(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3576551号
(P3576551)
(45)発行日　平成16年10月13日(2004.10.13)　(24)登録日　平成16年7月16日(2004.7.16)

(51)Int.Cl.[7]　F I
A61L 15/07　A61L 15/07

請求項の数 3　(全 24 頁)

(21)出願番号　特願平6-517046
(86)(22)出願日　平成6年1月5日(1994.1.5)
(65)公表番号　特表平8-505796
(43)公表日　平成8年6月25日(1996.6.25)
(86)国際出願番号　PCT/US1994/000172
(87)国際公開番号　WO1994/016745
(87)国際公開日　平成6年8月4日(1994.8.4)
審査請求日　平成12年12月28日(2000.12.28)
(31)優先権主張番号　08/008,755
(32)優先日　平成5年1月25日(1993.1.25)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者
ミネソタ　マイニング　アンド　マニュファクチャリング　カンパニー
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１３３－３４２７，セント　ポール，ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７　スリーエム　センター（番地なし）
(74)代理人
弁理士　石田　敬
(74)代理人
弁理士　吉田　維夫
(74)代理人
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】整形外科用キャスティングテープのためのマイクロファイバー充填材

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
布帛シート；
前記布帛シート上にコートされた硬化性液状樹脂；及び
前記硬化性液状樹脂に組込まれた、少なくとも5:1の縦横比を有するマイクロファイバー充填材；
を含んで成る整形外科用キャスティング包帯。
【請求項２】
整形外科用キャスティング包帯を作るための方法であって：
布帛シートに硬化性液状樹脂及び少なくとも5:1の縦横比を有するマイクロファイバー充填材をコートする；
段階を含んで成る方法。
【請求項３】
水と接触することにより硬化することができることを特徴とする整形外科用キャスティング材料であって：
布帛シート、当該布帛シート上にコートされた硬化性液状樹脂及び当該樹脂に組込まれた少なくとも5:1の縦横比を有するマイクロファイバー充填材を含んで成る、整形外科用キャスティング材料。
【発明の詳細な説明】
発明の分野

本発明は硬化性ポリマーシートでコートされたシート材料に関する。より詳しくは、本発明の整形外科用包帯を製造するうえで有用な硬化性樹脂コート化シート材料に関する。

発明の背景

骨折又はその他の損傷した身体の四肢の固定において利用するための数多くの様々な整形外科用キャスティング材料が開発されている。この目的のために開発されてた最初のキャスティング材料の一部は、メッシュ布帛（例えば綿ガーゼ）とそのメッシュ布帛の開口部の中及びその表面の上に一体化したプラスターとより成る焼きセッコウの利用を包括する。

ところで、焼きセッコウは低い強度、対、重量の比に含む付随の欠点をいくつか有しており、非常に重く、且つかさ高い最終キャストをもたらしめる。更に、焼きセッコウは一般に水の中で崩壊してしまい、それ故入浴、シャワー又は水との接触にかかわるその他の活動を避けることを必要にする。更に、焼きセッコウは通気性がなく、それ故キャストと皮膚との間に捕捉された水分の蒸発及び除去を大いに助長せしめるそのキャストに下にある空気の循環を可能としない。このことは往々にして皮膚の浸軟、かゆみ又は感染症をもたらしてしまう。かかる欠点及びその他の欠点は、焼きセッコウに勝る向上した特性を有するキャスト材料についての整形外科用キャスティング業界における研究を刺激せしめた。

当業界における著しい進歩は、例えば米国特許第4,502,479号（Garwoodら）に開示の通り、整形外科用キャスティング材料にとって、ポリイソシアネートプレポリマーが樹脂を配合せしめるうえで有用であると見い出されたときに達しめられた。米国特許第4,502,479号には、ポリウレタンの如くのポリイソシアネートプレポリマー樹脂の含浸してある高弾性ファイバー（例えばファイバーガラス）より成るニット布帛を含んで成る整形外科用キャスティング材料が記載されている。米国特許第4,502,479号に従って作られた整形外科用キャスティング材料は、高めの強度、対、重量の比及び高めの通気性を含む、焼きセッコウ整形外科用キャストに勝る著しい進歩を供する。しかしながら、かかる整形外科用キャスティング材料は、焼きセッコウを適用したときに可能なほどに、そのキャストの下の微細な骨構造の触感処置又は触診を可能しない傾向にある。これに関し、ファイバーガラスユニット材料はプラスターほど圧縮性でなく、そしてキャストを適用する際に骨の微細構造を覆い隠する傾向にある。ファイバーガラス布帛は多少放射線透過性であるにもかかわらず、それらは下にある骨構造をＸ線浸入に対してマスクしてしまうことが時折ある。通常、微細なメッシュ又は「影」をＸ線像上で認めることができる。ニットしたファイバーガラス裏地に相当するこのメッシュはＸ線の侵入を妨害し、それ故下にある骨のＸ線像上に基づく詳細を覆い隠してしまう。このことは明らかに望ましくない。

ファイバーガラス裏地は更に欠点を有する。全てではないがほとんどの市販のファイバーガラスキャスティング包帯は3.5ミクロン（μｍ）よりはるかに大きい直径を有するフィラメントを含んで成る。3.5μｍのファイバーは科学会により非吸入性であると考えられているがかなりの数の顧客がキャストの取外しの際に生じるファイバーガラストダストの吸入について悩まされている。更に、ファイバーガラスの如くのニット布帛を含む整形外科用キャスティング材料は若干高価であり、従って一部のユーザーにとっては価額的に避けられていることがある。

ニット布帛でないポリエステル布帛を用いた整形外科用包帯の例が米国特許第3,972,323号（Boricheski）に開示されている。しかしながら、この米国特許第3,972,323号に開示されている整形外科用包帯は焼きセッコウの利用を包括しており、それ故、劣った強度、対、重量の比及び劣った通気性を含む、焼きセッコウ整形外科用キャストについて前記した欠点を伴う。ニット布帛でないポリエステル布帛を用いた整形外科用包帯の第二の例は、米国特許第4,841,958号（Ersfeldら）に開示されている。しかしながら、米国特許第4,841,958号に開示されているこのポリエステル布帛裏地はそのキャストがファイバーガラスキャストよりも若干弱めの強度及び低めの硬度を有するようにしてしまう。従って、これらのキャスティング材料は荷重に耐える整形外科用キャストを達成せしめるためにより多くのキャスティングテープ層を必要とする。

充填材入り熱可塑性結合固体ポリウレタンを含んで成るキャスト材料が米国特許第4,473,

671号（Green）に開示されている。使用時、この整形外科用キャスト材料を、その中のポリマーが変形するのに十分なほど軟化するように十分な高温にまで温める。この整形外科用キャスト材料を、身体の処置部分の表層形態に順応するように成形し、次いで室温にまで冷やす。このキャスティング材料の充填材は20～60重量％のメタ珪酸カルシウム及び40～80重量％のシリカ粒子のブレンドを含んで成る。熱可塑性キャスティングテープについて数多くの固有の欠点があり、それには以下のものが含まれる：（１）ポリマーを軟化せしめるのに個別の熱起源が必要である；（２）変動的な初期及び周囲温度に基づき「硬化」時間はコントロールするのが難しい；並びに（３）キャスト材料は使用者により温められた場合、望ましくなく軟化してしまう傾向にある。

以上より、当業界において必要とされているものは、焼きセッコウの長所、例えば良好な成形性及び微細骨構造の触診能、並びに非焼きセッコウの長所、例えば良好な強度、対、重量の比及び良好な通気性、の両者を有する整形外科用キャスティング材料であることが明らかであろう。これに関連して、焼きセッコウを事実用使わず、これにより上記の焼きセッコウの固有の欠点を回避したかかる長所の組合せを供することは当業界における著しい進歩であろう。従来技術の整形外科用キャスティング材料よりも良好又は優れた特性を有し、且つ極めて安い値段で作ることのでき、それ故ファイバーガラスユニットの如くのニット布帛を採用した従来技術の整形外科用キャスティング材料よりも値段で回避されることの少ないかかる非焼きセッコウ整形外科用キャスティング材料を供することは当業界において更なる進歩であろう。かかる整形外科用キャスティング材料及びその製造方法をここで開示し、そして請求の範囲とする。

発明の概要

本発明は、布帛シート；この布帛シート上にコートされた硬化性樹脂；及びこの樹脂と一体化したマイクロファイバー充填材；を含んで成る製品を提供する。本発明のキャスティング材料の中へのマイクロファイバー充填材の組込みは、未硬化キャスティングテープ又は包帯の取扱い特性を損うことなく、硬化したキャスティング材料の強度を、特にその中で使用した布帛が非ファイバーガラス布帛であるとき、実質的に高める。従って、ファイバーガラスの欠点は回避され、しかも硬化に基づく必須の強い強度及び高い硬質度は維持される。

本発明のマイクロファイバー充填材は、低めの弾性率の、例えば非ファイバーガラス布帛であって、特に重要なことに複合体（即ち、樹脂、充填材及び布帛物品を含んで成る「複合体」）の樹脂成分が全体的な強度及び耐久性に有意に貢献している布帛と一緒に使用したときに特に有効である。キャスティングテープにおいては、この樹脂は、層を貼り合わせるのみならず、耐荷重成分をも担っていることが特に重要である。許容の樹脂添加量、即ち、布帛上にコートできる樹脂の量を超えず、且つ基材の孔をふさがないような添加量でコートせしめた慣用樹脂系は、低めの弾性率の裏地に使用し、且つ適用するキャスティングテープの層数を顕著に増やさなかった場合、耐荷重キャスティング用途にとって必要な強度特性を生み出さない。一方、本発明のマイクロファイバー充填材の添加は、通常の層数、しかも低めの弾性率の裏地で、高強度キャスティング包帯の作製を可能にする。

発明の詳細な説明

本発明は整形外科用キャスティング材料並びにかかる整形外科用キャスティング材料を製造及び使用するための方法に関連し、ここでこの材料は、マイクロファイバー充填材を含んで成る硬化性液状樹脂の含浸された裏地又は布帛、好ましくは伸縮性裏地又は布帛を含んで成る。特に、本発明において使用するマイクロファイバー充填材は、樹脂を添加すべき布帛が整形外科用キャスティング材料として適度な強度を供し、しかも必須の多孔性及び放射線透過性並びに向上した触感処置性、成形性及び触診性を供するようになることを可能にする重要な特徴及び物理特性を有する。同時に、本発明の整形外科用キャスティング材料は比較的安価であり、それ故ファイバーガラス布帛の如くのニット布帛を採用している当業界において公知の非焼きセッコウ整形外科用キャスティング材料よりも経済的な代替品を供する。

本発明の一要素は半硬質又は柔軟性シートであり、その上に硬化性樹脂をコートしてその

樹脂をその上で硬化させ、シートは補強されうる。このシートは好ましくは、そのシートに少なくとも部分的に樹脂を含浸せしめることができるほどに孔質である。適当なシートの例は、不織布、織布、又はニット布帛であって、有機系の天然又は合成ファイバー又は材料を含んで成るものである。このシートは「スクリム」又は「裏地」と呼ぶことがある。本発明はポリエステル布帛の如くの非ファイバーガラス裏地を有する高強度キャスティング材料を作る能力を提供することにあるが、ファイバーガラス裏地を使用したい状況もありうる。

ファイバーガラス裏地が所望される場合、採用できうる適当なシートは例えば米国特許第4,502,479;4,609,578;4,668,563;及び5,014,403号；並びに米国特許出願第07/976,402号に開示されているニットファイバーガラス布帛でありうる。このタイプの特に好適なシートは米国特許第4,609,578号（Reed）に開示の如くの伸長性熱硬化布帛である。米国特許第4,609,578号の範囲に属するニットファイバーガラススクリムの一例は3M,St.Panl,Minnesotaにより、Scotchcast（商標）２ニットファイバーガラススクリムとして知られる。このScotchcast2スクリムは3MのScotchcast（商標）２及びScotchcast（商標）Plus整形外科用キャスティング材料の製造において使用されている。

明らかな通り、本発明の利点は非ファイバー裏地を使用したときに最も顕著である。本発明の適当な非ファイバーガラス裏地には、天然有機ファイバー；動物由来材料；天然ベース有機ポリマーファイバー；及び合成ポリマーファイバーを含んで成る布帛が含まれる。本発明の布帛において使用するのに適当な天然有機ファイバーには、植物由来材料、例えばマニラ麻、綿、亜麻、麻、黄麻、パンヤ、リンネル、ラミー及びシサル麻が含まれる。適当な動物由来材料には、ウール、モヘアー、ビクーニャ、他の動物毛及び絹が含まれる。現状好ましい天然有機ファイバーには綿及びウールが含まれる。綿が最も好ましい。

本発明の布帛において使用するのに適当な天然ベース有機ポリマーには、アセテート、アスロン、レーヨン及びトリアセテートが含まれる。適当な合成製造した有機ポリマーには、アクリル、アラミド、ナイロン、オレフィン（例えばポリ（１－ブテン）、ポリエチレン、ポリ（３－メチル－１－ブテン）、ポリ（１－ペンテン）、ポリプロピレン及びポリスチレン）、ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ（ビニルアルコール）、ポリ（ビニルクロリド）及びポリ（ビニリデンクロリド）が含まれる。現状好適な合成ポリマーファイバーには：アクリル、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル及びレーヨンが含まれる。現状最も好ましい合成ポリマーファイバーにはナイロン、ポリエステル及びレーヨンが含まれる。これに関係して、有機ファイバーより出来ている好適なニットの織布又は不織布が例えば米国特許第4,940,047;4,984,566;及び4,841,958号（Ersfeldら）に記載されている。

非ファイバーガラスシートの方がファイバーガラスシートより好ましいが、いづれのタイプの裏地も本発明を実施するうえで使用してよい。非ファイバーガラスシートは、ファイバーガラスシートを含んで成るキャスティング材料よりも、マイクロファイバー充填材の添加に由来して、より程度が高く有利であると現状信じられている。このことは充填材抜きの非ファイバーガラス整形外科用キャスティングテープの一般的に低めの強度に基づくものと信じられている。更に、放射線透過性に係る利点は裏地材料が非ファイバーガラスであるときに実現される。

本発明において有用な硬化性樹脂はシート材料をコートするのに利用でき、且つそのシート材料を補強するのに硬化しうる樹脂である。この樹脂は架橋した熱硬化状状態にまで硬化できる。好適な硬化性樹脂は流体、即ち、Brookfield RVT Rotovisco粘度計を用いて23℃で測定して約5Pas～約500Pas、好ましくは約10Pas～約100Pasの粘度を有する組成物である。

本発明のキャスティング材料において用いる樹脂は好ましくは整形外科用キャストの機能的な要件を満たすであろう任意の硬化性樹脂である。明らかに、この樹脂は、患者又はそのキャストを施す者のいづれにとっても有害でありうる有意な量の毒性蒸気を硬化中に供しない点で、そして更には化学的刺激による皮膚刺激又は硬化中の過剰な熱を発生しない点で無毒でなければならない。更に、この樹脂は、そのキャストを施したときの迅速なる

硬化を確実なものとするほどに硬化剤と十分に反応性でなければならず、しかもキャストを施す及び形どりする十分なる作業時間を可能とするほどあまり反応性でないものでならねばならない。第一に、このキャスティング材料は柔軟且つ成形性でなくてはならず、そしてそれ自体に対して付着性であるべきである。次に、キャストの適用後間もなく、それは硬質となるか、又は少なくとも半硬質となるべきであり、そして着用者の活動によりそのキャストにかかる荷重及び応力に耐えるほどに強くなるべきである。即ち、この材料は流体様状態から固体状態へとものの数分間で状態変化せねばならない。

好適な樹脂は水で硬化するものである。現状好適なのは、例えば米国特許第4,131,114号に開示されているもののようなポリイソシアネートとポリオールとの反応により硬化したウレタン樹脂である。当業界に公知の数多くのクラスの水硬化性樹脂、たとえばポリウレタン、シアノアクリレートエステル、並びに水感受性触媒と組合せたときのエポキシ樹脂及び末端においてトリアルコキシ－又はトリハロ－シラン基で終結しているプレポリマーが適当である。例えば、米国特許第3,932,526号は、1,1－ビス（パーフルオロメチルスルホニル）－２－アリールエチレンが、微量の水分を含むエポキシ樹脂を重合せしめると開示している。

水硬化性以外の樹脂系を使用してよいが、しかし整形外科用キャスティングテープの硬化を活性化するための水の使用は、整形外科医及び看護人にとって簡便、安全、且つ練れ親しまれている。包帯に二価のアクリレート又はメタクリレートを含浸せしめる米国特許第3,908,644号に開示の如くの樹脂系、例えばグリシジルメタクリレートとビスフェノールＡ（4,4′－イソプロピリデンジフェノール）との縮合に由来するビス－メタクリレートエステルが適当である。この樹脂は第三アミンと過酸化有機物との溶液による濡らしにより硬化する。更に、水は触媒を含んでよい。例えば、米国特許第3,630,194号は、アクリルアミドモノマーで含浸せしめた整形外科用テープを提唱し、その重合は包帯を酸化剤と還元剤との水性溶液（当業界ではレドックス開始系として知られる）の中に浸すことにより開始している。かかる包帯の強度、硬度及び硬化速度は未明細書に開示の要因に応ずる。

本発明における使用にとっていくつかの現状のより好ましい樹脂は、水硬化性イソシアネート官能プレポリマーである。このタイプの適当な系は例えば米国特許第4,411,262号及び米国特許第4,502,479号に開示されている。現状のより好ましい樹脂系は米国特許第4,667,661号及び米国特許出願07/376,421号に開示されている。以下の開示内容は主に、硬化性樹脂として水硬化性イソシアネート官能プレポリマーを使用している本発明の好適な態様に関する。

布帛の上に樹脂を、イソシアネートとポリオールとの反応により形成されるポリイソシアネートプレポリマーとしてコートするのが好ましい。トルエンジイソシアネート（TDI）の如くの揮発性な材料よりもジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）の如くの低揮発性であるイソシアネートを使用するのが好ましい。適当なイソシアネートには2,4－トルエンジイソシアネート、2,6－トルエンジイソシアネート、それらの異性体の混合物、4,4′－ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4′－ジフェニルメタンジイソシアネート、これらの異性体とできるだけ少量の2,2′－ジフェニルメタンジイソシアネートとの混合物（市販のジフェニルメタンジイソシアネートの典型）、並びに芳香族ポリイソシアネート類及びその混合物、例えばアニリンとホルムアルデヒドとの縮合生成物のホスゲン化に由来するものが含まれる。プレポリマー系において利用するのに典型的なポリオール類には、ポリプロピレンエーテルグリコール（Arco Chemical Co.より商標名Arcol PPG及びBASF Wyandotleより商標名Pluracolで入手可能）、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（Quaker Oats Co.よりPolymeg（商標）、ポリカプロラクトンジオール（Union Carbideより、Niax（商標）PCPシリーズ）、及びポリエステルポリオール（ジカルボン酸とジオールとのエステル化により得られるヒドロキシル末端化ポリエステル、例えばRuco division,Hooker Chemical Co.より入手できるRucoflex（商標）ポリオール）が含まれる。高分子量ポリオールを使用することにより、硬化樹脂の硬度は低減できる。

本発明のキャスティング材料において有用な樹脂の例は、Dow Chemical Companyより入手

できるIsonate（商標）2143Lとして知られるイソシアネート（約73％のMD1を含むジ－及びトリ－イソシアネートの混合物）と、Union Carbideに由来するNiax（商標）PPG725として知られるポリプロピレンオキシドポリオールとを利用する。材料の棚寿命を長めるため、0.01～0.1重量％の塩化ベンゾイル又はその他の適当な安定化剤とを含ませることが好ましい。

水硬化剤に曝露せしめた後の樹脂の反応性は適当な触媒の使用により制御されうる。この反応性は、（１）硬質膜が樹脂表面の上に急速に形成され、樹脂のバルクへの水の更なる浸透が阻止される；又は（２）適用及び形どりが完了する前にキャストが硬化してしまう；ほど高くあってはならない。良好な結果は、米国特許第4,705,840号に記載の通りに調製した４－〔２－〔１－メチル－２－（４－モルホリニル）エトキシ〕エチル〕モルホリン（MEMPE）を約0.05～約５重量％の濃度で使用することにより達成された。

樹脂の発泡は最少限とすべきであり、なぜならそれはキャストの孔度及びその全体的強度を低めるからである。発泡は水がイソシアネート基と反応するときに二酸化炭素が放出されるために起こる。発泡を少なくする一の方法はプレポリマー中のイソシアネート基の濃度を減らすことにある。しかしながら、反応性、作業性及び最終強度を獲得するには、適度の濃度のイソシアネート基が必要である。発泡は低い樹脂含有量では少ないが、所望のキャスト特性、例えば強度及び剥離耐性にとっては適度な樹脂含有量が必要とされる。発泡を少なくする最も満足たる方法は、発泡抑制剤、例えばシリーコンAntifoam A（Dow Corning）又はAntifoam 1400シリコーン流体（Dow Corning）を樹脂に加えることにある。シリコーン液体、例えばDow Corning Antifoam 1400を約0.05～1.0重量％の濃度で使用することが特に好ましい。疎水性ポリマー粒子の安定分散体を含む水硬化性樹脂、例えば米国特許出願第07/376,421号及びヨーロッパ公開特許出願EPO 0,407,056号に開示のものも発泡を下げるのに利用できうる。

本明細書の中で用いている水硬化性イソシアネート官能プレポリマーとは、ポリイソシアネート、好ましくは芳香族と、反応性水素化合物又はオリゴマーとに由来するプレポリマーを意味する。このプレポリマーは水、例えば水蒸気又は好ましくは液体の水に対する曝露により硬化する十分なるイソシアネート官能基を有する。

本発明における現状のより好ましい樹脂として更に含まれるのは非イソシアネート樹脂、例えば水反応性液体有機金属化合物である。これらの樹脂はイソシアネート樹脂系の代替品として特に好ましい。整形外科用キャストにおける使用にとって適当な水硬化性樹脂組成物は水反応性液体有機金属化合物及び有機ポリマーより成る。この有機金属化合物は、式$(R^1O)_xMR^2_{(y-x)}$の化合物であり、ここで、各R^1は独立してC_1－C_{100}炭化水素基であり、任意的にその骨格において１～50個の非過酸化－Ｏ－，－Ｓ－，－Ｃ（Ｏ）－又は－Ｎ－基が介在しており；各R^2は独立して、水素及びC_1－C_{100}炭化水素（これは任意的にその骨格において１～50個の非過酸化－Ｏ－，－Ｓ－，－Ｃ（Ｏ）－又は－Ｎ－基が介在している）より成る群から選ばれ;xは１～ｙの整数であり;yはＭの価数であり；そしてＭは硼素、アルミニウム、珪素又はチタンである。この有機ポリマーは付加ポリマー又は縮合ポリマーのいづれかである。付加ポリマーは好ましくは有機ポリマー構成要素として使用される。特に有用な付加ポリマーはエチレン系不飽和モノマーより成る。かかる付加ポリマーを構成しうる市販のモノマーには、限定することなく、エチレン、イソブチレン、１－ヘキセン、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンクロリド、ブタジエン、イソプレン、スチレン、ビニルナフタレン、エチルアクリレート、２－エチルヘキシアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ポリ（エチレンオキシド）モノアクリレート、ヘプタフルオロブチルアクリレート、アクリル酸、メチルメタクリレート、２－ジメチルアミノエチルメタクリレート、３－メタクリルオキシプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シラン、イソブチルメタクリレート、イタコン酸、ビニルアセテート、ビニルステアレート、N,N－ジメチルアクリルアミド、tart－ブチルアクリルアミド、アクリロニトリル、イソブチルビニルエーテル、ビニルピロリジノン、ビニルアズラクトン、グリシジルメタクリレート、２－イソシアナトエチルメタクリレート、無水マレイン酸、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シラン、

及び３－（トリメトキシリル）プロピルメタクリレートが含まれる。加水分解性官能基を抱えるポリマーが好ましい。これらの組成物の水硬化を加速するのに酸性又は塩基性触媒を使用してよい。強酸性触媒が好ましい。

本発明のマイクロファイバー充填材は上記の任意の樹脂に組込んだとき、数多くの利点を供する。例えば、マイクロファイバー充填材を含む樹脂は：裏地の上にコートしたときの強度の劇的な上昇（これに関し、強度の上昇は、充填材入りの樹脂を非ファイバーガラス裏地の上にコートしたときに劇的である）；硬化による高い「早期強度」；向上した耐久性及び高めの弾性；良好、そして往々にして優れた層間積層強度；低めの硬化発熱；及びかかるマイクロファイバー充填材を含まない樹脂と比較しての低めの有効樹脂費用、を示す。マイクロファイバー充填材及び非ファイバーガラス裏地を採用するキャスティング包帯は典型的なファイバーガラス包帯に比べて向上した放射線透過性も有する。即ち、マイクロファイバー充填材は骨のイメージの上のメッシュ影パターンに重ならず、これにより骨の詳細を妨げない。更に、本発明のマイクロファイバー充填材を使用する懸濁物は一般に非常にわずかな樹脂粘度上昇を示す。これにより、キャスティング包帯のほどき易さ及び良好な取扱い性、例えばドレープ性を確実なものとする。

本明細書でいう「マイクロファイバー充填材」とは、本発明のキャスティングテープの中に含ませたときに所望の強度上昇を供し、しかも未硬化の樹脂懸濁物の粘度に悪影響を及ぼさない（これにより、キャスティングテープのドレープ性に悪影響を及ぼさない）充填材をいう。本発明において有用なマイクロファイバー充填材は一般に約５、対、１より以上の縦横比を有するショートファイバーとして特徴付けられる。本明細書でいう縦横比とは、ファイバーの長さ、対、その直径の比を意味する。不規則又は非円形状の断固を有するファイバーにとって、このマイクロファイバーの「直径」はマイクロファイバーにわたり最大の幅に相当するものであろう。様々な縦横比を有するマイクロファイバーのブレンドを本発明のキャスティングテープにおいて使用できうる。本発明の目的にとって、マイクロファイバーのブレンドを使用したとき、マイクロファイバーのブレンドの縦横比は平均縦横比を意味する。好適なマイクロファイバー又はブレンドは5:1～200:1の縦横比を有する。より好ましくは、マイクロファイバーの縦横比は5:1～50:1である。最も好ましくは、マイクロファイバーの縦横比は10:1～30:1である。

適当なマイクロファイバーは約１～60ミクロン（μｍ）の平均直径及び約25～1000μｍの平均長さを有する。好適なマイクロファイバー充填材又はブレンドは0.1～60の平均直径を有し、より好ましくは、マイクロファイバーの平均直径は１～40、そして最も好ましくは、マイクロファイバーの平均直径は１～30である。好ましいマイクロファイバー充填材又はブレンドは25～5,000μｍの平均長、より好ましくは、マイクロファイバーの平均長は30～1,000μｍ、そして最も好ましくはマイクロファイバーの平均長は30～500μｍである。現状最も好ましい充填材、Nyad G Wollastokupは主にメッシュサイズにより特定される。この材料の90％が200メッシュスクリーン（127×127μｍの穴サイズ）を通る。走査電子顕微鏡「SEM」写真の目視観察は、平均ファイバー直径が10～30μｍの範囲にあり、そして平均ファイバー長が200～400μｍの範囲にあることを示唆した。

このマイクロファイバーは天然無機ファイバー、合成無機ファイバー、天然有機ファイバー及び合成有機ファイバーでありうる。このファイバーは、もし無機物なら、アモルファス、単結晶（例えばホイスカー）、多結晶、又は多重相でありうる。ファイバーのブレンドを所望するなら使用してよい。

無機ファイバーの様々な構造的特徴はファイバーの化学及びファイバー形成技術の複雑な相互作用を反映する。アモルファス無機ファイバー、例えばファイバーガラス及び溶融シリカファイバーは溶融紡糸により製造される。これらのファイバーは比較的高い引張強さを有するが、その弾性率は無機ファイバーの中では最も低い。一方、時折り当業者により「ホイスカー」と呼ばれる単結晶ファイバーは一般に化学的に純粋であり、そして秩序が高い。このことは強度が理論的限界に近づくことをもたらしめ、全てのファイバーのうちで最強なものとする。

ホイスカーは最強のショートファイバー材料である。これらは小さく（直径においてサブ

ミクロンから数ミクロン）、高度の結晶完全性を有する単結晶ファイバーである。一般に、ホイスカーが小さいほど、完全性は高い。この完全性は低い転移線密度、低い間隙含有量、低い内部及び表面不完全性及び木目境界なしに由来する。ホイスカーは一般に高い機械特性、例えば13GPa～32GPaの引張強さ（最も慣用のファイバーの10倍）、450GPa～900GPaの弾性率、３～４％の伸び率、並びに非常に高度の靱性及び非脆砕性を有する。

マイクロファイバーは低価格加工技術、例えば超飽和溶液からの沈殿により比較的簡単に作れうる。しかしながら、それらは迅速に、且つ液体から作れるため、それらは真のホイスカーの純度及び結晶完全性を有さない。これらのファイバーは一般に木目境界を有する多結晶ファイバー束であり、そしてそれらは往々にして真のホイスカーにおいてはめったに認められない間隙、転移線及び結晶不完全性を含む。にもかかわらず、かかるファイバーは一般にそれを囲む硬化マトリックスよりははるかに優れた特性を有し、そして本発明のキャスティング材料における利用に適する。

適当な無機マイクロファイバーが現状好ましく、そして例えば純粋又は複合酸化金属より成るセラミックファイバー、硼素ファイバー、ミルファイバーガラス、チタン酸カリウムファイバー、硫酸カルシウムファイバー（例えばフランクリンファイバー）、及び加工鉱物ファイバー、例えばアスベスト（即ち、結晶化又は水和珪酸マグネシウム）及びウォラストナイト（即ち、メタ珪酸カルシウム－$CaSiO_3$）が含まれる。アスベストは適当であるか、健康問題の理由により現状好ましくない。適当な有機マイクロファイバーには例えばカーボン／グラファイトファイバー及びアラミドファイバーが含まれる。

フランクリンファイバー充填材は硫酸カルシウムのホイスカー形態のものであり、これは一般の硫酸カルシウム充填材とは顕著に異なる。フランクリンファイバー充填材は水加熱合成を利用してセッコウより作られる。この工程中、セッコウは硫酸カルシウム半水和物の単結晶マイクロファイバーへと変換する。それに続く死焼は無水形質をもたらす。明らかに、水反応性樹脂系に関し、無水形態のマイクロファイバー充填材のみが適当であり、なぜなら半水和形態の水は、その結晶構造に「結合している」又はその一部となっているにもかかわらず、樹脂の早期反応を起こさせるであろうからである。

本発明の適当なマイクロファイバー充填材は、所望の高められた強度を供しながら、未硬化樹脂懸濁物の粘度に悪影響を及ぼさないのに十分な量で液状樹脂の中に含ませる。樹脂の中の適量の充填材は、＃６又は＃７スピンドルを伴うBrookfield RTV Rotovisco粘度計を用いて23℃で測定し、500Pas未満の硬化前粘度を有する懸濁物をもたらすであろう（100Pasより高い粘度は＃７スピンドルで測定すべきである）。好適な懸濁物は約５～100Pas、より好ましくは約10～70Pas、そして最も好ましくは約30～70Pasの硬化前粘度を有する。正確な量のマイクロファイバー充填材は例えば初期樹脂粘度、マイクロファイバーのタイプ、マイクロファイバーのサイズ及び縦横比の如くの要因により正確には決定できないが、本発明における使用にとって適当な懸濁物は約40％までのマイクロファイバー充填材を含む。好適な樹脂及びマイクロファイバー充填材の懸濁物は約３～35％のマイクロファイバー充填材を含む。より好適な樹脂及びマイクロファイバー充填材の懸濁物は約７～25％のマイクロファイバー充填材を含む。最も好適な樹脂及びマイクロファイバー充填材の懸濁物は約10～25％のマイクロファイバー充填材を含む。

本発明の別の態様において、本発明のマイクロファイバー充填材を最初にスクリムの上にコート又は中に組入れ、その後液状樹脂をコートしてよい。マイクロファイバー充填材を最初に樹脂に懸濁することは必須でないものと現状信じられている。

棚安定性はキャスティングテープについての主たる問題であり、それは樹脂の高い反応性に基づく。現状好適な水活性化材料の場合、これは２つの問題を供する：（１）製品を水分フリーに保つ、及び（２）パウムの中で所望されない副反応が生ずるのを防ぐ。樹脂コート材料の硬化はまず水又は水蒸気との接触により開始するため、市販のキャスティング製品は通常防湿パウチ又は容器の中で保管される。現状好適なパウチはアルミホイル／ポリマーラミネート構築体を含んで成る。数多くの材料、例えば水硬化性整形外科用キャスティングテープは往々にして使用時まで長期間（１～５年）保管されるものであるため、貯蔵安定性は重要な問題である。本発明の好ましいマイクロファイバー充填材入り材料は

水の非存在下で経時的に棚安定性である。更に、マイクロファイバー充填材の存在は、樹脂の粘度の経時的な有意義な更なる上昇を引き起こさないようである。イソシアネート官能樹脂の場合、粘度上昇は一般に塩基性化合物を樹脂系に加えたときに起こる。これはおそらくは、水分の非存在での副反応、例えばイソシアネート基の三量化、アロホネート形成（イソシアネートとウレタン基との反応）及びビウレット形成（イソシアネートとウレア基との反応）に基づく。

樹脂安定性に及ぼすマイクロファイバー充填材の効果は、充填材入り樹脂組成物及び充填材抜きのコントロール樹脂を調製し、それらの樹脂をシールジャーの中に約200g/ジャーに分け、そしてそのシールジャーを49℃のオーブンの中に入れることによって評価できる。個々のジャーを５～８週間にわたり毎週取り出し、そして25℃に３時間平衡にし、次いで本明細書に記載の通りにBrookfield RVT粘度計で粘度について試験する。これにより、充填材入りと充填材抜きの樹脂についての経時的な任意の粘度上昇を比較できうる。好適なマイクロファイバー充填材は充填材抜きのコントロール樹脂と比べて粘度の上昇率の有意な増大を示さない。充填材が樹脂の中で懸濁されたままとなっていることを確実なものとするために充填材を含むジャーを定期的（例えば毎日）ひっかり返さねばならないことに注意する。樹脂をスクリムの上にコートしたら、マイクロファイバー充填材の有意な沈降又は泳動は起こらず、そして優れた均一質が達成される。

所望するなら、このマイクロファイバー充填材は、樹脂結合力、混合のし易さ及び相溶性を高めるためにシラン、チタネート、ジルコネート等で表面処理してよい。この表面処理は樹脂へのマイクロファイバーの添加前に、又はin－situで、即ち、充填材とのその後の反応のために懸濁物の中に表面処理剤を含ませてよい。

以下の実施例は本発明の理解の助けのために提供し、限定するものではない。何らかのことわりのない限り、全ての部及びパーカンテージは重量で示す。

実施例

実施例１

マイクロファイバー充填材入りイソシアネート樹脂の粘度

12.7cm×2.54cm×0.318cmのTeflon（商標）羽根車、添加ろう斗、窒素パージライン及び温度計の付いた3.8リットル（１ガロン）のガラス槽を組立て、そして窒素を30分パージして装置全体が完全にドライとなるのを確実にした。以下の化学薬品を順番に５分間隔で、添加ろう斗を介して反応槽に加えた。

表 1a

化学薬品	当量[3]	重量（g）	重量（%）
Isonate 2143L (Dow Chemical Co.)	144.7	1729.3	57.64
p－トルエンスルホニルクロリド		0.9	0.03
Antifoam 1400 (Dow Chemical)		5.4	0.18
ブチル化ヒドロキシトルエン（“BHT”）		14.4	0.48
Pluronic F-108 (BASF)	7250	20.0	4.00
MEMPE[1]		34.5	1.15
Arcol PPG-2025 (Arco)	1019.3	627.6	20.90
Arcol LG-650 (Arco)	86.1	72.4	6.75
Niax E-562[2]	1729.9	295.5	9.85

[1] “MEMPE”＝モルホリノエチルモルホリノイソプロピルエーテル

[2] “E-562”＝ポリマー充填材入りポリオール（従来はUnion Carbide Corp.より入手でき、そして現在はArco Chemical Co.よりArcol Polyol 24-32として入手できる）。

[3] 組合せ成分は4.26のNCO、対、OH比を供する。

粘度が上昇する毎に撹拌速度を徐々に高めた。槽に一時的にガラスウールで断熱を施し、加熱マントルでゆっくり熱し、そして反応温度を55℃にまで高めた。ガラスウールを撹拌器、温度計及び添加ろう斗と一緒に外した。その槽をシールし、そして樹脂を24時間冷やした。

混合の完了後、即ち、成分が均質なり、且つまだあたたかいうちに、樹脂（「樹脂Ａ」）を375gのアリコートに分け、それに表1bに記載の通り、様々な量のNyad G 10012を加えた。樹脂及びNyad混合物を400mlの断熱ジャーに入れ、そして１時間強くシェーカー上で振盪させた。振盪させた後、ジャーを約70rpmで18時間ころがした。ころがしは充填材の沈降を防ぎ、それ故混合物を均質な懸濁物に保つ。

粘度はスピンドルno.6の付いたBrookfield RVT rotovisco粘度計を用い、10rpmで測定した。懸濁物は粘度測定中23℃に保っておいた。

表 1 b

実験 #	樹脂 (grams)	Nyad G (grams)	Nyad Gの重量%	粘度 (Pa s)
1	375	0	0	37
2	375	3.8	1	36
3	375	11.6	3	33
4	375	19.7	5	29
5	375	28.2	7	30
6	375	41.7	10	30

上記の手順を以下の表1c記載の成分を用いて繰り返した。

表 1 c

成分	当量[3]	重量 (grams)	重量 (%)
Isonate 2143L	144.2	2052.7	58.7
ベンゾイルクロリド		1.75	0.05
Antifoam 1400		6.3	0.18
BHT		16.8	0.48
Pluronic F-108	7250	140.0	4.0
MEMPE		46.2	1.32
Arcol(商標) PPG-725[1]	378.3	965.0	27.6
Arcol(商標) PPG-425[2]	212.5	271.2	5.75

[1] “PPG-725 ” ＝Arco Chemical Co. より入手可能なポリプロピレングリコール。

[2] “PPG-425 ” ＝Arco Chemical Co. より入手可能なポリプロピレングリコール。

[3] 組合わせ成分は 3.7のNCO 、対、OH比を供する。

上記の樹脂（「樹脂Ｂ」）の375gのアリコートに、様々な量のNyad G又は比較として慣用のミカ充填材を加えた。この充填材を樹脂に加え、振盪し、そして上記の通りにころがした。表1dは各375gの樹脂アリコートに加えた充填材の重量及び生成した懸濁物の得られた粘度を示す。

表 1d

実験 #	充填材	充填材の重量（%）	加えた充填材の重量（grams）	粘度 (Pa s)
1	なし	0	0	29.5
2	Nyad G	3	11.6	28.0
3	Nyad G	5	19.7	29.0
4	Nyad G	7	28.2	32.0
5	Mica[1]	5	19.7	38.0
6	Mica	7	28.2	42.5

[1] “Mica” ＝Mearl Corporation, Wilmington, Ma より入手可能な100メッシュ#88 Alsibronz WG Mica。

実施例２

TEOS樹脂中の粘度

樹脂組成物を、6.25部のテトラエチルオルトシリケート（Akzo Chemicals Ins.より入手可能な［TEOS］）及び3.75部のＡ－151シラン（Union Carbide Co.より入手可能）をドライ窒素パージした75リットルの反応槽に加え、そして内容物を140℃にまで熱することによって調製した。13.13部のイソブチルメタクリレート、1.88部のＡ－174シラン（Union Carbide Co.より入手可能）及び0.563部の0,0－tert－ブチル－Ｏ－（２－エチルヘキシル）－ペルオキシカーボネート（Atochem Co.より入手可能）の混合物をこの反応槽に1.5時間かけてゆっくり汲み入れた。その成分を更に140℃で1.5時間熱した。これらの成分を次に110℃に冷やし、そして更に0.094部の0,0－tert－ブチル－Ｏ－（２－エチルヘキシル）－ペルオキシカーボネートをその槽に加えた。それらの成分を110℃で更に19時間熱し、室温に冷やし、そしてドレインした。

個々の200mlのジャーに約180gの上記の樹脂（以降、「樹脂Ｔ」と呼ぶ）及び3.6gのメタンスルホン酸触媒を加えた。この手順及びその後の手順はドライ環境、即ち、４％未満の相対湿度の中で行うように注意する。次にNyad 10012を様々なレベルで樹脂に加え、そして高剪断分散器を用いて混合する。一夜ころがした後、この懸濁物の粘度を実施例１記載の通りに測定した。表2aは様々な量のNyad Gを上記の樹脂に加えたときに得られた結果を示す。

表 2a

実験 #	充填材	充填材の重量％	粘度 (Pa s)
1	Nyad G 10012	0	62
2	Nyad G 10012	5	61
3	Nyad G 10012	10	72
4	Nyad G 10012	15	75

上記のデーターは、15重量％の充填材の添加は、懸濁物の粘度をわずか約21％しか上昇さ

せないことを示している。

実施例３

様々な充填材入りの樹脂の粘度

本発明の充填材は慣用の無機充填材に勝るいくつかの向上を担う。15:1及び20:1の縦横比を有する表面処理メタ珪酸カルシウムマイクロファイバー（Nyad G Wollastokup 10012）、20:1の縦横比を有する非表面処理メタ珪酸カルシウムマイクロファイバー（Nyad G Wollastonite）及び30:1の縦横比を有する無水硫酸カルシウムマイクロファイバーを、慣用の炭酸カルシウム粒子充填材、例えば約0.5～１ミクロン（μｍ）の平均粒子サイズを有するAlbaglass Rhombe及びPfizer Minerals,Pigments and Metals Division,Adams,Maより入手できる1.9μｍの平均粒子サイズを有するAlbocar 5970 Steller formと比較した。両方の慣用の炭酸カルシウム粒状充填材は5:1よりはるかに下まわる縦横比を有していた。

200gの樹脂Ａのアリコートに様々な量の上記の充填材を加えた。必要ならば、水分含量が約0.1%未満となるようにこの充填材を乾燥させた。各樹脂／充填材懸濁物を実験室用分散器を用いて混合し、次いで均質性を確実とするためにころがした。各懸濁物の粘度測定値を前記の通りにして得た。この懸濁物は測定時の前及び最中、23℃に保った。100Pasを超える粘度を有する懸濁物については、実施例１に記載のスピンドルno.6をスピンドルno.7に置き換える必要がある。表3aは様々な充填材濃度でのこれらの充填材についての粘度の結果を示す（Pa s）。

表　３ａ

充填材濃度 (wt.%)	Nyad G 処理 20：1	Nyad G 未処理 20：1	Nyad G リム 15：1	$CaSo_4$ 30：1	$CaCO_3$ -R 1：1	$CaCO_3$ -S 1：1
0	30	30	30	30	30	30
3	29	39	39	40	37.5	38
7	35	41.5	42	52	58	53
11	37	47	48	65	110	114
15	44.5	54	53.5	--	248	228
20	50	--	--	--	--	--
25	61	--	--	--	--	--

上記のデーターが示す通り、マイクロファイバー充填材の添加は、懸濁物の粘度を上昇させる有害な結果を伴うことなく、実質的に高められた充填材添加を可能にする。例えば、20%のNyad Gの添加（処理剤、20:1の縦横比）は、わずか７％の慣用粒状充填材の添加よりも低い粘度の懸濁物をもたらす。

実施例４

環強度及び離層に及ぼすマイクロファイバー充填材の効果

本発明のマイクロファイバー充填材を含む樹脂を用いて数枚のキャスティングテープを調製した。実施例１の樹脂Ａに、15重量％のNyad G 10012マイクロファイバー充填材を加えた。次に４枚のキャスティングテープを、装置方向において1cm当り3.1のファイバー束、横断方向において、3.2のファイバー束、そしてcm^2当り約9.9の開口部数のメッシュサイズを有するSontara 8043ハイドロエンタングルされた開口不織布（Du Pontより入手可能）を裏地として用いて調製した。実験１及び３は充填材抜きの樹脂Ａ（即ち、Nyad G充填材抜き）を用いてコントロールとして調製した。有用な直接対比を行う手段として、実験１及び２はそれぞれ3.5及び3.65の類似の樹脂コーティング重量（即ち、裏地の単位重量

当りの樹脂の重量）を用いて調製し、一方、実験３及び４はそれぞれ4.0の樹脂コーティング重量を有していた。
環の離層は以下の手順に記載の通りに測定した。６層の樹脂コート材料を含んで成るシリンダー環を、樹脂コート材料のロールをその保管パウチから取り出し、そしてそのロールを約27℃の温度を有する脱イオン水の中に約30秒間完全に浸すことにより形成した。形成された環の幅は使用した樹脂コート材料の幅と同一、即ち7.62cmであった。樹脂コート材料のロールをその水から取り出し、そしてその材料を、cmの材料幅当り約45gのコントロールされた巻き付け張力を利用して６枚の完全に均一な層を形成するように薄いストッキング（例えば3MのSynthetic Stockinet MS02）でカバーされた直径5.08cmのマンドレルのまわりに巻き付けた。約15.24cmの自由尾部を保ち、そしてロールの残りは切除した。各シリンダーを水から取り出してから30秒以内に完全に巻き付けた。
水に最初に浸してから15～20分後、硬化シリンダーをそのマンドレルから外し、そして水に最初に浸してから30分後にその離層強度を測定した。
離層強度の決定は、このシリンダー状サンプルの自由尾部を試験装置、即ちInstron Model 1122装置のジョーに取付け、そしてスピンドルをこのシリンダーの中空コアに通り、これによりそのシリンダーがこのスピンドルの軸を中心に自由回転できるようにすることによって行った。このInstron装置を次に作動させ、そのサンプルの自由尾部を約127cm/minのスピードで引っ張るようにさせた。シリンダーの最初の33cmの上に巻き付いた層を離層するのに必要な平均力を力／サンプルの単位幅（ニュートン/cm幅）で記録した。各材料につき少なくとも５サンプルを試験し、そして平均離層力を計算し、そして「離層強度」として報告する。
環強度は以下の手順に記載の通りに測定した。硬化したキャスティング包帯の６層状シリンダーを、離層試験について上記した通りに形成せしめたが、ただし余計な材料はトリム除去し、尾部の残っていないこれらのシリンダー環を形成せしめた。
最初に水に浸してから30分の時点で、各シリンダーをその対応のマンドレルから外し、そして25±２℃及び55±５％の相対湿度のコントロール雰囲気の中で24～48時間硬化させた。次に各シリンダーを市販の試験装置、例えばInstron装置における固定具に装着し、そして圧縮荷重をそのシリンダー環にその外部に沿って、且つその軸に平行にかけた。このシリンダー環を固定具の２本の底部バーの間に（そのバーは幅1.9cm、高さ1.3cm、そして長さ15.2cmである）バー間隔約4.0cmで縦方向に載せた。これらのバーの内縁は0.31cmの半径を有する曲面を形成するように仕上げられている。第三のバー（幅0.63cm、高さ2.5cm、そして長さ15.2cm）をシリンダーのトップの中心に、これもその軸に平行に載せた。第三のバーの底部又は接触縁は0.31cmの半径を有する曲面を形成するように仕上げられている。第三のバーを約5cm/minのスピードでそのシリンダーに当ってそれを砕くように降ろした。シリンダーを砕くのにかかる最大ピーク力を「環強度」と記録し、この特定の状況においては「ドライ強度」である（シリンダーの単位長さ当りの力、即ち、ニュートン/cmで表わす）。各材料について、少なくとも５サンプルを試験し、そして適用した平均ピーク力を計算し、そしてドライ「環強度」として報告する。
マイクロファイバー充填材がないだけで同一のスクリム材料及び同一の樹脂コート化材料より作られる樹脂コート化材料（即ち、対比のコーティングは布帛の重量当り同重量の樹脂を有する）よりも優れた環強度が、ここでの開示に係るマイクロファイバー充填材を含んで成る樹脂コート化材料についてのこの環強度試験を実施したときに認められたなら、そのマイクロファイバー充填材は環強度を強め、そしてそれ故本発明の範囲に属すると考えられる。同様に、マイクロファイバー充填材を含まないコントロール材料に対してマイクロファイバー充填材含有材料を対比させたときに匹敵の又はより良い離層強度が認められたなら、そのマイクロファイバー充填材は本発明の範囲に属すると考えられる。
表4aに記載してあるのは、実験番号、樹脂中のNyad Gマイクロファイバーの重量％、裏地に基づく総コーティング重量、裏地に基づく樹脂コート重量、硬化構造の測定環強度及び硬化構造の離層強度である。この実施例及び以下の実施例における各実験についてのサンプルのサイズは何らかのことわりのない限り５とした。

表 4a

実験 #	樹脂A中のNyad Gの重量%	コート重量[1] (gm/gm布帛)	樹脂重量 (gm/gm布帛)	環強度[2] (N/cm幅)	環離層 (N/cm幅)
1	0	3.5	3.5	71.4	4.68
2	15	4.3	3.65	93.5	6.08
3	0	4.0	4.0	91.2	6.62
4	15	4.7	4.0	102.6	8.76

[1] 「コート重量」とは、布帛の単位重量当りの樹脂及び充填材の総重量。

[2] 硬化して24時間後に、ドライな状態で測定。

上記のデーターが示す通り、マイクロファイバー充填材の添加は複合テープの強度をめざましく高め、しかも層間積層強度にも寄与する。比較の目的のため、一般のファイバーガラスキャスティングテープは約95～107N/cm幅の環強度及び約7.7～10.7N/cm幅の環離層値を有する。実験番号４（マイクロファイバー充填材を含む）はこの基準に合う。明らかに、実験２と３との対比は、本発明のマイクロファイバー充填材を一部の充填材抜きの樹脂の代用にしたとき、同等のキャスティングテープが作製されうることを示唆する。即ち、環強度及び環離層値を維持しながら、従来必要とされていた量よりも少ない量の樹脂を用いてキャスティングテープを作製できる。これは重要な価格的長所（充填材は樹脂よりも安価である）を有し、更に硬化に基づく低めの発熱量を示すキャスティングテープを供する。この後者の特徴は、巻状キャスティング材料の過剰内部温度に由来しうる任意の患者の不快感を低減しうる。

実施例５

環強度及び離層に及ぼすマイクロファイバー充填材の効果

樹脂Ａに15重量％のNyad G 10012マイクロファイバー充填材を充填し、そして実施例４記載のニットポリエステル裏地の上にコートした。このニットは４本針のもとで撚った緯糸を有するベーシック２バーニットであった。cm当り６本の針（６ゲージ）を有するRaschelina RBクロシェットワープタイプメリヤスミシン（J.B.Muller Co.）を使用した。鎖ステッチは、Unifo Co.,Greensboro,NCより作られた2/150/34 Power Stretchポリエステル糸とした。この糸は双子糸であり、各糸は34のフィラメントより成り、そして150デニールであり、糸全体を300デニールとしている。緯インレー糸はDuPontより作られ、Unifi Co.より織地化されたマイクロデニールポリエステル糸（1/150/200）とした。

テープを本質的な張力をかけないでメリヤスミシンから巻き取った。このニットを次に、布帛を一組の直径0.15cmの加熱（176℃）カレンダーロールのまわりに6.1メーター／分のスピードで、ロールを離しておいて通すことによって収縮させた。次にこのテープを加熱カレンダーに、ニップ位置において通して布帛を平らにアイロンがけし、そしてその厚みを狭めた。このようにして作ったニットは以下の特性を有する：

表　5 a	
特　　性	値
装置でのインチ当りのステッチ数	5.0
解放時のインチ当りのステッチ数	5.8
幅－作業中	100mm
ワインダー前の解放幅	100mm
仕上げ熱硬化：	
幅	100mm
インチ当りのステッチ密度	10
有用な％伸縮率	65
圧延前の厚み	0.045inch
圧延後の厚み	0.039inch

厚みは、直径2.5cmの接触コンパレーターの付いたAmes Model2の厚みゲージ（Ames Gauge Co.,Waltham,Ma.）を用い、足を布帛の上に軽く載せて測定した。加熱カレンダーはテープの厚みを有意義に狭めた。

このニットに、1gの布帛当り3.5gの充填材入り樹脂の重量においてコートを施した。24時間でのドライ環強度は187N/cm幅であり、そして環離層値は8.8N/cm幅であった。これは同じ裏地を用いた充填材抜きのキャスティングテープに勝る実質的な向上である。

実施例６

マイクロファイバー充填材入りTEOS樹脂でコートされたファイバーガラスキャスティングテープ

実施例２記載のテトラエチルオルトシリケート樹脂（「樹脂Ｔ｝）に様々な量のNyad Gマイクロファイバー充填材を加えた。この樹脂を次に幅7.6cmのScotchcast（商標）２ファイバーガラス裏地に様々なコート重量でコートした。このコート重量はほぼ当量の「樹脂」コート重量（即ち、充填材の寄与を考えずに、樹脂重量、対、布帛重量が大まかに当量となる）を有するようにデザインした。以下の表6aに記載してあるのは、実験番号、樹脂中のNyad Gマイクロファイバーの重量％、裏地に基づく総コート重量、裏地に基づく樹脂コート重量、及び硬化構造体の測定環強度である。この実施例及び以下の実施例における各実験についてのサンプルサイズは何らかのことわりのない限り５とした。

表 6 a

実験 #	樹脂T中のNyad Gの重量%	コート重量（重量%）	樹脂重量（重量%）	環強度[1] (N/cm 幅)
1	0	42.8	42.8	71.6
2	5	44.9	42.7	82.8
3	10	47.6	42.8	72.7[2]
4	15	51.2	43.5	93.2

[1] 硬化して24時間後にドライ状態で測定。

[2] この実験について観察された値は不正確なコート重量に由来して異常であると信じられている。

上記のデーターから示されている通り、キャスティングテープの環強度は、本発明のマイクロファイバー充填材を少量組込んだときでさえも実質的に上昇しうる。明らかに、マイクロファイバー充填材含有テープは良好なドレープ性及び取扱い特性を示し続ける。このマイクロファイバー充填材は未硬化樹脂粘度に及ぼす無視できるほどの影響に基づき、これらの特性に有害な影響を及ぼさないようである。

実施例７

硬化時間に及ぼすマイクロファイバー充填材の効果

実施例１由来の樹脂Ａに、先に記載の通りにして15%のNyad G Wollastokup 10012を充填し、次いで実施例４記載のハイドロエンタングルされた不織裏地の上にコートした。得られる複合テープは予測よりもはるかに速く硬化した。したがって、MEMPE触媒のレベルを減らした。各実験につき、コート重量は、布帛のｇ当り約4.5gの充填材入り樹脂とした。以下の表7aに記載してあるのは、実験番号、、MEMPE触媒の重量%、及び測定硬化時間である。

表 7 a

実験 #	樹脂Ａ中のMEMPEの重量%	コート重量 (gm/gm 布帛)	硬化時間 (sec)
1	1.25	4.5	1.35
2	1.15	4.5	165
3	1.00	4.5	180
4	0.80	4.5	200

180秒の標的硬化時間が所望され、従って実験３のテープを物理特性について試験した。この組成物についての24時間の環強度値は121N/cm幅であった。この組成物の積層強度は、離層強度がテープが破れてしまうために正確に測定できないほどに良好であった。一般に、これは17.5N/cm幅より大の値に相当する。定性的に、マイクロファイバー充填材入り樹脂を含む組成物は著しい早期強度を有し、これは充填材抜きの樹脂を使用したときに従来見たことがないものである。マイクロファイバー充填材入り樹脂は硬化発熱中も明らか

に低めのピーク温度を有する。

実施例８

ニット裏地を有する整形外科用キャスティングテープ

整形外科用キャスティングにおいて使用するのに適当なニット布帛は以下の成分を用いて作った：

表　８ａ

組　成　物	布帛の成分
フロントバー：ポリエステル 1/150/68 熱収縮糸 (Dalton Textiles, Oakbrook, Il.)	鎖
バックバー：スパンポリエステル 18/2 マイクロデニール糸 (Dalton Textiles, Oakbrook, Il.)	ウェフトインレー
ミドルバー：180 デニールナイロンモノフィラメント（Shakespear SN-40-1;Shakespear Monofilament, Columbia, SC)	ウェフトインサーション（緯入れ）

ニットは、America,Inc.のJ.Muller由来のRashelina RBクロシェットタイプワープメリヤスミシン上のメトリック６ゲージニードルヘッドにおいて合計６本のニードルを用いて構築した。ベーシックニット構築体はフロントバーの上の鎖及びバックバー上の３本のニードルの下のウェフトインレーで作成した。ミドルバーを、それぞれ７本のニードルの上を通る全部で10のモノフィラメントウェフトインサーションをインレーするのに用いた。ウェフトインサーション糸は、包帯幅にわたり相互インターロック（両面編み）せしめ、一本の共通ニードルのまわりに相互に撚った。例えば、ウェフトインサーション糸No.1はニードルNo.1及び７のまわりに撚り、ウェフトインサーション糸No.2はニードルNo.13及び13のまわりに撚る、等した。

この現状特に好ましい組成物より作った布帛は、150℃に設定した強制ホットエアーガンの下にその布帛を通過させることにより熱収縮させた。熱は、ウェブが本質的に張力なしでコア上に巻き付けられる際に布帛を収縮させる。次にこの布帛を175℃で20分間ルーズロール状で熱し、モノフィラメント糸を収縮状態でアニールさせた。冷却後、この布帛を加熱カレンダーロール（79℃）に通し、布帛の厚みを約0.97mm～1.02mmにまで狭めた。このような処理、即ち、完全熱収縮、それに続く圧延により、以下の特性を有する布帛が出来上った。

表 8b

特性	測定値
幅	9.5cm
基礎重量	150g／cm²
厚み	0.97 ～ 1.02mm
cm当りのステッチ数	9
cm当りのウェール数	16
cm² 当りの開口数	144
伸び率[1]	装置方向において46.3%
伸び率[2]	横断方向において63.4%

[1] 装置方向伸び率はcm幅当り 2.5ニュートンの荷重で測定した。

[2] 横断方向伸び率はcm幅当り2.63ニュートンの荷重で測定した。

布帛又はキャスティング包帯が有する伸び率の度合いはInstron試験又は下記の「伸縮テーブル」に基づく死荷重試験のいづれかを利用して決定できる。伸縮テーブルはちょうど25.4cmの間隔のあいた幅15.25cmのクランプのペアーを有することにより構築される。一方のクランプは固定され、そして第二のクランプは本質的無摩擦の線形ローラーベアリングに基づき可動式である。可動式クランプに取付られているのは適当なおもりに固定されているコードである。固定ボードを、布帛を適用したおもりの重力に応答して延伸させたときのその線形伸び率を示す測定用テープの付いたテーブルの土台に配置する。他方、Instronモデル1122装置をちょうど25.4cmの間隔で布帛クランプを置いて組立てた。布帛を固定部に載せ、そして本明細書に記載の通りに試験した。

試験は周囲温度（例えば23～25℃）及び50%の相対湿度で実施した。伸び率試験は樹脂コート及び未コート布帛の両者に適用できる。段階1:1片の未延伸布帛を約30.5cmに切る。ちょうど25.4cm間隔で布帛上に目印を付ける。布帛に硬化性樹脂がコートされているときはこの操作は不活性雰囲気の中で行われべきであり、そしてサンプルは試験まで密閉されているべきである。全サンプルについて、試験前にサンプルを延伸しないように非常に注意する必要がある。段階2:次にこの布帛をそれが本質的にしわなしであることが確実となるように非常に弱い張力（例えば0.0001N/1cmの包帯幅）下で試験固定具に固定する。未延伸包帯の長さは25.4cmとすべきであり、なぜならクランプはこの距離で隔てられているからである。もし最初に付けた25.4cmの目印がクランプと正確に一致していなければ、その布帛は延伸されており、従って廃棄すべきである。包帯の重量（特に樹脂コートされているとき）が布帛の伸長をもたらすのに十分な場合の鉛直試験装置の場合、その包帯は段階１で施した目印において正確にクランプに固定されているべきである。段階3:おもりをクランプに取り付ける。何らかのことわりのない限り、そのおもりは268g/1cmのテープ幅であろう。段階4:次にそのサンプルをおもり全体が解放されるまでその布帛をゆっくり、且つ慎重に伸ばすことにより伸ばす。Instronを用いる場合、そのサンプルは適当な荷重が達成されるまで12.7cm/minの速度で伸ばす。試験する布帛がかけられた負荷のもとで延伸し続ける限り、負荷をかけてから1minでの％伸長率をとる。段階5:その％伸長率は、線形伸びの値をもとのサンプルの長さで徐し、そしてこの値に100を乗じて記録する。水分硬化性樹脂コート布帛の試験は樹脂の硬化が結果に影響を及ぼさないようすばやく行わねばならない。

上記の布帛を以下の樹脂組成物でコートした。12.7cm×2.54cm×0.318cmのTeflon（商標）羽根車、添加ろう斗、窒素パージライン及び温度計の付いた3.8リットル（１ガロン）のガラス槽を組立て、そして窒素を30分パージして装置全体が完全にドライとなるのを確実にした。以下の化学薬品を順番に５分間隔で、添加ろう斗を介して反応槽に加えた。

表　８ｃ

化　学　薬　品	当　量[3]	重量（％）
Isonate 2143L (Dow Chemical Co.)	144.3	56.8
ｐ－トルエンスルホニルクロリド		0.05
Antifoam 1400 (Dow Chemical)		0.18
ブチル化ヒドロキシトルエン（“BHT”）		0.48
MEMPE[1]		1.15
Pluronic F-108 (BASF)	7250	5.00
Arcol PPG-2025 (Arco)	1016.7	22.2
Niax E-562[2]	1781	8.50
Arcol LG-650 (Arco)	86.1	5.60

[1] “MEMPE”＝モルホリノエチルモルホリノイソプロピルエーテル。

[2] “E-562”＝ポリマー充填材入りポリオール（従来はUnion Carbide Corp.より入手でき、そして現在はArcoよりArcol Polyol 24-32として入手できる）。

[3] 組合わせ成分は4.24のNCO、対、OHの比及び 323.3ｇ／当量のNCO 当量を供する。

粘度が上昇する毎に撹拌速度を徐々に高めた。槽に一時的にガラスウールで断熱を施し、加熱マントルでゆっくり熱し、そして反応温度を65～71℃にまで高め、そしてその温度を1.5時間保った。ガラスウールを撹拌器、温度計及び添加ろう斗と一緒に外した。その槽をシールし、そして樹脂を24時間冷やした。

その後、20部のNyad G Wollastokup 10012（Nyco,Willsboro,NYより入手可能）マイクロファイバー充填材を80部の樹脂に加えて20重量％のマイクロファイバー充填材を有する組成物を得た。この樹脂をジャー内で密閉し、そして一夜冷却し、その際ローラー上で約７回転／分（rpm）で回転させた。この充填材入り樹脂組成物を次に上記の布帛の上に、1gの布帛当り3.5gの充填材入り樹脂のコート重量でコートした（即ち、無充填材ベースで、約2.8gの樹脂/1gの布帛）。コーティングは樹脂を片面に直接広げ、その間布帛は最少限の張力のもとにおいて行った。次にコート布帛を直径1.2cmのポリエチレンコアのまわりに巻いた3.35mのロールに仕上げた。この仕上げ作業は布帛の延伸を避けるように、最少限の張力下で行った。次にこのロールを、その後の評価のためにアルミホイルラミネートパウチに入れた。

この材料は、（１）ロールをパウチから取り出し、（２）このロールを23～25℃の水に浸し、その際に３回しぼり、最後のしぼりの後に過剰の水を除き、そして（３）包帯を前腕に巻くことにより評価した。この材料は非常に順応性であり、且つしわがつかずに作業し易かった。この材料は一般のファイバーガラスキャスティングテープよりもはるかに触診し易かった。このキャストは迅ちに非常に強度（即ち、20～30以内で）となり、そして非常に良い外観を有していた。

実施例９

マイクロファイバー充填材入り樹脂キャスティングテープの環剛性

キャスティングテープの剛性は、ドライ環強度試験の際に得られる圧縮応力（適用力）、対、歪み（変形）の傾きにより定量されうる。この傾きを本明細書では材料の「剛性」と呼ぶ。

布帛の実施例５に係るニットとしたが、ただし180デニールナイロンモノフィラメントSN－40－１（Shakespear Monofilament,Columbia,SCより入手可能）をウェフトインレーとして使用した。３本のモノフィラメント糸それぞれを21本のニードルにわたって、布帛の幅を完全に占めるように実質的に重なり合わない形態で撚った（隣り合う２本のモノフィラメントは互いと重なり合わないが、一本の共通ニードルのまわりに相互に撚られている）。

この現状特に好ましい組成物より作った布帛は、150℃に設定した強制ホットエアーガンの下にその布帛を通過させることにより熱収縮させた。熱は、ウェブが本質的に張力なしでコア上に巻き付けられる際に布帛を収縮させる。次にこの布帛を175℃で20分間ルーズロール状で熱し、モノフィラメント糸を収縮状態でアニールさせた。冷却後、この布帛を加熱カレンダーロール（79℃）に通し、布帛の厚みを約0.12cmにまで狭めた。このような処理、即ち、完全熱収縮、それに続く圧延により、以下の特性を有する布帛が出来上った。

表　９ａ

特　　性	測　定　値
幅	8.9cm
厚み	0.12cm
伸び率[1]	装置方向において45％

[1] 装置方向伸び率はcm幅当り2.63ニュートンの荷重で測定した。

上記の布帛を以下の樹脂組成物でコートした。12.7cm×2.54cm×0.318cmのTeflon（商標）羽根車、添加ろう斗、窒素パージライン及び温度計の付いた3.8リットル（１ガロン）のガラス槽を組立て、そして窒素を30分パージして装置全体が完全にドライとなるのを確実にした。以下の化学薬品を順番に５分間隔で、添加ろう斗を介して反応槽に加えた。

表 9b

化学薬品	当量[3]	重量（%）
Isonate 2143L (Dow Chemical Co.)	144.3	56.8
p－トルエンスルホニルクロリド		0.05
Antifoam 1400 (Dow Chemical)		0.18
ブチル化ヒドロキシトルエン（“BHT”）		0.48
MEMPE[1]		1.15
Pluronic F-108 (BASF)	7250	5.00
Arcol PPG-2025 (Arco)	1016.7	22.2
Niax E-562[2]	1781	8.50
Arcol LG-650 (Arco)	86.1	5.60

[1] “MEMPE”＝モルホリノエチルモルホリノイソプロピルエーテル。

[2] “E-562”＝ポリマー充填材入りポリオール（従来はUnion Carbide Corp. より入手でき、そして現在はArcoよりArcol Polyol 24-32として入手できる）。

[3] 組合わせ成分は4.24のNCO 、対、OHの比及び 323.3ｇ／当量のNCO 当量を供する。

粘度が上昇する毎に撹拌速度を徐々に高めた。槽に一時的にガラスウールで断熱を施し、加熱マントルでゆっくり熱し、そして反応温度を65～71℃にまで高め、そしてその温度を1.5時間保った。ガラスウールを撹拌器、温度計及び添加ろう斗と一緒に外した。その槽をシールし、そして樹脂を24時間冷やした。

樹脂／マイクロファイバー懸濁物の２つの異なるバッチを調製した。第一の懸濁物（＃９－20）を調製するため、20部のNyad G Wollastokup 10012（Nyco,Willsboro,NYより入手可能）マイクロファイバー充填材を80部の樹脂に加え、20重量％のマイクロファイバー充填材を有する組成物を得た。第二の懸濁物（＃９－25）を調製するため、25部のNyad G Wollastokup 10012（Nyco,Willsboro,NYより入手可能）マイクロファイバー充填材を75部の樹脂に加え、25重量％のマイクロファイバー充填材を有する組成物を得た。この懸濁物をジャー内で密閉し、そして一夜冷却し、その際ローラー上で約７回転／分（rpm）で回転させた。

この充填材入り樹脂組成物を次に別々に上記の布帛の上に、1gの布帛当り3.8～4.0gの充填材入り樹脂のコート重量でコートした。コーティングは樹脂を片面に直接広げ、その間布帛は最少限の張力のもとにおいて行った。次にコート布帛を直径1.2cmのポリエチレンコアのまわりに巻いた3.35mのロールに仕上げた。また、この仕上げ操作は布帛の延伸を避けるために最少限の張力下で行った。このロールをその後の評価のためにアルニホイル

ラミネートの中に入れた。
これらの材料は上記のドライ環強度試験に従って試験、そして以下の特性を有することが見い出せた。更に、比較のために２種類の市販のファイバーガラスキャスティング材料を試験した。

表　９ｃ

サンプル	充填材含量（％）	コート重量（g/g布帛）	環強度（N/cm幅）	環剛性（N/cm幅）
＃９－20	20	4.0	140	2320
＃９－25	25	3.8	160	2890
Scotchcast（商標）Plus Casting Tape			88.3	2570
Dynacast（商標）Extra			100.7	1950

上記データーが示す通り、マイクロファイバー充填材を含む非ファイバーガラステープは市販のファイバーガラステープに匹敵する環剛性を有していた。
本発明の様々な改良及び変更は本発明の範囲を逸脱することなくなされ、そして本発明は記載の具体例に限定されるべきでないことが理解されるであろう。

フロントページの続き

(72)発明者　ショルツ，マシュー　ティー.
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１３３－３４２７，セント　ポール，ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７（番地なし）
(72)発明者　ミンデイ，ワーク，エー.
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１３３－３４２７，セント　ポール，ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７（番地なし）

審査官　田名部　拓也

(56)参考文献　特開昭６２－１９９６５０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
A61L 15/00 - 15/64
C08L 1/00 -101/16