadiene tubing has an outside diameter of about 0.14 inches and a wall thickness of about 0.019 inches. The outside diameter of the tubing was to be solvent bonded to the inside diameter of the y-site component. The solvent used for the bonding was Decalin, available from the Aldrich Chemicals Co. Table-6 summarizes the solvent bond strength results of polybutadiene tubing to the y-site made of cyclic-olefin copolymer. The bond strength is strong. Roughening the tubing surface further enhances the bond strength.

18243
102

Table-6

Formulation RB810/RB820	Tubing surface	Solvent bond strength (lb force)
100/0	smooth	7.95
60/40	smooth	7.5
60/40	rough	10.8
50/50	smooth	8.4
50/50	rough	11.2
0/100	smooth	10.4

Example-8. Solvent bonding of polybutadiene to cyclic-olefin copolymer

Tubing made from RB810 and RB820 were solvent bonded to an Y-site which was injection molded from a cyclic olefin copolymer, Grade name Topas 8007, made by Ticona. The polybutadiene tubing has an outside diameter of about 0.14 inches and a wall thickness of about 0.019 inches. The outside diameter of the tubing was to be solvent bonded to the inside diameter of the y-site component. The solvent used for the bonding was Cyclohexane, Decalin, or Tetralin, all available from the Aldrich Chemicals Co. Table-7 summarizes the solvent bond results of polybutadiene tubing to the cyclic-olefin copolymer y-site. All these solvents were able to bond polybutadiene to cyclic-olefin copolymer well.

Table-7

Formulation RB810/RB820	Solvent	Solvent bond strength (lb force)
20/80	cyclohexane	5.5
20/80	decalin	7.7
20/80	tetralin	7.2
30/70	cyclohexane	7.4
30/70	decalin	10.1
30/70	tetralin	10.7
60/40	cyclohexane	6.8
60/40	decalin	11
60/40	tetralin	8.2

While specific embodiments have been illustrated and described, numerous modifications are possible without departing from the spirit of the invention, and the scope of protection is only limited by the scope of the accompanying claims.

1834
183

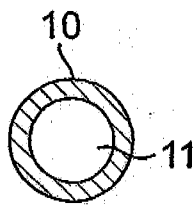


FIG. 1

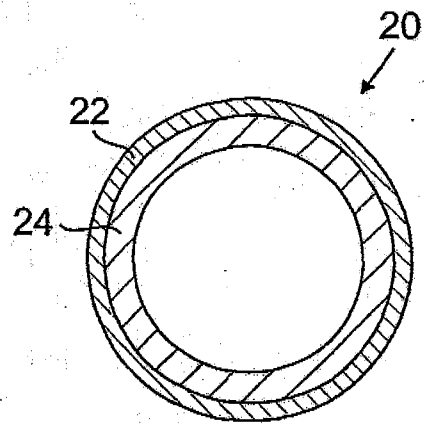


FIG. 2

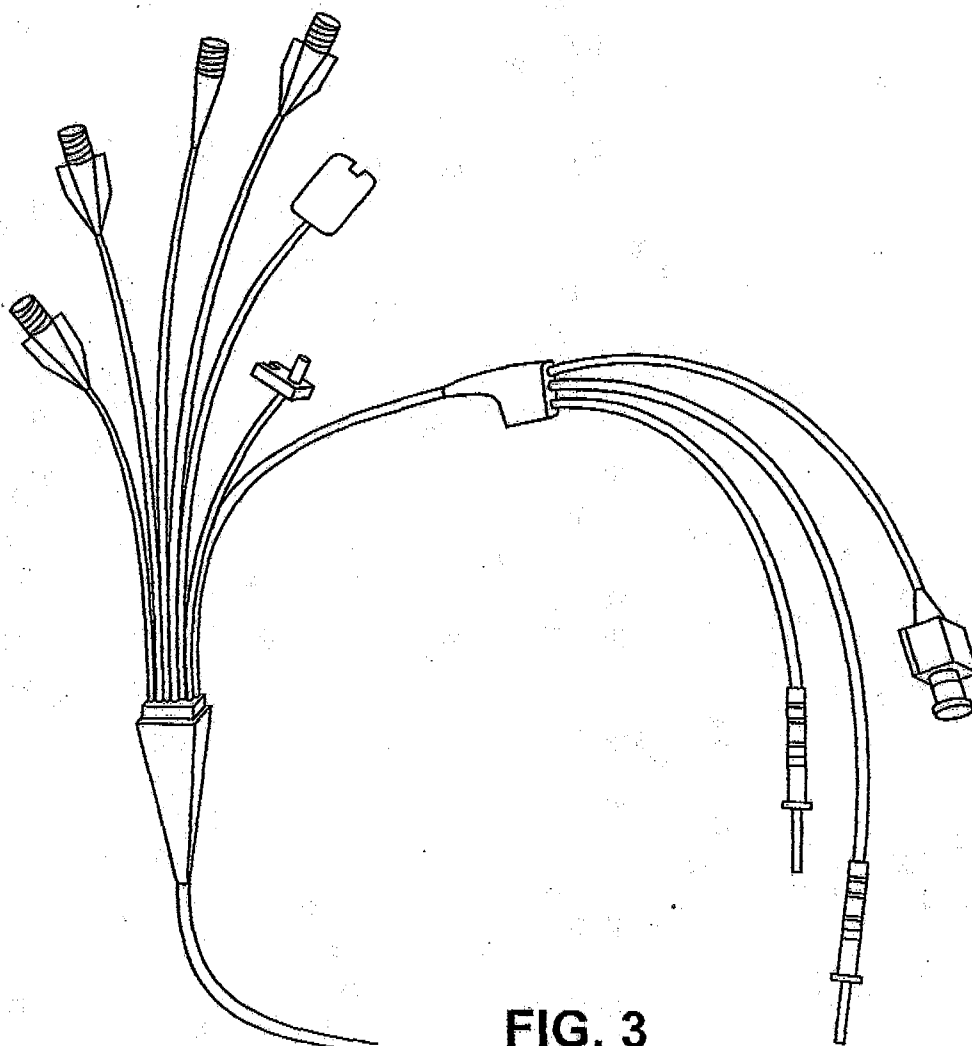


FIG. 3

184 #
104

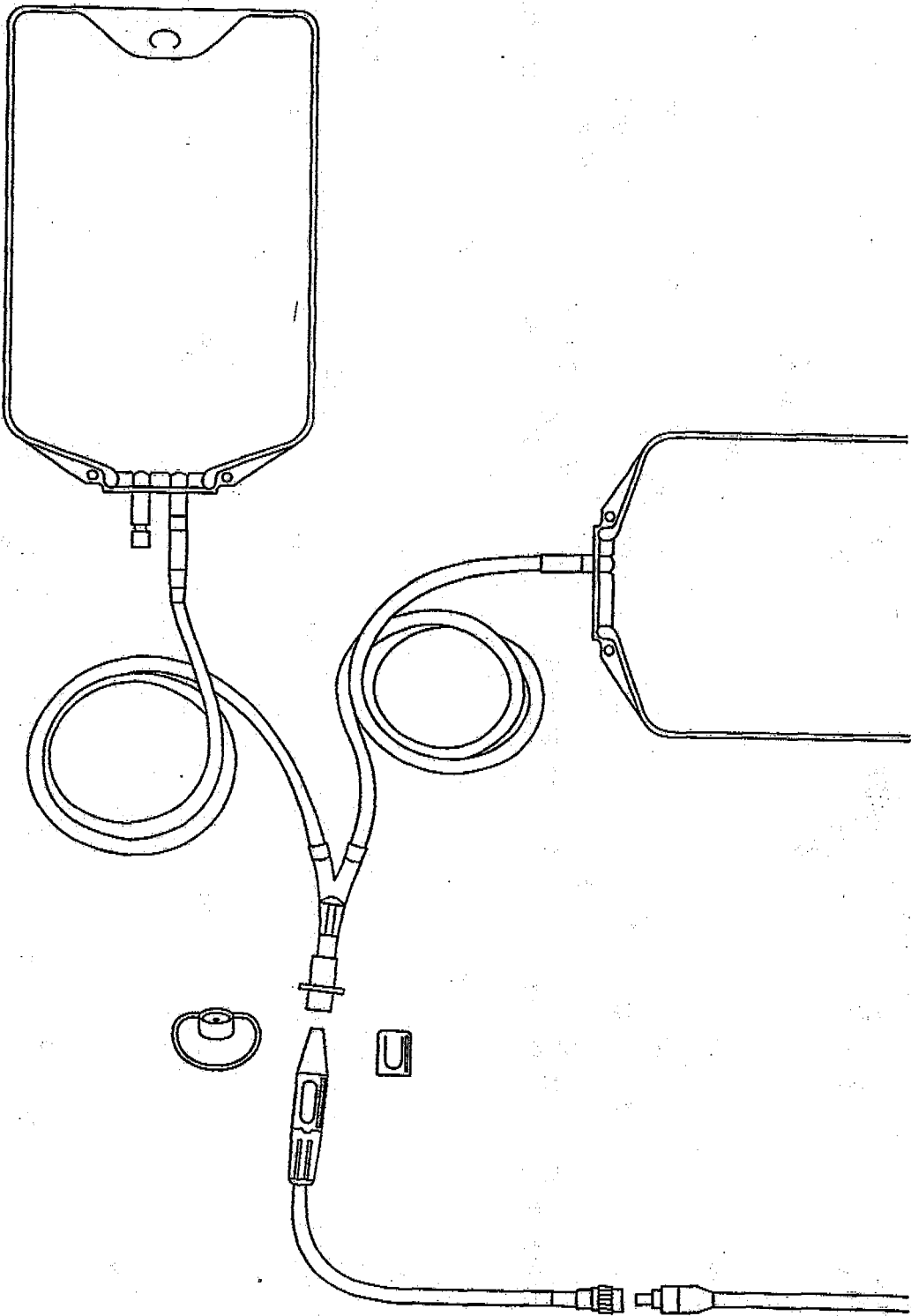


FIG. 4

185
46
T85

3/3

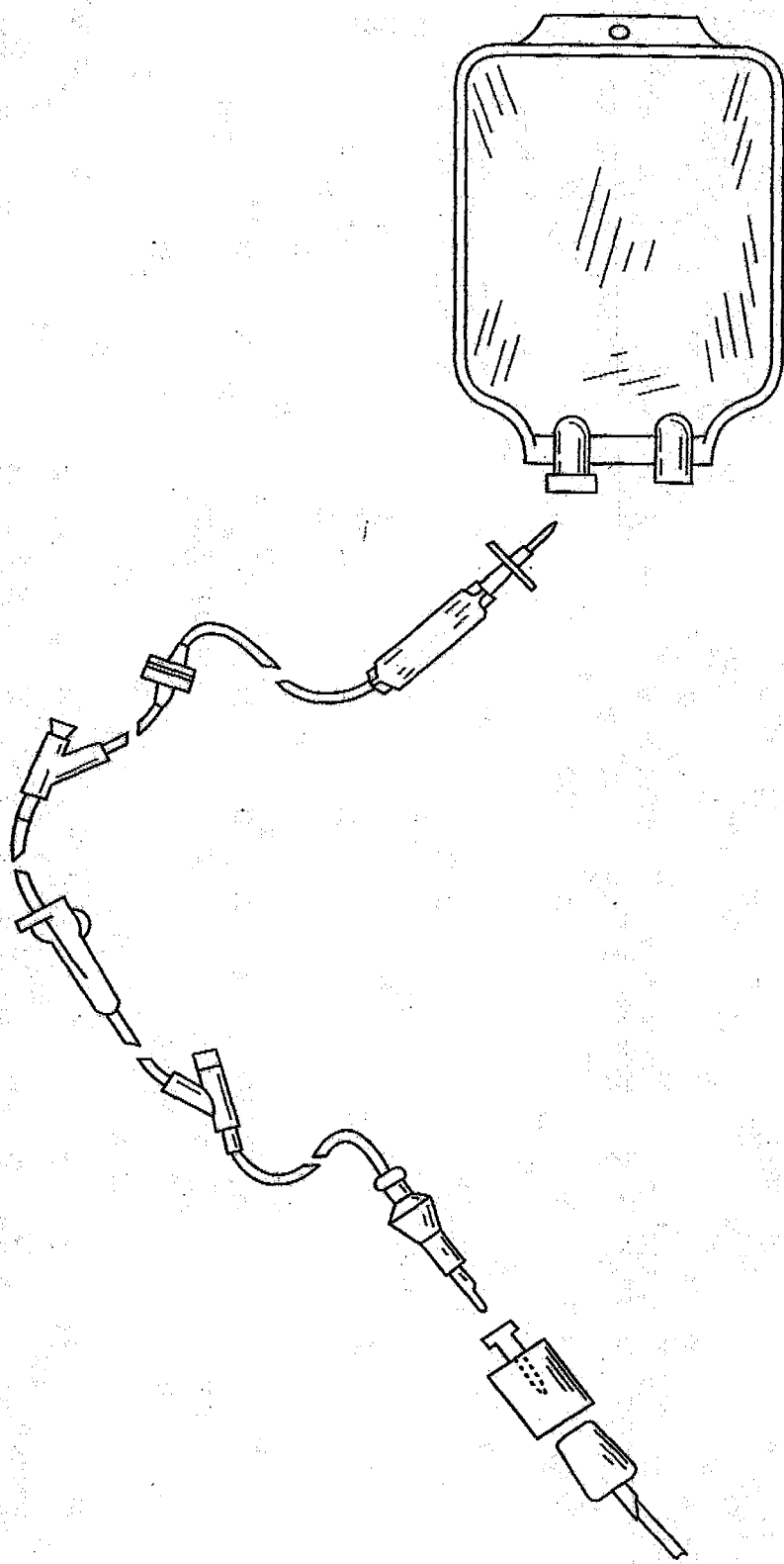
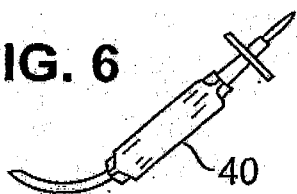


FIG. 5

FIG. 6



19761

TUBERÍA DE USO MEDICO HECHA DE POLIBUTADIENO

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a una formulación de poliolefina y mas particularmente a la manufactura de productos medicinales a partir de polímeros de polibutadieno y de mezclas de polímeros que contienen polibutadieno. La presente invención también se refiere al tratamiento de un material polibutadieno para mejorar sus propiedades y su performance con vistas a su aplicación en tuberías de bombeo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En el campo de la medicina, en el cual los agentes benéficos son recolectados, procesados y almacenados en contenedores, transportados y finalmente administrados por medio de tuberías por infusión a los pacientes, ha surgido una tendencia reciente hacia el desarrollo de materiales útiles para fabricar dichos contenedores y tuberías sin las desventajas de los materiales utilizados en la actualidad tales como el cloruro de polivinilo. Dichos nuevos materiales para la fabricación de tuberías deben tener una combinación de propiedades, única en su género, de tal forma que la tubería pueda ser utilizada en conjuntos de diálisis peritoneal y para la administración intravenosa, dispositivos para la recolección y separación de la sangre, dispositivos de transferencia de sangre, y similares. Entre estas propiedades se encuentra la necesidad que dichos materiales deben ser compatibles con el medio ambiente, tener un límite de fluencia y una flexibilidad suficientes, contener una baja cantidad de aditivos de bajo peso molecular, tener una buena estabilidad dimensional y ser compatibles con las soluciones médicas, farmacéuticas, nutricionales y con otras soluciones de terapéutico.

Se desea una tubería de uso médico para muchas aplicaciones, que sea

187
187

ópticamente transparente para permitir la inspección visual de los fluidos en la tubería. Las tuberías ópticamente transparentes encuentran aplicaciones en por ejemplo los conjuntos de administración intravenosa, los conjuntos para la administración de diálisis peritoneal y en numerosos dispositivos médicos que contienen tuberías, en las cuales se requiere una claridad (transparencia) óptica por motivos varios. Otras aplicaciones (por ejemplo, para la administración de compuestos sensibles a la luz y de fluidos sensibles a la luz) requieren que la tubería provea bloqueadores o filtros para la luz visible y ultravioleta. Los bloqueadores harán, necesariamente, que la tubería resulte algo opaca. Para una tubería de este tipo es deseable proveer la protección necesaria contra la luz visible y la luz ultravioleta sin dejar de proveer una claridad (transparencia) óptica suficiente para permitir ver una burbuja de aire en el fluido que se mueve a través de la tubería.

Es también un requerimiento que el material de la tubería sea compatible con el medio ambiente ya que una cantidad significativa de tuberías médicas es desechada en los rellenos sanitarios y por incineración. Se obtienen otros beneficios utilizando un material que puede ser reciclado termoplásticamente de forma tal que los desechos generados durante la manufactura puedan ser incorporados en el material virgen y reprocesados en forma de otros artículos útiles.

Para las tuberías que son desechadas o incineradas, es necesario utilizar un material que no genere, o minimice, la formación de productos secundarios tales como ácidos inorgánicos que puedan ser dañinos para el medio ambiente, irritantes y corrosivos. Por ejemplo, el PVC puede generar cantidades objetables de cloruro de hidrógeno (o de ácido clorhídrico cuando entra en contacto con agua) al ser sometido a incineración.

Para ser compatible con las soluciones médicas o de diálisis, es deseable que el material de la tubería se encuentre libre, o tenga un contenido mínimo,

188
100

de aditivos de bajo peso molecular tales como plastificantes, estabilizantes y similares. Estos componentes podrían ser extraídos e ingresar en las soluciones de diálisis o en las soluciones terapéuticas que entran en contacto con el material. Los aditivos podrían reaccionar con la soluciones, o de alguna otra forma, hacer que las soluciones resulten inefectivas.

El cloruro de polivinilo ("PVC") ha sido ampliamente utilizado para fabricar tuberías médicas ya que cumple con la mayor parte de estos requerimientos. Sin embargo, debido a que el PVC es en sí mismo un polímero rígido, deben agregarse componentes de bajo peso molecular conocidos como plastificantes para hacer que el PVC sea flexible. Como ya se determinó anteriormente, estos plastificantes pueden migrar o percolar desde la tubería y hacia dentro del fluido que pasa a través de la tubería, de manera tal de contaminar dicho fluido. Por este motivo, y debido a las dificultades encontradas con la incineración del PVC, existe la necesidad de reemplazar las tuberías médicas de PVC.

Se han desarrollado poliolefinas que cumplen con muchos de los requerimientos de los contenedores y tuberías de uso médico, sin las desventajas asociadas con el PVC. Típicamente, las poliolefinas son compatibles con aplicaciones médicas debido a que tienen una extractibilidad mínima hacia los fluidos y hacia los contenidos con los cuales entran en contacto. La mayoría de las poliolefinas son aceptables para el medio ambiente ya que no generan degradantes dañinos a partir de su incineración, y en la mayoría de los casos pueden ser recicladas termoplásticamente. Muchas poliolefinas son materiales económicos que pueden proveer una alternativa económica al PVC. Sin embargo, existen muchos obstáculos a ser superados para reemplazar la totalidad de los atributos favorables del PVC con una poliolefina.

Una poliolefina particularmente interesante es un copolímero de etileno

189
50
109

y olefina obtenido utilizando un catalizador de un solo sitio como un catalizador metalloceno, un catalizador de vanadio o similar. De este grupo de copolímeros, aquellos que tienen una densidad menor de aproximadamente 0,915 g/cc son los más deseados debido a su módulo de elasticidad favorable y otras características físicas. Estos copolímeros obtenidos utilizando un catalizador de un solo sitio recibirán la designación de "polietileno de densidad ultra baja" (M-ULDPE). Los copolímeros m-ULDPE tienen una mejor claridad (transparencia) y suavidad, y un nivel menor de elementos extractables, y tienen también menos aditivos que las poliolefinas tradicionales. Esto se debe en gran medida a que los m-ULDPE tienen una angosta distribución de pesos moleculares y una angosta distribución de composiciones. El m-ULDPE es una nueva resina comercializada que ha sido utilizada recientemente en alimentos y algunas aplicaciones médicas. El uso de resinas m-ULDPE para fabricar tuberías médicas es el tema de la Patente de los Estados Unidos No. 5.741.452, cedida comúnmente, la cual es incorporada en la presente que a modo de referencia y forma parte de la presente.

La Patente 5.741.452 no revela la utilización de un polibutadieno ni de una mezcla de varios tipos de polibutadieno para fabricar componentes flexibles tales como tuberías médicas, ni componentes semiflexibles tales como cámaras de goteo (drip chambers). Los inventores de la presente han encontrado resultados estimuladores mediante la utilización de polibutadienos para manufacturar dichos componentes flexibles y semiflexibles.

La Solicitud de Patente Japonesa Kokai número Hei 2[1990]-305834 revela una composición de polibutadieno resistente a la radiación que contiene 0,01-2 partes por peso de amina impedida por cada 100 partes por peso de polibutadieno. Dicha Solicitud de Patente japonesa revela la utilización de 1,2 polibutadieno sindiotáctico con un contenido del 90% o más de 1,2 ligantes a

190 st
190

título de polibutadieno debido que tiene tanto suavidad como resistencia. Es preferible que la cristalinidad se encuentre en el intervalo de entre 15 y 30%. La Solicitud de Patente Japonesa revela además el moldeo de dispositivos médicos formados a partir de polibutadieno y su esterilización mediante la exposición de los dispositivos médicos a una radiación. Dichos dispositivos médicos incluyen, por ejemplo, tubos, jeringas, bases de agujas para jeringas de aguja, conjuntos para la transfusión de sangre, dispositivos para la obtención (recolección, extracción) de muestras de sangre, y paquetes de transfusión que contienen el fluido a ser transfundido. Dicha Patente Japonesa no revela la utilización de mezclas de resinas de polibutadieno para formar productos médicos ni la utilización de técnicas de encolado mediante solventes para ensamblar productos hechos a partir de los mismos, ni la utilización de un tratamiento térmico para mejorar la performance del producto médico basado en polibutadieno, tal como por ejemplo tuberías médicas para aplicaciones de bombeo.

RESUMEN DE LA INVENCION

Una mezcla de polímeros para fabricar productos médicos que tienen un primer 1,2 polibutadieno presente entre aproximadamente el 1% y aproximadamente el 99 % por peso de la mezcla, y que tiene una primera temperatura de punto de fusión, y un segundo 1,2 polibutadieno presente de entre aproximadamente el 1% y aproximadamente el 99% por peso de la mezcla y que tiene una segunda temperatura de punto de fusión que es mayor que la primera temperatura de punto de fusión.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

Otros objetos, aspectos y ventajas serán evidentes para las personas con pericia en el arte a partir de la siguiente descripción y dibujos adjuntos, en los cuales:

la Figura 1 es una vista en sección transversal, de una tubería de una

191 52
191

sola capa;

la Figura 2 es una vista en sección transversal, de una tubería de múltiples capas;

la Figura 3 es la vista en planta, de una tubería de luz doble;

la Figura 4 es una vista en planta, de un conjunto para la administración de una diálisis peritoneal;

la Figura 5 es una vista en planta, de un conjunto de administración intravenosa; y

la Figura 6 es una vista en planta, de una cámara de goteo.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Si bien la presente invención es susceptible de muchas formas de realización diferentes, se muestran en los dibujos y se describen en la presente de forma detallada, las formas realización preferidas de la presente invención, dándose por entendido que la presente revelación debe ser considerada como un ejemplo de los principios de la invención, y que no está destinada a limitar el amplio espectro de la invención a las formas realización ilustradas.

La presente invención provee polímeros y mezclas de polímeros, que no contienen PVC, para fabricar productos médicos tales como tuberías, cámaras de goteo y similares.

I. Polímeros Primarios

Los polímeros de interés primario para fabricar dichos dispositivos son definidos por los productos de adición 1,2-y 1,4 del 1,3-butadieno (a los cuales se hará referencia, de forma colectiva como a "polibutadienos"). En una forma más preferida de la presente invención el polímero es un producto de adición 1,2 de 1,3 butadieno (los cuales recibirán la denominación de "1,2 polibutadienos"). En una forma incluso más preferida de la presente invención, el polímero de interés es un 1,2-polibutadieno sindiotáctico, e

192
S
92

incluso más preferiblemente un 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad. En una forma preferida de la presente invención, el 1,2-polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad, tiene una cristalinidad menor del 50%, más preferiblemente de menos de aproximadamente el 45% e incluso más preferiblemente aun, inferior a aproximadamente el 40%, más preferiblemente aun, la cristalinidad será de aproximadamente el 13% a aproximadamente el 40%, y de mayor preferencia entre aproximadamente el 15% y aproximadamente el 30%. En una forma preferida de la presente invención, el 1,2-polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad tiene una temperatura de punto de fusión medida de acuerdo con el ASTM D 3418 de entre aproximadamente 70 °C y aproximadamente 120 °C. Las resinas apropiadas incluyen las comercializadas por JSR (Japan Synthetic Rubber) bajo las designaciones de tipo: JSR RB 810, JSR RB 820, y JSR RB 830.

Estos polibutadienos de tipo JSR tienen las siguientes propiedades consignadas, que se resumen en la siguiente Tabla:

Polibutadieno	300% Módulo de tracción	Densidad (g/cc)	Punto De Fusión (°C)
JSR RB 810	566	0,901	71
JSR RB 820	886	0,906	95
JSR RB 830	1130	0,909	105

II. Mezclas que contienen Polímeros Primarios

La presente invención provee múltiples mezclas de componentes de polímeros, que incluyen las resinas de polibutadieno mencionadas anteriormente. En una forma preferida de la presente invención, las resinas de polibutadieno constituyen por lo menos el 50% por peso de la mezcla. Una mezcla de polímeros particularmente apropiada incluye un 1,2 polibutadieno

193
84
193

sindiotáctico de baja cristalinidad que tiene una primera temperatura de punto de fusión y un segundo 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad que tiene una segunda temperatura de punto de fusión que es más baja que la primera temperatura de punto de fusión. En una forma preferida de la presente invención, la primera temperatura de punto de fusión es mayor que aproximadamente 90 °C. También, en una forma preferida de la presente invención, la primera temperatura de punto de fusión será menor que aproximadamente 120 ° C, e incluso más preferiblemente, menor que aproximadamente 110 ° C, y de mayor preferencia, menor que aproximadamente 105 ° C. En una forma incluso más preferida de la presente invención, la primera temperatura de punto de fusión será superior a aproximadamente 90 °C y más preferiblemente se encontrará entre aproximadamente 91 °C y aproximadamente 120 °C. En una forma preferida de la presente invención, la segunda temperatura de punto de fusión será menor que 91 °C.

También, en una forma preferida de la presente invención, la mezcla de polímeros de dos componentes, el primer 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad estará presente entre aproximadamente el 1% a aproximadamente el 99% en peso referido a la mezcla, más preferiblemente entre aproximadamente el 40% y aproximadamente el 70%, e incluso más preferiblemente entre aproximadamente el 45% y aproximadamente el 65%, mientras que el segundo 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad estará presente entre aproximadamente el 99% y aproximadamente el 1% en peso, e incluso más preferiblemente de aproximadamente el 30% a aproximadamente 60%, e incluso más preferiblemente aun, entre aproximadamente el 35% y aproximadamente 55%.

Por supuesto, la presente invención contempla la adición de componentes adicionales a la mezcla de dos componentes, y en una forma

194
85
194

preferida de la presente invención los componentes adicionales serán seleccionados entre las poliolefinas. El término "poliolefina" se refiere a polímeros obtenidos a partir de la polimerización de una olefina. El término "olefina" se refiere a cualquier hidrocarburo no saturado que contenga uno o más pares de átomos de carbono vinculados por medio de un enlace doble. Las olefinas deben incluir: (1) las olefinas cíclicas y acíclicas (alifáticas) en las cuales el enlace doble se encuentra ubicado entre los átomos de carbono que forman parte de un cíclico (anillo cerrado) de una agrupación de cadena abierta, respectivamente, y (2) las monoolefinas, diolefinas, triolefinas, etcétera, en las cuales el número de enlaces dobles por molécula es, respectivamente, uno, dos, tres o algún otro número. Las poliolefinas incluyen los sus homopolímeros y copolímeros. Las poliolefinas incluyen, entre otros, los copolímeros de polietileno, polipropileno, polibuteno, polibutadieno (especialmente los 1,2 polibutadienos sindiotácticos de baja cristalinidad descritos anteriormente), los copolímeros norbormeno/etileno y similares.

También se contempla que puedan agregarse ayudas de proceso adicionales. En particular, es deseable agregar entre aproximadamente el 1% a aproximadamente el 5% por peso de un agente de conservación, y más preferiblemente un agente de conservación seleccionado entre las aminas impedidas. Dichos aminas impedidas han sido identificadas en el documento *Plastics Additives and Modifiers Handbook* ("El Manual De Los Aditivos Y Modificadores Plásticos"), el cual se encuentra incorporado en la presente a modo de referencia y forma parte de la misma. Una amina impedida particularmente apropiada es la comercializada por Ciba Geigy bajo la marca comercial Tinuvin 770.

En una forma preferida de la presente invención, los componentes de las mezclas tendrán índices refractarios iguales a o menores que aproximadamente 0,08, más preferiblemente iguales o menores que

195 86 195

aproximadamente 0,04, y más preferiblemente iguales o menores que 0,01. También, en una forma preferida de la presente invención, los componentes de las mezclas tendrán una diferencia en sus densidades igual o menor que aproximadamente 0,008 g/cc, más preferiblemente igual o menor que aproximadamente 0,004 g/cc y de mayor preferencia aun, igual o menor que aproximadamente 0,002 g/cc.

IV. Mezcla de Componentes de Mezclas de Polímeros

Las mezclas de la presente invención pueden ser provistas individualmente y mezcladas por una mezcla de volcado o utilizando mezcladores estándar de tipo Banbury, mezcladores de tipo tornillos gemelos, o un mezclador de tipo de un solo tornillo. También se contempla que los componentes deseados pueden ser mezclados, extruidos y pelletizados. También se contempla la preparación de la mezcla deseada de resinas mediante la utilización de series de reactores conectados en secuencia (serie).

En una forma preferida de la presente invención, para los procesos descritos anteriormente, se provee un reactor para cada uno de los polímeros presentes en la mezcla. Los monómeros y el catalizador son adicionados en el primer reactor. Las condiciones de reacción, particularmente la presión, la temperatura y el tiempo de permanencia, son controlados de manera tal que la cantidad de producto producido en cada uno de los reactores se encuentra dentro de ciertos límites, y que el producto tenga ciertas propiedades. El catalizador utilizado en cada uno de los reactores es un catalizador de un solo sitio o una mezcla de catalizadores de un solo sitio o una mezcla de catalizadores de un solo sitio con otros tipos de catalizadores.

En un primer paso de reacción, los monómeros y el catalizador son agregados en el primer reactor. Las condiciones de reacción, en particular la presión, la temperatura y el tiempo de permanencia, son controlados en el primer reactor. Los componentes que han reaccionado y que han quedado sin

196 87
196

reaccionar, provenientes del primer reactor son transportados hacia el segundo reactor. Lo mismo que con el primer reactor, las condiciones en el reactor son controladas de manera de producir el tipo de resina deseado. Los componentes que han reaccionado y que han quedado sin reaccionar, del segundo reactor, son transportados al tercer reactor, de manera de producir un tercer tipo.

Es bien conocido el uso de procesos de múltiples etapas para la polimerización, para producir mezcla de resinas de diferentes pesos moleculares. Por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos No. 4.336.352, la cual se encuentra incorporada en la presente a modo de referencia, revela composiciones de polietileno que consisten en tres polietilenos diferentes. La presente invención contempla la utilización de dos o mas reactores en serie para preparar mezclas de más de un tipo de polibutadieno o para mezclar polibutadieno con otras poliolefinas y en particular polietileno. En una forma preferida de la presente invención, se utiliza una serie de dos reactores. En la primera etapa, el polibutadieno que tiene una densidad de entre 0,905-0,915 g/cc es polimerizado y la proporción de esta fracción en el producto final se encuentra entre el 1 y el 50%. En la siguiente etapa de polimerización, es producido el polibutadieno que tiene una densidad entre 0,904-0,895 g/c, y la proporción de esta fracción en el producto final es de 1 al 50%. Se contempla que podrían agregarse etapas adicionales a este proceso, o pueden sustituirse por una de la dos primeras etapas para agregar etileno.

V. Exposición A La Radiación

En una forma preferida de la presente invención, las mezclas de polímeros y los productos hechos a partir de los mismos (tratados anteriormente) son expuestos a una dosis de radiación para su esterilización. Los tratamientos de radiación aceptables incluyen, por ejemplo, exponer la mezcla o el producto a radiación de haces de electrones o a la radiación gama. La radiación de esterilización es llevada a cabo, típicamente, con de radiación

1978
197

muy inferiores a las que son utilizadas para reticular los polímeros. La magnitud típica de dicha radiación de esterilización se encuentra en el orden de aproximadamente 25 kGys, pero puede algunas veces ser muy baja, del orden de 15 Gys.

En algunos casos, a pesar de no ser necesario, exponer la mezcla o el producto hecho partir de la misma a una esterilización por radiación da como resultado un cambio medible en el contenido de gel de la mezcla o producto. El contenido de gel indica el porcentaje del peso de insolubles referido al peso de la mezcla o producto. Esta definición se basa en el principio, bien aceptado, según el cual los materiales poliméricos reticulados no pueden ser disueltos.

Para un material polibutadieno, un contenido de gel superior al 20%, más preferiblemente mayor que aproximadamente el 40%, o cualquier intervalo o combinación de intervalos en la presente, puede incrementar la resistencia mecánica y prolongar el tiempo de servicio de la aplicación de la tubería de bomba médica.

VI. Tratamientos Térmicos para Mejorar la Performance de la Tubería

En la presente invención, se ha descubierto que un tratamiento térmico apropiado tiene el efecto de mejorar benéficamente la performance del material de polibutadieno para aplicaciones médicas, específicamente para aplicaciones de tuberías de bomba médica. Una tubería de una sola capa o de varias capas hecha de una única resina polibutadieno sindiotáctica de baja cristalinidad, o de una mezcla de dos o mas de tales resinas, puede ser tratados térmicamente para mejorar su performance para aplicaciones de tubería de bombeo.

Para las aplicaciones de tubería de bombeo, es deseable que el material de tubería muestre un cambio mínimo en sus propiedades físicas con el transcurso del tiempo, que tenga un modo de elasticidad estable y bajo, y que sea fuerte en sus propiedades de tracción. Para los materiales semicristalinos,

198 51
198

tales como el polietileno y el polipropileno, el módulo de elasticidad se incrementa habitualmente a lo largo del tiempo luego de la extrusión de la tubería. El tratamiento térmico de estas tuberías incrementa habitualmente la cristalinidad como así también el módulo elástico, haciendo que la tubería se vuelva demasiado rígida para aplicaciones de bombeo.

En la presente invención, se ha descubierto que puede formularse la tubería de bombeo a partir de materiales de 1,2-polibutadieno con un módulo elástico relativamente elevado para lograr el beneficio de una mayor resistencia mecánica. Luego de extruir la formulación en forma de una tubería, el módulo elástico se incrementará con el transcurso del tiempo a medida que la cristalinidad aumenta con el transcurso del tiempo, haciendo que la tubería sea menos y menos apropiada para la aplicación de bombeo. Sin embargo, se ha descubierto que aplicando un tratamiento térmico cuidadosamente controlado a la tubería luego de la extrusión, la tubería es estabilizada de manera de minimizar o detener el cambio del módulo elástico con el transcurso del tiempo, incluso a pesar de que la cristalinidad del material puede seguir aumentando con el transcurso de tiempo luego del tratamiento térmico.

Con cierta sorpresa se ha descubierto que luego de este tratamiento térmico controlado, el módulo elástico decae hasta un nivel estable y deseado. De forma igualmente imprevista, se descubrió que incluso cuando el material de tubería ha sido rigidizado a un nivel diferente con el transcurso del tiempo luego de la extrusión, el tratamiento térmico controlado puede reducir el módulo elástico hasta el nivel estable, en el cual permanece. La capacidad de disminuir y estabilizar el módulo elástico de un material de tubería inicialmente fuerte y rígido será beneficioso para su aplicación en tuberías de bombeo ya que la durabilidad y elasticidad mejoradas de una tubería más rígida no se pierde con una reducción de elasticidad. Es sorprendente que

199
199

luego del tratamiento térmico, las propiedades de tracción del material de 1,2 polibutadieno son cambiadas fundamentalmente. El material antes del tratamiento tiene un límite de fluencia distinto, tal como puede apreciarse en el punto de inflexión (kink point) en una curva de tensiones -deformaciones. Después del tratamiento, la curva de tracción se transforma en una curva suave sin un límite de fluencia distinto como punto de inflexión en la curva de tensiones- deformaciones. La curva de tracción de la curva del tratamiento térmico se comporta de manera similar a un material cloruro de polivinilo plastificado flexible.

El proceso de tratamiento térmico incluye los pasos de exponer la tubería a un calor de entre aproximadamente 45 °C y aproximadamente 95 °C, y más preferiblemente entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 90 °C, y de mayor preferencia de 60 °C y aproximadamente 90 °C. En una forma preferida de la presente invención, el calor es provisto por un horno, y de mayor preferencia en un ambiente de reducida concentración de oxígeno. La tubería debería ser colocada en el horno durante de aproximadamente dos minutos a aproximadamente 360 minutos o más, dependiendo de la temperatura del horno y la cantidad de niveles de estabilizantes en la formulación de material. Los datos en los Ejemplos muestran que las tuberías hechas a partir de uno de los polibutadienos indicados anteriormente tiene una tendencia, en el transcurso del tiempo, a incrementar su módulo de elasticidad (día 3 = 2900 psi (205 kg/cm²), día 31 y posterior en un exceso de 4900 psi (347 kg/cm²) (ver el Ejemplo 2). La tubería del mismo material, si es sometida a un proceso de tratamiento térmico que tiene varios módulos iniciales de elasticidad (de 2900 psi a 5000 psi) (de 205 a 354 kg/cm²) da como resultado tuberías que tienen esencialmente el mismo módulo de elasticidad (de 1850 psi a 2210 psi) (de 131 a 156 kg/cm²) (ver el Ejemplo 3). Además, la tubería luego del tratamiento tiene un módulo de elasticidad menor, lo cual es

200
6
200/

deseable para las tuberías utilizadas con las bombas, y mantiene este módulo de elasticidad, reducido, a lo largo del tiempo. Por lo tanto, la tendencia de la tubería no tratada térmicamente, a incrementar su módulo de elasticidad, es reducida o casi eliminada por completo.

Los siguientes Ejemplos 4 y 5 muestran que existe una amplia ventana de tratamiento térmico en términos de temperaturas del horno y en términos de permanencia en el horno, para lograr resultados deseables. Los Ejemplos 4 y 5 muestran también que este efecto estabilizante del tratamiento térmico se encuentra presente sin importar si la tubería ha sido o no esterilizada con radiación gama. Las tuberías sometidas a radiación gama muestran un módulo de elasticidad ligeramente mayor con respecto a las tuberías no irradiadas correspondientes; sin embargo, ambas tuberías, irradiadas y no irradiadas, muestran un módulo de elasticidad estable con el transcurso del tiempo.

VII. Dispositivos Médicos

Los polímeros primarios, individualmente, y las mezclas que contienen los mismos, son capaces de ser utilizados para fabricar tuberías de una sola capa (Figura 1), tuberías de múltiples capas (Figura 2), una tubería de doble luz (Figura 3), conjuntos para la administración de diálisis peritoneales (Figura 4), un conjunto para la administración intravenosa (Figura 5) y una cámara de goteo (Figura 6)

A. Tuberías

Las tuberías de la presente invención tendrán las siguientes propiedades físicas: un módulo de elasticidad de menos de aproximadamente 20.000 psi (1416 kg/cm²), mas preferiblemente de menos de aproximadamente 10.000 (708 kg/cm²) y mas preferiblemente aun, de menos de aproximadamente 5.000 psi 354 kg/cm²), una neblina interna (internal haze) de menos del 25% cuando es medida de acuerdo con ASTM D1003, pueden ser fabricadas con una productividad mayor de aproximadamente 100 pies/min (30 m/min), mas

201 62 201

preferiblemente mayor que aproximadamente 200 pies/min, (61 m/min), e incluso mas preferiblemente mayor de aproximadamente 250 pies/min (86 m/min), y de mayor preferencia igual o superior a 300 pies/min (91 m/min); con un límite de fluencia de aproximadamente 400 psi a aproximadamente 1500 psi (de 28 a 106 kg/cm²), mas preferiblemente de entre aproximadamente 600 psi a aproximadamente 800 psi (42 a 57 kg/cm²), y la curva de tracción alrededor de la curva de fluencia debería ser suave (tal como se muestra en el Ejemplo 6), poder ser utilizadas repetidamente con una abrazadera de tubería medica con una fuerza de oclusión de típicamente 5 libras (2,3 kg) sin dañar de manera significativa la tubería, y ser capaces de adherirse por medio de solventes a un componente rígido.

La tubería de una única capa, 10, que se muestra en la Fig 1 tiene una pared lateral 11 hecha de una de las mezclas de polímeros de múltiples componentes descrita anteriormente. En una forma preferida de la presente invención, la tubería hecha con la mezcla es expuesta a radiación de acuerdo con los procesos descritos anteriormente.

La tubería de múltiples capas 20 que se muestra en la Figura 2 tiene, preferiblemente, dos capas, montadas concéntricamente la una con respecto a la otra, pero podría tener capas adicionales sin apartarse de los alcances de la presente invención. En una forma preferida de la presente invención, la tubería de múltiples capas 20 tiene una primera capa 22 y una segunda capa 24. Por lo menos una de las capas, la primera capa 22 y la segunda capa 24, tiene por lo menos un 50% de los 1,2 polibutadienos detallados anteriormente. En una forma de realización de la presente invención, la primera capa 12 o la segunda capa 14, contiene por lo menos un 50% de los 1,2 polibutadienos detallados, y la otra capa será de una poliolefina.

En una forma mas preferida de la presente invención, cada una de las capas, la primera capa 22 y la segunda capa 24, tendrá por lo menos un 50%

2022 12
23

de los 1,2 polibutadienos mencionados anteriormente. Una de dichas formas de realización incluye la primera capa 22 que es de un 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad y la segunda capa 24 será de un segundo 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad. El primer y el segundo 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad pueden ser del mismo tipo, de diferentes tipos, o una mezcla de polibutadienos.

En una forma de realización mas preferida aun de la presente invención, la primera capa 22 o la segunda capa 24, será una mezcla de dos componentes de 1,2 polibutadienos sindiotácticos de baja cristalinidad. La otra capa puede ser una poliolefina, un único 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad, o una mezcla que contiene por lo menos un 50% de un 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad. La primera capa 12 y la segunda capa 14 pueden ser seleccionadas de entre los polímeros simples seleccionados de entre los 1,2 polibutadienos mencionados anteriormente, o el polibutadieno que contiene las mezclas indicadas anteriormente.

En una forma preferida de la presente invención, la primera capa 22 (exterior) sera un 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad que tiene un punto de fusión con una temperatura superior a aproximadamente 90 ° C, o es una mezcla de dos componentes que contiene un primer 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad que tiene un punto de fusión mayor con una temperatura superior a aproximadamente 90 ° C (mas preferiblemente de aproximadamente 91 ° C a aproximadamente 120 ° C) y un segundo 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad que tiene un punto de fusión de una temperatura inferior a aproximadamente 90 ° C. La segunda capa 24 (interior) es de una mezcla de un 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad que tiene un punto de fusión de una temperatura superior a aproximadamente 90 ° C y un 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad que tiene un punto de fusión con una

203
69
203

temperatura que es superior a aproximadamente 90 ° C. Las cantidades relativas de los componentes en estas mezclas ya han sido indicadas en el Cap. II.

B. Tuberías Compatibles con Bombas

Para aquellas tuberías que están destinadas a ser utilizadas con bombas de infusión, especialmente con aquellas bombas que aplican energía a una pared lateral de la tubería, es deseable que la tubería sea capaz de hacer llegar fluidos en respuesta a la energía aplicada a la tubería mediante la bomba médica de infusión durante un período de 24 horas sin un cambio mayor del 10% en el caudal, y mas preferiblemente con un cambio menor del 5%.

También se desea una tubería compatible con bombas que tenga una sección transversal con un diámetro original y que retenga el 95% del diámetro de la sección transversal original luego de estirar la tubería con un peso de 5 libras (2,3 kg) durante 10 segundos.

C. Cámara de Goteo

La presente invención contempla además la fabricación de una cámara de goteo 40, mostrada en la Figura 6, hecha con los polímeros primarios y mezclas descritas anteriormente en los Caps. I y II. La cámara de goteo puede tener una estructura de una sola capa o una estructura de múltiples capas. En una forma preferida de la presente invención, la cámara de goteo es una estructura de una sola capa de una de las mezclas de la presente invención. La cámara de goteo 40 es hecha preferiblemente en un proceso de moldeo por inyección, pero puede ser hecha mediante otras técnicas para el procesamiento de polímeros bien conocidas en el arte, sin apartarse de los alcances de la presente invención.

D. Adherencia mediante Solventes

La expresión "adherencia mediante solventes" se refiere a que uno de los productos hecho con uno de los polímeros primarios o con una mezcla

204 68 204

descrita anteriormente puede ser expuesto a un solvente de manera de derretir (fundir), disolver o hinchar el producto y a continuación fijarlo a otro componente polimérico de manera de formar una unión permanente.

Los solventes apropiados incluyen típicamente aquellos que tienen un parámetro de solubilidad de menos de aproximadamente 20 (Mpa)^{1/2}, mas preferiblemente de menos de aproximadamente 19 (Mpa)^{1/2}, y de mayor preferencia, de menos de aproximadamente 18 (Mpa)^{1/2} e incluyen, pero no se limitan a, los hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, las mezclas de hidrocarburos alifáticos, las mezclas de hidrocarburos aromáticos y las mezclas de hidrocarburos aromáticos y alifáticos. Los hidrocarburos alifáticos apropiados incluyen el hexano, heptano, ciclohexano, ciclopentano, decalin y similares, sustituidos y no sustituidos. Los hidrocarburos aromáticos apropiados incluyen los solventes hidrocarburos aromáticos sustituidos y no sustituidos tales como el xileno, tetralin, tolueno, y cumeno. Los sustituyentes hidrocarburos apropiados incluyen los sustituyentes alifáticos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono e incluyen el propilo, etilo, butilo, hexilo, butilo terciario, isobutilo, y las combinaciones de los mismos. Las expresiones "hidrocarburo alifático" y "hidrocarburo aromático" se refieren a un compuesto que contiene solo átomos de carbono y de hidrógeno. Los solventes apropiados tiene también un peso molecular inferior a aproximadamente 200 g/mol, mas preferiblemente inferior a aproximadamente 180 g/mol, y mas preferiblemente aun, inferior a aproximadamente 140 g/mol.

La expresión "componente rígido" se refiere a un conector o a otro dispositivo utilizado comúnmente para diálisis peritoneal o en los conjuntos de administración intravenosa, y tiene típicamente un módulo de elasticidad igual o superior a aproximadamente 30.000 psi (2124 kg/cm²). Los polímeros apropiados para fabricar un componente rígido incluyen los homopolímeros y copolímeros de los polipropilenos, poliésteres, poliamidas, poliestirenos,

205 16
202

poliuretanos, policarbonatos, los polímeros que contienen olefinas cíclicas y los polímeros que contienen olefinas policíclicas puenteadas. Los polímeros adecuados que contienen olefinas cíclicas y los copolímeros adecuados que contienen olefinas policíclicas puenteadas, han sido reveladas en la Solicitudes de Patentes de los Estados Unidos Números 09/393.912, 09/393.052, y 09/393.051, las cuales se incorporan en la presente a modo de referencia y forman parte de la misma.

La presente invención provee un método para ensamblar componentes de un conjunto de infusión en conjuntos médicos, mediante la utilización de técnicas de adherencia por solventes. Las técnicas de adherencia por solventes pueden ser utilizadas para unir entre si artículos separados hechos de mezclas de polibutadieno anteriormente descritas en los Caps. I y II. Un ejemplo puede ser la unión de una tubería de una mezcla de polibutadienos con una cámara de goteo de polibutadieno.

La presente invención también provee artículos de encolado de interface hechos a partir de los polímeros primarios y a partir de mezclas, anteriormente mencionadas en los Caps. I y II, con polímeros que contienen COC y mezclas de polímeros. Los polímeros que contienen polímeros pueden ser COC puro o mezclas de resinas COC con otras resinas COC. Los polímeros adecuados que contienen COC incluyen cualesquiera mezclas de COC con polibutadienos a pesar de las cantidades relativas en peso de COC y de polibutadieno presentes en la mezcla. Las otras mezclas de COC adecuadas, tales como las mezclas COC/ULDP, tendrán preferiblemente por lo menos aproximadamente un 30 % en peso de COC, y más preferiblemente, mas de aproximadamente 50 % de COC en peso referido a la mezcla.

El método de la adherencia mediante solventes incluye los pasos siguientes: (1) proveer un primer artículo de un polímero o de una mezcla de polímeros anteriormente descritos en los Caps I y II; (2) proveer un segundo

20689
208

artículo de un material seleccionado de entre el grupo consistente en (a) polibutadieno y mezclas que contienen polibutadieno anteriormente descritos en los Caps I y II; (b) mezclas de COC/polibutadieno, y; (c) mezclas de COC/otros polímeros en las cuales el COV se halla presente en una cantidad en peso de menos de aproximadamente 30% en peso de la mezcla; (3) aplicar un solvente a uno de los artículos, el primero y el segundo, de manera de definir un área de interface; y; (4) encolar el primer artículo al segundo artículo a lo largo del área de interface.

Los solventes adecuados son aquellos que tienen un parámetro de solubilidad inferior a aproximadamente 20 (Mpa)^(1/2), mas preferiblemente, inferior a aproximadamente 19 (MPa)^{1/2}, y mas preferiblemente aun, inferior a aproximadamente 18 (MPa)^{1/2}, e incluyen, pero no se limitan a, los hidrocarburos alifáticos, los hidrocarburos aromáticos, las mezclas de hidrocarburos alifáticos, las mezclas de los hidrocarburos aromáticos y las mezclas de los hidrocarburos aromáticos y alifáticos. Los hidrocarburos alifáticos adecuados incluyen el hexano, heptano, ciclohexano, ciclopropano, decalin, sustituidos y no sustituidos, y similares. Los hidrocarburos aromáticos adecuados incluyen los solventes hidrocarburos aromáticos, sustituidos o no sustituidos, tales como el xileno, tetralin, tolueno, y el cumeno. Los sustituyentes hidrocarburo adecuados incluyen los sustituyentes alifáticos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono e incluyen el propilo, etilo, butilo, hexilo, butilo terciario, isobutilo, y las combinaciones de los mismos. La expresion "hidrocarburos alifáticos" e "hidrocarburos aromáticos" se refieren a un compuesto que contiene solamente átomos de carbono y de hidrógeno. Los solventes adecuados también tendrán un peso molecular inferior a aproximadamente 200 g/mol, mas preferible, inferior a aproximadamente 180 g/mol, y mas preferiblemente aun, inferior a aproximadamente 140 g/mol.

También puede ser deseable mejorar la adherencia mediante solventes,

de manera de proveer una tubería que tenga una superficie exterior texturada, escarchada o de alguna otra manera hecha rugosa en el área en la cual será encolada la tubería (el área de la interface) o a lo largo de la totalidad de la superficie exterior de la tubería.

Los siguientes son ejemplos, no limitativos, de la presente invención y no deben ser utilizados para delimitar los alcances de las reivindicaciones establecidas en lo que sigue.

Ejemplos

Ejemplo 1: Exactitud de la Bomba

Mediante una extrusora de un solo tornillo fueron extruidos unas tuberías para bomba hechas con JSR RB810, JSR RB820, y con mezclas de estos dos materiales. Fue efectuado el ensayo de la exactitud del caudal de la bomba mediante una bomba mecánica Baxter Flo-Gard 6201 y una bomba mecánica Colleague. El porcentaje de los cambios del caudal acumulativo, desde la hora primera hasta la hora 24, ha sido consignado en la Tabla 1.

Tabla 1

Tipo de material	Formulación RB810/RB820	Tipo de Bomba	% de cambio entre la hora 1 y la hora 24
PVC/PL 1847	--	Flo-Gard 6201	-2,90 %
Polibutadieno	100/0	Flo-Gard 6201	-2,63 %
Polibutadieno	70/30	Flo-Gard 6201	-2,98 %
Polibutadieno	60/40	Flo-Gard 6201	-3,11 %
PVC/PL1847	--	Colleague	-0,40 %
Polibutadieno	100/0	Colleague	-1,42 %
Polibutadieno	70/30	Colleague	-1,15 %
Polibutadieno	60/40	Colleague	0,73 %

Ejemplo 2: Efecto del Envejecimiento Sobre la Rigidez de la Tubería de Polibutadieno

Fue extraída y sometida a ensayo para establecer su módulo de elongación con una velocidad de 20 pulgadas (50,8 cm)/min durante un intervalo de 50 días, una tubería hecha de polibutadieno JSR RB820. El módulo de elongación ha sido consignado en la Tabla 2.

Tabla 2: Módulo de Elongación de una Tubería de RB820 Medida en Diversos Días Después de la Extrusión de la Tubería.

TIEMPO (Días)	Módulo psi (kg/mm ²)
3	2900 (205)
15	3200 (227)
21	4100 (290)
23	4400 (312)
31	4900 (347)
43	4950 (350)
55	5000 (354)

Ejemplo 3: Efecto del Tratamiento Térmico sobre la Rigidez de la Tubería.

Unas tuberías de RB820 envejecidas bajo condiciones ambientales después de la extrusión durante de 2 a 23 días fueron seguidamente tratadas térmicamente a 80 ° C durante de 10 minutos a 60 minutos, y seguidamente envejecidas bajo condiciones ambiente durante hasta 46 días. Se descubrió que el módulo de la tubería se reducirá hasta un valor constante inferior a los módulos inicialmente superiores y diferentes, y permaneció estable después del tratamiento térmico. En la Tabla 3 se consignan el módulo de la tubería en función del tiempo de envejecimiento después de la extrusión pero antes del tratamiento térmico, tiempo de tratamiento térmico a 80 grados centígrados, y tiempo de envejecimiento después del tratamiento térmico.

Tabla 3.

T1 (días)	T2 (minutos)	T3 (días)	Módulo Psi/kg/cm ²
2	60	2	1850 (131)
10	60	4	2130 (151)
10	60	46	2270 (161)
23	10	1	2090 (148)
23	30	1	2100 (149)
23	30	9	2160 (153)
23	30	35	2210 (153)
T1: tiempo de envejecimiento a temperatura ambiente después de extrusión pero antes del tratamiento térmico			
T2: tiempo de tratamiento térmico a 80 ° C			
T3: tiempo de envejecimiento después de tratamiento térmico			

20970
229

Ejemplo 4: Efecto del Tratamiento Térmico Sobre la Rigidez de la Tubería

Fue extraída una tubería hecha de una mezcla 50/50 de RB810 y RB820, y se la envejeció bajo condición ambiente durante aproximadamente 6 meses, después lo cual se la trató térmicamente a 60, 70 y 80 ° C durante de 60 minutos a 120 minutos, y después se la envejeció bajo condición ambiente durante hasta 22 días. Se descubrió que el módulo de la tubería también se reducía hasta un valor constantemente inferior al módulo inicial, más elevado, y que permaneció estable después del tratamiento térmico. En la Tabla 4 se consigna el módulo de la tubería en función de la temperatura del tratamiento térmico, del tiempo (duración) del tratamiento térmico, y del tiempo de envejecimiento después del tratamiento térmico.

Tabla 4.

Temperatura (° C)	T2 (minutos)	T3 (días)	Módulo psi (kg/cm ²)
Control (sin tratamiento térmico)			2200 (156)
60	60	1	1110 (90)
60	120	4	1220 (86)
60	120	12	1230 (87)
60	120	22	1230 (87)
70	10	4	1170 (94)
70	10	12	1150 (81)
70	10	22	1200 (84)
70	30	4	1150 (90)
80	10	4	1200 (88)
80	30	4	1270 (88)
80	30	12	1250 (88)
80	30	22	1240 (88)
T2: tiempo(duración del tratamiento térmico)			
T3: tiempo de envejecimiento después del tratamiento. Térmico			

Ejemplo 5: Efecto del Tratamiento Térmico sobre la Rigidez de la Tubería de Polibutadieno Esterilizada por Radiación

Fue extraída una tubería hecha de una mezcla 50/50 de RB810 y RB820, y se la envejeció bajo condición ambiente durante aproximadamente 6

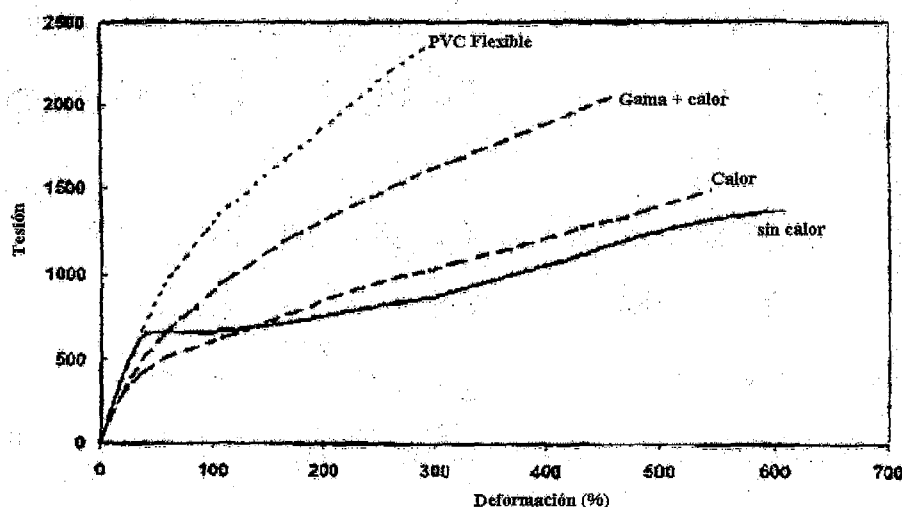
710 H
28/

meses, se la esterilizo bajo radiación y a aproximadamente 25 kGY, y se la trató térmicamente a 60, 70 y 80 ° C durante de 10 minutos a 120 minutos, y después se la envejeció bajo condición ambiente durante hasta 22 días. Se descubrió que el módulo de tensión de la tubería también se reducía hasta un valor constantemente inferior al módulo inicial, más elevado, y que permaneció estable después del tratamiento térmico. En la Tabla 5 se consigna el módulo de la tubería en función de la temperatura del tratamiento térmico, del tiempo (duración) del tratamiento térmico, y del tiempo de envejecimiento después del tratamiento térmico.

Tabla 5.

Temperatura (° C)	T2 (minutos)	T3 (días)	Módulo psi/kg/cm ²
Control (sin tratamiento térmico)			2336 (165)
60	60	1	1530 (108)
60	120	4	1530 (108)
60	120	12	1520 (108)
60	120	22	1600 (113)
70	10	4	1430 (101)
70	10	12	1450 (103)
70	10	22	1470 (104)
70	30	4	1450 (103)
80	10	4	1460 (103)
80	30	4	1400 (99)
80	30	12	1480 (105)
80	30	22	1540 (109)
T2: tiempo(duración del tratamiento térmico)			
T3: tiempo de envejecimiento después del tratam. térmico			

Curvas de Tracción de 1,3 polibutadieno y PVC flexible



Ejemplo 6: Efecto del Tratamiento Térmico Sobre la Curva de Tracción del 1,2 polibutadieno

Unas tuberías hechas de una mezcla 50/50 de 1,2 polibutadieno RB810 y RB820 del Ejemplo 5, fueron sometidas a tracción y comparadas con tubería médica flexible de PVC. En la Figura X se muestran las curvas de una tubería de PVC flexible, de la tubería de polibutadieno, y sin tratamiento térmico a 70 ° C durante diez minutos, y tubería de polibutadieno tanto con esterilización por radiación como tratamiento térmico. En la Figura X se muestra que el tratamiento térmico puede remover los fenómenos de los distintos límites de fluencia, tal como se muestra en el punto de inflexión (kink point) de la curva de tensiones- deformaciones de tracción, lo cual hace que el material más similar a la tubería de PVC flexible. El tratamiento térmico también desplaza mayormente la curva de tensiones- deformaciones del polibutadieno esterilizados por radiación, acercándola a la configuración de la tubería de PVC flexible. Estos cambios harán que la tubería de polibutadieno tenga una menor tendencia a enredarse, y sea mas elástica, lo cual la hará más adecuada para ser utilizada en una aplicación de tubería de bombeo.

212
212

Ejemplo 7: Adherencia, Mediante Solvente, del Polibutadieno al Copolímero de Olefinas Cíclicas

Unas tuberías hechas de RB810 y RB820 fueron encoladas mediante solvente a un sitio Y que fue moldeado por inyección a partir de un copolímero de olefina cíclica, de tipo denominado Topaz 8007, manufacturado por Ticona. La tubería de polibutadieno tiene un diámetro externo de aproximadamente 0,14 pulgada (3,56 mm) y sus paredes tienen un espesor de aproximadamente 0,019 pulgada (0,48 mm). El diámetro externo de la tubería debía ser encolado, solvente mediante, al diámetro interno del componente del sitio-y. El solvente utilizado para la adherencia era el Decalin, comercializado por the Aldrich Chemicals Co. En la siguiente Tabla 6 se consignan los resultados de la resistencia del encolado, solvente mediante, de la tubería del polibutadieno al sitio y consistente en copolímero de olefina cíclica. La resistencia de la adherencia es elevada. El conferir un carácter rugoso a la superficie de la tubería también acentúa la resistencia del encolado.

Tabla 6.

Formulación RB810/RB820	Superficie de la tubería	Resistencia de la adherencia mediante solvente (lb/kg de fuerza)
100/0	Lisa	7,95 (0,6)
60/40	Lisa	7,5 (0,5)
60/40	Rugosa	10,8 (0,7)
50/50	Lisa	8,4 (0,6)
50/50	Rugosa	11,2 (0,8)
0/100	Lisa	10,4 (0,7)

Ejemplo 8: Encolado, Solvente Mediante, del Polibutadieno al Copolímero de Olefinas Cíclicas.

Unas tuberías hechas de RB 810 y RB820 fueron encoladas, solvente mediante, a un sitio Y que fue moldeado por inflexión a partir de un copolímero de olefina cíclica, de tipo Topas 8007, manufacturado por Ticona. La tubería de polibutadieno tiene un diámetro externo de aproximadamente

213 84
213

0,14 pulgada (3,56 mm) y sus paredes tienen un espesor de aproximadamente 0,019 pulgada (0,48 mm). El diámetro externo de la tubería debía ser encolado, solvente mediante, al diámetro interno del componente del sitio y. El solvente utilizado para el encolado era el Cyclohexane, el Decalin, o el Tetrakin, comercializado por the Aldrich Chemicals Co. En la siguiente Tabla 7 se consignan los resultados de la resistencia del encolado, solvente mediante, de la tubería de polibutadieno al sitio y consistente en copolímero de olefina cíclica. Todas estos solventes fueron capaces de encolar perfectamente el polibutadieno al copolímero de olefina cíclica.

Tabla 7.

Formulación RB810/RB820	Solvente	Resistencia del encolado mediante solvente (lb/ kg de fuerza)
20/80	Ciclohexano	5,5 (0,39)
20/80	Decalin	7,7 (0,54)
20/80	Tetralin	7,2 (0,51)
30/70	Ciclohexano	7,4 (0,53)
30/70	Decalin	10,1 (0,71)
30/70	Tetralin	10,7 (0,76)
60/40	Ciclohexano	6,8 (0,48)
60/40	Decalin	11 (0,78)
60/40	Tetrealin	8,2 (0,59)

Si bien se han descrito e ilustrado formas de realización específicas, es posible introducir numerosas modificaciones sin apartarse del espíritu de la invención, y los alcances de la protección están limitadas solamente por los alcances de las reivindicaciones adjuntas.

214
214

RESUMEN

Una mezcla de polímeros para fabricar productos médicos que tienen un primer 1,2 polibutadieno presente en de aproximadamente 1% a aproximadamente 99 % en peso y que tiene una temperatura de primer punto de fusión; y un segundo 1,2 polibutadieno presente en de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99 % en peso de la mezcla y cuyo punto de fusión es de una temperatura superior a la temperatura del primer punto de fusión.

215
215

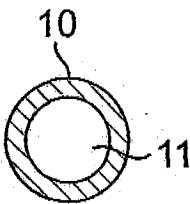


FIG. 1

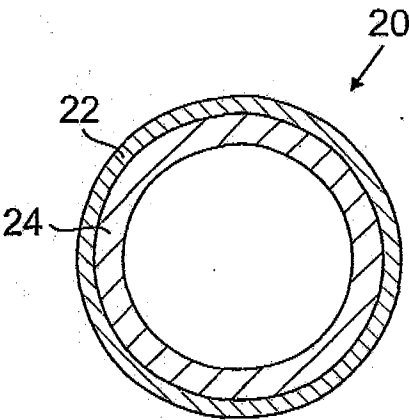


FIG. 2

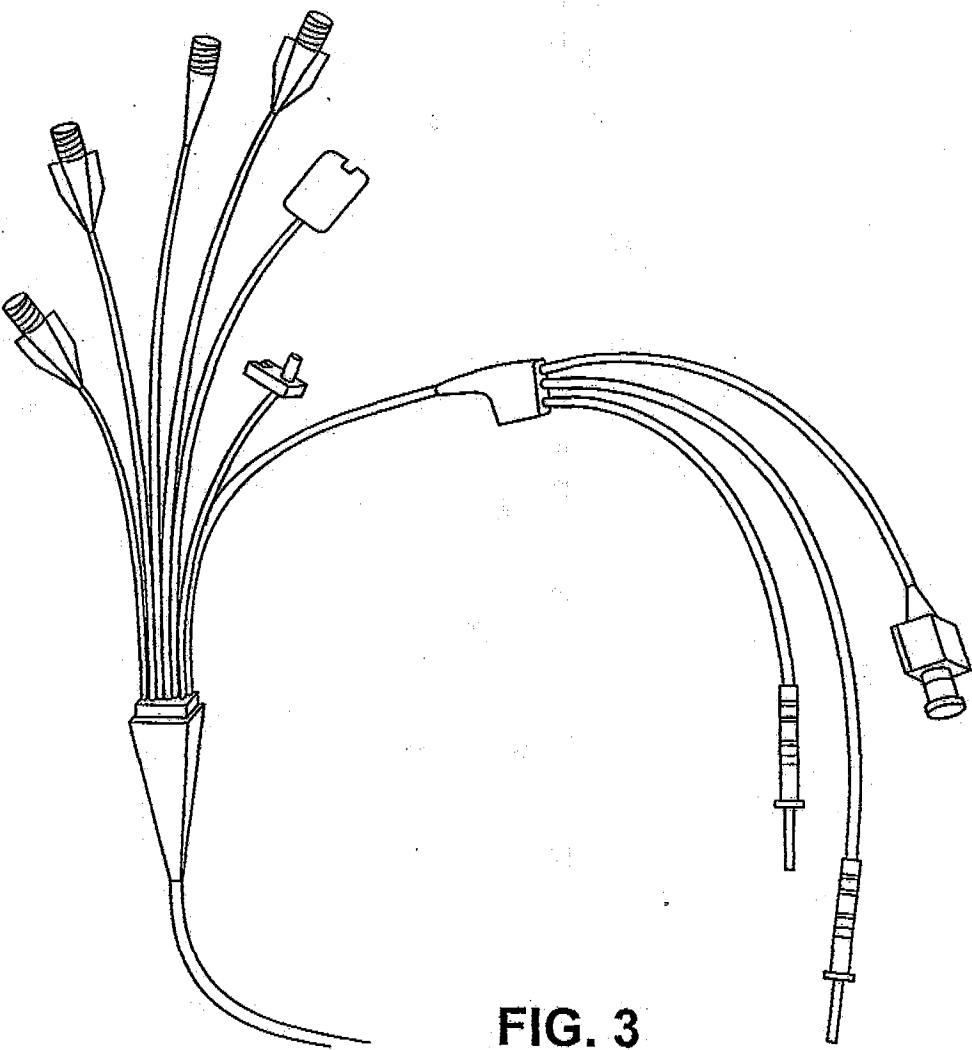


FIG. 3

2/6 27
2/6

2/3

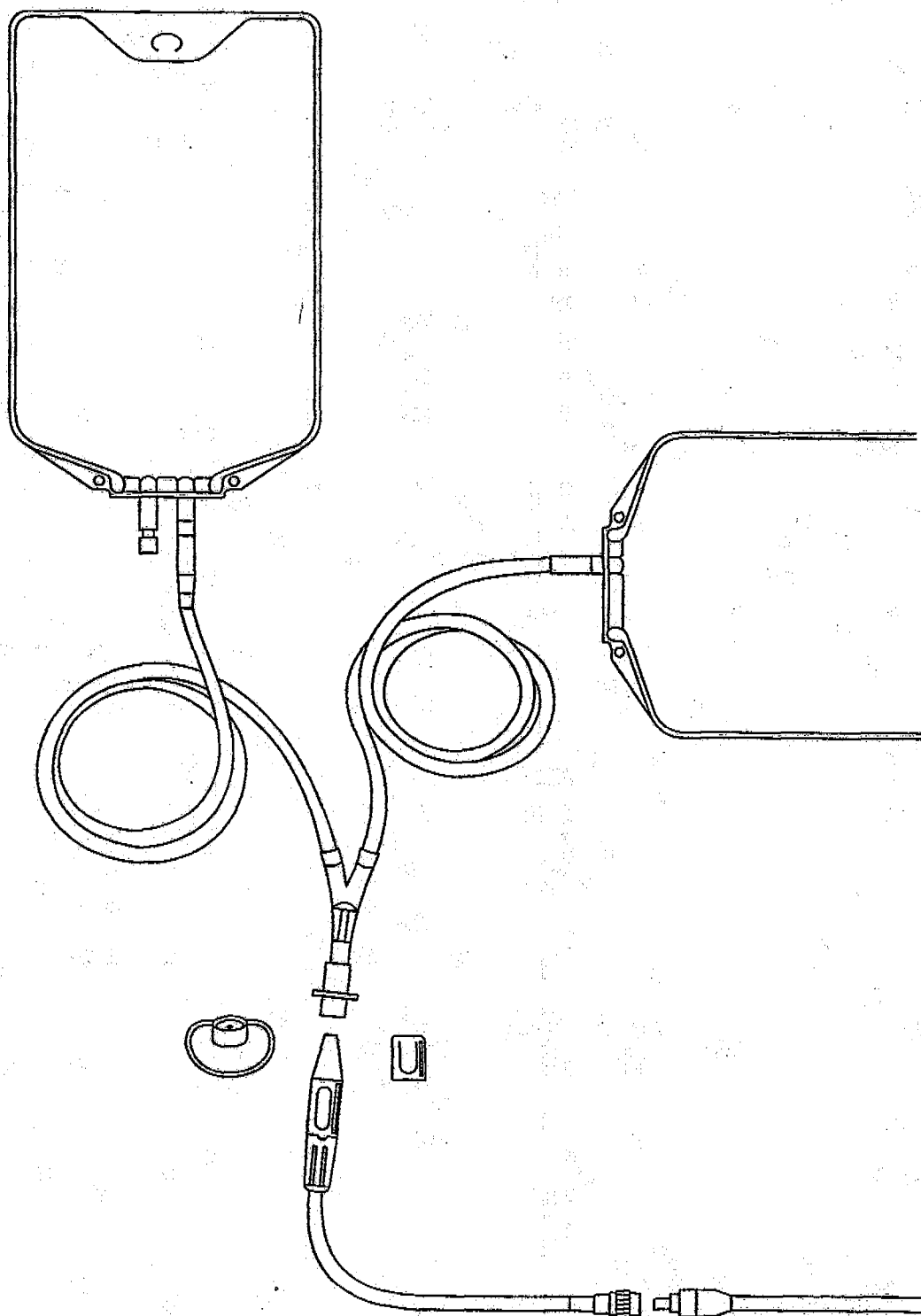


FIG. 4

217 78
217

3/3

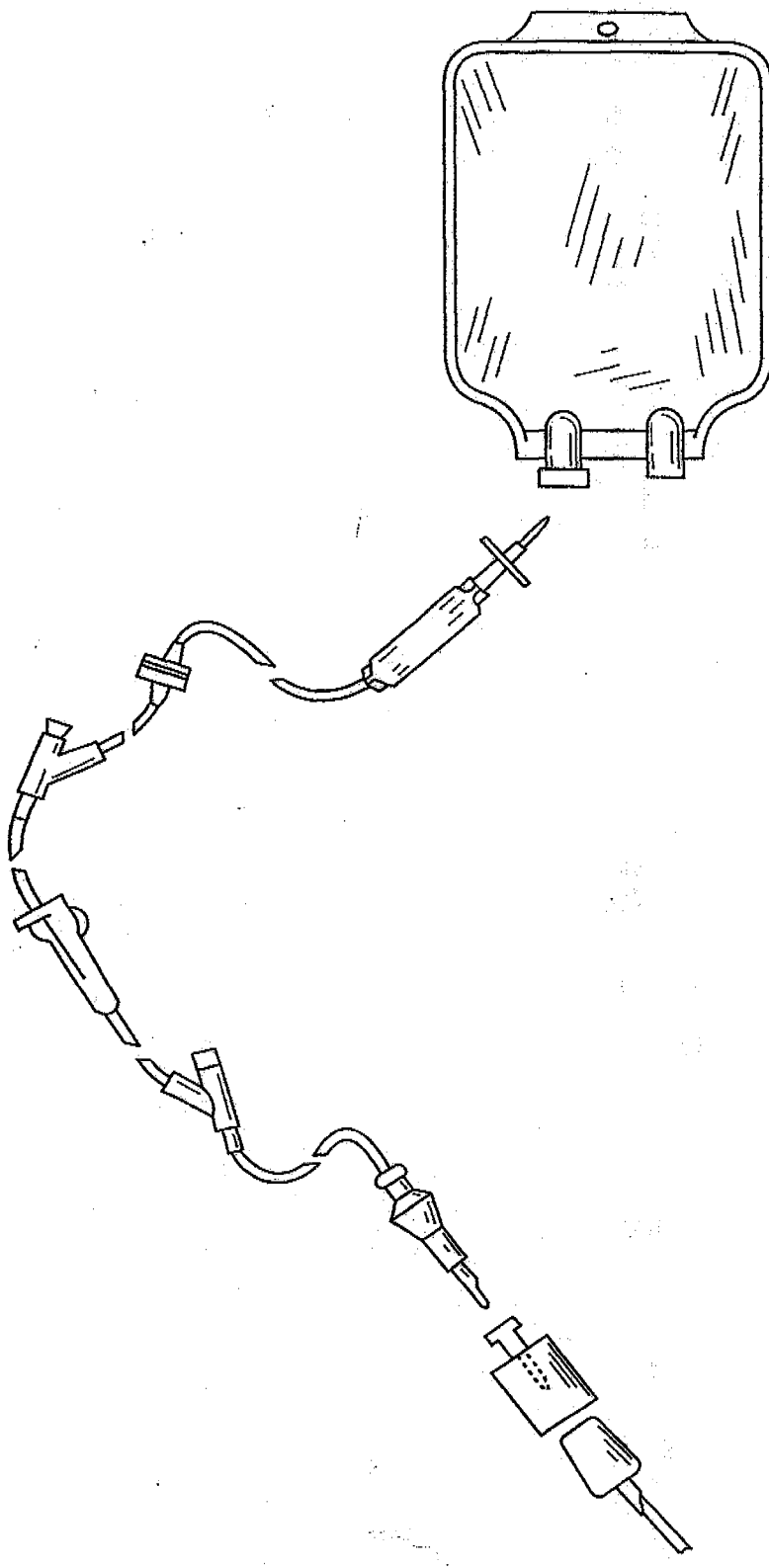
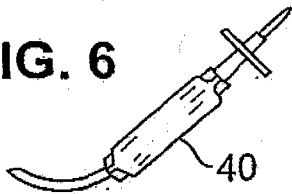


FIG. 5

FIG. 6



40

REIVINDICACIONES

- 218 218
- = Reiv. 8
1. Una mezcla de polímeros para fabricar productos médicos que comprende:
- un primer 1,2 polibutadieno que está presente en la mezcla de 1 % a 99 % en peso, y que tiene una temperatura de un primer punto de fusión; y
 - un segundo 1,2 polibutadieno que está presente en la mezcla de 1% a 99% en peso, y que tiene una temperatura de segundo punto de fusión que es superior a la temperatura del primer punto de fusión.
2. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el primer 1,2 polibutadieno es un primer 1,2 polibutadieno sindiotáctico.
3. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 2, en la cual el primer 1,2 polibutadieno es un 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad.
4. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 2, en la cual el segundo 1,2 polibutadieno es un segundo 1,2 polibutadieno sindiotáctico.
5. Una mezcla de polímeros para fabricar productos médicos, que comprende:
- un primer 1,2 polibutadieno presente en de aproximadamente 1% a aproximadamente 99% en peso de la mezcla, y que tiene una primera temperatura de punto de fusión;
 - un segundo 1,2 polibutadieno presente en de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99% en peso de la mezcla, y que tiene una segunda temperatura de punto de fusión que es superior a la primera temperatura de punto de fusión; y
 - habiendo sido la mezcla expuesta a una radiación esterilizante de aproximadamente 15 kGys a aproximadamente 45 kGys.
6. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual la temperatura del primer punto de fusión es inferior a 100 °C.
7. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 5, en la cual la temperatura del primer punto de fusión es inferior a 90 ° C.
8. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 5, en la cual el primer 1,2 polibutadieno es un primer 1,2 polibutadieno sindiotáctico.
9. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 8, en la cual el 1,2 polibutadieno sindiotáctico es un 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad.
10. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 8, en la cual el segundo 1,2 polibutadieno es un segundo 1,2 polibutadieno sindiotáctico.
11. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 10, en la cual el segundo 1,2 polibutadieno sindiotáctico es un segundo 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad.
12. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende una cantidad efectiva de una amida impedida.
13. Una tubería que comprende:
- Una pared lateral de la mezcla de acuerdo con la reivindicación 1.
14. La tubería de acuerdo con la reivindicación 13, en la cual la primera temperatura de punto de fusión es inferior a aproximadamente 100 ° C.
15. La tubería de acuerdo con la reivindicación 13, en la cual la primera temperatura de fusión es inferior a aproximadamente 90 ° C.
16. La tubería de acuerdo con la reivindicación 13, en la cual el primer 1,2 polibutadieno es un primer 1,2 polibutadieno sindiotáctico.
17. La tubería de acuerdo con la reivindicación 16, en la cual el primer 1,2 polibutadieno sindiotáctico es un 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad.
18. La tubería de acuerdo con la reivindicación 16, en la cual el segundo 1,2 polibutadieno es un segundo 1,2 polibutadieno sindiotáctico.
19. La tubería de acuerdo con la reivindicación 18, en la cual el segundo 1,2 polibutadieno sindiotáctico es un segundo 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad.
20. La tubería de acuerdo con la reivindicación 19, que además comprende una cantidad efectiva de una amina impedida.
21. Una tubería, que comprende:
- } ≠

219 80
219

- una pared lateral de una mezcla de polímeros que comprende un primer 1,2 polibutadieno presente en de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99% en peso de la mezcla y que tiene una primera temperatura de punto de fusión, y
 - un segundo 1,2 polibutadieno presente en de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99 % en peso de la mezcla y que tiene una segunda temperatura de fusión que es superior a la primera temperatura de punto de fusión; y
 - habiendo la tubería, sido expuesta a una radiación esterilizante de aproximadamente 15 kGys a aproximadamente 45 kGys.
22. La tubería de acuerdo con la reivindicación 21 en el cual la primera temperatura de punto de fusión es inferior a aproximadamente 100 ° C.
23. La tubería de acuerdo con la reivindicación 21 en la cual la primera temperatura de fusión es inferior a aproximadamente 90 ° C.
24. La tubería de acuerdo con la reivindicación 21 en la cual el primer 1,2 polibutadieno es un primer 1,2 polibutadieno sindiotáctico
25. La tubería de acuerdo con la reivindicación 24 en el cual el primer 1,2 polibutadieno sindiotáctico es un 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad.
26. La tubería de acuerdo con la reivindicación 24 en la cual el segundo 1,2 polibutadieno es un segundo 1,2 polibutadieno sindiotáctico.
27. La tubería de acuerdo con la reivindicación 26, en la cual el segundo 1,2 polibutadieno sindiotáctico es un segundo 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad.
28. La tubería de acuerdo con la reivindicación 21, que además comprende una cantidad efectiva de una amina impedida.
29. Una tubería, que comprende:
- un primer 1,2 polibutadieno, presente en de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99 por ciento en peso de la mezcla, y que tiene una temperatura de primer punto de fusión;
 - un segundo 1,2 polibutadieno, presente en de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99% en peso de la mezcla, y que tiene una temperatura de segundo punto de fusión que es superior a la temperatura del primer punto de fusión;
 - habiendo la tubería, sido expuesta a una radiación de aproximadamente 15 kGys a aproximadamente 45 kGys; y siendo la tubería, capaz de entregar un fluido en respuesta a una energía aplicada a la tubería mediante una bomba medica de infusión durante un intervalo de 24 horas sin que se genere un material visible en forma de partículas.
30. La tubería de acuerdo con la reivindicación 29, en la cual la tubería tiene un diámetro original en sección transversal y retiene el 95 % de su diámetro original en sección transversal después de haber sido estirada la tubería con un peso de 2,238 kg (5 libras) durante 10 segundos.
31. Una tubería destinada a ser utilizada con una bomba de infusión, que comprende:
- un primer 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad, presente en de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99% en peso de la mezcla, y que tiene una primera temperatura de punto de fusión;
 - un segundo 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad, presente en de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99% en peso de la mezcla, y que tiene una segunda temperatura de punto de fusión que es superior a la primera temperatura de primer punto de fusión;
 - habiendo sido la tubería expuesta a una radiación esterilizante de aproximadamente 15 kGys a aproximadamente 45 kGys; y
 - siendo la tubería, capaz de suministrar un fluido en respuesta a una energía aplicada a la tubería mediante una bomba medica de infusión durante un periodo de 24 horas sin que se genere un material visible en forma de partículas.
32. La tubería de acuerdo con la reivindicación 31, en la cual la tubería tiene un diámetro original en sección transversal y retiene el 95 % de su diámetro original en sección

USO
OBJ. A CORRE

OBJETIVO
A
CORRE

220
8T
220

transversal después de haber sido estirada la tubería con un peso de 2,238 kg (5 libras) durante 10 segundos.

33. Una tubería de múltiples capas, que comprende:

- una primera capa, de una mezcla de polimeros que comprende un primer 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad que tiene una temperatura de primer punto de fusión inferior a aproximadamente 90 ° C, y presente en de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99 por ciento en peso de la mezcla, y
- un segundo 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad que tiene una temperatura de segundo punto de fusión superior a aproximadamente 91 °C y presente en de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99% en peso de la mezcla,
- y una segunda capa, de un material polimerico fijada a la primera capa y dispuesta concéntricamente con respecto a la misma.

34. La tubería de acuerdo con la reivindicación 33, en la cual la segunda capa es una poliolefina.

35. La tubería de acuerdo con la reivindicación 34, en la cual la poliolefina es obtenida de la polimerización de una olefina.

36. La tubería de acuerdo con la reivindicación 35, en la cual la olefina es seleccionada de entre el grupo consistente en olefinas cíclicas y olefinas acíclicas.

37. La tubería de acuerdo con la reivindicación 35, en la cual la poliolefina es un 1,2 polibutadieno.

38. La tubería de acuerdo con la reivindicación 37, en la cual el 1,2 polibutadieno es un 1,2 polibutadieno sindiotáctico.

39. La tubería de acuerdo con la reivindicación 37, en la cual el 1,2 polibutadieno es un 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad.

40. La tubería de acuerdo con la reivindicación 39, en la cual la segunda capa se halla posicionada concéntricamente alrededor de la primera capa.

41. La tubería de acuerdo con la reivindicación 39, en la cual la segunda capa se halla posicionada concéntricamente dentro de la primera capa.

42. La tubería de acuerdo con la reivindicación 39, en la cual el 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad tiene una cristalinidad inferior al 50 %.

43. La tubería de acuerdo con la reivindicación 39, en la cual el 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad tiene una cristalinidad inferior a aproximadamente el 45 %.

44. La tubería de acuerdo con la reivindicación 39, en la cual el 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad tiene una cristalinidad inferior a aproximadamente el 40 %.

45. La tubería de acuerdo con la reivindicación 39, en la cual el 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad tiene una cristalinidad de aproximadamente 13 % a aproximadamente 40 %.

46. La tubería de acuerdo con la reivindicación 39, en la cual el 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad tiene una cristalinidad de aproximadamente 15 % a aproximadamente 30 %.

47. La tubería de acuerdo con la reivindicación 39, en la cual el 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad tiene un punto de fusión inferior a aproximadamente 90 ° C.

48. La tubería de acuerdo con la reivindicación 39, en la cual el 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad tiene un punto de fusión superior a aproximadamente 91 ° C pero inferior a 120 ° C.

49. Una tubería de múltiples capas, que comprende:

- una primera capa, de una mezcla de polimeros que comprende un primer 1,2 polibutadieno presente en de aproximadamente 1% a aproximadamente 99 por ciento en peso de la mezcla y que tiene una temperatura de primer punto de fusión, y
- un segundo 1,2 polibutadieno que se halla presente en de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99 % en peso de la mezcla y que tiene una temperatura de

221 82
221

segundo punto de fusión que es superior a la temperatura del primer punto de fusión; una segunda capa, de un material polimerico fijada a la primera capa y dispuesta concéntricamente con respecto a la misma; y

- habiendo la tubería, sido expuesta a una radiación esterilizante de aproximadamente 15 kGys a aproximadamente 45 kGys.

50. Una tubería de múltiples capas, que comprende:

- una primera capa, de una mezcla de polimeros de un primer 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad que tiene una temperatura de primer punto de fusión inferior a aproximadamente 90 ° C, y presente en de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99 por ciento en peso de la mezcla, y
- un segundo 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad que tiene una temperatura de segundo punto de fusión superior a aproximadamente 91 ° C y presente en de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99% en peso de la mezcla; una segunda capa, de un material polimerico fijada a la primera capa y dispuesta concéntricamente con respecto a la misma; y
- habiendo la tubería, sido expuesta a una radiación esterilizante de aproximadamente 15 kGys a aproximadamente 45 kGys.

51. La tubería de acuerdo con la reivindicación 50, en la cual la segunda capa es una poliolefina.

52. La tubería de acuerdo con la reivindicación 51, en la cual la poliolefina es obtenida de la polimerización de una olefina.

53. La tubería de acuerdo con la reivindicación 52, en la cual la olefina es seleccionada de entre el grupo consistente en olefinas cíclicas y olefinas acíclicas.

54. La tubería de acuerdo con la reivindicación 51, en la cual la poliolefina es un 1,2 polibutadieno sindiotáctico.

55. La tubería de acuerdo con la reivindicación 51, en la cual la poliolefina es un tercer polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad.

56. La tubería de acuerdo con la reivindicación 55, en la cual el tercer 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad tiene una cristalinidad inferior al 50 %.

57. La tubería de acuerdo con la reivindicación 55, en la cual el tercer 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad tiene una cristalinidad inferior a aproximadamente el 45 %.

58. La tubería de acuerdo con la reivindicación 55, en la cual el tercer 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad tiene una cristalinidad inferior a aproximadamente el 40 %.

59. La tubería de acuerdo con la reivindicación 55, en la cual el tercer 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad tiene una cristalinidad de aproximadamente 13 % a aproximadamente 40 %.

60. La tubería de acuerdo con la reivindicación 55, en la cual el tercer 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad tiene una cristalinidad de aproximadamente 15 % a aproximadamente 30 %.

61. La tubería de acuerdo con la reivindicación 55, en la cual el tercer 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad tiene un punto de fusión inferior a aproximadamente 90 ° C.

62. La tubería de acuerdo con la reivindicación 55, en la cual el tercer 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad tiene un punto de fusión superior a aproximadamente 91 ° C pero inferior a 120 ° C.

63. Una tubería de múltiples capas para una bomba de infusión, que comprende:

- una primera capa, de una primera mezcla de polimeros de un primer 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad que tiene una temperatura de primer punto de fusión inferior a aproximadamente 90 ° C y presente en de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99 por ciento en peso de la primera mezcla y un segundo 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad que tiene una temperatura de segundo punto de fusión superior a aproximadamente 91 ° C y presente en de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99 % en peso de la primera mezcla;

- 222
222
- una segunda capa, de un material polimerico dispuesta concéntricamente dentro de la primera capa y fijada a la misma y que consiste en una segunda mezcla de polimeros que comprende un tercer 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad nresente en aproximadamente 1 % a aproximadamente 99 por ciento en peso de la segunda mezcla y que tiene una temperatura de tercer punto de fusión, y un cuarto 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad presente en de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99 % en peso de la segunda mezcla y que tiene una temperatura de cuarto punto de fusión que es superior a la temperatura de tercer punto de fusión; y
 - habiendo la tubería, sido expuesta a una radiación esterilizante de aproximadamente 15 kGys a aproximadamente 45 keys.
64. La tubería de acuerdo con la reivindicación 63, en la cual la tubería tiene un diámetro original en sección transversal y retiene el 95 % de su diámetro original en sección transversal después de haber sido estirada la tubería con un peso de 2,238 kg (5 libras) durante 10 segundos.
65. La tubería de acuerdo con la reivindicación 64, en la cual la temperatura del tercer punto de fusión es inferior a aproximadamente 90°C.
66. Una tubería de múltiples capas, que comprende:
- una primera capa, de un primer 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad;
 - una segunda capa, de un segundo 1,2 polibutadieno sindiotáctico de baja cristalinidad; y habiendo sido la tubería expuesta a una radiacion esterilizante de aproximadamente 15 kGys a aproximadamente 45 kGys.
67. Una tubería, que comprende:
- un primer 1,2 polibutadieno, presente en de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99 por ciento en peso de la tubería, y que tiene una temperatura de primer punto de fusión;
 - un segundo 1,2 polibutadieno, presente en de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99% en peso de la tubería, y que tiene una temperatura de segundo punto de fusión que es superior a la temperatura del primer punto de fusión; y
 - habiendo la tubería, sido expuesta a un proceso de tratamiento termico.
68. La tubería de acuerdo con la reivindicación 67, en la cual la tubería tiene una primera tendencia a aumentar su modulo de elasticidad a lo largo del tiempo antes de ser expuesta al proceso de tratamiento térmico, y una segunda tendencia a aumentar su modulo de elasticidad a lo largo del tiempo después de ser expuesta al proceso de tratamiento térmico, siendo la segunda tendencia, inferior a la primera tendencia.
69. La tubería de acuerdo con la reivindicación 67, en la cual la tubería tiene un modula de elasticidad inferior a aproximadamente 5.000 psi (352 kg/cm2).
70. La tubería de acuerdo con la reivindicación 69, en la cual la tubería tiene un limite de fluencia de aproximadamente 1500 psi a aproximadamente 600 (de aproximadamente 105 a 42 kg/cm).

COLO 5873 841 21 4

ASG\ID-106749\WPCL5873

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 67,422
FECHA : AGOSTO 22 DE 2007

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 04-017390- -00005-0000

Fecha: 2007-08-30 16:35:40 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTE YII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 84

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	63769918	22/08/2007	35,155,000.00

***** CONCEPTO *****

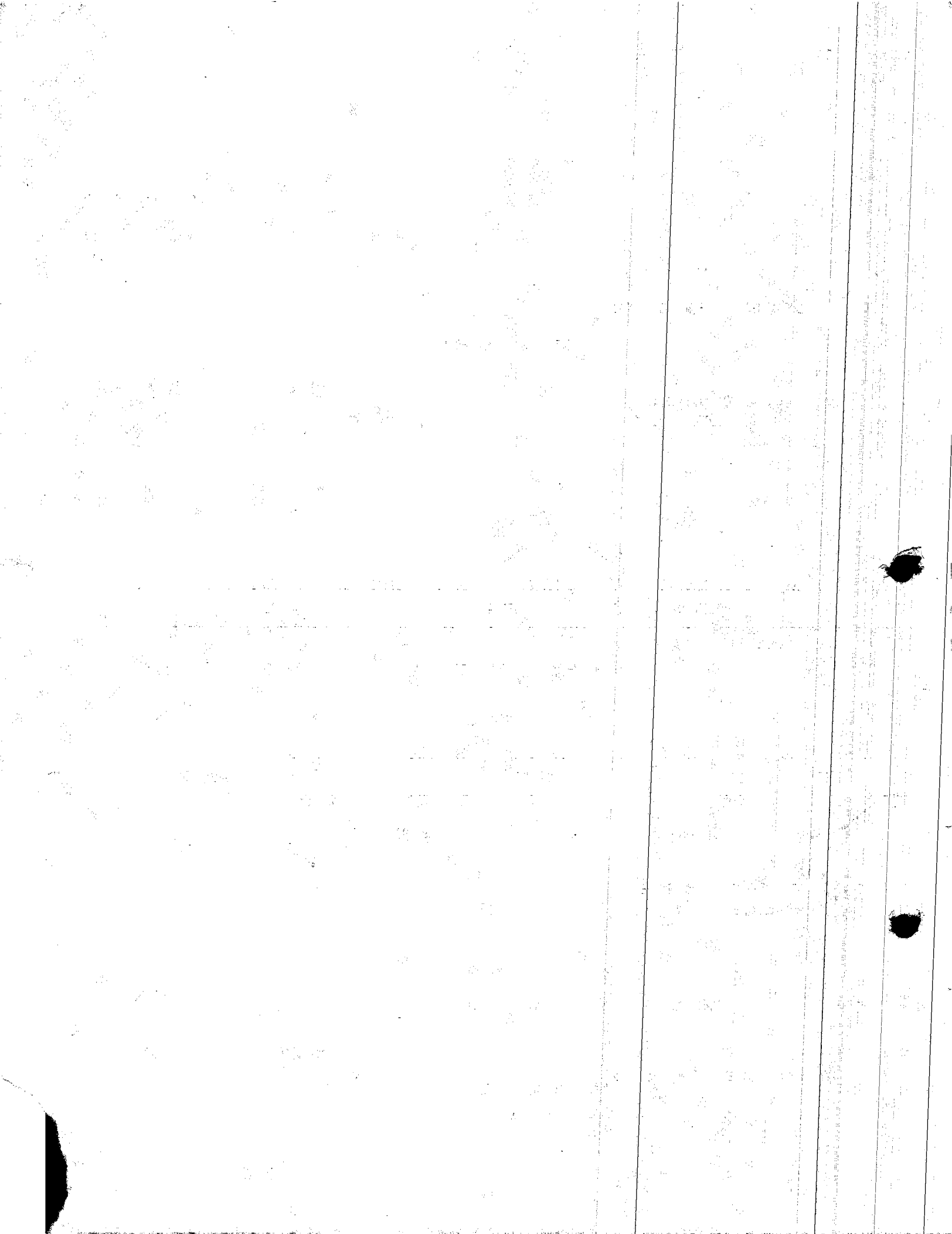
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	482,000.00
TOTAL :			\$ 482,000.00

SON: CUATROCIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

(do 05873-841-021-9



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 64,898
FECHA : AGOSTO 13 DE 2007

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 04-017390-00005-0000

Fecha: 2007-08-30 16:35:40 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTE/II Eje: 379 FASENACIONALI
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 84

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	63769917	13/08/2007	39,640,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-03 CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA	
	12 MARCAS Y LEÑAS COMERCIALES	99,000.00
	TOTAL :	\$ 99,000.00

SON: NOVENTA Y NUEVE MIL PESOS

RESPONSABLE :

DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

Cdo 05873-841-011-J

Folio 225 → Expediente 04-17390 Δ