



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

228122
(11) (B2)

[51] Int. Cl.³
A 61 L 17/00

[22] Přihlášeno 06 12 79
[21] [PV 8501-79]

[32] [31] [33] Právo přednosti od 08 12 78
[967656] Spojené státy americké

[40] Zveřejněno 15 09 83

[45] Vydáno 15 07 86

[72]
Autor vynálezu

GERTZMAN ARTHUR ALBERT, BRIDGEWATER, GATERUD MARK TURNER,
ANNANDALE, NEW JERSEY [Sp. st. a.]

[73]
Majitel patentu

ETHICON, INC. SOMERVILLE, NEW JERSEY [Sp. st. a.]

(54) Chirurgické šicí nebo protetické materiály

1

Vynález se týká chirurgických šicích materiálů a zejména měkkých, elastomerních šicích materiálů charakteristických vlastností, týkajících se manipulace a vázání uzlů. Šicí materiály lze připravit ze segmentových kopolyether/esterů nebo jiných elastomerních polymerů.

V současné době se používá řada přírodních a syntetických materiálů jako chirurgických šicích materiálů. Tyto materiály se mohou používat jako jednotlivá vlákna, tj. monofilní šicí materiály nebo jako mnoho vláknenné nitě, pletené, kroucené nebo jiné mnohovláknenné struktury. Přírodní materiály, například hedvábí, bavlna, len apod. nejsou samotné vhodné k výrobě monofilních šicích materiálů a používá se jich obecně v některé z mnohovláknenných struktur.

Syntetických materiálů, které jsou vytlačovány v kontinuálních délkách lze používat v monofilní formě. Obvyklé syntetické monofilní šicí materiály zahrnují polyethylentereftalát, polypropylen, polyethylen a nylon. Chirurgové dávají přednost takovým monofilním šicím materiálům v mnoha chirurgických aplikacích, protože jsou přirozeně hladké a postrádají kapilární vlastnosti vzhledem k tělním tekutinám.

Současně dostupné syntetické šicí materiály mají ve větší nebo menší míře typic-

2

kou nevýhodu v tom, že trpí neohebností, která je jim vlastní. Kromě toho, že neohebnost činí materiál méně ovladatelný a použitelný, může tuhost materiálu nepříznivě ovlivňovat možnost vázání uzlů a jejich bezpečnost. V důsledku typické neohebnosti dostupných monofilních šicích materiálů je způsobeno, že se splétají mnohem větší velikosti šicího materiálu nebo, že mají mnohovláknenné struktury s lepší ohebností při manipulaci.

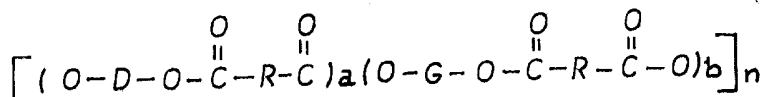
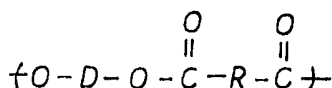
Monofilní šicí materiály podle dosavadního stavu techniky se rovněž vyznačují nízkým stupněm pružnosti, přičemž nejpružnějším z výše uvedených syntetických materiálů je nylon, který má kluzné protažení asi 1,7 % a viskoelastické protažení asi 8,5 proc. Nepružnost těchto šicích materiálů znesnadňuje rovněž vázání uzlů a snižuje jejich bezpečnost. Kromě toho nepružnost zabráňuje tomuto šicímu materiálu podávat se, když nově sešitá rána botná, s tím výsledkem, že šicí materiál kryje tkáň rány s tlakem větším, než je žádoucí a může dokonce způsobit jisté natržení, řez nebo nekrózu tkáně.

Problémy spojené s použitím nepružných šicích materiálů při určitých aplikacích jsou uvedeny v patentovém spise USA č. 3 454 011, kde je navrhována výroba chirurgického šic-

cího materiálu na bázi polyurethanu. Takové šicí materiály byly vysoce pružné a vykazovaly vlastnosti pryže a nebyly obecně přijaty v lékařské praxi.

Účelem vynálezu je vyvinout nový, měkký, ohebný, monofilní šicí materiál. Tento monofilní šicí materiál má mít kontrolovatelný stupeň pružnosti, aby se přizpůsobil měnícím se podmínkám rány. Nový šicí materiál má mít průměr asi od 0,1 do 1,0 mm a charakteristické žádané fyzikální vlastnosti. Tyto a další znaky budou zřejmější z následujícího popisu.

Podstata chirurgických šicích nebo protetických materiálů na bázi elastomerních vláken, vyrobených například pletením, podle vynálezu spočívá v tom, že jsou vyrobeny z taženého a orientovaného elastického vlákna ze segmentovaného kopolyetheresteru, sestávajícího z opakujících se esterových jednotek obecného vzorce



ve kterém

R, D, a G mají výše uvedený význam, a je celé číslo rovné 50 až 90 % hmot. z celkové hmotnosti polymerní sloučeniny, v případě, kdy

a + b je rovno 100, a

n je stupeň polymerace pro vznik vláknového polymeru.

Monofilní šicí materiály podle vynálezu se vyznačují následující kombinací fyzikálních vlastností:

Mez protažení	asi 2 až 9 %
Viskoelastické protažení	asi 10 až 30 %
Yongův modul	asi 20,69 . 10 ³ MPa až 13,82 . 10 ⁴ MPa
Pevnost v tahu	min. asi 27,55 . 10 ³ MPa
Pevnost v uzlu	min. asi 20,69 . 10 ³ MPa

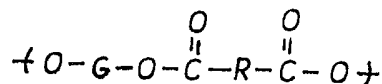
Šicí materiály výše uvedených vlastností je možné připravit vytlačením taveniny některých elastomerních polymerů, například kopolyether/esterových polymerů za vzniku kontinuálního pramene vlákna a potom tažením vytlačeného vlákna, aby se získaly šicí materiály požadovaných vlastností. Některé kopolyether/esterové polymery jsou právě vhodné pro použití jako výchozí materiály pro přípravu šicích materiálů podle vynálezu.

Monofilní šicí materiály fyzikálních vlast-

ve kterém

R značí dvojmocný zbytek zbývající po odstranění karboxylových skupin z aromatické dikarboxylové kyseliny s molekulovou hmotností do 300, a

D značí dvojmocný zbytek, zbývající po odstranění hydroxylových skupin z alkyl-diolu o molekulové hmotnosti do 250, a z ether/esterových jednotek obecného vzorce



ve kterém

G značí dvojmocný zbytek zbývající po odstranění koncových hydroxylových skupin z poly/C₂₋₁₀alkylenoxid/glykolu o molekulové hmotnosti 350 až 6000, a

R má výše uvedený význam, přičemž oba druhy uvedených jednotek jsou spojeny vazbou typu hlava — ocas pomocí esterových vazeb do tvaru polymerní sloučeniny obecného vzorce

mostí podle vynálezu jsou použitelné zejména při četných chirurgických zásazích, při kterých se používá šicího materiálu k uzavření rány, který může být vystaven pozdějšímu botnání nebo změně polohy. Kombinace nízkého Youngova modulu pružnosti a výrazné meze protažení poskytují šicí materiál se značným stupněm kontrolované pružnosti při malém vynaložení síly. Výsledkem toho je, že šicí materiál je schopen podáváním se přizpůsobovat se botnání v místě rány. Poměrně vysoká viskoelastická mez protažení a vysoká pevnost v tahu dovolují, aby se šicí materiál během vázání uzlů napínal, takže uzel je uzpůsoben pro zlepšenou schopnost vázání a bezpečnost uzlů se snázeji předpověditelnou a stálou geometrií uzlů, bez ohledu na obměny při vázání uzlů nebo napětí.

Pro znázornění slouží výkresy, kde

obr. 1 představuje křivku napětí — prodloužení charakteristickou pro vlákna šicího materiálu podle vynálezu,

obr. 2 představuje křivku napětí — prodloužení, přičemž se srovnávají vlákna podle vynálezu s monofilními šicími materiály podle známého stavu techniky.

Na obr. 1 i na obr. 2 je na osu x nanášen prodloužení v % a na osu y napětí (záťaž) v jednotkách hmot. Na obr. 1 je vynešena křivka napětí, na obr. 2 pak porovná-

ní křivek napětí u různých šicích materiálů, přičemž křivka 1 odpovídá materiálu podle vynálezu, křivka 2 polypropylenovému materiálu a křivka 3 nylonovému materiálu.

Šicí materiály podle vynálezu se vyznačují kombinací fyzikálních vlastností, které jsou pro monofilní šicí materiály jedinečné, a které poskytují šicí materiály podle vynálezu s jedinečnými a žádanými funkčními vlastnostmi.

Charakteristické vlastnosti šicích materiálů podle vynálezu se stanoví snadno obvyklými zkouškami. Obr. 1 ilustruje typický diagram napětí — prodloužení nebo zátěž — — protažení pro šicí materiály podle vynálezu. Na obr. 1 mez protažení E_v je bod, ve kterém začíná docházet k trvalé deformaci šicího materiálu. Pokud není vlákno protaženo na hodnotu E_v je pružný návrat v podstatě úplný. Šicí materiály podle vynálezu mají E_v v rozmezí 2 až 9 %.

Youngův modul je mírou sklonu křivky napětí — prodloužení nad počáteční částí křivky vycházející z počátku. Čára a na obr. 1 je kreslena jako tečna ke křivce na počátku a Youngův modul odpovídá úhlu θ . Sklon křivky a Youngův modul jsou mírou odporu k protažení v počáteční pružné části křivky. Šicí materiály podle vynálezu mají výrazný, avšak poměrně nízký modul $20,69 \cdot 10^3$ MPa až $13,82 \cdot 10^4$ MPa a s výhodou v rozmezí od $34,51 \cdot 10^3$ MPa až $10,3 \cdot 10^4$ MPa. Modul v rozmezí podle vynálezu poskytuje správnou velikost vzrůstajícího napětí na šicí materiál v případě, kdy je šicí materiál protahován k meznímu bodu E_v . Při nižších hodnotách Youngova modulu se šicí materiál snadno prodlužuje za velmi nízkého napětí až k meznímu bodu E_v a výhody značné meze protažení se ztrácejí. Při vyšších hodnotách Youngova modulu tuhost vláken se stává rozhodující a měkkost a dobré ovládací vlastnosti se snižují.

Část křivky napětí — prodloužení sahající mezi mezní hodnotu E_v a hodnotu E_v na obr. 1 představuje viskoelastickou oblast, ve které dochází k podstatnému protažení a trvalé deformaci šicího materiálu, přičemž napětí vzrůstá jen málo. Viskoelastické protažení E_v šicích materiálů podle vynálezu je kontrolováno v rozmezí asi 10 až 20 %. Tato vlastnost šicího materiálu dovoluje tah šicího materiálu směrem dolů během vázání uzlů pro zajištění dobré pevnosti uzlů.

Když je šicí materiál protažen na hodnotu E_v viskoelastického protažení, jak je to znázorněno na obr. 1, zatížení (napětí) rych-

le vzrůstá. Rychlý vzrůst zátěže uděluje šicímu materiálu pozitivní omak, který v rukách školeného chirurga je znamením, že se dosahuje hodnoty E_v viskoelastického protažení a maximální pevnosti uzlů. Hodnota E_v viskoelastického protažení je s výhodou alespoň $2,5 \times$ vyšší než mezní hodnota E_v viskoelastického protažení je s výhodou viskoelastická oblast, ve které pracuje při utahování šicího materiálu.

Jak je vidět z obr. 1 zatížení (napětí) od 0 do hodnoty E_v viskoelastického protažení je ve srovnání s mezním zatížením S_B poměrně nízké. Výhodné mezní zatížení nebo mez pevnosti v tahu je nejméně $27,45 \cdot 10^3$ MPa a zatížení S_v odpovídající viskoelastickému protažení je menší než jedna třetina mezního zatížení s tím výsledkem, že na šicí materiál lze snadno dělat uzly s poměrně malým vynaložením síly a bez rizika neúmyslného přetržení šicího materiálu. Pevnost šicího materiálu v uzlu je s výhodou nejméně $20,69 \cdot 10^3$ MPa.

Přetržení protažením E_B šicích materiálů podle vynálezu je obecně v rozmezí 30 až 100 %. Ačkoliv tato vlastnost není kritická pro šicí materiál, protože prodloužení šicího materiálu během použití obvykle nepřekročí hodnotu E_v viskoelastického protažení, je výhodné, aby hodnota E_B byla alespoň $1,5 \times$ větší než hodnota E_v viskoelastického protažení, aby se snížila možnost nepozorného protažení a přetržení šicího materiálu při utahování.

Jedinečné mechanické vlastnosti šicích materiálů podle vynálezu budou patrnější z obr. 2, kde jsou srovnávány takové šicí materiály s nylonovými a polypropylenovými šicími materiály, známými ze stavu techniky. Reprezentativní fyzikální vlastnosti těchto tří šicích materiálů jsou uvedeny v tabulce I. Každý z těchto šicích materiálů, známých ze stavu techniky má podstatně vyšší Youngův modul, jehož výsledkem je příznačná neohebnost těchto materiálů. Mimoto žádný z těchto šicích materiálů nemá význačnou mezní hodnotu E_v nebo rozšířenou viskoelastickou oblast, která charakterizuje šicí materiály podle vynálezu a uděluje jim výše diskutované požadované vlastnosti.

Mechanické vlastnosti šicích materiálů podle vynálezu odrážející se v poměrných hodnotách E_v a E_v v kombinaci s nízkým Youngovým modulem a vysokou pevností v tahu jsou vyjimečné v odvětví chirurgických šicích materiálů a rozlišují monofilní šicí materiály podle vynálezu ode všech materiálů známých ze stavu techniky.

Tabulka 1

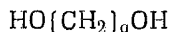
vlastnosti šicího materiálu	polypropylen	Šicí materiál nylon	podle vynálezu
průměr v mm	0,32	0,33	0,33
pevnost v tahu MPa	40,2 · 10 ³	52,0 · 10 ³	44,1 · 10 ³
Přetržení při protažení, %	32,2	40,1	39,5
Viskoelastické protažení (E _v), %	9,0	8,5	14,8
Mez protažení, %	1,1	1,7	2,2
Napětí při hodnotě E _v (S _v) MPa	25,2 · 10 ³	12,9 · 10 ³	9,02 · 10 ³
Youngův modul MPa	29,2 · 10 ³	15,2 · 10 ³	7,74 · 10 ³

Šicí materiály mechanických vlastností podle vynálezu lze připravit ze směsi segmentových kopolyether/esterů uvedených v americkém patentovém spisu č. 3 023 192, s odkazem na sloupec 2, řádek 20 a další:

Kopolyether/estery podle vynálezu se připravují reakcí jedné nebo více dikarboxylových kyselin nebo jejich derivátů, tvořících estery, jednoho nebo více difunkčních polyetherů obecného vzorce



(kde R značí jeden nebo více dvojmocných organických zbytků a p značí celé číslo hodnoty příslušející glykolu s molekulární hmotností asi mezi 350 až asi 6000) s jednou nebo více dihydroxysloučeninami vybranými ze skupiny bisfenolů a nižších alifatických glykolů obecného vzorce



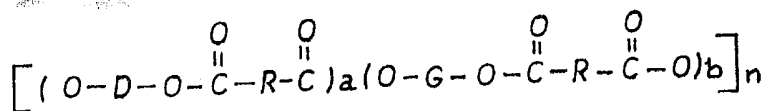
ve kterém q značí 2 až 10, s výjimkou, že regulující složka se volí tak, aby v podstatě všechny opakující se jednotky polyesteru obsahovaly alespoň jeden aromatický kruh. Získaný ester se potom polymeruje.

Příprava dalších příbuzných segmentových termoplastických kopolymerů je popsána v následujících dalších odkazech, které jsou zde uvedeny, protože se týkají problému: americké patentové spisy č. 3 651 014,

3 763 109, 3 766 146 a 3 784 520. Podle výše uvedených odkazů, mohou být uvedené segmentové termoplastické kopolymery odlévány ve formě filmů, vystřikovány roztavené za vzniku předmětů nebo vytlačovány roztavené za vzniku vláken. Produkty získané podle těchto odkazů se však vyznačují fyzikálními vlastnostmi nežádoucími pro chirurgické šicí materiály. Vlákná podle odkazů jsou zejména gumovitá s vysokým stupněm pružnosti, jak je to znázorněno při přetržení při prodloužení o více než 500 %. Na druhé straně pevnosti v tahu jsou velice nízké, obvykle menší než 5,51 MPa. Vlákná připravená z kopolyether/esterů podle těchto odkazů nemají tedy mechanické vlastnosti šicích materiálů podle vynálezu a ve skutečnosti jsou zřejmě nevhodná pro použití jako chirurgické šicí materiály.

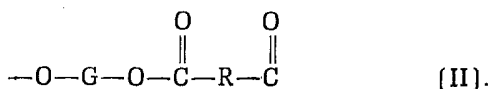
Nevýhody v odkazech podle známého stavu techniky jsou odstraněny vynálezem, ve kterém vlákna vytlačená z některých kopolyether/esterů se zchladí a protáhnou s tím výsledkem, že mechanické vlastnosti vláken se kontrolují, aby byly ve specifických mezích, které byly zjištěny jako žádoucí, zejména pro chirurgické šicí materiály.

Segmentové kopolyether/estery použitelné podle vynálezu obsahují množství opakujících se dlouhých řetězců a ether/esterovými jednotkami spojenými systémem hlava — ocas pomocí esterových vazeb podle následujícího obecného vzorce:



(I)

Dlouhé řetězce ether/esterových jednotek polymeru mají obecný vzorec:

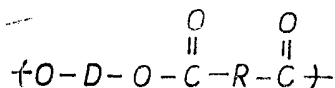


ve kterém

G značí dvojmocný zbytek, zbývající po odstranění koncových hydroxylových skupin z poly(C₂₋₁₀alkylenoxid)glykolu o molekulové hmotnosti 350 až 6000, a

R má výše uvedený význam.

Esterové jednotky s krátkým řetězcem jsou definovány obecným vzorcem



ve kterém

D značí dvojmocný zbytek, zbývařící po odstranění hydroxylových skupin z alkyl-diolu o molekulové hmotnosti do 250,

R má shora uvedený význam.

Ve výše uvedeném vzorci I a značí celé číslo rovné 50 až 90 % hmot. z celkové hmotnosti polymerní sloučeniny, v případě, kdy $a + b = 100$ a

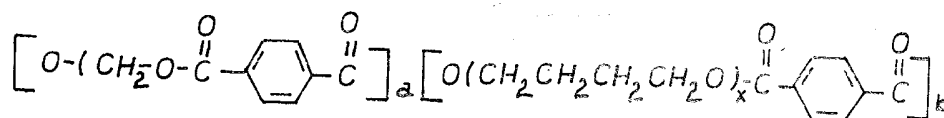
n je stupeň polymerace pro vznik vláknotvorného polymeru.

Kopolyether/estery představované obecným vzorcem I lze vytlačovat roztavené, ochladit a táhnout za vzniku vláken fyzikálních vlastností požadovaných pro výše uvedené šicí materiály.

Polymer, který má být vytlačován, se suší při teplotě 94 až 103 °C v sušárně cirkula-

ujícím horkým vzduchem a/nebo za vakua, aby se odstranily veškeré stopy vlhkosti a jiných těkavých materiálů. Polymer se potom roztavený vytlačuje a chladí vodou za použití obvyklé zvláknovací techniky pro syntetická vlákna, vlákno se konečně protáhne nejméně asi 5× a obvykle asi 7× až 9×, aby se docílilo molekulární orientace.

Výroba vláken, použitelných jako chirurgické šicí materiály z kopolyether/esterů podle vynálezu je objasněna za následujícími příklady, které ale vynález pouze ilustrují, avšak neomezuji. Polymery používané v těchto příkladech jsou kopolyether/estery připravované z 1,4-butandiolu, dimethylftalátu a polytetramethylenetheru glykolu (molekulární hmotnost asi 1000). Polymer obsahuje tvrdé segmenty intrapolymerovaného butylenftalátu (esterové jednotky krátkého řetězce) a měkké segmenty polytetramethylenetheru tereftalátu (esterové jednotky s dlouhým řetězcem) a jak je uvedeno v Journal of Elastomers and Plastics 9, 416 až 438 (říjen 1977), má následující obecný vzorec



(tvrdý segment)
(měkký segment)

(IV)

ve kterém

a a b mají výše uvedený význam a x značí celé číslo odpovídající molekulární hmotnosti etherglykolové reakční složky ($x = 14$ pro molekulovou hmotnost asi 1000).

V následujících příkladech byly stanoveny fyzikální vlastnosti jednotlivých mono-

filmů vláken na Instronově zkoušečce za následujících podmínek:

Rychlost křížové hlavy (HX):	12,7 cm/min
Rychlost papíru (CS):	25,4 cm/min
Délka vzorku (GL):	12,7 cm/min
Zátěž stupnice (SL):	357,15 g/cm

S odkazem na obr. 1, se Youngův modul vypočte ze sklonu a křivky namáhání řetězce v počáteční elastické oblasti, následujícím způsobem:

$$\text{Youngův modul (MPa)} = \frac{\text{úhel } \theta \times \text{GL} \times \text{CS} \times \text{SL}}{\text{HX} \times \text{SX}}$$

kde

θ značí úhel znázorněný na obr. 1,

SX značí průřez vlákna, ostatní zkratky mají shora uvedený význam.

Namáhání má mez trvalé deformace (S_v) značí zátěž v bodu průsečíku čar a a b, nakreslených tangenciálně k počátečně pružné oblasti a viskoelastické oblasti křivky, jak je znázorněno na obr. 1. Mez protažení (E_v) je protažení, odpovídající přímo křivce napětí — protažení. Viskoelastické napětí S_v je zátěž v místě protínání čáry b s čarou c, nakreslené tangenciálně ke křivce, jak je znázorněno na obr. 1. Viskoelastické protažení E_v je protažení odpovídající E_v je protažení odpovídající viskoelastickému napětí S_v a odečítá se přímo z křivky.

Přetržení protažením (E_b) a pevnost v tahu při přetržení (S_b) se odečítají přímo z křivky napětí — protažení, jak je znázorněno na obr. 1.

Dále pokračuje pův. str. 22—25 včetně.

Příklady provedení

Příklad 1

Vzorek kopolyether/esteru obecného vzorce IV, obsahujícího přibližně 40 hmotnostních % měkkých segmentů a přibližně 51 proc. tereftaloylových jednotek, 16 % jednotek odvozených od polytetramethylenetheru glykolu a 33 % jednotek odvozených od 1,4-butandiolu, bylo sušeno po dobu 4 hodin

při 94 °C v sušárně s cirkulujícím horkým vzduchem a potom sušeno dále za vakua při 100 mikronech (bez zahřívání) po dobu 16 hodin. Suchý polymer byl umístěn do 2,5 cm horizontálního extrudéru a vytlačován lisem při teplotě vytlačování 195 °C.

Výtlaček byl ochlazen vodou při teplotě místnosti a tažen na monofilní šicí materiál velikosti 2 až 0 za použití 8,8-násobného tažného poměru při teplotě 277 °C a s navíjecí rychlostí 147,8 m/min. Fyzikální vlastnosti získaných vláken jsou udány v tabulce II.

Příklad 2

Vzorek kopolyether/esteru obecného vzorce IV, obsahujícího přibližně 23 % hmotnostních měkkých segmentů a přibližně 45 proc. tereftaloylových jednotek, 4 % ortho-ftaloylových jednotek, 20 % jednotek odvozených od polytetramethylenetheru glykolu a 31 jednotek ovozených od 1,4-butanediolu bylo sušeno a vytlačováno při teplotě 187 °C, jako v příkladu 1. Výtlaček byl ochlazen a tažen na velikost 2 až 0 monofilního vlákna za použití tažného poměru 7,5× při teplotě 210 °C a s navíjecí rychlostí 125 m/min. Fyzikální vlastnosti získaného vlákna jsou udány v tabulce II.

Příklad 3

Vzorek kopolyether/esteru obecného vzorce IV, obsahujícího přibližně 18 % hmotnostních měkkých segmentů a přibližně 41 proc. tereftaloylových jednotek, 35 % jednotek odvozených od polytetramethylenetheru glykolu a 24 % jednotek odvozených od 1,4-butanediolu bylo vysušeno a vytlačováno při teplotě 190 °C, jak je popsáno v příkladu 1. Výtlaček byl ochlazen a tažen na velikost 2 až 0 monofilního šicího materiálu za použití tažného poměru 6,5× při teplotě 262 stupňů Celsia. Navíjecí rychlost byla 23 m/min. Fyzikální vlastnosti získaných vláken jsou udány v tabulce II. Budiž známeno, že Youngův modul těchto vláken překročil maximální požadovanou mez pro šicí materiál podle vynálezu.

Příklad 4

Tři díly kopolyether/esteru z příkladu 1 a dva díly kopolyether/esteru z příkladu 3

byly smíchány za sucha za vzniku polymeru, majícího celkem 30,2 % měkkých segmentů. Smíchaný materiál byl sušen ve vakuové sušárně po dobu dvou hodin za tlaku 1 až 2 mm Hg (bez zahřívání), a potom zahříván na teplotu 50 °C po dobu tří hodin při teplotě 1 až 2 mm Hg.

Sušená směs byla smíchána v tavenině v 1,8 cm Brabenderově extrudéru v 63 cm bubnu s 20/1 šnekem a vytlačována při teplotě 188 °C lisem 0,39 cm ve svislém zařízení pro výrobu monofilních vláken. Výtlaček byl zchlazen vodou na okolní teplotu, pečetizován a opět sušen, jak je popsáno výše pro materiál smíchaný za sucha před vytlačováním na monofilní šicí materiály. Při teplotě 187 °C byl vytlačen z tohoto materiálu monofilní šicí materiál velikosti 2 až 0 za použití tažného poměru 7,9× při 215 °C a navíjecí rychlosti 132 m/min. Fyzikální vlastnosti získaného vlákna jsou udány v tabulce II.

Příklad 5

3,5 dílu kopolyether/esteru z příkladu 1 a 1,5 dílu kopolyether/esteru z příkladu 3 bylo smícháno za sucha na celkový obsah 33,4 % měkkých segmentů a podle obecného způsobu podle příkladu 4 vytlačeno, přičemž bylo použito konečného tažného poměru 7,5× při teplotě tažení 252 °C a navíjecí rychlosti 25 m/min za získání monofilního šicího materiálu velikosti 2 až 0. Fyzikální vlastnosti získaných vláken jsou udány v tabulce II.

Příklad 6

Způsob podle příkladu 4 byl opakován za použití různých směsí kopolyether/esterů z příkladů 1, 2 a 3, majících složení poměrů směsí, jak je uvedeno v tabulce II. Fyzikální vlastnosti získaných vláken jsou rovněž udány v tabulce III.

Příklad 7

Kopolyether/ester z příkladu 1 se 40 % měkkých segmentů byl sušen a vytlačován podle obecného postupu z příkladu 1 za použití zvlákňovací trysky o průřezu $5,08 \cdot 10^{-4}$ m, za získání šicího materiálu o velikosti 5 až 0 a za použití zvlákňovací trys-

ky o průřezu $12,70 \cdot 10^{-4}$ m za získání šicího materiálu velikosti O. Podmínky tažení a fyzikální vlastnosti získaného šicího mate-

riálu jsou porovnány v tabulce IV se šicím materiálem velikosti 2 až 0 stejného složení, připraveným podle příkladu 1.

Tabulka II

	Příklady				
	1	2	3	4	5
Velikost šicího materiálu	2—0	2—0	2—0	2—0	2—0
Průměr mm	0,28	0,33	0,31	0,34	0,34
Pevnost v uzlu MPa	$25,5 \cdot 10^3$	$27,3 \cdot 10^3$	$30,8 \cdot 10^3$	$27,5 \cdot 10^3$	$28,1 \cdot 10^3$
Pevnost v tahu MPa	$44,0 \cdot 10^3$	$48,9 \cdot 10^3$	$49,6 \cdot 10^3$	$44,9 \cdot 10^3$	$41,2 \cdot 10^3$
Prodloužení při přetržení %	31,8	27,8	18,3	25,2	31,4
Viskoelastické protažení %	18,6	13,3	7,25	10,35	11,6
Mez protažení %	3,2	2,9	2,6	4,2	4,7
Youngův modul MPa	$34,3 \cdot 10^3$	$11,8 \cdot 10^3$	$22,0 \cdot 10^3$	$9,61 \cdot 10^3$	$8,24 \cdot 10^3$

Tabulka III

Složení polymeru % hmot. měkkých segmentů	poměr hmot. složek	% hmot. měkkých segmentů	Youngův modul MPa	prodloužení při přetržení E_b , %	viskoelastické protažení E_v , %	Mez protažení E_v , %
40/23	65/35	34,05	$57,4 \cdot 10^2$	34,8	14,3	9,2
40/18	75/25	34,50	$73,3 \cdot 10^2$	33,4	13,3	3,2
40/23	50/50	31,50	$71,8 \cdot 10^2$	33,7	14,7	1,9
40/18	70/30	33/40	$82,3 \cdot 10^2$	31,4	11,6	4,7
40/18	65/35	32/30	$92,2 \cdot 10^2$	27,5	12,1	4,6
40/18	60/40	31/20	$96,0 \cdot 10^2$	26,5	10,2	4,8
40/18	55/45	30/10	$11,7 \cdot 10^3$	24,5	10,8	2,6
40/18/23	30/30/40	26/60	$11,8 \cdot 10^3$	18,9	10,3	3,5
40/23/18	30/30/40	26/10	$13,8 \cdot 10^3$	22,4	10,3	2,8

Tabulka IV

	Velikost šicího materiálu		
	5—0	2—0	0
Tažný poměr	7,5	8,8	7,3*
Tažná teplota, °C	171	277	188
Navíjecí rychlost, m/min	62	146	33
Průměr 10^{-5} m	19,8	28,2	35,6
Pevnost v uzlu, MPa	$33,3 \cdot 10^3$	$25,5 \cdot 10^3$	$23,5 \cdot 10^3$
Pevnost v tahu, MPa	$46,1 \cdot 10^3$	$43,1 \cdot 10^3$	$47,1 \cdot 10^3$
Prodloužení při přetržení, %	43,5	31,8	36,7
Viskoelastická protažení, %	10,8	18,6	17,6
Youngův modul, MPa	$33,3 \cdot 10^3$	$34,3 \cdot 10^3$	$35,3 \cdot 10^3$

* Dvoustupňové tažení

Tabulka V

Šicí materiál	nesterilní kontrola	sterilizováno Co^{60}	ethylenoxid
Průměr, 10^{-5} m	31,75	32,0	33,9
Pevnost v uzlu, MPa	$24,5 \cdot 10^3$	$22,6 \cdot 10^3$	$20,6 \cdot 10^3$
Pevnost v tahu, MPa	$48,0 \cdot 10^3$	$48,0 \cdot 10^6$	$47,1 \cdot 10^3$
Prodloužení při přetržení, %	28,2	31,6	45,2
Viskoelastické protažení, %	13,2	15,0	23,5
Mez protažení, %	2,9	2,3	2,2
Youngův modul, MPa	$12,7 \cdot 10^3$	$11,4 \cdot 10^4$	$94,1 \cdot 10^2$

Příklad 8

Monofilní šicí materiály připravené z kopolyether/esteru podle příkladu 2 s 23 hmotnostními % měkkých segmentů byly sterilizovány ozářením kobaltem 60 a ethylenoxidem, obvyklými způsoby pro sterilizování chirurgických šicích materiálů. Fyzikální vlastnosti šicích materiálů byly ovlivněny sterilizací ethylenoxidem jenom málo a ještě méně kobaltem 60, jak ukazují data v tabulce V.

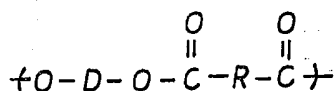
Důležité fyzikální vlastnosti šicích materiálů připravených z kopolyether/esterů závisí na změnách ve složení směsí polymerů a podmínek výroby. Například viskoelastické protažení a mez protažení vzrůstají se vzrůstajícím podílem měkkých segmentů v polymeru a naopak se vzrůstajícím podílem měkkých segmentů se snižuje Youngův modul. Přetržení při protažení lze snížit a pevnost v tahu zvýšit použitím vyššího tažného poměru během výroby šicího materiálu. Řízením směsí a obměnou podmínek jejího zpracování je možné získat specifické mechanické vlastnosti pro jednotlivé šicí materiály v širokém rozmezí.

Zatímco předcházející příklady byly zaměřeny na výrobu monofilních šicích materiálů z kopolyether/esterů z obvyklých důvodů byl popisován jeden polymerní systém a vliv různých polymerních směsí a podmínek spřádání na vlastnosti vlákna. Kopolyether/esterových polymerů lze užít rovněž při výrobě opletených nebo dalších struktur mnohovláknenných šicích materiálů a jednotlivých vláken a pásek lze použít při výrobě chirurgických tkanin a tkaných nebo pletených protetických pomůcek, například žilních a arteriálních protéz.

Kromě toho elastomerní vlákna s kombinací fyzikálních vlastností podle vynálezu lze připravit z jiných polymerních systémů, například z polyurethanu nebo silikonových elastomerů. Elastomerní vlákna podle vynálezu mohou být vzájemně míchána s jinými elastomerními nebo neelastomerními vlákny a s kterýmkoliv absorbovatelnými nebo neabsorbovatelnými vlákny s cílem připravit přízi a tkaninu speciálních vlastností, což všechno je zahrnuto do rozsahu vynálezu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

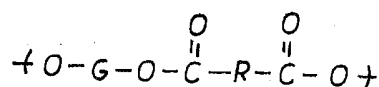
Chirurgické šicí nebo protetické materiály na bázi elastomerních vláken, například vyrobené pletením, vyznačující se tím, že jsou vyrobeny z taženého a orientovaného elastického vlákna ze segmenovaného kopolyether/esteru, sestávajícího z opakujících se esterových jednotek obecného vzorce



ve kterém

R znamená dvojmocný zbytek zbývající po odstranění karboxylových skupin z aromatické dikarboxylové kyseliny o molekulární hmotnosti do 300, a

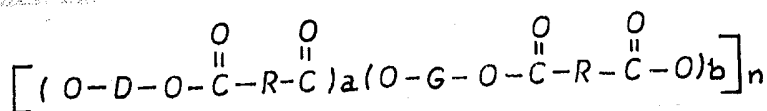
D znamená dvojmocný zbytek, zbývající po odstranění hydroxylových skupin z alkylidolu o molekulové hmotnosti do 250, a z ether/esterových jednotek obecného vzorce



ve kterém

G značí dvojmocný zbytek, zbývající po odstranění koncových hydroxylových skupin z poly(C₂₋₁₀alkylenoxid)glykolu o molekulární hmotnosti 350 až 6000 a

R má výše uvedený význam, přičemž oba druhy uvedených jednotek jsou spojeny vazbou typu hlava — ocas pomocí esterových vazeb do tvaru polymerní sloučeniny obecného vzorce



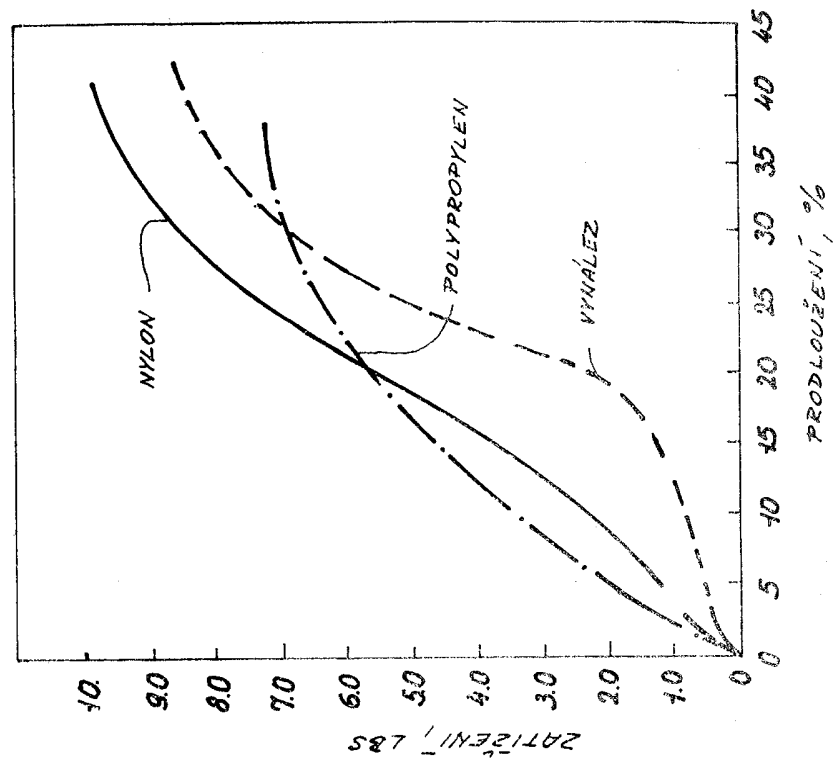
ve kterém

R, D a G mají výše uvedené významy, a je celé číslo rovné 50 až 90 % hmot. z celkové hmotnosti polymerní sloučeniny v případě, kdy

$$a + b = 100, a$$

n je stupeň polymerace pro vznik vláknovitého polymeru.

Obr. 2



Obr. 1

