



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 296 838 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983

5(51) A 61 F 5/00

in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD A 61 F / 342 581 1
(31) 376,873

(22) 06.07.90
(32) 07.07.89

(44) 19.12.91
(33) US

(71) siehe (73)

(72) Scholz, Matthew Th.; Assell, Robert L.; Wilkens, Ralph A.; Alexson, Charles E., US

(73) MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY, St. Paul, Minnesota 55144-1000, US

(74) Ruschke & Partner, Patentanwälte, Pienzenauerstraße 2, W - 8000 München 80, DE

(54) Materialien für orthopädische Stützverbände mit verbesserten Schichthaftungseigenschaften und Verfahren zur Herstellung derselben

(55) orthopädischer Stützverband; Schichthaftungseigenschaft; harzbeschichtetes Grobgewebe oder Grobgewirk; Vielzahl von Vorsprüngen; Bündel; Fasern; angrenzende Lagen des Materials; mechanische Wechselwirkung; Härten; Schichthaftung; Schichttrennungseigenschaften

(57) Die Erfindung betrifft neuartige Materialien zum Herstellen orthopädischer Stützverbände mit verbesserten Schichthaftungseigenschaften sowie ein Verfahren zum Herstellen derselben. Die Materialien weisen ein harzbeschichtetes Grobgewebe oder -gewirk mit einer Vielzahl von Vorsprüngen auf mindestens einer Seite auf. Vorzugsweise besteht jeder Vorsprung aus einem Bündel von mindestens etwa 8 Fasern und das Grobgewebe bzw. -gewirk enthält etwa 75 bis etwa 15000 Vorsprünge pro Gramm Gewebe/Gewirk. Die Vorsprünge treten mit angrenzenden Lagen des Materials mechanisch in Wechselwirkung, so daß nach dem Härten des Materials dessen Schichthaftung bzw. Schichttrennungseigenschaften erheblich verbessert sind.

Erfindungsanspruch:

1. Gegenstand, **gekennzeichnet durch** ein tuchartiges flächiges Gebilde, das auf mindestens einer Seite eine Vielzahl von Vorsprüngen aufweist, und ein auf das flächige Gebilde aufgetragenes härtbare Harz, wobei, wenn das flächige Gebilde auf ein Substrat aufgebracht ist, die Vorsprünge auf dem harzbeschichteten flächigen Gebilde dazu dienen, die Haftung zwischen aufeinanderliegenden Schichten des harzbeschichteten flächigen Gebildes zu verbessern.
2. Gegenstand nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei dem Gegenstand um ein Verbandmaterial zur Herstellung orthopädischer Stützverbände handelt.
3. Verbandmaterial nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß jeder der Vorsprünge ein Bündel aus mindestens etwa 8 Fasern ist und sich auf der Seite des flächigen Gebildes etwa 75 bis etwa 1500 Vorsprünge pro Gramm des flächigen Gebildes befinden.
4. Verbandmaterial nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß jeder der Vorsprünge ein Bündel aus etwa 8 bis etwa 200 Fasern ist.
5. Verbandmaterial nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf der Seite des flächigen Gebildes etwa 100 bis etwa 1000 Vorsprünge pro Gramm des flächigen Gebildes vorliegen.
6. Verbandmaterial nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf der Seite des flächigen Gebildes etwa 1 bis etwa 50 Vorsprünge pro Quadratzentimeter vorliegen.
7. Verbandmaterial nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei dem flächigen Gebilde um ein Glasfasergewirk handelt.
8. Verbandmaterial nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das flächige Gebilde ein Gewirk mit einer Vielzahl von Fäden ist, von denen jeder eine Vielzahl von Fasern aufweist, wobei die Vorsprünge ausgebildet sind durch Berechnen mindestens eines Teils der Fasern in einigen der Fäden.
9. Verbandmaterial nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mittlere Länge jedes Vorsprungs etwa 0,1 mm bis etwa 16 mm beträgt.
10. Verbandmaterial nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der mittlere Durchmesser jedes Vorsprungs etwa 0,035 mm bis etwa 2 mm beträgt.
11. Verbandmaterial nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Elastizitätsmodul des flächigen Gebildes etwa 5 GPa bis etwa 150 GPa beträgt.
12. Verbandmaterial nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß in denjenigen Fäden, aus denen die Vorsprünge ausgebildet sind, etwa 0,5% bis etwa 50% der Fasern gebrochen sind.
13. Verbandmaterial nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das flächige Gebilde eine Garn-Zugfestigkeit von etwa 1 GPa bis etwa 2,5 GPa hat.
14. Verbandmaterial nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß beim Härten des harzbeschichteten flächigen Gebildes letzteres eine Schichttrennungsfestigkeit von mindestens etwa 9 N/cm aufweist.
15. Verbandmaterial nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die meisten Vorsprünge aus der vom flächigen Gebilde aufgespannten Ebene heraus in die gleiche Richtung vorstehen.
16. Verbandmaterial nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das flächige Gebilde beidseitig Vorsprünge aufweist.
17. Verbandmaterial nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das härtbare Harz ein wasserhärteres Polyurethan-Vorpolymerisat mit Isocyanatfunktionalität aufweist.
18. Verfahren zur Herstellung eines Verbandmaterials für orthopädische Stützverbände, **dadurch gekennzeichnet**, daß man aus einer Vielzahl von Fäden mit jeweils einer Vielzahl von Fasern ein flächiges Gebilde wirkt, mindestens einen Teil der Fasern in mindestens einigen Fäden auf mindestens einer Seite des flächigen Gebildes bricht, um eine Vielzahl von Vorsprüngen auszubilden, die von der vom flächigen Gebilde aufgespannten Ebene im wesentlichen hinweg gerichtet sind, und das flächige Gebilde mit einem härtbaren Harz beschichtet.
16. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß man zum Brechen der Fasern das flächige Gebilde aufreißt, indem man es zwischen einer ersten sowie einer zweiten Aufreibrolle hindurchführt.
20. Verfahren nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das flächige Gebilde nach dem Brechen über sich selbst führt.

Hierzu 6 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft Materialien für Fixierungs- bzw. Stützverbände (sog. „Gipse“) und insbesondere Materialien für orthopädische Fixierungs- bzw. Stützverbände, die auf verbesserte Schichttrennungseigenschaften formuliert sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für das Anlegen von Stützverbänden zur Fixierung gebrochener oder sonstwie beschädigter Körperteile in der Orthopädie sind zahlreiche Materialien entwickelt worden – bspw. Gipsverbände.

Seit einiger Zeit haben sich Polyurethan-Vorpolymerisate als äußerst nützlich zum Ansetzen eines Harzes als Material für orthopädische Stützverbände erwiesen – vergl. bspw. die US-PSn 4502 479, 4609 578, 4667 661 und 4774 937. Am häufigsten verwendet man hierbei als Stützgewebe ein Glasfasergewebe, das man mit den Polyurethan-Vorpolymerisaten beschichtet. Bei der Suche nach verbesserten Materialien für derartige Anwendungen hat die Fachwelt erkannt, daß eine wirkungsvolle Schichthaftung der einzelnen Lagen beim Anlegen und nach dem Härten von äußerster Wichtigkeit ist. Ein Ansatz zum Verbessern der Schichthaftungseigenschaften eines Stützverbandmaterials aus der Basis von Polyurethan-Vorpolymerisaten wäre, den Anteil der primär für die Haftung verantwortlichen „weichen Komponente“ (bspw. des Polyols) gegenüber der „harten Komponente“ (bspw. des Isocyanats) zu erhöhen, die primär für Steife sorgt. Mit einem höheren Anteil der weichen Komponente erhält man in der Tat generell eine bessere Schichthaftung; infolge des entsprechend geringeren Anteils der harten Komponente nimmt jedoch die Steife bzw. Festigkeit des resultierenden Stützverbands ab. Es muß also ein Kompromiß zwischen den Anteilen der harten und der weichen Komponente im Harz getroffen werden, um die Festigkeit und die Schichthaftung des Materials aufeinander abzustimmen.

Ein weiterer Ansatz zur Verbesserung der Schichthaftung eines Materials für orthopädische Stützverbände wäre, die auf das stützende Grobgewebe aufgetragene Harzmenge zu erhöhen. Eine größere Harzmenge führt jedoch oft zu einer Harzwanderung und/oder einer Konzentration („pooling“) des Harzes während der Lagerung. Dies ist nicht nur vom Gesichtspunkt des Harzverlustes vom Stützgewebe während längerer Lagerung unerwünscht; die Harzwanderung führt auch zu einer ungleichmäßigen Verteilung des Harzes auf dem Grobgewebe. Die ungleichmäßige Verteilung des Harzes beeinträchtigt die Handhabungseigenschaften des Materials beim Anlegen des Stützverbands sowie auch die Gleichmäßigkeit des ausgehärteten Stützverbandes hinsichtlich solcher Eigenschaften wie der Schichthaftung, der Porosität, der Druckfestigkeit usw. Bei größeren Harzmengen nimmt auch oft die Luftporosität des resultierenden Materials ab; eine ausreichende Porosität ist eine wichtige Eigenschaft der Materialien für orthopädische Stützverbände.

Wesen der Erfindung

Hieraus ergibt sich ein Bedarf an einem verbesserten Material für orthopädische Stützverbände mit verbesserter Schichthaftung, ohne daß die Harzzusammensetzung als solche geändert werden sollte. Es wäre ein weiterer Fortschritt, wenn man Materialien für orthopädische Stützverbände mit verbesserten Schichthaftungseigenschaften zur Verfügung hätte, ohne daß man die Harzmenge auf dem stützenden Grobgewebe erhöhen und eine Abnahme der Porosität in Kauf nehmen müßte. Derartige Materialien und Verfahren zur Herstellung derselben sind in der vorliegenden Patentanmeldung beschrieben und beansprucht. Die vorliegende Erfindung betrifft Materialien für orthopädische Stützverbände mit überraschend verbesserter Schichthaftung ohne Änderung der Harzzusammensetzung und ohne die Notwendigkeit, größere Harzmengen anzuwenden. Sie erreicht diese besseren Eigenschaften durch das Bilden von Vorsprüngen, die aus der Oberfläche des harzbeschichteten Verbandmaterials vorzugsweise im wesentlichen rechtwinklig hervorstehen.

Das verwendete Stützmaterial ist vorzugsweise ein Grobgewirk bspw. aus Glasfaserfäden und wird mit einem härtbaren Harz, bspw. einem wasserhärtbaren isocyanatfunktionellen Polyurethan-Vorpolymerisat beschichtet. Die bereits erwähnten Vorsprünge werden auf mindestens einer Seite des Grobgewirks vorzugsweise vor dem Beschichten mit dem härtbaren Harz ausgebildet. Die Vorsprünge dienen dazu, eine mechanische Wechselwirkung zwischen aneinandergrenzenden Lagen des harzbeschichteten Verbandmaterials während des Anlegens des Stützverbands herzustellen; sie verwirren sich mit den angrenzenden Lagen derart, daß die Schichthaftung der Lagen untereinander sich verstärkt.

Da die vorliegende Erfindung eine verbesserte gegenseitige Haftung der Lagen durch mechanische Wechselwirkung, nicht durch eine Änderung der chemischen Zusammensetzung des härtbaren Harzes erreicht, braucht der Anteil der für die Festigkeit verantwortlichen harten Komponente im Harz nicht verringert zu werden. Weiterhin wird durch die von den Vorsprüngen auf dem Grobgewirk bewirkte mechanische Bindung die Notwendigkeit erhöhter Harzmengen vermieden. In der Tat können nun infolge der durch die erfindungsgemäßen harzbeschichteten Grobgewirke verbesserten Schichthaftung geringere Mengen des Harzes (bzw. der Harze) mit einem höheren Anteil der harten Komponente eingesetzt werden, um Schichthaftungseigenschaften zu erreichen, die mit denen der derzeit erhältlichen Materialien für orthopädische Stützverbände vergleichbar sind.

Die Vorsprünge auf dem erfindungsgemäßen Grobgewebe bzw. -gewirk müssen in der Lage sein, eine mechanische Wechselwirkung zwischen aneinandergrenzenden Schichten des resultierenden Stützverbands einzugehen, und in ausreichend großer Anzahl vorliegen, um diese Wechselwirkung zuzulassen. Durch Variieren der physikalischen Eigenschaften der Vorsprünge und ihrer Anzahl auf dem Grobgewebe bzw. -gewirk läßt sich die Schichthaftung nach Bedarf einstellen.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung derartiger Materialien für orthopädische Stützverbände mit Vorsprüngen, die die Schichthaftung zwischen aneinandergrenzenden Lagen verbessern. In einer derzeit bevorzugten Ausführungsform wird das Grobgewirk (vor dem Beschichten mit Harz) zwischen zwei Rollen hindurchgeschickt, von denen eine mit einer Rändelung versehen ist, deren Zähne mindestens einen Teil bestimmter Fäden des Materials aufreißen so die Vorsprünge bilden. Das stützende Grobgewirk wird dann vorzugsweise über sich selbst geführt, um die Vorsprünge aus der Gewirkoberfläche aufzustellen.

Ziel der Erfindung

Es ist daher ein Ziel der vorliegenden Erfindung, Materialien für orthopädische Stützverbände unter Verwendung eines härtbaren Harzes anzugeben, die eine verbesserte Schichthaftung zeigen, ohne daß der Anteil der weichen Komponente im Harz oder die Harzmenge selbst erhöht werden müßten.

Es ist ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung, Verfahren zur Herstellung derartiger Materialien für orthopädische Stützverbände anzugeben, die sich durch eine verbesserte Schichthaftung auszeichnen.

Ausführungsbeispiel

Diese und andere Ziele und Besonderheiten der vorliegenden Erfindung ergeben sich ausführlicher aus der folgenden Beschreibung und den Ansprüchen, die zusammen mit den beigelegten Zeichnungen zu lesen sind.

In den photographischen Abbildungen der folgenden Fig. 1 A–1 H sind verschiedene Glasfaserfäden oder -bänder ohne Harzbeschichtung gezeigt. Die in den Fig. 1 A–1 H gezeigten Glasfaserfäden bzw. -bänder waren zwar zunächst mit Harz beschichtet; das Harz wurde jedoch vor Anfertigung der Photographien entfernt, und zwar jeweils durch leichtes Schwenken in einer Methanol/Tetrahydrofuran-Lösung (50/50 Vol.-%), wobei darauf geachtet wurde, daß das Material nicht auf sich selbst rieb und so den Aufreibeeffekt verstärkte. Das Band wurde dann herausgenommen und der Vorgang in frischem Lösungsmittel wiederholt. Schließlich wurden die Proben durch Aufhängen in Luft unter einer Abzugshaube getrocknet.

Die Fig. 1 A zeigt 10fach vergrößert einen nicht aufgeriebenen Glasfaserfaden (ECG-75 1/0 0,7Z, erhältlich von der Fa. Owens-Corning Fiberglass), der Teil eines Kettenstichs aus einem heißgereinigten und -fixierten Glasfasergewirk war. (Das Gewirk war im gleichen Muster gewirkt wie die Produkte Scotchcast 2 und Scotchcast Plus der Anmelderin [wird bei der Anmelderin als „Scotchcast 2“ bezeichnet], wobei jedoch das oben erwähnte ECG-Glasfasergarn anstelle des ECDE-Glasfasergarns des Scotchcast-“-Materials verwendet wurde; ersteres hat dickere Fäden als das ECDE-Glasfasergarn.)

Die Fig. 1 B ist eine 10fach vergrößerte Abbildung des Garns der Fig. 1 A, das mit der zum Strecken erforderlichen Mindestspannung gehalten wird.

Die Fig. 1 C zeigt 10fach vergrößert ein Glasfasergarn der gleichen Art wie das in der Fig. 1 A gezeigte, wobei das Garn der Fig. 1 C jedoch nach dem in Fig. 4 schematisch gezeigten Verfahren mit einer Kraft von 450 N zwischen der Rändel- und der angetriebenen Rolle aufgerieben wurde. Auf die erkennbaren erfindungsgemäßen Vorsprünge auf dem Faden wird hingewiesen.

Die Fig. 1 D zeigt 10fach vergrößert das Glasfasergarn mit der zum Strecken erforderlichen Mindestspannung gehalten.

Die Fig. 1 E zeigt 10fach vergrößert ein Glasfasergarn der gleichen Art wie in der Fig. 1 A gezeigt, wobei das Glasfasergarn der Fig. 1 E jedoch entsprechend dem in Fig. 4 schematisch dargestellten Verfahren (mit 750 N zwischen der Rändel- und der Antriebsrolle) mechanisch aufgerieben wurde, um die erfindungsgemäßen Vorsprünge zu bilden. Die Vorsprünge der Fig. 1 E sind zahlreicher und regelloser verteilt.

Die Fig. 1 F zeigt 10fach vergrößert das Glasfasergarn der Fig. 1 E mit der zum Strecken erforderlichen Mindestspannung gehalten.

Die Fig. 1 G zeigt 20fach vergrößert die Vorsprünge auf der Oberfläche eines Glasfasergewirks der gleichen Art, dem das Garn der Fig. 1 A entnommen worden war. Auch dieses Glasfasergewirk wurde nach dem Verfahren der Fig. 4 mit 750 N zwischen der Rändel- und der Antriebsrolle aufgerieben. Für die Zwecke der Fig. 1 G wurde das aufgeriebene Glasfasergewirk (in der Maschinenrichtung) mit einer Spannung von ca. 37,5 g pro Zentimeter Breite über die Kante eines Stücks Pappe (einer Dicke von 1 mm) gezogen, um die an der Kante vorstehenden Vorsprünge auf dem Gewirk besser erkennen zu können.

Die Fig. 1 H zeigt 20fach vergrößert Vorsprünge auf der Oberfläche eines Glasfasergewirks der gleichen Art, dem das Garn der Fig. 1 A entnommen worden war. Auch dieses Glasfaser-Grobgewirk wurde nach dem Verfahren der Fig. 4 mit 450 N zwischen der Rändel- und der Antriebsrolle aufgerieben. Für die Zwecke der Fig. 1 H wurde das aufgeriebene Glasfasergewirk (in der Maschinenrichtung) mit einer Spannung von ca. 37,5 g pro Zentimeter Breite über die Kante eines Stücks Pappe (einer Dicke von 1 mm) gezogen, um die an der Kante vorstehenden Vorsprünge auf dem Gewirk besser erkennen zu können.

Die Fig. 2 zeigt schaubildlich ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Bildung von Vorsprüngen auf einem Grobgewirk.

Die Fig. 3 zeigt schaubildlich ein weiteres erfindungsgemäßes Verfahren zur Bildung von Vorsprüngen auf einem Grobgewirk.

Fig. 4 zeigt schaubildlich das derzeit bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren zur Bildung von Vorsprüngen auf einem Grobgewirk.

Fig. 5 ist eine vergrößerte Darstellung eines Teils der Fig. 4 und zeigt ein Verfahren, das aufgeriebene Grobgewirk über sich selbst zu führen, um die auf ihm gebildeten Vorsprünge aus der Oberfläche des Grobgewirks heraus aufzustellen.

Die vorliegende Erfindung betrifft harzbeschichtete Materialien mit verbesserter Schichthaftung. Diese Materialien haben besonderen Nutzen für das Anfertigen orthopädischer Stützverbände; hier liegt aber nicht ihre einzige Anwendung. Wenn also im folgenden die erfindungsgemäßen harzbeschichteten Materialien in Zusammenhang von orthopädischen Stützverbänden diskutiert werden, sollte im Auge behalten werden, daß sie nicht auf diese Anwendung beschränkt sind; einige weitere Anwendungsfälle sind unten erläutert.

Bei den Arbeiten, die zur vorliegenden Erfindung geführt haben, hat sich erwiesen, daß sich auf einem mit Harz zu beschichtenden Grobgewirk Vorsprünge ausbilden lassen, die mit angrenzenden Lagen des harzbeschichteten Grobgewirks beim Aufeinanderlegen mechanisch in Wechselwirkung treten und die Schichthaftung erheblich verbessern. Natürlich trägt auch das auf das Grobgewirk aufgetragene Harz zu der erreichten Schichthaftung zwischen den Lagen bei. Bei vergleichbarer Harzmenge der Beschichtung erhält man jedoch eine weitaus bessere Schichthaftung, wenn man Vorsprünge auf dem harzbeschichteten Grobgewebe bzw. -gewirk vorsieht.

Für das Verständnis des Umfangs der vorliegenden Erfindung ist wichtig, den Ausdruck „Vorsprünge“, wie er hier verwendet ist, sorgfältig zu definieren. So soll ein „Vorsprung“ einen Teil des stützenden Grobgewirks bezeichnen, der im wesentlichen aus der Ebene des flachen Grobgewirks hinaus vorsteht und in der Lage ist, in eine andere Lage des Grobgewirks einzudringen und einzugreifen, sich mit ihr zu verwirren und zu verbinden oder sonstwie mechanisch so mit ihr in Wechselwirkung zu treten, daß die gegenseitige Haftung der Lagen des Grobgewebes auf mechanischem Wege verbessert wird.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß bei zahlreichen Stoffen, die als stützendes Grobgewebe für orthopädische Stützverbände Einsatz finden, „Härchen“ oder Fasern von der Oberfläche des Stoffes abstehen können. Diese regellosen Härchen haben jedoch in der Regel nicht die physikalischen Eigenschaften, die zur meßbaren Verbesserung der Schichthaftung erforderlich sind, und sind daher nicht „Vorsprünge“ in dem für eine erfolgreiche Durchführung der vorliegenden Erfindung erforderlichen Sinn. Wie einzusehen ist, besteht erfindungsgemäß jeder „Vorsprung“ in Wirklichkeit aus einem Faserbündel. Die physikalischen Eigenschaften eines Faserbündels bestimmen, ob es als erfindungsgemäßer „Vorsprung“ zur Verbesserung der Schichthaftung fungieren kann oder nicht. Um die Erfindung genauer vom Stand der Technik abzusetzen, zieht die Anmelderin als für die vorliegende Erfindung geeignet nur solche Vorsprünge auf dem Grobgewebe bzw. -gewirk in Betracht, die ein Bündel aus 8 oder mehr Fasern sind.

Obgleich es schwierig ist, eine Mindestanzahl von Fasern pro Bündel anzugeben, bei der man die Festigkeit und andere physikalischen Eigenschaften erhält, die erfindungsgemäß eine verbesserte Schichthaftung ergeben, hat sich ergeben, daß Vorsprünge aus weit weniger als 8 Fasern pro Bündel die Schichthaftung nicht signifikant verbessern. Daher hat sich die Anmelderin entschlossen, nur die Vorsprünge als solche zu definieren, bei denen es sich um Faserbündel aus mindestens 8 Fasern handelt.

Die erfindungsgemäßen Vorsprünge stehen vorzugsweise im wesentlichen rechtwinklig aus der vom Grobgewebe bzw. -gewirk aufgespannten Ebene vor. Wie in den beigefügten Photographien ersichtlich, haben die Vorsprünge oft gekrümmte Enden. Weiterhin liegen die meisten Fasern des Bündels eines gegebenen Vorsprungs vorzugsweise verhältnismäßig nahe beieinander und sind im wesentlichen gleichgerichtet. Es ist jedoch einzusehen, daß Bündel, deren Fasern oder Fäden in verschiedene Richtungen weisen, im Rahmen der Erfindung dennoch „Vorsprünge“ sein können, sofern eine ausreichende mechanische Wechselwirkung erreicht wird, um die Schichthaftung zu verbessern; in der Tat hat sich erwiesen, daß auch solche eher regellos angeordneten Vorsprünge zufriedenstellend arbeiten. Falls die Fasern eines Vorsprungs eher regellos gerichtet sind, bezeichnet der Ausdruck „Vorsprung“ diejenige Fasergruppe, deren Ursprung sich im wesentlichen an der gleichen Stelle auf einem Faden befindet (auch wenn ihre Enden in verschiedene Richtungen weisen), nicht aber Fasern, die an verschiedenen Stellen von einem Faden abstehen, wie es bei regellos verstreuten abstehenden Einzelfasern auf den bekannten Grobgeweben der Fall sein kann. Die stützenden Tragstoffe der vorliegenden Erfindung sind vorzugsweise aus gewebtem oder gewirktem Material gefertigt. In dieser Hinsicht ist das für die Durchführung der vorliegenden Erfindung derzeit bevorzugte Trägermaterial ein Glasfasergewirk. Derzeit bevorzugt ist ein hoch dehnbares, wärmegefestigtes Glasfaser-Grobgewirk, wie es in der US-PS 4609578 angegeben ist; ein Beispiel hierfür ist das Produkt „Scotchcast 2“ der Anmelderin. Dieses Grobgewirk dient zur Herstellung der „Scotchcast 2“- und „Scotchcast Plus“-Produkte für die Herstellung orthopädischer Stützverbände.

Die erfindungsgemäß derzeit bevorzugten Grobgewirke weisen das gleiche Wirkmuster wie das Grobgewirk „Scotchcast 2“ auf, können aber erwünschtenfalls aus einem Garn aus Fasern eines anderen (bspw. größeren) Durchmessers bestehen. Das „Scotchcast 2“-Grobgewirk ist ein „2 bar 18 gauge“-Raschel-Gewirk; hierbei führt die vordere Stange einen offenen Kettenstich aus, die hintere Stange legt 4 Nadeln quer ein; die Musterbezeichnung ist 2-0, 0-2 und 0-0, 8-8 für die vordere bzw. hintere Stange.

Obgleich derzeit ein Glasfasermaterial bevorzugt ist, lassen sich auch andere Stoffe zur Herstellung der Grobgewirke der vorliegenden Erfindung verwenden – bspw. Polyolefine, Polyester, Polyamide, Baumwolle und andere Naturfasern entweder allein oder im Gemisch mit Glasfasern. Auch hier ist das wichtige Kriterium bei der Wahl eines Materials zum Ansetzen des Grobgewirks, daß sich aus ihm heraus Vorsprünge bilden lassen, die die zur Verbesserung der Schichthaftung durch mechanische Wechselwirkung nach der Lehre der vorliegenden Erfindung erforderlichen Eigenschaften aufweisen, und daß das resultierende Grobgewirk die Festigkeit, Porosität und Dauerhaftigkeit zeigt, die für orthopädische Stützverbände gefordert sind. Nach der Lehre der US-PS 4609578 wird das derzeit bevorzugte hoch dehnbare, wärmegefestigte Glasfaser-Grobgewirk wie folgt hergestellt.

Vorzugsweise wird von einem Glasfaser-Grobgewirk ausgegangen, dessen Dehnbarkeit in Längsrichtung mindestens etwa 22 bis 25%, vorzugsweise aber mehr als 35% beträgt. Zum Bestimmen der Dehnbarkeit geht man wie folgt vor. Man trägt auf einem Abschnitt Glasfaserband eine Länge von 254 mm (10 inch) ab, spannt ihn in die 254 mm beabstandeten Backen (Abmessungen 25,4 mm x 127 mm x 6,35 mm [1" x 5" x 1/4"]) eines Standard-Instron-Testers ein und bringt eine Last von 2,3 kg (5 lbs.) auf. Die Länge des Abschnitts im gedehnten Zustand wird mit der im ungedehnten Zustand verglichen, um die Dehnbarkeit zu bestimmen. Die Last von 2,3 kg (5 lbs.) wurde gewählt, weil sie der maximalen Spannung entspricht, die beim Anlegen eines orthopädischen Stützverbands auftritt.

Glasfasergewirke mit der geforderten Anfangsdehnbarkeit sind bekannt. Sie lassen sich nach zwei bekannten Wirkverfahren – dem Raschel- und dem Trikot-Verfahren – erreichen. Dehbare 2- und 3-Stangen-Raschelgewirke lassen sich herstellen, indem man die Garnlänge in jedem Stich einstellt. Faktoren, die die Dehnbarkeit eines Glasfaser-Raschel-Gewirks beeinflussen, sind die Größe der Schlaufen im Kettenstich (insbesondere im Verhältnis zum Durchmesser bzw. zu den Durchmessern) des (der) durchlaufenden Fadens (Fäden) und die Menge des lockeren Fadens in den Futterstichen. Wird eine Kettenschleife gebildet und mit zwei Futterfäden fast ausgefüllt, läßt die Schleife sich nicht mehr verformen oder dehnen, so daß man kaum eine oder keine Dehnbarkeit erhält. Füllen die Futterfäden die Schleife nicht aus, läßt sie sich durch Spannen bis zum Durchmesser des Futterfadens verformen, das Gewirk also dehnen. Je größer also die Kettenschleife im Verhältnis zum Fadendurchmesser, desto größer die Dehnbarkeit. Entsprechend ist die Fadenlänge im Futterstich über diejenige hinaus, die zum Verbinden der Kettenstiche nötig ist, der aufgetragenen Dehnung proportional. Trikotgewirke sind gewöhnlich stärker dehnbar, daß ihr Aufbau ein Verformen der Öffnungen im Gewirk erlaubt. Werden diese Gewirke in einer Richtung gedehnt, werden sie typischerweise in der Querrichtung schmaler. Ein weiteres Grund-Wirkverfahren, mit dem man dehbare Gewirke erhält, ist das Rundwirken, nach dem üblicherweise Socken, orthopädische Strumpfwaren („stockinet“) usw. hergestellt. Ein von der Fa. Otto Bach Orthopedic Industries, Inc., Minneapolis, Minnesota, V. St. A., unter der Bezeichnung „Tubular Weave Stockinette“ angebotenes Produkt ist ein auf einer Raschel-Maschine hergestelltes Glasfasergewirk und zeigt eine Dehnbarkeit von etwa 50% in Quer- und von etwa 175% in Längsrichtung.

Das für das tragende Gewirk für orthopädische Stützverbände gewählte Material sollte zusätzlich zu der erforderlichen Dehnbarkeit, wie sie oben erwähnt ist, eine geeignete Dicke und Maschengröße haben, die ein gutes Eindringen des Härters (bei

wasserhärtbaren Harzen bspw. Wasser) in die Rolle aus harzbeschichtetem Band gewährleisten und so einen fertigen Stützverband mit ausreichender Festigkeit und Porosität ergeben. Diese Parameter sind dem Fachmann bekannt und in der US-PS 45 02 479 erläutert.

Bei der Verarbeitung des erfindungsgemäß bevorzugten Glasfasergewirks wird ein Gewirkabschnitt im wesentlichen spannungsfrei heißfixiert. Vorzugsweise wickelt man das Gewirk auf einen zylindrischen Kern, so daß sich größere Gewirkmengen in einem einzigen Ofen gleichzeitig bearbeiten lassen. Es muß darauf geachtet werden, auf das Gewirk keine zu hohe Spannung aufzubringen, um die Knoten und Schlaufen nicht zu verformen. Damit das Gewirk beim Aufwickeln nicht gespannt wird, ist auf einen Durchhang vor dem Auflaufen auf den Kern zu achten.

Es läßt sich auch ein kontinuierliches Heißfixierverfahren anwenden, bei dem das Gewirk ohne übermäßige Spannung auf einen Förderer gelegt und lange genug und bei einer Temperatur durch einen Ofen geführt wird, bei denen das Gewirk wärmefixiert wird.

Die Heißfixierung kann auf unterschiedliche, dem Fachmann bekannte Weise durchgeführt werden; vorzugsweise arbeitet man bei einer Temperatur und für eine Dauer, bei denen das Gewirk auch entschlichtet wird. (Eine Schlichte ist ein Mittel wie bspw. Stärkeöl, das man zur Erleichterung des Wirkvorgangs aufbringt.) Das Heißfixieren und Entschlichten erfolgt im allgemeinen durch eine Wärmebehandlung des Gewirks in einem chargenweise arbeitenden Konvektionsofen bei einer Temperatur im Bereich von etwa 350°C bis etwa 550°C und vorzugsweise von etwa 400°C bis etwa 450°C für die Dauer von etwa 6 Std. bis etwa 9 Std. Derzeit wird bevorzugt so lange im Ofen heißfixiert und entschlichtet, daß ein so großer Schlichteanteil entfernt und das Band so weit fixiert wird, daß es beim Schneiden nicht ausfranst. In dieser Hinsicht ist im allgemeinen erwünscht, die Schlichte zu mindestens 75% und vorzugsweise zu mindestens 90% oder mehr zu entfernen. Andere Entschlichtungsverfahren – bspw. die Lösungsmittelextraktion oder ein Enzymabbau – lassen sich ebenfalls anwenden. Einige typische chemische Entschlichtungsverfahren sind in den US-PSn 3686725, 3787272 und 3793686 beschrieben.

Der Elastizitätsmodul des Materials des erfindungsgemäßen Grobgewebes bzw. -gewirks beträgt vorzugsweise etwa 5 GPa bis etwa 150 GPa. Im Fall von Gasfasermaterial liegt der Elastizitätsmodul vorzugsweise im Bereich von etwa 10 GPa bis etwa 100 GPa. Die mittlere Zugfestigkeit der einzelnen Fäden im erfindungsgemäßen Gewirk beträgt vorzugsweise etwa 1 GPa bis etwa 2,5 GPa, gemessen bei einer Temperatur von 22°C (72°F) in einer Atmosphäre von 50% relativer Feuchtigkeit. Bei Glasfasern haben die Fäden eine mittlere Zugfestigkeit von etwa 1 GPa bis etwa 2,5 GPa, gemessen bei einer Temperatur von 22°C (72°F) in eine Atmosphäre von 50% relativer Feuchtigkeit.

Die Grobgewebe bzw. -gewirke der vorliegenden Erfindung haben weiterhin vorzugsweise ein Grundgewicht von etwa 0,010 g/cm² bis etwa 0,075 g/cm². Brauchbare Glasfaser-Grobgewebe bzw. -gewirke haben typischerweise ein Grundgewicht von etwa 0,005 g/cm² bis etwa 0,075 g/cm².

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Grobgewebe bzw. -gewirke geeignete Glasfasergarne sind typischerweise Multifilgarne. Monofilgarne werden für weniger brauchbar gehalten, da aus ihnen hergestellte Grobgewebe bzw. -gewirke typischerweise nicht die gleichen Mengen des härtbaren Harzes festhalten können und auch keine vorstehenden Faserbündel als Vorsprünge, sondern einzelne Fasern ergeben. Wie an den in der US-PS 4609578 angegebenen Garnen ersichtlich, ist die Verwendung von Glasfaser-Multifilgarnen zur Herstellung von Glasfasertuch bekannt. Diese Multifilgarne werden im allgemeinen aus zahlreichen sehr dünnen Fasern hergestellt und enthalten bspw. etwa 52 bis etwa 2000 oder mehr Fasern pro Faden.

Nachdem ein geeignetes Grobgewebe bzw. -gewirk (bspw. die hier beschriebenen Glasfaser-Grobgewebe) hergestellt worden ist, erfolgt dessen Behandlung zur Herstellung der Vorsprünge auf mindestens einer Seite desselben. Dies geschieht durch kontrolliertes Aufbrechen bzw. Aufreißen mindestens eines Teils der Fasern in einigen der Fäden auf mindestens einer Seite des Grobgewebes bzw. -gewirks. Obgleich erfindungsgemäß die Vorsprünge auf beiden Seiten ausgebildet werden können, ist dies typischerweise nicht nötig. Derzeit bevorzugt ist die Ausbildung der Vorsprünge auf nur einer Seite. Hierzu wird derzeit bevorzugt die „technische“ Seite des Grobgewirks (bei dem bevorzugten Scotchcast-2-Grobgewirk diejenige Seite, wo die Kettenstiche freier liegen als die Futterfäden) aufgerieben, so daß dort die Vorsprünge entstehen.

Die Vorsprünge lassen sich nach einer Anzahl von Verfahren herstellen, die die Stichfäden im erwünschten Ausmaß aufbrechen bzw. -reißen. Bspw. kann man das Grobgewirk über einen oder mehrere scharfe oder stumpfe Zähne oder Klingen laufen lassen, so daß die Oberfläche des Grobgewebes bzw. -gewirks aufgerieben oder eingeschnitten wird bestimmte der der Fäden in dem gewünschten Ausmaß aufgebrochen werden. Alternativ kann man scharfe oder stumpfe Zähne in Kontakt mit dem Gewirk bzw. -gewebe bringen, anstatt es über sie zu ziehen. Es ist also einzusehen, daß das Aufbrechen der Fäden kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen kann. In einem Verfahren drückt man eine Gruppe stumpfer oder scharfer Zähne intermittierend auf ein Band aus Grobgewebe bzw. -gewirk, das auf einer harten Oberfläche geführt wird, so daß das Gewebe bzw. Gewirk aufgerieben und seine Fäden nach Wunsch aufgebrochen werden.

Ebenfalls beispielhaft ist die Anwendung von Schleifscheiben und Bürsten, die man an das Grobgewebe bzw. -gewirk ansetzt, um das erwünschte Aufreiben und Aufbrechen der Fäden zu erreichen. Hierzu besonders geeignet sind das Produkt „244 E three-M-ite resin bonded cloth PGC“ der Anmelderin, Sandpapier-Verbundscheiben sowie die Scotchbrite-Polierlappenscheibe „7S SFN“ ebenfalls der Anmelderin.

Nach dem derzeit bevorzugte Verfahren zur Ausbildung der erfindungsgemäßen Vorsprünge läßt man das Grobgewebe bzw. -gewirk zwischen einer ersten glatten Rolle (bspw. einer Gummi- oder Metallrolle) und einer zweiten gerändelten Rolle hindurchlaufen. Die erste glatte (Antriebs-) Rolle kann bspw. eine mit einem Neopren-Elastomer beschichtete Oberfläche einer Durometerhärte von 70 ± 5 Einheiten aufweisen, um eine harte glatte und verschleißfeste Oberfläche vorzuhalten. Die zweite gerändelte Rolle ist eine Freilaufrolle und kann eine geradlinige oder gemusterte Rändelung haben; bevorzugt ist derzeit eine Rändelrolle mit gradliniger Rändelung und scharfen Zähnen (vergleichbar mit einer Keilverzahnung).

Vorzugsweise wird nach dem Aufreiben durch die Rändelrolle zum Aufbrechen der Fäden im gewünschten Ausmaß das Grobgewebe bzw. -gewirk über sich selbst gezogen, um die Vorsprünge aus der Oberfläche heraus aufzustellen. Alternativ kann man das Grobgewebe bzw. -gewirk über eine Messerschneide oder einen anderen Gegenstand ziehen, um die Vorsprünge aufzurichten.

Vorteilhafterweise läßt sich das Ausmaß des Aufreibens – und damit die Anzahl und Größe der nach den oben genannten Verfahren erzeugten Vorsprünge – durch Verändern der Kraft zwischen den beiden Rollen sehr genau einstellen. Indem man die zwischen den Rollen wirkende Kraft erhöht, erhöht man auch die Anzahl der entstehenden Vorsprünge und damit die Schichthftung des resultierenden Materials um 50 bis 100%. Bei zu starkem Druck wird jedoch auch der Aufreibeffekt zu stark, so daß der Zusammenhalt des Grobgewebes bzw. -gewirks leidet. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung wird die zwischen der glatten und der Rändelrolle wirkende Kraft (bei Verwendung der derzeit bevorzugten, unten angegebenen Abmessungen und Geometrie der Rändelrolle generell innerhalb eines Bereichs von etwa 150 N bis etwa 750 N gehalten, vorzugsweise im Bereich von etwa 300 N bis etwa 600 N; die erwähnte bevorzugte Rändelrolle wurde in allen hierin enthaltenen Beispielen verwendet (dort als „Rändelrolle“ bezeichnet).

Ein weiteres Verfahren zur Kontrolle des Ausmaßes, in dem die Garnstiche aufgebrochen werden, und damit der Anzahl und Größe der entstehenden Vorsprünge ist die Einstellung der Anzahl, Größe und Gestalt der Rändelungsrücken auf der Rändelrolle. Die Rändelleisten auf der derzeit bevorzugten gradlinig gerändelten Rolle sind etwa 1,5 mm hoch, zu etwa 4,7 Zähnen/cm beabstandet und im Querschnitt dreieckig. Sie sind um die gesamte Rolle herum regelmäßig verteilt, die etwa 175 mm lang ist und einen Durchmesser von etwa 75 mm hat. (Es wird darauf hingewiesen, daß die Werte und Wertebereiche für die Kraft zwischen der glatten und der Rändelrolle auf einer Rändelrolle mit den oben angegebenen Abmessungen basieren.) Es sind jedoch auch Rändelungen anderer Geometrie (bspw. gemusterte gradlinige Rändelungen) oder mit einer rautenförmigen oder anderen Zahnung möglich. Weiterhin lassen sich texturierte Rollen zum Aufreiben der erfindungsgemäßen Grobgewebe bzw. -gewirke auch auf andere Weise als durch Rändeln erreichen – bspw. durch Ätzen, Gravieren, ein Einbringen der Musterung durch Maserschnitt, elektrische Entladung oder spanende Bearbeitung usw.

In einer derzeit bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden etwa 0,5 % bis etwa 50 % (vorzugsweise etwa 1 % bis etwa 10 %) der Fasern in denjenigen Fäden, aus denen heraus die Vorsprünge ausgebildet werden, aufgebrochen. Es ist jedoch einzusehen, daß es im Rahmen der vorliegenden Erfindung gleichermaßen möglich ist, sämtliche Fasern eines Fadens aufzubrechen, um einen Vorsprung zu erhalten. In diesem Fall sollten die aufzubrechenden Fäden so beabstandet sein, daß nach dem vollständigen Durchtrennen der Zusammenhalt des Grobgewebes bzw. -gewirks nicht wesentlich beeinträchtigt wird.

Wie bereits erwähnt, besteht jeder der erfindungsgemäß ausgebildeten Vorsprünge ein Bündel aus mindestens etwa 8 Fasern auf. In einer derzeit bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bestehen die Vorsprünge aus Bündeln von im Mittel etwa 8 bis etwa 200 Fasern, vorzugsweise von im Mittel etwa 8 bis etwa 100 Fasern. Auch hier ist das wesentliche Kriterium, daß die Vorsprünge fest genug sind, um die zum Erhöhen der Schichthftung des resultierenden Materials erforderliche mechanische Wechselwirkung zu erreichen.

Auch die Anzahl der Vorsprünge pro Flächeneinheit sollte eingestellt werden. In dieser Hinsicht wird das Grobgewebe bzw. -gewirk derzeit bevorzugt so hergestellt, daß es etwa 1 bis etwa 50 Vorsprünge/cm² (vorzugsweise etwa 5 bis etwa 35 Vorsprünge/cm²) aufweist.

Da einige Grobgewebe- bzw. gewirke für orthopädische Stützverbände offener als andere sind (d. h. weniger Material und/oder größere Öffnungen enthalten), betrachtet man den gewünschten Belag mit Vorsprüngen am besten in den Kategorien der Anzahl der Vorsprünge pro Gewichts-, nicht Flächeneinheit. Bei einem leichten Grobgewebe bzw. -gewirk, das offener ist, sind daher für die gleiche Anzahl von Vorsprüngen pro Gewichtseinheit weniger Vorsprünge erforderlich als bei einem schwereren und daher geschlosseneren Grobgewebe bzw. -gewirk. In dieser Hinsicht weisen die erfindungsgemäßen Grobgewebe bzw. -gewirke etwa 75 bis etwa 1500 Vorsprünge, besser etwa 100 bis etwa 1000 Vorsprünge und bevorzugt etwa 300 bis etwa 700 Vorsprünge pro Gramm Gewebe- bzw. Gewirkgewicht auf.

Obgleich die erfindungsgemäßen Vorsprünge unterschiedlich lang sein können, strebt man derzeit eine mittlere Länge von etwa 0,1 mm bis etwa 16 mm, bevorzugt etwa 0,1 mm bis etwa 8 mm, an. Weisen die Fasern der Vorsprünge im wesentlichen in die gleiche Richtung, beträgt der derzeit bevorzugte mittlere Durchmesser der erfindungsgemäßen Vorsprünge etwa 0,035 mm bis etwa 2 mm, noch besser etwa 0,1 mm bis etwa 1 mm.

Nach der Herstellung des Grobgewebes bzw. -gewirks und der Ausbildung der Vorsprünge auf ihm wird es mit einem härtbaren Harz beschichtet oder getränkt. Dem Fachmann sind hierzu zahlreiche Verfahren bekannt.

Die zum Beschichten der erfindungsgemäßen Grobgewebe bzw. -gewirke derzeit bevorzugten härtbaren Harze sind wasserhärtbare Harze, von diesen bevorzugt Polyurethan-Vorpolymerisate mit Isocyanatfunktionalität.

Unter den derzeit bevorzugten Harzen für die erfindungsgemäße Anwendung sind die der US-PSn 4667661 und 4774937. Die in diesen beiden Patenten offenbarten Harze enthalten klebrigkeitsvermindernde Mittel, die das Anlegen des orthopädischen Stützverbands erleichtern.

In einer derzeit bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Harze der beiden oben erwähnten US-Patentschriften jedoch leicht modifiziert durch Anwendung eines Polyols mit einer stabilen Dispersion von hydrophoben Polymerisatteilchen, die das Aufschäumen während des Härtens abschwächen. Derartige Polymerisatteilchen enthaltende härtbare Harze sind in der US-Patentanmeldung 376,421 vom 7. 7. 1989 mit der Bezeichnung „Curable Resins with Reduced Foaming Characteristics and Articles Incorporating Same“ offenbart.

Wie in der oben genannten US-Patentanmeldung offenbart, werden bevorzugte Polyurethan-Vorpolymerisatharze durch Umsetzen eines Polyisocyanats mit einem Polyol hergestellt, das dispergiert Polymerisatteilchen enthält, die das Aufschäumen während des Härtens unterdrücken und auch anderen Nutzen bringen. Vorzugsweise sind derartige Polymerisatteilchen aus hydrophoben Vinylmonomeren hergestellt. Es sind aber alle Monomeren geeignet, die Polymerisatteilchen ergeben, die die Schäumneigung wesentlich unterdrücken. Als für diesen Zweck geeignet haben sich Polymerisatteilchen aus Polyacrylnitril, einem Acrylnitril-Styrol-Copolymerisat und Polyharnstoff (bspw. aus Toluoldiisocyanat und Ethylendiamin) erwiesen. Polymerisatteilchen aus Epoxyharzen oder Kombinationen der genannten Stoffe wären ebenfalls geeignet.

Es sind mehrere Polyole im Handel erhältlich, die derartige Polymerisatteilchen bereits dispergiert enthalten und daher für die Durchführung der vorliegenden Erfindung geeignet sind. Hierzu gehören die Polyole Niox E-562 (Union Carbide Corporation, Wheeling, West Virginia, V. St. A.), das Polymerisatteilchen aus einem Acrylnitril-Styrol-Copolymerisat (50/50 Gew.-%) enthält, Niox X-701 (ebenfalls Union Carbide Corporation) mit Polymerisatteilchen aus Polyacrylnitril sowie Multanol 9151 (Mobay Chemical Corporation, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A.) mit Polymerisatteilchen aus Polyharnstoff. Die derzeit bevorzugt angewendeten Polyole mit eindispersierten Polymerisatteilchen sind die obenerwähnten Polyole E-562 und Niox E-701, die von der Fa. Union Carbide corporation als „Niox Performance Polyether Polymer Polyols“ bezeichnet werden.

Die Polymerisatteilchen in den Polyolen sollten einen mittleren Durchmesser von weniger als etwa 20 µm und vorzugsweise mehr als etwa 0,01 µm haben; bevorzugt ist derzeit ein mittlerer Durchmesser von etwa 0,01 µm bis etwa 10 µm, bevorzugt etwa 0,3 µm bis etwa 5 µm. Es gibt jedoch für das Erreichen des Ziels der Erfindung anscheinend keinen Mindestwert des mittleren Durchmessers; es wird aber dafür gehalten, daß kleinere Teilchen günstiger sind. Obgleich auch größere als die oben angegebenen Polymerisatteilchen eingesetzt werden können, muß man bei zu großen Polymerisatteilchen vermutlich Einbußen im Ergebnis der Erfindung hinnehmen.

Bei den oben erwähnten handelsüblichen Polyolen machen die Polymerisatteilchen etwa 20 bis etwa 38 Gew.-% des Polyols aus. Polyole mit 10 bis 45 Gew.-% werden für brauchbar gehalten. Bei der Aufnahme derartiger, Polymerisatteilchen enthaltender Polyole in die härtbaren Harze der vorliegenden Erfindung machen die Polymerisatteilchen vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 10 Gew.-%, besser etwa 1 bis etwa 6 Gew.-% und vorzugsweise etwa 2 bis etwa 4 Gew.-%, des Harzes aus.

Das Aufschäumen des harzgetränkten Materials (beim Eintauchen in Wasser) verringert die Porosität des ausgehärteten Materials und auch dessen Festigkeit insgesamt. Es läßt sich durch Zugabe eines das Aufschäumen unterdrückenden Mittels wie des flüssigen Silikons DB-100 (Fa. Dow Corning, derzeit unter der neuen Bezeichnung Dow Corning Antifoam 1400 vertrieben), des Silikons Antifoam A (Dow Corning, Midland, Michigan, V. St. A.) oder des grenzflächenaktiven Silikon-Mittels L 550 bzw. K 5303 (Union Carbide) zum Harz unterdrücken. Derzeit bevorzugt wird die Dow Corning DB-100-Silikonflüssigkeit (bzw. Dow Corning antifoam 1400) in einer Konzentration von etwa 0,1 % bis etwa 1 % des Harzgewichts eingesetzt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten härtbaren Harze sind zu einem Wärmehärtzustand härtbar. Vorzugsweise haben sie Viscositäten (gemessen auf einem Brookfield-RVT-Viscosimeter mit der Spindel Nr. 6) im Bereich von etwa 10000 cP bis etwa 300000 cP, besser im Bereich von etwa 10000 cP bis etwa 100000 cP und am besten im Bereich von etwa 10000 cP bis etwa 80000 cP. Das Harz ist vorzugsweise nichttoxisch in dem Sinne, daß es beim Härten keine wesentlichen Mengen toxischer Dämpfe abgibt, die für den Patienten oder denjenigen, der den Stützverband anlegt, schädlich sein können, und auch in dem Sinne, daß es weder chemisch noch durch beim Härten freigesetzte Wärme Hautreizungen verursacht. Weiterhin muß das Harz mit dem Härter (bspw. Wasser bei wasserhärtbaren Harzen) reaktionsfähig genug sein, um den angelegten Stützverband rasch auszuhärten, darf aber nicht so stark reagieren, daß die Zeit nicht zum sorgfältigen Anlegen und Ausformen des Stützverbandes bzw. der Schiene ausreicht. Anfänglich muß das Verbandmaterial formbar und anpassungsfähig sein und auf sich selbst haften. Dann sollte es innerhalb kurzer Zeit nach dem Aufbringen starr oder mindestens halbstarr sowie fest genug werden, um der Belastung widerstehen zu können, die bei den Aktivitäten des Trägers des Stützverbandes bzw. der Schiene auftreten. Folglich muß das Verbandmaterial innerhalb von Minuten aus einem formbaren in einen starren Zustand übergehen.

Wie bereits erwähnt, sind die derzeit bevorzugten Harze wasserhärtbar. Es sind mehrere Klassen wasserhärtbarer Harze bekannt und für die vorliegende Erfindung geeignet – bspw. Polyurethane, Cyanacrylate, Ester (vorzugsweise in Verbindung mit einem geeigneten Füllstoff wie Polycyanacrylat) und – in Verbindung mit feuchtigkeitsempfindlichen Katalysatoren – Epoxyharze und Vorpolymerisate mit endständigen Trialkoxysilan- oder Trihalogensilan-Gruppen. Hinsichtlich der Epoxyharze offenbart die US-PS 3932526 1,1-bis(perfluomethylsulfonyl)-2-arylethylene, die Feuchtigkeitsspuren enthaltende Epoxyharze polymerisieren.

Andere als wasserhärtbare Harzsysteme lassen sich ebenfalls verwenden; die Verwendung von Wasser zum Einleiten des Härtens der Stützverbandmaterialien ist derzeit jedoch für den Orthopäden und das medizinische Personal am bequemsten und sichersten und ihnen vertraut. Bspw. lassen sich Harzsysteme mit difunktionalen Acrylaten oder Methacrylaten wie der in der US-PS 3908664 offenbarte Bis-Methacrylatester verwenden, der von der Kondensation von Glycidylmethacrylat und Bisphenol A (4,4'-Isopropylidendiphenol) abgeleitet ist. Ein solches Harzsystem härtet beim Benetzen mit Lösungen eines tertiären Amins und eines organischen Peroxids. Weiterhin offenbart die US-PS 3630194 ein orthopädisches Bandmaterial, das man mit Acrylamidmonomeren tränkt, deren Polymerisation durch Eintauchen in eine wäßrige Lösung von Oxidations- und Reduktionsmitteln (in der Technik als Redox-Initiatorsystem bekannt) eingeleitet wird.

Die derzeit bevorzugten erfindungsgemäß eingesetzten Harze härten zu einem verhältnismäßig starren Gefüge aus. In einigen Fällen bspw. in der Sportmedizin) kann ein etwas flexibleres Harz erwünscht sein, um einen halbsteifen und elastischen Stützverband auszubilden. Beispielhafte flexible Harze, die für diesen Zweck geeignet sind, sind in den US-Patentanmeldungen 903.281 vom 3.9.1986 und 083.685 vom 7.8.1987 der Anmelderin offenbart.

Wie erwähnt, sind die erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Harze wasserhärtbare Polyurethan-Vorpolymerisatharze mit Isocyanatfunktionalität. Sie werden durch Umsetzen eines Polyisocyanats mit einem Polyol hergestellt, wie bspw. in der US-PS 4502479 offenbart. Auch andere durch Umsetzen eines Polyisocyanats mit einem Polyol hergestellte Urethanharze, wie sie bspw. in der US-PS 4131114 offenbart sind, lassen sich einsetzen.

Der hier verwendete Ausdruck „wasserhärbares Polyurethan-Vorpolymerisat mit Isocyanatfunktionalität“ bezeichnet also ein Vorpolymerisat, das von einem (vorzugsweise aromatischen) Polyisocyanat und einem Polyol (oder einer reaktionsfähigen Wasserstoffverbindung bzw. Oligomer) abgeleitet ist. Das Polyurethan-Vorpolymerisat hat eine ausreichende Isocyanatfunktionalität, um (in Gegenwart eines geeigneten Katalysators) bei der Berührung mit Wasser entweder in Form von Feuchtigkeitsdampf oder – vorzugsweise – in flüssiger Form zu härten.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen bevorzugten wasserhärtbaren Polyurethan-Vorpolymerisate mit Isocyanatfunktionalität verwendet man vorzugsweise ein Isocyanat verhältnismäßig niedriger Flüchtigkeit wie bspw. Diphenylmethandiisocyanat (MDI) anstelle eines stärker flüchtigen Stoffes wie Toluoldiisocyanat (TDI). Derzeit bevorzugte Isocyanate sind u. a. 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat sowie Mischungen dieser Isomere mit möglichen kleinen Mengen von 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat (typisch für handelsübliches Diphenylmethanpolyisocyanat). Es lassen sich jedoch auch Isocyanate wie aromatische Polyisocyanate und deren Mischungen verwenden, die durch Phosgenieren des Kondensationsprodukts von Anilin und Formaldehyd hergestellt worden sind.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Vorpolymerisate verwendbaren Polyole sind u. a.

Polypropylenätherglycole (Nix PPG der Fa. Union Carbide, Danbury, Connecticut, V. St. A.; Pluracol P der Fa. BASF Wyandotte Corp., Parsippany, New Jersey, V. St. A.), Polybutylenätherglycole (Experimentalpolyol XAS 10961.00 der Fa. Dow Chemical, Midland, Michigan, V. St. A.), Polytetramethylenätherglycole (Polymeg der Fa. Quaker chemical Company, Conshohocken, Pennsylvania, V. St. A.) und Polyesterpolyole (Polyester mit endständigen Hydroxylgruppen aus der Veresterung von Dicarbonsäuren und Diolen wie die Lexorez-Polyole der Fa. Inolex Corp., chemical Division, Philadelphia, Pennsylvania, V. St. A.).

Wie für den Fachmann einsichtig, läßt sich die Steife des gehärteten Harzes durch Erhöhen des Molekulargewichts der Polyole verringern bzw. durch Polyole mit niedrigerem Molekulargewicht erhöhen.

Es ist ebenfalls einzusehen, daß der hier verwendete Ausdruck „Polyol“ praktisch alle funktionalen Verbindungen mit aktivem Wasserstoff entsprechend dem bekannten Serewitinow-Test umfaßt, wie er bspw. in Carl R. Noller, „Chemistry of Organic Compounds“, Kapitel 6, S. 121–122 (1957) beschrieben ist. So lassen sich bspw. Thiole und Polyamine erfindungsgemäß ebenfalls als „Polyole“ einsetzen; der Ausdruck „Polyol“ soll daher als derartige Verbindungen mit aktivem Wasserstoff einschließlich aufgefaßt werden.

Ein Beispiel eines derzeit bevorzugten Harzes, das sich erfindungsgemäß einsetzen läßt, betrifft die Reaktion eines als Isonate 2143L bekannten Isocyanats (eine Mischung mit etwa 73% MDI; erhältlich von der Fa. Dow Chemical Company, Midland, Michigan, V. St. A.) mit einem Gemisch von Polypropylenoxidpolyolen, die unter den Bezeichnungen Nixax PPG2025 und Nixax LG-650 bekannt und von der Fa. Union Carbide erhältlich sind. Um die Lagerbeständigkeit des Harzmaterials zu erhöhen, fügt man vorzugsweise etwa 0,01 bis etwa 1 Gew.-% Benzoylchlorid oder einen anderen geeigneten Stabilisator zu.

Die Reaktionsfähigkeit des härtbaren Harzes nach dem Kontakt mit Wasser oder einem anderen Härter läßt sich durch die Anwendung eines geeigneten Katalysators einstellen. Die Reaktivität darf nicht so hoch sein, daß (1) auf der Harzoberfläche sofort eine harte Haut entsteht, die ein weiteres Eindringen des Wassers in das Harz verhindert, oder (2) der Stützverband bzw. die Schiene starr wird, bevor das Anlegen und Ausformen abgeschlossen sind. Zur erfindungsgemäßen Herstellung geeigneter orthopädischer Stützverbände bzw. Schienungen ist eine Abbindezeit von etwa 2 min bis etwa 18 min nach der Aktivierung des härtbaren Harzes geeignet; bevorzugt sind etwa 2,5 min bis etwa 10 min und am besten etwa 3 min bis etwa 5 min. Daher enthalten die erfindungsgemäßen härtbaren Harze auch einen Katalysator zur Einstellung der Abbinde- und Härtedauer.

Geeignete Katalysatoren zum Feuchthärten von Polyurethan-Vorpolymerisat Harzsystemen sind bekannt. Bspw. lassen sich für diesen Zweck tertiäre Amine wie 4-[2-[1-methyl-2-(4-morpholinyl)ethoxy]ethyl]morpholin (MEMPE) verwenden, wie in der US-PS 47 05 840 beschrieben, und zwar in Mengen von etwa 0,5 bis etwa 5 Gew.-% des Harzsystems. Dieser Katalyst MEMPE der US-PS 47 05 840 ist das für die vorliegende Erfindung derzeit bevorzugte Katalysatorsystem.

Wie bereits erwähnt, wird bevorzugt das härtbare Harz der vorliegenden Erfindung weniger klebrig gemacht, und zwar nach der Offenbarung der US-PSn 4667771 und 4774937 der Anmelderin. Eines der Verfahren zum Verringern der Klebrigkeit ist, die Oberflächen des harzbeschichteten Grobgewebes bzw. -gewirks leicht mit einem Gemisch aus einem Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von mindestens etwa 100 cSt und Polyethylenoxid langkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffwachsen („polyethylene oxide long chain aliphatic hydrocarbon waxes“) zu beschichten. Alternativ kann man eine kleine Menge einer Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Blockcopolymerisats (bspw. Okuron F-108 der Fa. BASF Wyandotte) dem Harz während der Herstellung des Vorpolymerisats zugeben und danach das Polydimethylsiloxan auf die Oberfläche des orthopädischen Artikels aufbringen, wie oben beschrieben. Das Polydimethylsiloxan verringert die Klebrigkeit des Harzes vor dem Kontakt mit Wasser. Die hydrophilen Polyethylenoxid-Substanzen verringern die Klebrigkeit beim Kontakt mit Wasser weiter.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Materialien für orthopädische Stützverbände wird im allgemeinen das härtbare Harz einfach auf das Grobgewebe bzw. -gewirk aufgetragen. Das Grobgewebe bzw. -gewirk sollte im allgemeinen so stark mit Harz versehen werden, daß dieses 35 bis etwa 80 Gew.-% des Gesamtgewichts des harzbeschichteten Gewebes bzw. Gewirks ausmacht. Bei einem Gasfaser-Grobgewebe bzw. -Gewirk macht das Harz vorzugsweise etwa 35 bis etwa 60 Gew.-%, noch besser etwa 38 bis etwa 45 Gew.-% des Gesamtgewichts des beschichteten Gewebes bzw. Gewirks aus. Ein manuelles oder maschinelles Einarbeiten des Harzes in das Gewebe/Gewirk (bspw. mit Rollen oder Klingen) ist gewöhnlich nicht nötig, kann aber zuweilen erwünscht sein. Beim Beschichten sollte darauf geachtet werden, daß das Gewebe/Gewirk nicht gedehnt wird, um seine Dehnbarkeit für die spätere Aufbringung auf einen Körperteil zu erhalten.

Erfindungsgemäß hergestellte Materialien für orthopädische Stützverbände werden auf Menschen und Tiere auf die gleiche Weise wie andere für diesen Zweck eingesetzte Materialien aufgebracht. Zunächst wird das zu fixierende Glied zum Schutz mit einer herkömmlichen Unterlage bzw. einem Rundwirkschlauch („stockinet“) bedeckt. Dann aktiviert man das härtbare Harz bspw. durch Eintauchen in Wasser (wenn es sich um ein wasserhärteres Harz handelt). Dann drückt man den Wasserüberschuß aus dem Material aus und wickelt es um den Körperteil herum oder bringt es sonstwie auf ihn so auf, daß es sich diesem einwandfrei anpaßt. Vorzugsweise wird das Material dann nachgeformt und geglättet, um den bestmöglichen Sitz zu erreichen und den Körperteil in der gewünschten Lage zu fixieren. Obgleich dies oft nicht nötig ist, kann man das Material ggf. beim Härten in der Sollage halten, indem man es mit einem Elastikverband oder dergl. Sicherung umwickelt. Nach dem Aushärten ist der Körperteil im Stützverband einwandfrei immobilisiert.

Es soll nun auf die Figuren eingegangen werden, in denen gleiche Bezugszeichen gleiche Teile bezeichnen und verschiedene Verfahren zur Herstellung der harzbeschichteten Materialien der vorliegenden Erfindung erläutert sind.

Die Fig. 2 zeigt ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung von Vorsprüngen auf einem Grobgewebe bzw. -gewirk. Zunächst wird eine Haspel mit einer Vorratsrolle 10 aus Glasfasergewirk in Bandform bereitgestellt, das Glasfasergewirk 12 von der Rolle 10 abgewickelt und in die Prozeßlinie eingeführt. Der auf die Rolle 10 wirkende Zug wird mit einer herkömmlichen Kupplung (nicht gezeigt; bspw. Sperry Magneclutch 5MC90B der Fa. Sperry, St. Paul, Minnesota, V. St. A.) gesteuert. Man stellt die Kupplung vorzugsweise auf 0,23 kg oder 0,46 kg (0,5 oder 1,0 lbs) – je nach erwünschtem Aufreibe-effekt – ein. Je höher der Zug, desto stärker die erhaltene Aufreibung. In dieser Hinsicht hat sich erwiesen, daß Einstellungen von sehr viel mehr als 0,46 kg (1 lb.) zum Reißen des heißfixierten Glasfasergewirks führen.

Dann läuft das Glasfasergewirk 12 über eine Carbidklinge 14, die in einer bevorzugten Ausführungsform 25,4 mm (1 in.) breit (Horizontale der Fig. 2) und 3,2 mm dick (1/8 in.) ist (Vertikale der Fig. 2), wobei das Grobgewirk beim Lauf über die Klinge in einem Winkel von etwa 30°C geknickt wird. Beim Lauf über die Carbidklinge 14 werden auf dem Grobgewirk erfindungsgemäß Vorsprünge ausgebildet. Von der Klinge 14 läuft das Grobgewirk um eine Leerlaufrolle, die es einer weiteren Leerlaufrolle 18 zuführt. Eine angetriebene gummibeschichtete Rolle 20 liefert den Zug, der das Grobgewirk durch die Prozeßlinie zieht; die Antriebsrolle 20 übernimmt das Grobgewirk von der Leerlaufrolle 18 und zieht es mit einer Laufgeschwindigkeit von etwa 24,4 m/min (80 ft./min) durch.

Von der Antriebsrolle 20 läuft das Grobgewirk 12 zu einer Gruppe verstellbarer Rollen 22, 24 und 26, die es lenken und auf einen Beschichtungskopf laufabwärts (nicht gezeigt) ausrichten, der es erfindungsgemäß mit einem härtbaren Harz beschichtet.

Die Fig. 3 zeigt ein weiteres Verfahren zur Ausbildung von Vorsprüngen auf einem Grobgewebe bzw. -gewirk im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Hier wird eine Vorratsrolle 30 aus Glasfaserbahnmaterial abgezogen; die Bahn 32 läuft zunächst über eine Leerlaufrolle 34. Der Zug auf der Bahn 32 läßt sich mit einer Magnetteilchenkupplung regeln, wie sie zu der in Fig. 2 gezeigten Ausführungsform diskutiert wurde. Das Grobgewebe bzw. -gewirk 12 läuft über eine Carbidklinge 36, die in einer Ausführungsform 19 mm (0,75 in.) breit (Vertikale der Fig. 3) und 3,2 mm (1/8 in.) dick (Horizontale der Fig. 3) sowie so einstellbar ist, daß der Winkel, mit dem das Gewebe/Gewirk über die Klinge 36 läuft, von etwa 30° bis etwa 60° verstellt werden kann. Beim Lauf über die Klinge 36 bilden sich auf dem Grobgewebe bzw. -gewirk die erfindungsgemäßen Vorsprünge aus.

Da beim Aufreiß der Bahn 32 mit der Klinge 36 Fasern gelöst werden können, ist die Klinge 36 in dieser Ausführungsform in einem Kasten 38 mit einem Bodenauslaß 40 angeordnet, an den eine Saugzugquelle (nicht gezeigt) angeschlossen werden kann, um die gelösten Fasern oder anderen beim Aufreiß entstehenden Abfall abzusaugen. Indem man die gelösten Fasern auf diese Weise entfernt, hält man die gesundheitsschädliche Belastung des Bedienungspersonals durch in der Luft schwebende Fasern gering. Die aufgeriebene Bahn 32 läuft dann über eine Leerlaufrolle 42 und wird von einer Antriebsrolle 44 übernommen und aufgewickelt.

Die Fig. 4 zeigt schaubildlich die derzeit bevorzugte Methode zum Ausbilden von Vorsprüngen auf einer Grobgewebe- bzw. -gewirkbahn im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Hier wird zur Vorbereitung der Aufreißbehandlung eine Bahn aus Glasfasergewirk 52 von einer Vorratsrolle abgezogen.

Die Bahn 52 läuft zunächst über eine Leerlaufrolle 50, dann über die Rändelrolle 54 und zwischen dieser und einer glatten, gummibeschichteten angetriebenen Rolle 56 hindurch. Die Rändelrolle 54 läuft leer und ist vorzugsweise mit einer scharfzahnigen gradlinigen Rändelung konfiguriert. Es sind Mittel (nicht gezeigt) zum Einstellen der zwischen der Rändelrolle 54 und der Antriebsrolle 56 wirkenden Kraft vorgesehen. Indem man die Höhe dieser Kraft zwischen der Rändelrolle 54 und der Antriebsrolle 56 einstellt, kann man das Ausmaß des Aufreißeffekts und damit die Anzahl der ausgebildeten Vorsprünge einstellen. Nach dem Durchlaufen des Raums zwischen der Rändelrolle 54 und der Antriebsrolle 56 sind auf einer Seite der Grobgewebe- bzw. -gewirkbahn 52 erfindungsgemäß Vorsprünge ausgebildet.

Das „Aufreiß“, das man erhält, indem man die Bahn 52 zwischen den Rollen 54, 56 hindurchlaufen läßt, ist ein Vorgang, bei dem einige der Fasern des Grobgewebes bzw. -gewirks der Bahn 52 zerbrochen werden. Beim Durchlauf zwischen der Rändelrolle 54 und der glatten Antriebsrolle 56 werden die Glasfasern der Bahn 52 über einen kritischen Winkel hinaus gebogen, so daß einige von ihnen brechen. Die Kraft, die zwischen den Rollen 54, 56 wirken muß, hängt von Faktoren wie der Größe und Anzahl der Fasern im Grobgewebe bzw. -gewirk und dessen Schichtungszustand ab. (Obgleich das Gewebe bzw. Gewirk vor dem erfindungsgemäßen Ausbilden von Vorsprüngen auf ihm derzeit bevorzugt entschlichtet wird, kann die Erfindung auch eingesetzt werden, wenn Vorsprünge auf einer zuvor nicht entschlichteten Gewebe- bzw. Gewirkbahn ausgebildet werden sollen.)

Was nun die Fig. 4 und 5 gemeinsam anbetrifft, läuft die Bahn 52 von der Antriebsrolle 56 über eine Leerlauf- bzw. Umlenkrolle 58 zu einer verstellbaren Reibrolle 60, dann aufwärts um die Leerlaufrolle 62 und schließlich zur Leerlaufrolle 64, von der sie zum Beschichten mit einem geeigneten Harz abgezogen wird.

Wie die Fig. 4 und 5 zeigen, läuft die Bahn 52 über die angrenzende Rolle 60 und reibt dabei mit ihrer aufgeriebenen Seite entgegen der Laufrichtung über die aufgeriebene Seite des Bahnabschnitts 52 zwischen den Rollen 62, 64. Indem die aufgeriebenen Seiten des Grobgewebes bzw. -gewirks auf diese Weise übereinandergerieben werden, werden die Vorsprünge von der Bahnoberfläche weg aufgestellt. Es können (nicht gezeigte) Mittel vorgesehen werden, um die Lage der Reibrolle 60 so zu justieren, daß die Stärke des zwischen den gegenläufig übereinandergeführten Bahnoberflächen wirkenden Reibdrucks erhöht oder verringert wird.

Wie bereits erwähnt, zeigen die harzbeschichteten Materialien der vorliegenden Erfindung einen überraschenden Widerstand gegen eine Schichttrennung. Da weiterhin die Erfindung eine bessere Schichthaftung ergibt, lassen sich für die vorliegende Erfindung leichtere Grobgewebe bzw. -gewirke oder solche aus Fäden mit größeren und weniger Fäden verwenden als im Stand der Technik. Da die erfindungsgemäßen Vorsprünge die Schichthaftung verstärken, kommt man mit weniger Harz aus und es lassen sich erfindungsgemäß auch Grobgewebe bzw. -gewirke verwenden, die bei der im Stand der Technik erforderlichen höheren Harzbeschichtung keine ausreichende Rückhaltefähigkeit mehr hätten. Infolge dieser Vorzüge lassen sich erfindungsgemäß auch Grobgewebe bzw. -gewirke einsetzen (und dies bei erheblich niedrigeren Kosten), die für die Verwendung nach dem Stand der Technik ungeeignet waren.

Es folgt eine Zusammenstellung von Tests, mit denen die „Schichthaftung“ sowie die „Ringfestigkeit“ (gemessen auf dreierlei Art: „Trockenfestigkeit“, „Naßfestigkeit“ und „Warmnaßfestigkeit“) bestimmt wurden. Wo hier also die Ausdrücke „Schichthaftung“ oder „Ringfestigkeit“ (einschl. der Ausdrücke „Trockenfestigkeit“, „Naßfestigkeit“ und „Warmnaßfestigkeit“) verwendet sind, betreffen sie die unten ausgeführten Schichthaftungs- und Festigkeitsprüfungen, die für die Schichthaftung und die Ringfestigkeit angegebenen Werte wurden unter Anwendung der folgenden Testverfahren bestimmt.

Schichthaftung

Mit diesem Test wurde die Kraft gemessen, die erforderlich war, um einen erfindungsgemäß gehärteten zylindrischen Ring aus harzbeschichtetem Material schichtweise aufzutrennen.

Jeder zylindrische Ring bestand dabei aus 6 Schichten des harzbeschichteten Materials mit einem Innendurchmesser von 50,8 mm (2 in.). Die Breite des Rings entsprach der des verwendeten harzbeschichteten Materials, d. h. 76,2 mm (3 in.). (Die abschließende Berechnung der Schichthaftung erfolgt in Newton pro Breitenzentimeter des Bandes.)

Jeder zylindrische Ring wurde hergestellt, indem eine Rolle des harzbeschichteten Materials aus dem Verpackungsbeutel genommen, vollständig etwa 30 s lang in entionisiertes Wasser einer Temperatur von ca. 27°C (80°F) gelegt, aus dem Wasser genommen und das Material auf einen Kern mit 50,8 mm (2 in.) Durchmesser gewickelt, der vorher mit dünnem Rundtrikot (bspw. 3 M Synthetic Stockinet MS 02) bedeckt worden war; mit kontrolliertem Wickelzug von etwa 45 g pro Breitenzentimeter des Materials wurden 6 vollständige Schichten aufgewickelt. Ein freies Ende von etwa 152,4 mm (6 in.) wurde stehengelassen, der Rest der Rolle abgeschnitten. Das Wickeln jedes Zylinders war innerhalb 30 s nach dem Herausnehmen aus dem Wasser abgeschlossen.

15 bis 20 min nach dem ersten Eintauchen in das Wasser wurde der gehärtete Zylinder vom Kern abgenommen und 30 min nach dem ersten Eintauchen ins Wasser die Schichthaftung bestimmt. Dies erfolgte durch Einspannen des freien Endes der zylindrischen Probe in die Backen einer Testmaschine, d. h. eines Instron-Testers Modell 1122, und durch Einschieben einer Spindel in das Zylinderinnere derart, daß der Zylinder frei um die Spindelachse drehen konnte. Sodann wurde die Instron-Maschine eingeschaltet, um mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,127 m/min am freien Ende der Probe zu ziehen. Die mittlere Kraft, die zur Trennung der aufeinandergewickelten Schichten über die ersten 330 mm des Zylinders erforderlich war, wurde als Kraft pro Breitereinheit (N/cm) der Probe aufgezeichnet. Von jedem Material wurden mindestens 5 Proben getestet, die mittlere Schichttrennungskraft berechnet und als „Schichtfestigkeit“ angegeben. In der Praxis der vorliegenden Erfindung wurden Schichtfestigkeiten bis zu 14 N/cm beobachtet. Beobachtet man bei diesem Test an harzbeschichteten Materialien mit erfindungsgemäß ausgebildeten Vorsprüngen eine bessere Schichtfestigkeit als bei harzbeschichteten Materialien aus dem gleichen Grobgewebe bzw. -gewirk, aber ohne Vorsprünge, gelten die Vorsprünge auf ersterem Material als „die Schichthaftung verbessernd“ und liegen so innerhalb des Umfangs der Erfindung.

Ringfestigkeitstest

In diesen Tests wurden die „Trockenfestigkeit“, die „Naßfestigkeit“ und die „Warmnaßfestigkeit“ bestimmter gehärteter zylindrischer Ringproben der harzbeschichteten Materialien nach der vorliegenden Erfindung bestimmt. Für jeden Test wurden gehärtete zylindrische Ringproben so hergestellt, wie es oben für die Schichthaftungstests beschrieben wurde, und so blagige Zylinder auf einem Kern mit 50,8 mm (2 in.) angefertigt. Lediglich der Materialüberschuß wurde weggeschnitten, diese Ringproben ohne freien Ansatz herzustellen.

30 min nach dem ersten Eintauchen in Wasser wurde jeder Zylinder von seinem Kern abgezogen und 48–60 Std. in einer kontrollierten Atmosphäre von $34^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ($75^{\circ}\text{F} \pm 3^{\circ}\text{C}$) und $55\% \pm 5\%$ relativer Feuchtigkeit gehärtet. Der Zylinder wurde dann in eine Vorrichtung in einer handelsüblichen Tester- bspw. einer Instron-Maschine – eingesetzt und auf die Probe Drucklasten entlang der Außenfläche in Achsrichtung aufgebracht. Dazu wurde der zylindrische Ring längs zwischen die beiden Unterstangen (19 mm breit, 13 mm hoch, 152 mm lang, Abstand etwa 40 mm) der Vorrichtung eingesetzt. Die Innenkanten der Stangen waren zu einer gekrümmten Fläche mit einem Radius von 3,1 mm ($1/8$ in.) ausgearbeitet. Dann wurde eine dritte Stange (6,2 mm breit, 25 mm hoch, 152 mm lang) ebenfalls in achsparallel über dem Zylinder zentriert. Die Unterseite bzw. Auflagekante der dritten Stange war zu einer Krümmung von 3,1 mm ($1/8$ in.) ausgearbeitet. Die dritte Stange wurde mit einer Geschwindigkeit von etwa 50 mm/min auf den Zylinder abgesenkt, um ihn zu zerbrechen. Die maximale Kraft, die beim Zerbrechen des Zylinders auftrat, wurde als „Ringfestigkeit“ festgehalten; in diesem Fall handelte es sich um die „Trockenfestigkeit“ (Kraft pro Längeneinheit des Zylinders, d. h. N/cm). Für jedes Material wurden mindestens 5 Proben geprüft und die mittlere Spitzenkraft berechnet und als „Trockenfestigkeit“ aufgezeichnet.

Zur Bestimmung der „Naßfestigkeit“ wurde ebenso vorgegangen wie bei der „Trockenfestigkeit“, wobei jedoch nach dem 48–60stündigen Härten der Zylinder 30 min in Wasser von etwa 45°C (113°F) gelegt und dann unter Umweltbedingungen etwa 15 min trocknen gelassen wurde. Der Zylinder wurde dann in die Testmaschine eingesetzt und wie oben beschrieben zerbrochen; die so ermittelte „Naßfestigkeit“ wurde aufgezeichnet.

Zur Ermittlung der „Warmnaßfestigkeit“ des Zylinders wurde genau wie zur Bestimmung der „Naßfestigkeit“ vorgegangen, aber der Zylinder unmittelbar nach dem Herausnehmen aus dem 45°C (113°F) warmen Wasserbad ohne Trocknen in die Vorrichtung eingesetzt und zerbrochen.

Die folgenden Beispiele sollen nur zur Erläuterung dienen und nicht als die Erfindung einschränkend aufgefaßt werden.

Beispiel 1

In diesem Beispiel wurden an unterschiedlichen Gewebe- bzw. Gewirkproben die Anzahl der Vorsprünge bestimmt und verglichen. Hierzu wurden zehn Probengruppen mit jeweils 3 Abschnitten experimenteller Tuche in jeder Gruppe beobachtet und verglichen (mit Ausnahme der Probengruppe 1, bei der das Experiment nur an einem Tuchabschnitt durchgeführt wurde). Die Probengruppen 1, 5 und 9 stellen nicht aufgeriebene oder ansonsten unbehandelte Tuche außerhalb des Umfangs der vorliegenden Erfindung (und damit Vergleichsbeispiele) dar, während die Gruppen 2–4, 6–8 und 10 aufgeriebene Tuche mit einem erfindungsgemäßen Besatz von Vorsprüngen sind.

Bei den Probengruppen 1–4 wurde heißfixiertes Glasfasergewirk mit dem Wirkmuster des Scotchcast-2-Materials aus Glasfasergarn ECG 75 1/0 0,7Z der Fa. Owens Corning Fiberglass verwendet, bei den Gruppen 5–8 ein heißfixiertes Glasfasergewirk mit dem Wirkmuster des Scotchcast-2-Materials aus Glasfasergarn ECDE 75 1/0 1,0Z einer der Firmen PPG Industries or Owens Corning Fiberglass. (Die Anzahl der Schläge pro Granlängeneinheit ist in den hier benutzten 1,0Z- und 0,7Z-Grobgewirken unterschiedlich. Der Unterschied in der Anzahl der Schläge hat jedoch keine erkennbaren Auswirkungen auf die erfindungsgemäß erreichten Ergebnisse.) Bei den Probengruppen 9–10 wurde ein heißfixiertes Glasfasergewirk mit dem Wirkmuster und aus dem gleichen Material (Glasfasergarn ECDE 75 1/0 1,0Z einer der Firmen PPG Industries und Owens Corning Fiberglass) wie das Produkt Scotchflex-Extrast der Fa. 3M verwendet. Bei dem Scotchflex-Grobgewirk handelt es sich um eine Raschel-Kettenwirkstruktur („2 bar 18 gauge [9 needles per inch] Raschel warp knit construction“), für die jede zweite Führung und Nadel entfernt werden; die vordere Stange führt einen offenen Kettenstich aus, die hintere Stange legt ein; die Musternotation ist 2–0, 0–2 und 0–0, 8–8 für die vordere bzw. hintere Stange. Die Läuferlängen sind 3251 mm (128 in.) und 2972 mm (117 in.) für die vordere bzw. hintere Stange, während das Tuch etwa 7 Maschenstäbchen („wales“) und 17 Maschenreihen („courses“) pro Zoll (25,4 mm) hat.

Keines der Glasfasertuche der Probengruppen 1, 5 oder 9 war aufgerieben; sie stellen den Stand der Technik ohne den von der vorliegenden Erfindung erbrachten Nutzen hinsichtlich der Schichthaftung dar. Die Glasfasertuche der Probengruppen 2–4, 6–8 und 10 wurden jeweils nach der derzeit meistbevorzugten Verfahrensweise aufgerieben, die in der Fig. 4 gezeigt ist. Dabei wurde die Kraft zwischen der Antriebs- und der Rändelrolle der Fig. 4 für die Probengruppen 2, 6 und 10 jeweils auf 300 N (67 lbs.), für die Probengruppen 2 und 7 jeweils auf 450 N (100 lbs.) und für die Probengruppen 4 und 8 jeweils auf 600 N (134 lbs.) eingestellt. (Es wird darauf hingewiesen, daß das weitaus leichtere Grobgewirk der Probengruppen 9 und 10 unter einer Kraft von 450 N (100 lbs.) oder mehr zerreißt und so stark zerstört wird, daß eine weitere Beobachtung oder Prüfung unmöglich ist.)

Nach dem Herstellen der Glasfaserproben der Probengruppen 1–10 wurde auf jede von ihnen ein Polyurethan-Vorpolymerisatharz der folgenden Zusammensetzung bei den Probengruppen 1–4 zu etwa 40% Harzanteil, bei den Probengruppen 5–8 zu etwa 42,5% Harzanteil und bei den Probengruppen 9–10 zu etwa 44% Harzanteil aufgetragen:

Komponente	Gew.-%	Äquiv.-Gew.
Isonate 2143 L (Dow Chemical, Midland, MI)	56,64	114
Benzoylchlorid	0,05	141
DB-100 Silicone Antifoam (Dow Corning, Midland, MI)	0,18	nicht zutreffend
Butyliertes Hydroxytoluol	0,48	nicht zutreffend
Katalysator MEMPE (US-PS 47 05 840)	1,32	129
PPG-424 Polyol (Union Carbide, Danbury, CT)	11,8	212
PPG-725 Polyol (Union Carbide)	25,53	375
Pluronic F-108 (BASF Wyandotte Corp., Parsippany, NJ)	4,0	7 250

Das Harz wurde dann von den Glasfaserproben der Gruppe 1–10 entfernt. Hierzu wurden die harzbeschichteten Bandrollen der Probengruppen 1–10 aus den Verpackungen in einer trockenen Umgebung (<4% rel. Feuchtigkeit) aus der Verpackung herausgenommen und von jeder Rolle drei 400 mm lange Abschnitte des harzbeschichteten Bandes abgeschnitten, wobei darauf geachtet wurde, das Band auf der Oberfläche, wo später Messungen durchgeführt werden würden, nicht zu berühren. Die harzbeschichteten Bandproben der Gruppen 1–10 wurden viermal im Zickzack aufeinandergefaltet und das Band dann vorsichtig in einen Folienbeutel eingebracht und verschlossen. Dann wurde jedes Band unter einer Lüftungshaube aus dem Beutel entfernt und in einem 12-cm-Buchnertrichter auf ein Stick Whatman-Filterpapier Nr. 1 gelegt. 6 Liter einer Tetrahydrofuran/Methanol-Lösung (50/50 Gew.-%) wurden langsam über die gefaltete Probe und durch das Filter gegossen, um das meiste Harz von dem Glasfasergewirk der Probe abzulösen. Dabei wurde sorgfältig darauf geachtet, die Bandoberflächen nicht zu stören und sicherzustellen, daß das gespülte Band im wesentlichen harzfrei war (weniger als 5 Gew.-% Harz). Dann wurde jede Probe in einem Ofen bei 49°C (120°F) für die Dauer von etwa 15 min getrocknet.

Obgleich keine wesentlichen Unterschiede hinsichtlich der Oberflächeneigenschaften und Anzahl der Vorsprünge zwischen den unbeschichteten Glasfasergewirken und den Glasfasergewirken nach dem Entfernen des Harzes beobachtet wurden, zeigen diese Probengruppen 1–10 die Anzahl der Vorsprünge, die nach dem Entfernen des Harzes von den Glasfaser-Grobgewirken beobachtet wurden.

Die in den Probengruppen 1–8 betrachteten Glasfaser-Tuchabschnitte waren 80 mm breit und 50 mm lang. Hierzu wurden drei nicht unmittelbar aufeinanderfolgende Abschnitte von jeweils 50 mm Länge regellos ausgewählt und auf dem (bereits 80 mm breiten) Glasfaserband jeder Probengruppe 2–8 markiert, wobei zwischen den gewählten Abschnitten jeweils etwa 100 mm Bandlänge unbeachtet und zwischen den Enden der Bandproben und den Meßproben jeweils etwa 50 mm Bandlänge belassen wurden. (Bei der Probengruppe wurde nur ein solcher Abschnitt angelegt und beobachtet.) Um also die Handhabung des Materials so gering wie möglich zu halten, wurden die drei Proben jeder Probengruppe einfach auf dem gleichen Bandabschnitt markiert, anstatt sie einzeln abzuschneiden. Das gleiche Verfahren wurde für die Probengruppen 9 und 10 verwendet, wobei jedoch die Breite des Glasfaserbandes (und damit jedes Bandabschnitts) 85 mm betrug.

Jeder Bandabschnitt wurde sorgfältig erst in der Breiten- und dann in der Längenrichtung über ein Stück Pappe (Dicke 1 mm) gezogen, während darauf geachtet wurde, eine Berührung mit der zu beobachtenden Oberfläche zu vermeiden. Dabei wurden die Bandabschnitte bei minimalem Zug über die Kanten des Pappestücks hinaus gezogen, um sie auf die entsprechende Seite des Pappestücks flach aufzulegen. Indem man die Glasfaserproben über die Pappenkante hält, lassen sich die Glasfaserbündel unter einem Mikroskop (Vergrößerung 10× bis 20×) leichter beobachten und die Anzahl der Fasern pro Bündel sowie die Anzahl der Vorsprünge (Faserbündel mit 8 oder mehr Fasern) entlang der Pappenkante leichter zählen.

Die Anzahl der als „Vorsprünge“ akzeptablen Faserbündel (d. h. mit jeweils 8 oder mehr Fasern) wurden sowohl in der Breiten- als auch in der Längenrichtung gezählt, diese Werte sind in der Tabelle 1 unten zusammengefaßt. Sodann wurde die Anzahl der Vorsprünge pro Quadratzentimeter sowie die mittlere Anzahl der Vorsprünge pro Quadratzentimeter für die Bandabschnitte der Probengruppen 1–10 berechnet; die Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle 1 enthalten.

Das Glasfaser-Grobgewirk der Probengruppen 1–4 hatte ein Grundgewicht von 0,031 g/cm², das der Probengruppen 5–8 ein Grundgewicht von 0,031 g/cm² und das der Probengruppen 9 und 10 ein Grundgewicht von 0,0118 g/cm². (Die Grundgewichte wurden an Proben bestimmt, die wie oben beschrieben vom Harz befreit und dann in einem Ofen 3 min lang bei 649°C [1 200°F] wärmebehandelt worden waren, um im wesentlichen die gesamten verbleibenden Harzreste abzubrennen.) Wie ersichtlich, handelt es sich bei dem Glasfaser-Grobgewirk der Proben 9 und 10 um ein sehr leichtes offenes Material; es enthält im Mittel nur etwa 10 Fäden/cm in der Längsrichtung. Auf dem Grundgewicht jeder Probe und der durchschnittlichen Anzahl der Vorsprünge pro Quadratzentimeter wurde die mittlere Anzahl der Vorsprünge pro Gramm Glasfasermaterial jeder Probe berechnet; die Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle I

Proben-Gruppe	Glasfaser-Garn	Kraft (N) zwischen d. Rollen	Vorsprünge üb. 8/8 5 cm Breite	Vorsprünge über 5 cm Länge	Vorsprünge pro cm ²	Mittl. Anz. d. Vorspr. pro cm ²	Mittl. Anz. d. Vorspr. p. Gramm Glasfaser
1	ECG	0	0	0	0	0	0
2	ECG	300	32	28	22,40	12,8	418
		300	26	12	7,80		
		300	22	15	8,25		
3	ECG	450	36	21	18,90	16,3	532
		450	46	15	17,25		
		450	32	16	12,80		
4	ECG	600	56	17	23,80	24,2	789
		600	60	20	30,00		
		600	58	13	18,85		
5	ECDE	0	2	1	0,05	0,06	1,90
		0	3	0	0,00		
		0	5	1	0,13		
6	ECDE	300	27	7	4,73	5,7	185
		300	24	5	3,00		
		300	31	12	9,30		
7	ECDE	450	59	15	22,13	12,4	404
		450	34	10	8,50		
		450	33	8	6,60		
8	ECDE	600	41	34	34,85	25,3	826
		600	27	10	6,75		
		600	51	27	34,43		
9	ECDE	0	1	1	0,02	0,2	17,9
		0	2	3	0,14		
		0	4	5	0,47		
10	ECDE	300	16	8	3,01	6,6	557
		300	21	16	7,91		
		300	22	17	8,80		

Wie sich aus der Tabelle I ergibt, war die Anzahl der Vorsprünge in den Vergleichsprobengruppen 1, 5 und 9 sehr klein oder belanglos. Die für die Probengruppen 2-4, 6-8 und 10 berechneten Vorsprungsanzahlen gehören zu denen, die in der Durchführung der vorliegenden Erfindung verbesserte Schichthaftungseigenschaften erbringen.

Beispiel 2

Bei dem Beispiel 2 handelt es sich um ein Vergleichsbeispiel, an dem untersucht werden sollte, ob „Vorsprünge“ auf Glasfaserband für orthopädische Stützverbände des Typs CaraGlas (Grundgewicht etwa 0,029 g/cm²; Fa. Carapace, Inc., Tulsa, Oklahoma, V. St. A.) erscheinen. Dieses Beispiel ist also nur zu Vergleichszwecken aufgenommen worden und liegt außerhalb der Erfindung.

Da unbeschichtete Proben des Glasfaser-Grobgewirks des CaraGlas-Bandes nicht verfügbar waren, wurden das Harz von handelsüblichem CaraGlas-Band für orthopädische Stützverbände entfernt, um zu bestimmen, ob sich Vorsprünge auf der Oberfläche erkennen lassen würden.

Hierzu wurde eine Rolle CaraGlas-Band in einer trockenen Umgebung (<4% rel. Feuchtigkeit) aus der Verpackung genommen und drei 400 mm lange Abschnitte des harzbeschichteten Bandes (Proben A, B und C) von ihr abgeschnitten, wobei darauf geachtet wurde, die Bandoberfläche, an der später Messungen stattfinden würden, nicht zu berühren. Jede der harzbeschichteten Proben A, B und C wurde vierfach im Zickzack auf sich selbst zurückgefaltet und das Band dann vorsichtig in einen Folienbeutel getan und verschlossen. Jede Probe wurde unter einer Lüftungshaube aus dem Beutel genommen und in einen 12-cm-Buchner-Trichter auf ein Stück Whatman-Filterpapier Nr. 1 gelegt. 6 Liter einer Tetrahydrofuran/Methanol-Lösung (50/50 Gew.-%) wurde langsam über die zickzackgefaltete Probe und durch das Filter gegossen, um das Harz größtenteils vom Grobwerk der Probe abzulösen. Dabei wurde sehr sorgfältig darauf geachtet, die Bandoberfläche nicht zu stören und sicherzustellen, daß das abgespülte Band im wesentlichen harzfrei war (weniger als 5 Gew.-% Harz). Jede Bandprobe wurde dann in einem Ofen etwa 15 min bei einer Temperatur von 49°C (120°F) getrocknet.

Nach einiger Zeit wurden die Proben A, B und C aus dem Ofen herausgenommen und auf ihnen Abschnitte von jeweils 50 mm Länge markiert, um Gewirkabschnitte einer Länge von 50 mm und einer Breite von 80 mm anzulegen. Die Abschnitte der Proben A, B und C wurden dann auf die gleiche Weise wie im Beispiel 1 auf ein Stück Pappe aufgezogen, um die Anzahl der Vorsprünge entlang des Abschnitts von der Pappkante her in Längs- und Querrichtung zu berechnen.

Bei der Probe A ließen sich weder in Längs- noch in Breitenrichtung Faserbündel mit 8 oder mehr Fasern feststellen. Über die 50 mm Länge der Probe A wurden folgende Faserbündel beobachtet: 3 Bündel mit 3 Fasern, 1 Bündel mit 4 Fasern, 1 Bündel mit 5 Fasern und 1 Bündel mit 6 Fasern. Über die 80 mm Breite der Probe A wurden lediglich 4 Bündel mit je 4 Fasern gesehen. Bei der Probe B wurden 3 Faserbündel mit je 4 Fasern über die 50 mm Länge beobachtet, während über die 80 mm Breite 1 Bündel mit 8 Fasern (also ein „Vorsprung“), 1 Bündel mit 6 Fasern sowie 5 Bündel mit jeweils 4 Fasern ermittelt wurden. Bei der Probe ergab sich also nur ein einziges Faserbündel, das als „Vorsprung“ nach der von der Anmelderin gegebenen Definition gelten konnte.

Bei der Probe C wurde keinerlei „Vorsprünge“ beobachtet. Über die 50 mm Länge der Probe C wurden folgende Faserbündel beobachtet: 1 Bündel mit 7 Fasern, 2 Bündel mit 5 Fasern und 2 Bündel mit 4 Fasern. Über die 80 mm Breite der Probe C wurden folgende Faserbündel beobachtet: 1 Bündel mit 5 Fasern, 2 Bündel mit 4 Fasern und 2 Bündel mit 3 Fasern. Es ließ sich also schließen, daß das geprüfte CaraGlas-Glasfaserband praktisch keine Faserbündel aufwies, die erfindungsgemäß hätten als „Vorsprünge“ gelten können. (Es wurde erheblich weniger als ein Vorsprung pro Gramm Glasfasermaterial beobachtet.)

Beispiel 3

In diesem Beispiel wurden erfindungsgemäße Vorsprünge auf einem Grobgewirk ausgebildet, wie es schaubildlich in der Fig. 2 gezeigt ist. Hierzu wurden drei unterschiedliche Rollen mit Glasfasergewirk aus Glasfasergarn ECDE 75 1/0 1.OZ (Fa. Owens Corning Fiberglass Corp., Toledo, Ohio, V. St. A.) im Wirkmuster des Scotchcast-2-Materials erstellt. Zwei der Rollen (Rollen 1 und 2) wurden durch die Prozeßlinie der Fig. 2 geschickt, die dritte (Rolle 3) diente zum Vergleich. Der auf die Rollen 1, 2 entlang der Prozeßlinie wirkende Zug wurde mit einer Sperry-Magneclutch-Kupplung 5 MC90B (Sperry, St. Paul, Minn., V. St. A.) für die Rolle 1 auf 0,23 kg (0,5 lbs.) und für die Rolle 2 auf 0,46 kg (1,0 lbs.) eingestellt. Für die Rollen 1 und 2 wurde jeweils die gesamte 183-m-Rolle bearbeitet, d. h. über die Klinge laufen gelassen, um das Grobgewirk an der Oberfläche aufzureiben. Die Rollen 1, 2 wurden dann ein zweites Mal in der Prozeßlinie der Fig. 2 behandelt, um die andere Seite der Gewirklage aufzureiben. Nach dem zweiten Aufreiben wurde auf die Rollen 1, 2 ein Polyurethan-Vorpolymerisatharz folgende Zusammensetzung mit etwa 42,5% des Gesamtgewichts des harzbeschichteten Materials (23,9 g/m²) aufgetragen:

Komponente	Gew.-%	Äquiv.-Gew.
Isonate 2143L (Dow Chemical, Midland, MI)	56,64	144
Benzoylchlorid	0,05	141
DB-100 Silicone Antifoam (Dow Corning, Midland, MI)	0,18	nicht zutreffend
Butyliertes Hydroxytoluol	0,48	nicht zutreffend
Katalysator MEMPE (US-PS 4705 840)	1,32	129
PPG-424 Polyol (Union Carbide, Danbury, CT)	11,8	212
PPG-725 Polyol (Union Carbide)	25,53	375
Pluronic F-108 (BASF Wyandotte Corp., Parsippany, NJ)	4,0	7 250

Die Rolle 3 wurde nicht durch die Prozeßlinie der Fig. 2 geschickt, sondern mit dem oben angegebenen Harz auf die gleiche Weise und in der gleichen Menge beschichtet, um als Vergleichsmaßstab zu dienen. Die drei Rollen 1, 2 und 3 wurden dann zu 3,7-m-Rollen (Rollengruppen 1, 2 und 3) aufgeteilt, die einzeln in Folienbeuteln nicht abgepackt wurden. Einige der Rollen jeder Gruppe werden dann entsprechend dem hier angegebenen Ring-Schichttrennungstest geprüft. Die Ergebnisse dieses Tests sind in der Tabelle zusammengefaßt; die Werte stellen Mittelwerte über mindestens 5 Wiederholungen des Ring-Schichttrennungstests dar.

Tabelle II

	Rollen- gruppe 1	Rollen- gruppe 2	Rollen- gruppe 3
Ring-Schichttrennungs- festigkeit (N/cm)	8,91	9,10	4,01

Wie aus der Tabelle II ersichtlich, zeigten die Rollen der Gruppen 1 und 2, die erfindungsgemäß aufgerieben worden waren, eine weitaus bessere Schichttrennungsfestigkeit als die Rollen der Vergleichsgruppe 3, die nicht erfindungsgemäß aufgerieben worden waren.

Probenrollen wurde auch aus jeder der Rollengruppen 1–3 genommen, in Wasser getaucht und auf einen Kern mit 50,8 mm (2 in.) Durchmesser gewickelt, um das Anlegen eines orthopädischen Stützverbandes zu simulieren. Nach etwa 10 min ließen sich die aus den Rollen 1 und 2 hergestellten simulierten Stützverbände nicht mehr abwickeln, während die aus den Rollen der Vergleichsgruppe 3 sich verhältnismäßig leicht mehrere Centimeter bis zu einem Meter und mehr abziehen ließen.

Beispiel 4

In diesem Beispiel wurden erfindungsgemäße Vorsprünge nach dem derzeit meist bevorzugten Verfahren hergestellt, das die Fig. 4 zeigt. Es wurde mit Glasfasergarn ECDE-75 1/0 1.OZ der Fa. Owen Corning, Toledo, Ohio, V. St. A., bzw. ECG-75 1/0 0.7Z der Fa. PPG Industries gearbeitet, das jeweils im Muster des Produkts Scotchcast-2 gewirkt wurde.

Zwei Großrollen von je 201 m (220 yards) des ECDE-Garn-Glasfaserbandes sowie zwei Rollen mit je 201 m (220 yards) des ECG-Garn-Glasfaserbandes wurden bereitgestellt und die Rollen entschlichtet und bei 427–482°C (800–900°F) für etwa 9 Std. in einem Chargen-Konvektionsofen heißfixiert. Eine Rolle mit ECDE-Band wurde einfach mit einem härtbaren Harz beschichtet, aber nicht aufgerieben (Probe 1). Eine weitere Großrolle des ECDE-Bandes wurde nach dem Verfahren der Fig. 4 aufgerieben und dann mit einem härtbaren Harz beschichtet (Probe 2); entsprechend wurde eine Großrolle des ECG-Bandes einfach ohne

Aufreiben beschichtet (Probe 3), eine weitere Probe des ECG-Bandes nach dem Verfahren der Fig. 4 aufgerieben und dann mit dem härtbaren Harz beschichtet (Probe 4). Beim Aufreiben der Proben 2 und 4 wurde beim Verfahren der Fig. 4 mit einer Bandgeschwindigkeit von etwa 24,4 m/s bis 30,5 m/s (80–100 ft./min) gearbeitet. Die Großrollen wurden dann zu Rollen von je 3,67 m (4 yards) aufgeteilt, die auf 19-mm-Kerne ($\frac{3}{4}$ in.) gewickelt und in einem Beutel feuchtigkeitsdicht verpackt wurden. Für jede der Proben 1–4 wurde das im Beispiel 3 angegebene Harz verwendet. Bei den Proben 1 und 2 wurde ein Beschichtungsgewicht von 42,5% (23,9 g/m²) aufgetragen, bei den Proben 3 und 4 ein solches von 40% (21,5 g/m²). Die in dem Verfahren nach Fig. 4 eingesetzte Rändelrolle wies eine gradlinige Rändelung und scharfe Kanten bei 12 Zähnen pro 25,4 mm (1 in.) auf, während die Kraft zwischen der Rändelrolle 54 und der Antriebsrolle 56 der Fig. 4 etwa 750 N betrug. Von jeder Großrolle wurden 3,7-m-Rollen (4 yards) genommen und nach den Angaben im Beispiel 3 auf die Haftfestigkeit der Lagen untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle III zusammengefaßt, die den Mittelwert über 5 Wiederholungen des Ring-Schichthaftungstests angibt.

Tabelle III

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4
Ring-Schichttrennungsfestigkeit (N/cm)	8,02	13,70	7,83	12,43

Wie die Tabelle III zeigt, wurden für die erfindungsgemäß aufgeriebenen Proben 2 und 4 erheblich bessere Schichttrennungsfestigkeiten erzielt als für die nicht aufgeriebenen Vergleichsproben 1 und 3.

Beispiel 5

In diesem Beispiel wurden harzbeschichtete Proben 5–14 entsprechend dem Beispiel 4 bereitgestellt, wobei für die Proben 5–9 ECDE-Glasfasergarn und für die Proben 10–14 ECG-Glasfasergarn verwendet wurden. Die Proben 6–9 und 11–14 wurden wie im Beispiel 4 aufgerieben. (Die Proben 5 und 10 waren Vergleichsproben entsprechend den Vergleichsproben 1 und 3 des Beispiels 5 und wurden nicht nach dem in Fig. 4 dargestellten Verfahren aufgerieben.) Der einzige Unterschied zum Beispiel 4 bestand darin, daß die Kraft zwischen der Rändelrolle 54 und der Antriebsrolle 56 der Fig. 4 geringfügig geändert wurde, um den Effekt der Kraft zwischen den beiden Rollen in den Proben 6–9 und 11–14 des Beispiels 5 zu untersuchen. Die Beschichtungsgewichte für die beiden unterschiedlichen Glasfaser-Grobgewirke (ECDE und ECG) entsprachen denen des Beispiels 4 (d. h. 42,5 Gew.-% bzw. 40 Gew.-%). Diese Proben wurden nach den hier angegebenen Verfahren sowohl auf Ring-Schichttrennungsfestigkeit als auch auf Ringfestigkeit (trocken, naß und warmnaß) geprüft. Die Ergebnisse sind in der Tabelle IV zusammengefaßt.

Tabelle IV

Probe	Kraft (N) zwischen den Rollen	Schichttrennungsfestigkeit (N/cm)	Trockenfestigkeit (N/cm)	Naßfestigkeit (N/cm)	Warmnaßfestigkeit (N/cm)
5	0	4,0	74,3	37,7	10,7
6	300	8,4	86,7	47,8	15,9
7	450	9,2	92,6	48,9	14,9
8	600	11,8	99,2	46,1	15,4
9	750	12,0	96,0	46,9	14,5
10	0	8,0	85,7	35,6	12,3
11	300	11,1	106,7	54,2	16,2
12	450	13,1	107,5	49,6	17,0
13	600	15,5	108,5	56,3	18,0
14	750	11,5	100,3	46,6	16,7

Wie bei den (nach dem Verfahren der Fig. 4 erfindungsgemäß aufgeriebenen) Proben 6–9 und 11–14 ersichtlich, wurden gegenüber den Vergleichsbeispielen 5 und 10 wesentlich bessere Ring-Schichttrennungsfestigkeiten erreicht, wobei das Maximum der Schichttrennungsfestigkeit bei einer Kraft von etwa 600 bis 750 N zwischen der Rändel- und der Antriebsrolle wirkte.

Wie die Tabelle IV zeigt, erhält man bei Anwendung des derzeit meist bevorzugten Verfahrens der Fig. 4 zur Herstellung der erfindungsgemäßen Vorsprünge für die Trocken-, Naß- und Warmnaßfestigkeit bessere Werte als für nicht aufgeriebenes Material. Dieses Ergebnis ist überraschend, da man zunächst erwarten würde, daß die Aufreibebehandlung den Zusammenhalt des Materials beeinträchtigt. Infolge des erfindungsgemäß erreichten innigeren Kontakts zwischen den einzelnen Lagen des Materials und der mechanisierten Wechselwirkung zwischen den Vorsprüngen und dem Harz auf den Lagen, erhält man nach dieser derzeit meist bevorzugten Ausführungsform die angegebenen überraschend guten Werte.

Beispiel 6

Bei diesem Beispiel wurde die Auswirkung des Reibedrucks bzw. der Reibkraft zwischen der verstellbaren Reibrolle 60 und den entgegengesetzt durchlaufenden aufgeriebenen Oberflächen des Grobgewirks 52 (vergl. Fig. 4 und 5) geprüft. Die Höhe dieser Kraft ist in den Kategorien der „Rollenauslenkung“ der verstellbaren Reibrolle 60 angegeben. Der Ausdruck bezieht sich auf die Strecke, um die die Reibrolle 60 die Bahn 52 zwischen den Leerlaufrollen 62, 64 aus der Vertikalen auslenkt, und steht daher in Beziehung zu dem Druck zwischen den entgegengesetzt durchlaufenden Grobgewirken.

Im Beispiel 6 wurden harzbeschichtete Proben 15–24 nach dem Verfahren und mit den Parametern des Beispiels mit ECG-Glasfasergarn für die Proben 15–19 und ECDE-Glasfasergarn für die Proben 20–24 bereitgestellt. (Die Proben 15 und 20 waren Vergleichsproben und wurden auf die gleiche Weise hergestellt wie die Vergleichsproben 1 und 3 des Beispiels 4; sie wurden nicht nach dem Verfahren der Fig. 4 aufgerieben.) Die Proben 16–19 und 21–24 wurden nach dem Verfahren der Fig. 4 entsprechend dem Beispiel 4, aber mit einer Kraft von nur 450 N zwischen der Rändel- und der Antriebsrolle aufgerieben. Nach dem Beschichten mit Harz entsprechend dem Beispiel 4 wurde jede Großrolle zu 3,7-m-Rollen (4 yards) unterteilt und die Materialien auf Ring-Schichttrennungs-, Trocken-, Naß- und Warmnaßfestigkeit geprüft und die Auswirkung einer Änderung der Auslenkung der Reibrolle von 2 mm auf 8 mm im Vergleich zu den Vergleichsproben beobachtet. Die an diesen Proben für unterschiedliche Auslenkungen der Reibrolle ermittelten Ring-Schichttrennungs-, Trocken-, Naß- und Warmnaßfestigkeiten sind in der Tabelle V zusammengefaßt.

Tabelle V

Probe	Auslenkung der Reibrolle (mm)	Schichttrennungsfestigkeit (N/cm)	Trockenfestigkeit (N/cm)	Naßfestigkeit (N/cm)	Warmnaßfestigkeit (N/cm)
15	0	8,7	84,6	35,0	11,3
16	2	9,6	102,2	43,9	17,4
17	4	11,8	101,9	44,3	15,5
18	6	10,6	94,2	45,1	15,3
19	8	11,6	99,1	47,4	14,2
20	0	8,7	84,6	35,0	11,3
21	2	11,1	91,6	40,9	11,9
22	4	11,5	91,6	41,6	11,9
23	6	10,8	86,3	39,7	10,8
24	8	11,0	89,3	33,7	11,1

Für die Zwecke der Ring-Schichttrennungsfestigkeit scheint eine Auslenkung von etwa 4 mm für die getesteten Proben am günstigsten zu sein. Es wird jedoch darauf hingewiesen, daß diese Auslenkung vom jeweils vorliegenden harzbeschichteten Material abhängen kann.

Beispiel 7

In diesem Beispiel wurden erfindungsgemäß nach dem derzeit meist bevorzugten Verfahren der Fig. 4 Vorsprünge auf einem Grobgewirk entsprechend den Angaben im Beispiel 4, aber mit folgenden Ausnahmen ausgebildet. Zunächst wurde im Beispiel 7 Glasfasergarn ECDE-75 1/0 1.0Z entsprechend dem Wirkmuster des Scotchflex-Materials (anstelle des Scotchcast-2-Wirkmusters; vergl. oben) gewirkt und zwischen der Rändelrolle 54 und der Antriebsrolle 56 eine Kraft von etwa 300 N (anstelle der 750 N des Beispiels 4) verwendet. Alle anderen Bedingungen und Parameter zur Herstellung von Vorsprüngen auf dem Grobgewirk entsprachen im Beispiel 7 denen des Beispiels 4.

Ein Vergleichs-Grobgewebe aus dem gleichen Garn wurde mit dem Scotchflex-Muster gewirkt, aber nicht nach dem Verfahren der Fig. 4 aufgerieben. Sowohl das aufgeriebene Grobgewebe des Beispiels 7 als auch das Vergleichs-Grobgewebe wurden mit dem im Beispiel 3 beschriebenen Harz zu einem Beschichtungsgewicht von etwa 44 % beschichtet. Probenrollen dieser Bänder wurden dann etwa 5 Tage lang bei etwa 20 °C in Folienbeuteln vorgehalten. Danach wurden die harzbeschichteten Bänder aus den Beuteln herausgenommen und nach dem für die Ring-Schichttrennungsfestigkeit angegebenen Verfahren getestet. Die Ring-Schichttrennungsfestigkeit des aufgeriebenen harzbeschichteten Materials des Beispiels 7 betrug 10,2 N/cm, die des (nicht aufgeriebenen) harzbeschichteten Vergleichsmaterials etwa 8,0 N/cm.

Nichtorthopädische Anwendungen der vorliegenden Erfindung

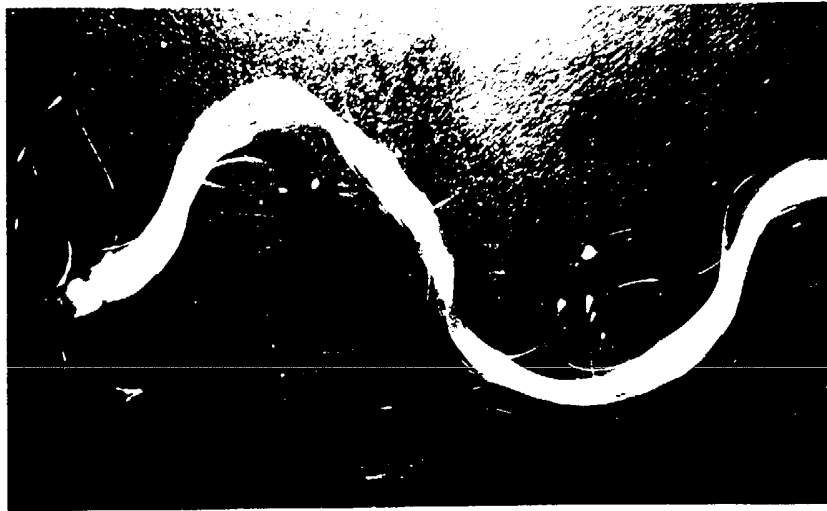
Während die harzbeschichteten Materialien nach der vorliegenden Erfindung besonders geeignet sind für die Herstellung orthopädischer Stützverbände, lassen sie sich auch einer breiten Vielfalt anderer Anwendungen zuführen.

Beispielsweise lassen sich die erfindungsgemäßen harzbeschichteten Materialien zum Schützen der Oberfläche eines Gegenstandes vor Verschleiß und Korrosion anwenden – bspw. an zahlreichen Konstruktionsteilen, die dem Salz- bzw. Meerwasser ausgesetzt sind und die so vor einer Salzwasserkorrosion geschützt werden können (z. B. Ölbohrtürme und Schiffe). Desgleichen lassen sich die harzbeschichteten Materialien auf der Oberfläche von Gegenständen oder Konstruktionsteilen vorsehen, die einem Verschleiß oder Abrieb ausgesetzt sind – bspw. Pfähle oder andere tragende Elemente in Hafenanlagen, die vor dem Aufschlag von Wasserfahrzeugen geschützt werden müssen. Ein weiteres Beispiel wäre, mit den harzbeschichteten Materialien Leitungsmasten oder Bäume zu umwickeln, damit Nagetiere sie nicht ankauen oder sonstwie beschädigen können. Es ist einzusehen, daß die vorgehenden Beispiele nur erläuternde Funktion haben, aber die Erfindung in keiner Weise einschränken sollen. In der Tat lassen sich die harzbeschichteten Materialien der vorliegenden Erfindung zum Schutz der Oberflächen praktisch beliebiger Gegenstände oder tragender Elemente vor Verschleiß und/oder Korrosion anwenden, sofern das harzbeschichtete Material um diesen Gegenstand bzw. das Element herumgewickelt werden kann. Vorteilhafterweise sind die verbesserten Schichthaftungseigenschaften der erfindungsgemäßen harzbeschichteten Materialien auch in solchen nichtorthopädischen Anwendungen von Nutzen.

Die harzbeschichteten Materialien der vorliegenden Erfindung finden auch Anwendung beim Verstärken, Abdichten oder Reparieren der Oberfläche eines Gegenstandes, der verstärkt, abgedichtet oder repariert werden muß. Beispielsweise kann man sie um eine undichte Rohrleitung wickeln und so das Leck verschließen. Weiterhin kann man die harzbeschichteten Materialien der vorliegenden Erfindung zum Verstärken oder Reparieren von Leitungsrohren verwenden, die Strömungsmittel oder Schwach- bzw. Starkstromleitungen führen. Man kann damit auch einen gerissenen Gegenstand verstärken oder reparieren – bspw. den Griff eines Werkzeugs.

Es ist einzusehen, daß die vorgehend genannten Beispiele die Erfindung in keiner Weise einschränken und daß die erfindungsgemäßen harzbeschichteten Materialien zum Verstärken, Abdichten oder Reparieren praktisch beliebiger Gegenstände Einsatz finden können, auf die sich das harzbeschichtete Material aufbringen läßt. Auch bei diesen nichtorthopädischen Anwendungen sind die verbesserten Schichttrennungseigenschaften des erfindungsgemäßen Materials von besonders hohem Nutzen.

Eine ausführlichere Beschreibung von nichtorthopädischen Anwendungen der harzbeschichteten Materialien, die ebenfalls mit den harzbeschichteten Materialien der vorliegenden Erfindung möglich sind, gibt bspw. die US-Patentanmeldung 343.432 vom 26. 4. 1989 (CIP-Anmeldung der US-Patentanmeldung 009.704 vom 2. 2. 1987, die ihrerseits eine CIP-Anmeldung der US-Patentanmeldung 784.671 vom 4. 10. 1985 [als US-PS 4667 661 erteilt] ist).

*FIG. 1A**FIG. 1B*

-18-

*FIG. 1C**FIG. 1D*



FIG. 1E

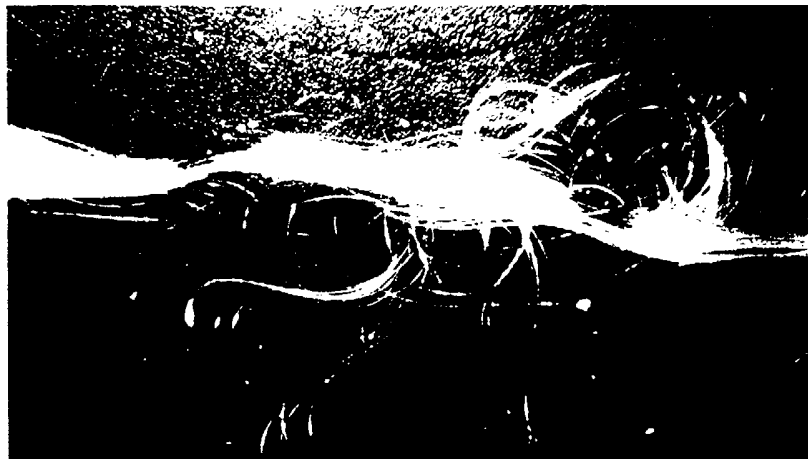


FIG. 1F



FIG. 1G



FIG. 1H

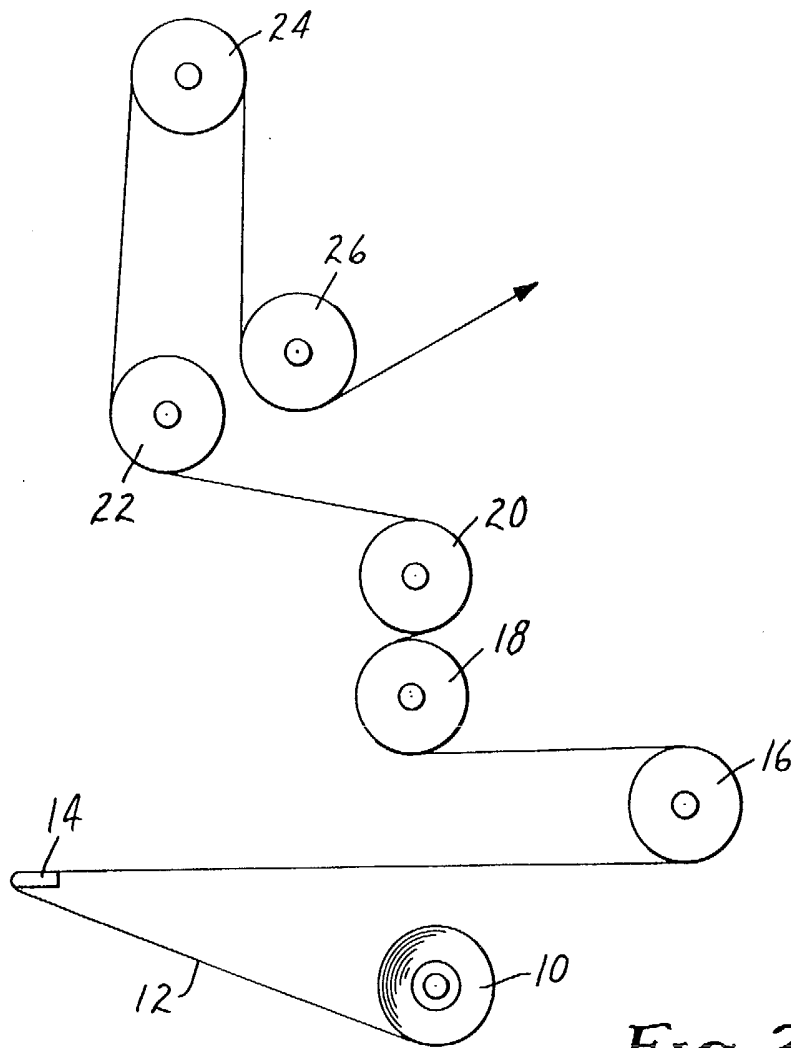


FIG. 2

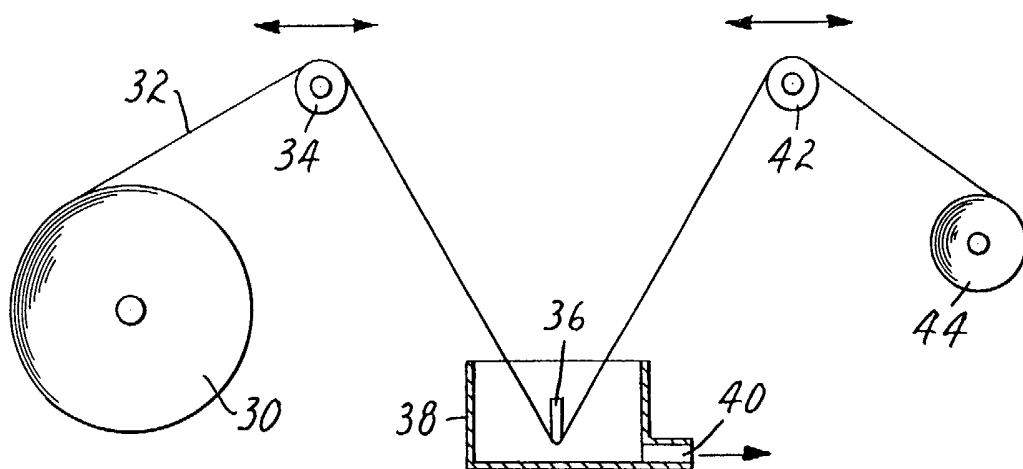


FIG. 3

