[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
A61L 15/07
C08K 7/02

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94191004.0

[43] 授权公告日 2003 年 5 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1108829C

[22] 申请日 1994.1.5 [21] 申请号 94191004.0
[30] 优先权
[32] 1993. 1.25 [33] US [31] 08/008,755
[86] 国际申请 PCT/US94/00172 1994.1.5
[87] 国际公布 WO94/16745 英 1994.8.4
[85] 进入国家阶段日期 1995.7.25
[71] 专利权人 明尼苏达矿产制造公司
地址 美国明尼苏达州
[72] 发明人 M·T·肖尔茨 W·A·明达耶
[56] 参考文献
US4502479 1985.03.05 A61F13/04
审查员 潘爱群

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘元金 吴大建

权利要求书 4 页 说明书 37 页

[54] 发明名称 用于矫形铸造带的微纤维填料

[57] 摘要

本发明提供一种制品，包含一种织物片材、涂布在该织物片材表面的可固化树脂以及许多分散在该树脂中的微纤维填料。 尤其当所采用的织物是非玻璃纤维织物时，在本发明的铸造材料中加入微纤维填料能显著增加固化后铸造材料的强度，同时又不损害未固化铸造带或绷带的操作性能。 用于本发明的微纤维填料一般特征是长径比大于 5∶1 的短纤维。 在本发明铸造带中，也可以采用不同长径比微纤维的掺混物。 较好微纤维填料或掺混物的长径比为 5∶1—200∶1，更好为 5∶1—50∶1，最好为 10∶1—30∶1。

ISSN1008-4274

1. 一种制品，包含:

一种织物片材;

一种涂布在所说织物片材上的可固化液态树脂；以及

一种结合于所说可固化液态树脂当中，长径比至少为 5:1 的微纤维填料。

2. 由上述权利要求中任何一项定义的一种制品，其中所说织物片材包含玻璃纤维。

3. 由上述权利要求中任何一项定义的一种制品，其中所说织物片材包含有机纤维。

4. 由上述权利要求中任何一项定义的一种制品，其中所说可固化液态树脂是一种包含异氰酸酯官能团预聚物的水可固化的树脂。

5. 由上述权利要求中任何一项定义的一种制品，其中所说可固化液态树脂是一种包含水反应性液态有机金属化合物和有机聚合物的水可固化的树脂。

6. 由上述权利要求中任何一项定义的一种制品，其中所说微纤维的特征是长径比介于 5:1 到 200:1 之间。

7. 由上述权利要求中任何一项定义的一种制品，其中所说微纤维填料的特征是长径比介于 10:1 到 30:1 之间。

8. 由上述权利要求中任何一项定义的一种制品，其中所说微纤维填料的特征是其平均直径在 1～60μm 之间，平均长度在 25～1000μm 之间。

9. 由上述权利要求中任何一项定义的一种制品，其中所说微纤维填料的特征是其平均直径在 1～40μm 之间，平均长度在 30～1000μm 之间。

10. 由上述权利要求中任何一项定义的一种制品，其中所说微纤维填料的特征是其平均直径在 1～30μm 之间，平均长度在 30～500μm 之间。

11. 由上述权利要求中任何一项定义的一种制品，其中所说微纤维填料选自下列构成的组：碳/石墨纤维、芳族聚酰胺纤维、硼纤维、钛酸钾纤维、硫酸钙纤维、石棉以及硅酸钙纤维。

12. 由上述权利要求中任何一项定义的一种制品，其中所说微纤维填料选自由硫酸钙纤维和硅酸钙纤维。

13. 由上述权利要求中任何一项定义的一种制品，其中所说微纤维填料在所说树脂中的含量，以树脂和微纤维填料的重量为基准且不包括织物的重量，为含微纤维填料 3～25%。

14. 由上述权利要求中任何一项定义的一种制品，其中所说微纤维填料在所说树脂中的含量，以树脂和微纤维填料的重量为基准且不包括织物的重量，为含微纤维填料 7～25%。

15. 由上述权利要求中任何一项定义的一种制品，其中所说微纤维填料和所说树脂在涂布于所说织物上之前为悬浮液形式，且其中所说悬浮液的粘度介于 5～100Pa · s 之间。

16. 由上述权利要求中任何一项定义的一种制品，其中所说微纤维填料和所说树脂在涂布于所说织物上之前为悬浮液形式，且其中所说悬浮液的粘度介于 10～70Pa · s 之间。

17. 由上述权利要求中任何一项定义的一种制品，其中所说织物片材包含有机纤维，其中所说微纤维填料选自由硫酸钙纤维和硅酸钙纤维构成的组，其中所说微纤维的特征是长径比介于 5:1 至 50:1，且其在所说树脂中的含量，以树脂和微纤维填料重量为基准，不包括织物重量，为含微纤维 7～25%。

18. 一种制造矫形铸造绷带的方法，包含将可固化液态树脂和长径比至少为 5:1 的微纤维填料涂布在织物片材上的步骤。

19. 由上述权利要求中任何一项定义的一种方法，其中所说织物片材包含玻璃纤维。

20. 由上述权利要求中任何一项定义的一种方法，其中所说织物片材包含有机纤维。

21. 由上述权利要求中任何一项定义的一种方法，其中所说可固

化液态树脂是一种包含异氰酸酯官能团预聚物的水可固化的树脂。

22. 由上述权利要求中任何一项定义的一种方法，其中所说可固化液态树脂是一种包含水反应性液态有机金属化合物和有机聚合物的水可固化的树脂。

23. 由上述权利要求中任何一项定义的一种方法，其中所说微纤维的特征是长径比介于 5:1 到 200:1 之间。

24. 由上述权利要求中任何一项定义的一种方法，其中所说微纤维填料的特征是长径比介于 10:1 到 30:1 之间。

25. 由上述权利要求中任何一项定义的一种方法，其中所说微纤维填料的特征是其平均直径在 1～60μm 之间，平均长度在 25～1000μm 之间。

26. 由上述权利要求中任何一项定义的一种方法，其中所说微纤维填料的特征是其平均直径在 1～40μm 之间，平均长度在 30～1000μm 之间。

27. 由上述权利要求中任何一项定义的一种方法，其中所说微纤维填料的特征是其平均直径在 1～30μm 之间，平均长度在 30～500μm 之间。

28. 由上述权利要求中任何一项定义的一种方法，其中所说微纤维填料选自下列构成的组：碳/石墨纤维、芳族聚酰胺纤维、硼纤维、钛酸钾纤维、硫酸钙纤维、石棉以及硅酸钙纤维。

29. 由上述权利要求中任何一项定义的一种方法，其中所说微纤维填料选自由硫酸钙纤维和硅酸钙纤维。

30. 由上述权利要求中任何一项定义的一种方法，其中所说微纤维填料在所说树脂中的含量，以树脂和微纤维填料的重量为基准且不包括织物的重量，为含微纤维填料 3～25%。

31. 由上述权利要求中任何一项定义的一种方法，其中所说微纤维填料在所说树脂中的含量，以树脂和微纤维填料的重量为基准且不包括织物的重量，为含微纤维填料 7～25%。

32. 由上述权利要求中任何一项定义的一种方法，其中所说微纤

维填料和所说树脂在涂布于所说织物上之前为悬浮液形式，且其中所说悬浮液的粘度介于 5～100Pa·s 之间。

33. 由上述权利要求中任何一项定义的一种方法，其中所说微纤维填料和所说树脂在涂布于所说织物上之前为悬浮液形式，且其中所说悬浮液的粘度介于 10～70Pa·s 之间。

34. 由上述权利要求中任何一项定义的一种方法，其中所说织物片材包含有机纤维，其中所说微纤维填料选自由硫酸钙纤维和硅酸钙纤维构成的组，其中所说微纤维的特征是长径比介于 5:1 至 50:1，且其在所说树脂中的含量，以树脂和微纤维填料重量为基准，不包括织物重量，为含微纤维 7～25%。

35. 一种按照上述任一权利要求要求的方法，其中所说树脂和微纤维填料是同时涂布到所说织物上去的。

36. 一种使用矫形铸造材料的方法，包括下列步骤:

让上述任一权利要求的铸造材料与水接触以使树脂开始固化，然后把所说铸造材料用于患者。

用于矫形铸造带的微纤维填料

发明的领域

本发明涉及涂有可固化聚合物树脂的片材。具体地说，本发明涉及用于制备矫形绷带的涂有可固化树脂的片材。

发明的背景

已开发出许多不同的矫形铸造材料用来固定骨折或其他原因损伤的肢体。一些首先开发出用于此目的的铸造材料涉及采用石膏绷带，它由网眼织物（例如棉纱布）和充填网眼并涂布于网眼织物表面的石膏构成。

但是，石膏绷带铸造物具有伴随的许多缺点，包括强度－重量比低，结果做成的最终铸造体十分沉重和庞大。而且，典型的石膏绷带铸造体在水中解体，因而，患者必须避免沐浴、淋浴或者其他沾水的活动。不仅如此，石膏绷带铸造体不透气，故而铸造层下方的空气无法流通，故无法实现其对藏于铸造层和皮肤之间湿汽蒸发与排出的显著促进作用。这常常造成浸渍、刺激或感染。上述以及其他的缺陷促使矫形铸造术的研究人员寻找比石膏绷带性能更好的铸造材料。

当人们发现聚异氰酸酯预聚合物能用于配制用做矫形铸造材料的树脂时，这项技术获得了有重要意义的进展，例如由U．S．专利号4，502，479（Garwood 等人）和U．S．专利号4，441，262（Von

Bonin 等人）所披露的。U．S．专利号4，502，479 提出的矫形铸造材料包括一种针织物，它由一种高模量纤维（例如玻璃纤维）并浸渍了一种聚异氰酸酯预聚物树脂（例 如 聚 氨 酯）制成。按照U．S．专利号4，502，479 制成的矫形铸造材料提供了比石膏绷带矫形铸造物明显的改进，包括较高的强度－重量比和较高的透气性。但是，这种矫形铸造材料不能允许象使用石膏绷带铸造那样程度的触觉操作，或者说，铸造层下细微骨结构的触诊。就这方面而言，编织的玻璃纤维材料不象石膏那样富有可压缩性，而且在敷用之后往往遮蔽骨骼细微结构，譬如，医护人员在骨折复位期间用手感觉骨骼时可能受到限制。虽然玻璃纤维织物有一定的射线透明度，但它们时常容易遮蔽下面微细骨组织，不让Ｘ－光穿透。在Ｘ－光片上时常可见细网眼或“阴影”。与玻璃纤维编织衬底对应的此种网眼妨碍Ｘ－光的透过，从而使下面骨骼细节在Ｘ－光片上的影象变得模糊。

玻璃纤维衬底还具有另一些缺陷。大多数（如果说不是全部的话）市售玻璃纤维铸造绷带是由直径远大于3.5μm的长丝构成的。虽然科学界认为3.5μm纤维是不宜吸入的，但仍有不少的用户对拆除铸造体时吸入产生的玻璃纤维粉尘表示日益增长的忧虑。况且，包括诸如玻璃纤维的编织物的矫形铸造材料还比较昂贵，对某些用户来说费用过高了。

另一个实例，采用非编织物的聚酯织物的矫形绷带，见诸于U．S．专利号3，972，323（Boricheski）。但是U．S．专利号3，972，323披露的矫形绷带涉及石膏绷带的使用，所以仍不能摆脱上文列举的有关石膏绷带矫形铸造体的缺陷，包括强度－重量比低下和透气性差。采用非编织织物的聚酯织物矫形绷带的第二个例子见诸于U．S．专利

号4，841，958（Ersfeld 等）。但是，U．S．专利号4，841，958披露的聚酯织物衬底使得铸造体强度和刚性均略逊玻璃纤维铸造体一筹。由于这一原因，要获得承重矫形铸造体就要求使用这种铸造材料的更多层铸造带。

U．S．专利号4，473，671（Green）公开了一种包含充填热塑性、结晶、固态聚氨酯的铸造材料。使用时，把该矫形铸造材料热至足够高的温度，使其中的聚合物变软到足以变形。将矫形铸造材料模塑成与受伤身体部位表面形状相吻合，然后冷却到室温。该铸造材料的填料包括由20～60%（重量）硅酸钙纤维和40～80%（重量）二氧化硅颗粒组成的掺混物。热塑性铸造带具有许多内在的缺点，其中包括：（1）需要使聚合物软化的单独热源；（2）由于初始和环境温度不同，“固化”时间难以控制；以及（3）若由用户加热则铸造材料易于造成不符合要求的软化。

综合上述情况可以看出，矫形铸造技术所需要的矫形铸造材料应既具有石膏绷带的优点，例如良好模塑性和细微骨结构触诊性，又具有非石膏绷带材料的优点，例如良好的强度－重量比和良好的透气性。就此而言，如能不实际使用石膏绷带从而避免上面列举的石膏绷带的内在缺陷，而提供上述优点的结合，则将是此项技术的一大进步。而若能提供一种非石膏绷带矫形铸造材料，其性能良好或优于先有技术矫形铸造材料，而且其造价远不如采用诸如玻璃纤维这样的编织物一类编织物的先有技术矫形铸造材料，因而使成本不再那样令人怯步，则将是此项技术更大的进步。本文下面将披露此类矫形铸造材料及其制备方法并同时提出权利要求。

发明的概要

本发明提供一种制品，包含一种织物片材；涂布在该织物片材表面的可固化液体树脂；以及与该树脂结合，例如分散于其中，的微纤维填料。尤其当所采用的织物是非玻璃纤维织物时，在本发明的铸造材料中加入微纤维填料能显著增加固化后铸造材料的强度，同时又不损害未固化铸造带或绷带的处理性能。因此，玻璃纤维衬底的缺点得以避免，同时又保持固化后必要的高强度和高刚性。

本发明的微纤维填料，当与低模量，例如非玻璃纤维，的织物联合使用时尤其有用，其中尤其关键的是，复合物（即含有树脂、填料和织物制品的“复合物”）的这种树脂成分对总体强度和耐久性有重要贡献。就铸造带而言，尤其重要的是，树脂并非简单地把各层粘合在一起，而是作为一种承载成分。传统的树脂系统，当采用可接受的树脂用量时，即其用量不超过可涂布在织物表面而不封住基材孔的树脂用量时，在与低模量衬底联合使用又不显著增加所施用铸造带层数情况下不能产生承载铸造场合所要求的强度性能。与之 对照，加入本发明的微纤维填料允许制成高强度铸造绷带，施用的层数正常，甚至可以采用低模量衬底。

发明的详细说明

本发明涉及矫形铸造材料以及制备和使用此种矫形铸造材料的方法，其中该材料包括衬底或织物，较好是可拉伸衬底或织物，它浸渍了可固化液态树脂，树脂中含有微纤维填料。具体说，用于本发明的微纤维填料具有重要的特征和物理性能，从而使织物能浸渍上所需数量的树脂，为矫形铸造材料提供适当的强度，同时提供必要的孔隙度和射线透明度，以及改进的触觉操作性能、模塑性、触诊性。同时，

本发明的矫形铸造材料相对地便宜，从而为目前所使用象玻璃纤维织物这类编织物的本领域已知非石膏绷带矫形铸造材料，提供一种更为经济的替代选择。

本发明的一个要点是一种半刚性或柔性片材，其上可涂布可固化树脂以便其上的树脂固化以后对片材起增强作用。较好掌握该片材的孔隙度使之仅部分地浸渍上树脂。适用片材的实例是由天然或合成纤维（或材料）构成的非织造、机织或编织织物。该片材可任选地被称为“稀松织物”或“衬底”。虽然本发明提供用非玻璃纤维衬底，例如聚酯织物，制造高强度铸造材料的能力，但仍存在可能希望采用玻璃纤维织物的情况。

在希望用玻璃纤维衬底的场合，适用的片材是玻璃纤维编织物，例如象U．S．专利号4，502，479、4，609，578、4，668，563 和5，014，403，以及U．S．专利申请序列号07／976，402 等披露的那些材料。尤其较好的此类片材为U．S．专利号4，609，578（Reed）所描述的那种可伸长、热定形织物。属于U．S．专利号4，609，578范围内玻纤稀松织物编织织物的一个实例是由Minnesota，St Paul市的3M公司生产的叫做Scotchcast™ 2的玻纤稀松编织织物。Scotchcast™ 2稀松织物用于制造3M公司的Scotchcast™ 2和Scotchcast™ Plus 矫形铸造材料。

从下文便可理解，当采用非玻纤衬底时，本发明的优点将表现得最为显著。适合于本发明的非玻纤衬底包括由下列制成的织物：天然有机纤维、动物源转化材料、天然基有机聚合物纤维以及合成聚合物纤维。用于本发明织物的适用天然有机纤维包括：象马尼拉麻、棉、亚麻、大麻、黄麻、木棉、仿亚麻、苎麻和剑麻之类的植物转化材料。

合适的动物转化材料包括：羊毛、马海毛、骆马毛、其他动物毛和丝。目前较好的有机纤维包括：棉和羊毛。棉花是目前最好的。

适用于本发明织物的天然基有机聚合物包括：醋酸纤维素、人造蛋白质纤维、人造丝以及三醋酸纤维素。适用的合成制备有机聚合物包括：聚丙烯酸类、聚芳族酰胺、耐纶、聚烯烃（例如，聚（1－丁烯）、聚乙烯、聚（3－甲基－1－丁烯）、聚（1－戊烯）、聚丙烯和聚苯乙烯）、聚酯、聚四氟乙烯、聚乙烯醇、聚氯乙烯和聚编二氯乙烯。目前较好的合成聚合物纤维包括：聚丙烯酸类、耐纶、聚乙烯、聚丙烯、聚酯和人造丝。目前最好的合成聚合物纤维包括：耐纶、聚酯和人造丝。在 这方面，较好的由有机纤维制成的编织、机织或非织造片材，例如可见诸U．S．专利号4，940，047、4，984，566以及4，841，958（Ersfeld 等）。

虽然非玻纤和玻纤片材均可用于本发明，但非玻纤比玻纤片材要好。目前，据信非玻纤片材因加入微纤维填料收到的效果比包含玻纤片材的铸造材料收到的效果要显著。据信，这是因为未充填非玻纤矫形铸造带的强度一般较低的缘故。此外，有关射线透明度改善的效果是由于使用了非玻纤衬底材料而实现的。

用于本发明的可固化树脂是能用来涂布片材，随后又能被固化以增强片材的树脂。该类树脂能固化成交联状态。较好的可固化树脂为流体，就是，粘度在约5Pa·s（帕·秒）至约500 Pa·s 之间，较好约10Pa·s 到约100 Pa·s 之间的组合物，上述粘度测定是在23℃下用Brookfield RVT Rotovisco 粘度计测定的。

用于本发明铸造材料的树脂较好是任何能满足矫形铸造功能要求的可固化树脂。显然，该树脂必须就下列意义而言是无害的，即固化

时它不释放出有害数量的可能对患者或铸造操作人员有害的有毒蒸汽，而且它不因化学刺激或固化时产生大量热量而对皮肤产生刺激作用。进一步说，该树脂还必须具有对固化剂充分的反应活性以保证敷用后铸造体迅速固化，而同时其反应活性又不大到以致不能提供充分的时间实施铸造体的包扎和成形。开始时，铸造材料必须柔韧和可成形并且具有自身粘合力。在完成铸造施敷后的很短时间内，它就应该变硬，至少是半刚性的，并且有足够强度以承受因被敷用人活动而对铸造体施加的荷载及应力。所以，该材料必须能在数分钟之内发生从象流体的状态向固体状态的状态转化。

较好的树脂是那些能用水固化的树脂。其中，目前较好的是如U．S．专利号4，131，114 所公开的那类通过多异氰酸酯与多元醇反应而固化的 聚氨酯 类树脂。有许多类为本技术所已知的水固化性树脂是适用的，包括聚氨 酯类、氰基丙烯酸酯类以及，当添加了湿敏催化剂时，以三烷氧或三卤代硅烷基团封端的环氧树脂及预聚物。例如，U．S．专利号3，932，526 披露，1，1－二（全氟甲磺酰）－2－芳基乙烯类引起含痕 量水的环氧树脂聚合。

除水固化性树脂以外的树脂系统也可以使用，不过用水来激活矫形铸造带的硬化过程对矫形医生和医疗铸造人员是最为方便、安全和熟悉的。适用的树脂系统例如有：U．S．专利号3，908，644 所披露的树脂系统，其中，在绷带上浸渍双官能团丙烯酸酯类或甲基丙烯酸酯类，譬如，自甲基丙烯酸缩水甘油酯和双酚A（4，4′－异亚丙基二酚）缩合而衍生的二甲基丙烯酸酯是合适的。一经用叔胺和有机过氧化物溶液将树脂打湿，该树脂便硬化。另外，水中还可含有催化剂。例如，U．S．专利号3，630，194 提出一种矫形带，浸渍了丙烯 酰

胺单体，其聚合是通过把绷带浸入一种氧化－还原性水溶液（技术术语为氧化－还原引发剂体系）中而引发的。此种绷带的强度、刚性以及硬化速率受该文披露的诸因素的影响。

一些目前更好的本发明用树脂是水硬化、异氰酸酯官能团预聚物。此类型适用的系统见诸于，例如，U.S．专利号4，411，262 和U．S．专利号4，502，479。目前更好的树脂系统见诸于U.S．专利号4，667，661 和专利申诸序列号07／376，421。本公开下面的内容主要关于本发明较好实施方案，其中，水固化性、异氰酸酯官能团预聚物被用做可固化树脂。

较好将树脂以通过异氰酸酯与多元醇反应生成的多异氰酸酯预聚物的形式涂布于织物表面。较好用象二苯甲烷二异氰酸酯（MDI）这样的低挥发物，而不用象甲苯二异氰酸酸酯（IDI）这样的高挥发物。合适的异氰酸酯包括 2，4－甲苯二异氰酸酯、2，6－甲苯二异氰酸酯、其异构体的混合物、4，4′－二苯甲烷二异氰酸酯、2，4′－二苯甲烷二异氰酸酯、其异构体的混合物（其中可能带有少量2，2′－二苯甲烷二异氰酸酯，还如典型的市售二苯甲烷二异氰酸酯那样）以及芳族聚异氰酸酯及其混合物，例如苯胺和甲醛缩合产物经光气化所得的衍生物。用于这种预聚物体系的典型多元醇包括：聚亚丙基醚二醇（由Arco Chemical 公司供应，商品名Arcol™ PPG 和BASF Wyandotte 公司供应的商品名Pluracol™）、聚1，4－亚丁基醚二醇（Quaker Oats 公司的 Polymeg™）、聚己内酯二醇（Union Carbide 公司的Niax™ PCP 系列多元醇）以及聚酯多元醇（由二元羧酸和二元醇酯化得到的羟端基聚酯，例如，Hooker Chemical 公司，Ruco 分公司生产的Rucoflex™ 多元醇）。通过使用高分子量多元醇，

可以降低固化后树脂的刚性。

用于本发明铸造材料树脂的实例之一使用Dow Chemical 公司生产的名为Isonate™ 2143L 的异氰酸酯（含大约73%MDI 的二及三异氰酸酯的混合物）和Union Cardide 生产的名为Niax™ PPG 725 的聚氧化丙烯多元醇。为了延长储存期，较好在该材料中加入0.01～1.0%（重量）的苯甲酰氯或其他适合的稳定剂。

借助合适的催化剂，可以控制树脂暴露于水固化剂后的反应性。反应活性不能过大，以致出现：（1）树脂表面迅速生成一层硬膜，使水无法进一步渗入树脂内部；或者（2）铸造物在未及施敷或造型完成之前已变硬。采用按U. S. 专利号4，705，840 所描述方法制备的4－[2－[1－甲基－2－（4－吗啉基）乙氧基]乙基]－吗啉（MEMPE），浓度大约0.05～大约5%（重量），获得了良好结果。

应尽量减少树脂起泡现象，因为这将降低铸造体的孔隙度及其整体强度。出现泡沫是因为水与异氰酸酯基团反应放出CO_2 造成的。减少泡沫的方法之一是降低预聚物内异氰酸酯基的含量。然而，要获得反应性、加工性和最终强度，必须有足够的异氰酸酯基含量。虽然树脂含量低时泡沫生成较少，但为获得理想的铸造体特征，象强度和抗剥离，要求有足够的树脂含量。减少泡沫的最满意方法是在树脂中加入抑泡剂，例如硅氧烷抑泡剂Antifoam A（Dow Coming）或流体硅氧烷Anfi－foam 1400（Dow Corning）。尤其好是使用一种液体硅氧烷象Dow Corning 公司的Anti－foam 1400，加入浓度约0.05～1.0%（重量）。也可以采用含憎水性聚合物颗粒稳定分散体的水固化性树脂以减少发泡，此种分散体可参见例如，U. S. 专利申请序列号07／376，421，以及做为欧洲公开专利申请EPO 0407 056。

本文所用水可固化异氰酸酯官能预聚物意指由多异氰酸酯，较好是芳族的，和一种活泼氢化合物衍生出来的预聚物或齐聚物。此种预聚物含有足够数量的异氰酸酯官能度，一旦暴露于水，例如湿蒸汽，较好液体水时便发生固化。

另外，用于本发明的更好的树脂也包括非异氰酸酯树脂，例如液态、水反应性有机金属化合物。用这类树脂来代替异氰酸酯树脂系统尤其好。适合用于矫形铸造的水可固化树脂组合物由一种水反应性、液态有机金属化合物和一种有机聚合物组成。该有机金属化合物的化学式为$(R^1O)_xMR^2_{(y-x)}$，其中，每个R^1独立地为一个C_1-C_{100}的烃基，任选地其主链内可嵌入1～50个非过氧化－O－，－S－、－C(O)－、或－N－基团；每个R^2独立地选自由氢和C_1-C_{100}烃基构成的组，任选地其主链可嵌入1～50个非过氧化－O－、－S－、－C(O)－、或－N－基团；x是介于1到y之间的整数（包括端值）；y为M的价数；M是硼、铝、硅或钛。该有机聚合物或为加成聚合物，或为缩合聚合物。作为有机聚合物成分，较好选用加成聚合物。尤其有用的加成聚合物系用烯键不饱和单体制备的。可以用来制备此类加成聚合物的市售单体包括，但不限于：乙烯、异丁烯、1－己烯、一氯三氟乙烯、偏二氯乙烯、丁二烯、异戊二烯、苯乙烯、萘乙烯、丙烯酸乙酯、丙烯酸2－乙基己酯、丙烯酸四氢呋喃酯、丙烯酸苄酯、聚氧化乙烯丙烯酸单酯、丙烯酸七氟丁酯、丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸2－二甲氨基乙酯、3－甲基丙烯氧丙基三（三甲基硅氧基）硅烷、甲基丙烯酸异丁酯、衣康酸、醋酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、N，N－二甲基丙烯酰胺、叔丁基丙烯酰胺、丙烯腈、乙烯基异丁基醚、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吖内酯、甲基丙烯酸

缩水甘油酯、甲基丙烯酸2－异氰酸根合乙基酯、马来酐、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三（2－甲氧基乙氧基）硅烷以及甲基丙烯酸3－（三甲氧基甲硅烷基）丙基酯。带有可水解官能团的聚合物是较好的。酸或碱催化剂可用来加速这些组合的水固化过程。强酸性催化剂是优选的。

当加入到上述任何一种树脂中时，本发明的微纤维填料均能提供许多优点。譬如，加入微纤维填料的树脂与不加此种微纤维的树脂相比表现出：当涂于衬底上时强度显著提高（就这方面而言，当充填树脂涂于非玻纤织物衬底表面时强度显著提高）；固化后“早期强度”提高；耐用性改善，模量较高；有良好和常常是较高的层间层合强度；固化时放热较少；以及有效树脂成本较低。目前据信，与典型玻纤绷带比较，采用微纤维填料和非玻纤衬底的铸造绷带还具有改进的射线透明度，这就是说，该微纤维填料不在骨骼照片上叠加网眼阴影花纹，因而不使微细骨细节变模糊。此外，采用本发明微纤维填料的悬浮体系一般导致树脂粘度升高极微，故而保证铸造绷带易于退卷以及有良好处置性能，例如悬垂性。

这里所用的“微纤维填料”一词是指一种填料，当加入本发明铸造带中时提供所要求的强度增加，同时又不对未固化悬浮体粘度产生负面影响（从而对铸造带的悬垂性不产生负面影响）。用于本发明的这种微纤维填料的一般特征是长径比约大于5：1的短纤维。这里所用“长径比”一词指的是纤维长度与其直径之比。对于不规则或非圆形断面的纤维而言，该微纤维的“直径”将等于微纤维横断面的最大宽度。在本发明铸造带中，可以采用具有不同长径比的微纤维掺混物。为本发明的目的，若使用微纤维掺混物，则微纤维掺混物的长径比指

的是平均长径比。较好微纤维或其掺混物，其长径比介乎于5：1到200：1之间。更好该微纤维的长径比介于5：1到50：1之间。最好，该微纤维的长径比介于10：1到30：1之间。

适合的微纤维，其平均直径介于约1～60μm之间，且其长度介于约25～1000μm之间。较好的微纤维或其掺混物，其平均直径介于0.1～60μm之间，更好，该微纤维的平均直径介于1～40μm，而最好，该微纤维的平均直径介于1～30μm。较好的微纤维填料或其掺混物，其平均长度介于25～5，000μm之间，更好，该微纤维的平均长度介于30～1，000μm之间，而最好，该微纤维的平均长度介于30～500μm之间。目前最好的填料－Nyad G Wollastokup，主要按筛眼尺寸来鉴别。这种物料中有90%能通过200目筛网（网眼尺寸为127×127μm）。通过肉眼观察扫描电镜“SEM”照片，可以量出纤维的平均直径介于10～30μm，而纤维平均长度介于200～400μm之间。

这种微纤维可以是天然存在的无机纤维、合成无机纤维、天然存在的有机纤维和合成有机纤维。若为无机纤维，则可以是非晶、单晶（例如，一种须晶）、多晶或多相。希望的话，可以使用纤维的掺混物。

上述无机纤维多种多样的结构特征反映了纤维化学结构和成纤技术的复杂交互作用。象玻纤和熔融SiO_2纤维这样的非晶无机纤维是采用熔纺制成的。尽管这种纤维具备较高的抗张强度，但其模量在无机纤维中实属下乘。另一方面，单晶纤维，熟悉此技术的人常把它叫做“须晶”，一般为化学纯净和高度规整的。这就造就其强度接近理论极限，成为所有纤维当中最强者。

须晶是极限强度短纤维材料。它们是很小（小至直径仅为数微米的亚微级）的单晶纤维，具有高结晶规整度。通常，须晶愈小，其规整度愈高。这种高规整性是由于其位错密度低，空隙含量少，内部及表面缺陷少，以及没有晶粒边界而造成的。典型地，须晶具有高机械性能：例如，抗张强度介于1 3GPa～3 2GPa（几乎是传统纤维的1 0倍），模量介于450 GPa～900 GPa，伸长3～4%，以及异常高的韧性和非酥脆性。

用低成本加工技术，例如从过饱和溶液中沉淀的方法，可以较快地制取微纤维。然而，由于它们的制取过程快，而且是由液体生成的，故不具有真正须晶那样的纯度和结晶规整性。这种纤维通常是带有晶粒边界的多晶纤维束，而且它们常常含有空隙、位错和结晶缺陷，这在真正须晶里是极少存在的。尽管如此，此种微纤维通常具有远比其周围的固化基质树脂优异的性能，故适合于用做本发明铸造材料。

合适的无机微纤维为目前较好的，且包括，例如，由纯或混合金属氧化物成形的陶瓷纤维、硼纤维、磨碎玻纤、钛酸钾纤维、硫酸钙纤维（例如Franklin 纤维）以及加工矿物纤维，例如石棉（即纤蛇纹石或水合硅酸镁）和硅灰石（即硅酸钙－$CaSiO_3$ ）。石棉虽然适用，但出于健康的考虑，目前不推荐。合适的有机微纤维包括，例如，碳／石墨纤维和芳族聚酰胺纤维。

Franklin 纤维填料是一种须晶形式的硫酸钙，它明显不同于典型的硫酸钙填料。Franklin 纤维填料是以石膏为原料经水热合成制成的。在此加工过程中，石膏转化为硫酸钙半水合物的单晶微纤维，随后，经僵烧，生成无水形式。值得指出的是，作为水反应性树脂系统，只有该微纤填料的无水形式是合适的，因为半水合形式的水，虽

然被“键合”着，而且又是结晶构造的一部分，但它会使树脂过早地反应。

本发明合适的微纤维填料在液体树脂中的加入量，应足够提供所期望的强度增加，同时对未固化树脂悬浮体系的粘度不产生不利的影响。树脂中填料的合适加入量将使生成的悬浮体系在固化之前的粘度小于500 Pa·s，粘度测量条件：23℃，Brookfield RTV Rotovisco粘度计，选用6# 或7# 转子（粘度大于100Pa·s 时应选用7# 转子）。较好的悬浮体系其固化前粘度应介于约5～100 Pa·s，更好介于10～70Pa·s，最好介于30～70Pa·s。虽然由于诸如初始树脂粘度、微纤维种类、微纤维尺寸及长径比等因素的影响，准确的微纤填料数量无法精确地决定，但至少可以说，用于本发明的合适悬浮体系含有最多达大约40%的微纤维填料。较好的树脂和微纤维填料的悬浮体含有介于大约3～35%的微纤维填料。更好的树脂和微纤维填料的悬浮体含有大约7～25%的微纤维填料。最好的树脂和微纤维填料的悬浮体含有大约10～25%的微纤维填料。

在本发明的另一具体方案中，本发明的微纤维填料可以先涂布或加入稀松织物上（或其中），随后再用液体树脂进行涂布。目前据信，微纤维填料是否首先悬浮在树脂当中并不重要。

鉴于该树脂的高反应性本质，铸造带的存放稳定性是个重要考虑因素。在水活化材料情况（也是目前较好的）下，有两个注意事项：（1）保持产品不受潮；以及（2）防止在袋子内发生不利的付反应。由于树脂涂布材料的固化是通过与水或水汽接触来引发的，市售铸造用产品应按规定储存在防潮的袋子或容器之内。目前较好的袋子由铝箔／聚合物层合物结构制成。由于象水固化矫形铸造带一类的许多材

料常常是在使用前要存放很长的时间（1～5年），储存稳定性是个大问题。较好的本发明微纤充填材料，在无水条件下能长时间保持稳定。而且，微纤维填料的存在似乎并不造成树脂粘度明显地随时间额外的升高。在异氰酸酯官能团树脂的情况下，通常在树脂系统内加入碱性化合物时将出现粘度升高。这可能是由于，在无水条件下发生付反应的缘故，例如，异氰酸酯基的三聚，脲基甲酸酯的生成（异氰酸酯同氨基甲酸乙酯官能团的反应）和缩二脲的生成（异氰酸酯与脲官能团的反应）。

微纤维填料对树脂稳定性的影响可以这样来评价：分别制备填充树脂组合物和不带填料的对照树脂，分开地将树脂封入各自的罐内，大约200g／罐，然后把封好的罐放在49℃烘箱内。在5～8周期间每周各移出一个罐子，并在3小时内平衡至25℃，随后按本文描述的方法用Brookfield RVT 粘度计测定粘度。然后，便可以对比填充和未填充树脂粘度随时间上升的情况。与未填充对照树脂比较，较好的微纤维填料不表现出对粘度升高速率的明显增大作用。要注意，含有填料的罐子要定期（例如每天一次）翻动，以保证其中的填料保持悬浮在树脂中。一旦树脂被涂布到稀松织物上，使不会发生微纤维填料明显的沉淀和迁移，并获得优良的均一性。

希望的话，可以采用硅烷、钛酸盐、锆酸盐等等对微纤维填料做表面处理，以提高树脂结合力，促进混合与改善兼容性。这种表面处理可以在微纤维加入树脂之前也可就地（可将表面处理剂（先）加入悬浮体系以便以后同填料发生反应）进行。

下面的实例目的在于帮助对本发明的理解，并非要为本发明划出范围界限。除非另外指出，所有份数和百分数均指重量而言。

实例

实例 1

微纤充填异氰酸酯树脂的粘度

组装了一套装有12.7cm×2.54cm×0.318cm Teflon™ 高速搅拌器、加料斗、氮清洗管线以及温度计的3.8 升（ 1 加仑 ）玻璃容器，并用氮气吹洗 3 0分以确保整套装置完全干燥。经加料斗，每间隔 5 分钟按顺序向该反应器内加入下列化学药品：

表 1 a

化学药品	当量重量[3]	重量 (g)	重量 (%)
Isonate 2143L （道化学公司）	144.7	1729.3	57.64
对甲苯磺酰氯		0.9	0.03
Antifoam 1400 （道化学）		5.4	0.18
丁基化羟基甲苯 ("BHT")		14.4	0.48
Pluronic F-108 (BASF)	7250	20.0	4.00
MEMPE[1]		34.5	1.15
Arcol PPG-2025 (Arco)	1019.3	627.6	20.90
Arcol LG-650 (Arco)	86.1	72.4	6.75
Niax E-562[2]	1729.9	295.5	9.85

[1] . “MEMPE” = 吗啉代乙基吗啉代异丙基醚。

[2] . “E－562” = 充填有聚合物的多元醇（原由Union Carbide 公司供应，现由Arco Chemical 公司供应，改名Arcol Polyol 24－32 ）。

[3] . 合并各成分提供NCO 对OH 比率为4.26。

随粘度升高逐渐加快搅拌速度。将容器临时用玻璃毡保温，通过加热套筒缓慢加热，让反应温度升到55℃。把玻璃毡，连同搅拌器、温度计及加料斗一起拆除。把容器密封并放置冷却24小时。

混合完全之后，即一俟各成分变成均一的，趁仍热把树脂（树脂“A”）分成375克的等分试样，在每份试样中按下表1b加入不同数量的Nyad G 10012。把树脂与Nyad 的混合物倒入400ml 保温了的瓶中，并放在摇动器上剧烈摇动1小时。摇动后，以大约20rpm 将瓶子滚动18小时。摇动防止填料沉淀，从而保持混合物为一均一悬浮液。

接着在Brookfield RVT Rotovisco 粘度计上选用6号转子，速度10rpm，测定粘度。粘度测定期间将悬浮液保持在23℃。

表1b

试验编号	树脂（g）	Nyad G（g）	Nyad G 重量%	粘度（pa·s）
1	375	0	0	37
2	375	3.8	1	36
3	375	11.6	3	33
4	375	19.7	5	29
5	375	28.2	7	30
6	375	41.7	10	30

采用下表1c中所列成分重复了上述操作。

表1 c

成分	当量[3]	重量（g）	重量（%）
Isonate 2143L	144.2	2052.7	58.7
苯甲酰氯		1.75	0.05
Antifoam 1400		6.3	0.18
BHT		16.8	0.48
Pluronic F-108	7250	140.0	4.0
MEMPE		46.2	1.32
Arcol™ PPG-725[1]	378.3	965.0	27.6
Arcol™ PPG-425[2]	212.5	271.2	5.75

[1]．“PPG－725”＝聚丙二醇，Arco Chemical 公司供应

[2]．“PPG－425”＝聚丙二醇，Arco Chemical 公司供应

[3]．合并各成分提供NCO 对OH 比率为3.7

在（每份）375g 上述树脂（“树脂B”）的等分试样中加入不同数量的Nyad G 或者，做为对照试样，加入传统云母填料。按上文所描述的方法，向树脂内加入填料、摇动和滚动。表1 d列出了在每份375g 树脂等分试样中加入的填料重量以及制成悬浮液的粘度结果。

表1 d				
试验编号	填料	填料重量 (%)	填料重量 (g)	粘度 (Pa·s)
1	无	0	0	29.5
2	Nyad G	3	11.6	28.0
3	Nyad G	5	19.7	29.0
4	Nyad G	7	28.2	32.0
5	云母	5	19.7	38.0
6	云母	7	28.2	42.5

[1] . “Mica” =100 目 8 8 号Alsibronz WG 云母，Mearl 公司提供，Wilmington Ma. 。

实例 2

TEOS 树脂粘度

制备了一种组合物，其制法如下：

在干燥氮吹洗过的 7 5 升反应器内加入6.25 份四乙基原硅酸酯（“TEOS”，Akzo Chemical 公司提供）和3.75 份A－151 硅烷（Union Carbide 公司提供）并将反应物加热至140℃。在1.5 小时的时间里缓慢向反应器内泵入由13.13 份甲基丙烯酸异丁酯、1.88 份A－174 硅烷（Union Carbide 公司提供）以及0.563 份O，O－叔丁基－O－（2－乙基己基）－过氧碳酸酯（Atochem 公司提供）组成的混合物。将各成分在140℃下再加热1.5 小时。然后，把物料冷却至110℃，向容器中再加入0.094 份O，O－叔丁基－O－（2－乙基己基）－过氧碳酸酯。把物料在110℃下再加热 1 9 小时，冷

至室温并放料。

向各个200ml 瓶中各加入约180g 上述树脂（以下称“树脂T”）和3.6g 甲磺酸催化剂。小心控制该步以及以后的操作，使之保持在干燥环境中，即小于约4％的相对湿度。然后，向树脂中加入不同数量的Nyad G 10012 并使用高剪切解胶器使之混合。保持滚动过夜，按实例1描述的方法测定悬浮液粘度。表2a列出加入不同数量Nyad G 于上述树脂时所得到的结果。

表2a

试验编号	填料	填料重量%	粘度，(Pa·s)
1	Nyad G 10012	0	62
2	Nyad G 10012	5	61
3	Nyad G 10012	10	72
4	Nyad G 10012	15	75

正如上表数据显示，加入15％（重量）填料后，悬浮液粘度仅仅升高了约21％。

实例3

不同填料填充树脂的粘度

本发明填料提供优于传统无机填料的若干改进。将长径比为15：1和20：1的表面处理硅酸钙微纤维（Nyad G Wollastokup 10012）、长径比20：1的未表面处理硅酸钙微纤维（Nyad G Wollastonite）和长径比30：1的无水硫酸钙微纤维（Franklin 纤维），同诸如Albaglass Rhombe 形式（平均粒径约0.5～1μm）和Albocar 5970

Steller 形式（平均粒径约1.9μm）的传统碳酸钙粒状填料（二填料由Pfizer Minerals 公司颜料及金属部（Adams，Ma.）提供）做了比较。两种传统碳酸钙粒状填料的长径比远小于5：1。

在200g 树脂A等分试样中，加入了不同数量的上述填料。必要时先将填料干燥以保证其含水量低于约0.1%。将每份树脂／填料悬乳液用实验室用解胶器混合，然后滚动以确保均一性。按上述方法测得每份悬浮液的粘度。测定前和测定过程中，保持悬浮液在23℃。同实例1一样，对于粘度超过100 Pa·s 的悬浮液，需要用7号转子代替6号转子。表3a给出加入不同数量表中填料时的粘度测定结果（单位：Pa·s）。

表3a

填料浓度%（重量）	Nyad G 处理过 20:1	Nyad G 未处理 20:1	Nyad G Rimm 15:1	$CaSo_4$ 30:1	$CaCO_3$-R 1:1	$CaCO_3$-S 1:1
0	30	30	30	30	30	30
3	29	39	39	40	37.5	38
7	35	41.5	42	52	58	53
11	37	47	48	65	110	114
15	44.5	54	53.5	--	248	228
20	50	--	--	--	--	--
25	61	--	--	--	--	--

上述数据说明，加入微纤维填料允许显著提高填料的加入数量而不造成悬浮液有害的粘度升高。例如，加入20%Nyad G（经处理，20：1长径比）的悬浮液粘度比仅仅加入7%传统粒状填料的粘度还低。

实例 4

微纤维填料对圆环试样强度和脱层的影响

使用加入了本发明微纤维填料的树脂制备了若干铸造带。在实例 1 的树脂 A 中加入 1 5 %（重量）Nyad G10012 微纤维填料。然后，采用一种Sontara 8043 水力交缠多孔无纺布（DuPont 公司提供）做为衬底制成了 4 种铸造带，所说无纺布的规格为：沿机器方向每cm 3.1 根纤维束，横向3.2 根纤维束，网眼尺寸大约每平方厘米9.9 个孔。试样 1 和 3 是采用不加填料的树脂 A（即不加Nyad G 填料）制成的对照试样。为便于进行有意义的直接比较，试样 1 和 2 是分别采用相似树脂涂敷重量（即每单位重量衬底的树脂重量）－3.5 和3.65 制成的，而试样 3 和 4 每种的树脂涂敷重量均为4.0。

按照下述的程序测定了圆环（试样）脱层。从储藏袋中取出一卷涂树脂的材料，将整卷在大约 2 7 ℃的脱离子水中完全浸没约 3 0 秒钟，接着用此卷材料做成包括 6 层涂树脂材料的管状圆环。成形圆环的宽度与所用涂树脂材料的宽度相同，即7.62cm。涂树脂材料卷（浸没后）便被从水中取出，然后将其绕着一个直径5.08cm 表面涂了一薄层Stockinet（例如 3 M 公司的合成Stockinet MSOZ）的心轴，控制缠绕张力约每cm 材料宽度 4 5 g，绕成 6 层均匀的整圈。留出自由尾端长约15.24cm 后将该卷材料的其余部分裁断。每个环的绕制过程从卷自水中取出算起是在 3 0 秒之内完成的。

从开始浸入水中算起 1 5 ～ 2 0 分钟之后，从心轴上取下已固化的圆环，然后，从开始浸入水中算起的 3 0 分钟之后，测定其脱层强度。

做了脱层强度测定，具体做法是，将圆环试样的游离尾端夹在测

试机－Instron 1122 型机（强力机（仪））的试样夹上，把圆环套在一只转子上以便圆环能绕转子轴线灵活地转动。启动Instron 机以大约127 cm／min 的速度拉试样尾端。记录把圆环头 3 3cm 缠绕层拉脱时所需要的平均力，结果以每单位试样宽度的力（N／cm 宽度）表示。每种材料至少测 5 只试样，然后算出平均脱层力并记为“脱层强度”。

按下述程序测定了圆环强度。按照上面脱层测试所述方法制成固化铸造绷带的 6 层圆环试样，不同之处是，不留尾巴剪去多余材料而制成圆环试样。

自开始浸入水中算起 3 0 分钟时，从心轴上取下每只圆环，然后将其放入控制的气氛－温度 2 5℃± 2℃，相对湿度 5 5％± 5％－中任其固化 2 4～4 8 小时。然后，把每只圆环放到一台外购测试机，例如Instron 测试仪，的夹紧装置上，再从圆筒形圆环试样的外部平行于其轴线方向施加压缩荷重。该管形圆环沿长度方向架在 2 根夹紧装置的底棒（棒为宽1.9cm，高1.3cm，长15.2cm）之间，二棒之间的空隙为 4 cm。棒靠内侧的棱边被加工成半径0.31cm 的弧形表面。随后，在圆筒的正上方仍旧平行其轴线地放第三根棒（宽0.63cm，高2.5cm，长15.2cm）。第三根棒的下棱边或接触棱边也加工成半径0.31cm 的弧形表面。把第三根棒落下，从上面靠住圆筒，并以大约 5 cm／min 的速度将其压碎。然后，把圆筒压碎期间施加的最大峰值力记录为“圆环强度”，该值在此具体例子中为“干强”（用每单位圆筒长度的力，即N／cm，表示）。每种材料至少测 5 只试样，然后计算出平均施加的峰值力并记录为干态“圆环强度”。

若对含有按本公开制造的微纤维填料的涂有树脂的材料所做此种

圆环强度测定时，观察到的圆环强度值好于由同样稀松织物材料、同样树脂涂敷重量只是不含微纤维填料而制成的涂有树脂的材料（即，做比较的涂层具有相同的每单位重量织物的树脂重量），则此种微纤维填料就被视为提高了圆环强度，因而属于本发明的范围。类似地，当材料含有微纤维填料时获得的脱层强度与不含微纤维填料的对照材料相比，具有相当或更好的结果，则该微纤维填料被视为属于本发明范围之内。

下表 4 a 给出了试验编号、树脂中微纤维Nyad G 的重量百分数、衬底上涂层总重量、衬底上树脂涂敷重量、测得的固化结构圆环强度以及固化结构的脱层强度。本实例以及以后的诸实例中，每项试验的试样数目除另外指明外一律为 5 。

表 4 a

试验编号	树脂A中 Nyad G 重量%	涂层重量[1]，(g/g 织物)	树脂重量，(g/g 织物)	圆环强度[2]，(N／cm宽)	圆环脱层 (N／cm宽)
1	0	3.5	3.5	71.4	4.68
2	15	4.3	3.65	93.5	6.08
3	0	4.0	4.0	91.2	6.62
4	15	4.7	4.0	102.6	8.76

[1] . “涂层重量”指的是每单位织物重量的树脂和填料总重量。

[2] . 固化后，干燥 2 4 小时测定。

如上表数据显示，微纤维填料的加入大大增加了复合物带的强度，同时也对层间层合强度有所贡献。为了比较起见，应该注意，典型玻

纤铸造带的干态圆环强度约为 9 5 ～107N／cm 宽，圆环脱层值约为 7.7～10.7N／cm 宽。试验 4（它加入了微纤维填料）达到了这一标准。值得指出的，试验 2 和试验 3 结果对比指出，用本发明微纤维来代替一部分未充填树脂，可以制成大致相当的铸造带。故而，可以在保持圆环强度和圆环脱层指标不变的条件下，利用较以前需要的少的树脂制成铸造带。这将带来重要的经济效益（填料价格低于树脂），同时做成的铸造带，在固化时表现出较少量的放热。后一特点可以减少病人因包扎铸造材料产生的过高内部温度而感到的不适。

实例 5

微纤维填料对圆环强度和脱层的影响

按实例 4 所述在树脂 A 中填入 1 5 %（重量）Nyad G 10012 微纤维填料，并涂布于编织聚酯衬底上。该编织物是一个 2 梳栉地组织，带有每 4 针衬纬。采用的机器是每cm 6 针（针号6）的Raschelina RB 钩编式经编机（J. B. Muller 公司）。链式线迹为一种 2 ／150／34 Power Stretch 聚酯线，Unifi 公司出口，Greensboro，NC。这是一种 2 －股线，其中每根纱为150 旦由 3 5 根单丝组成，股线旦数为 300。衬纬用纱是Dupont 生产的微细旦聚酯纱（ 1 ／150／200 ）并由 Unifi 公司加弹。

该带成卷下编织机时基本上无张力。随后，让织物以每分钟6.1 米的速度绕过一对直径 1 5 cm、加热（ 176℃ ）轧光机辊（二辊张开）而使该编织物热收缩。继而，让此带通过处于夹持状态的加热轧光机以“熨平”织物并减低其厚度。以这种方法生产的针织物具有如下的性能：

表5 a	
性能	数值
压机每英寸线圈数	5.0
松弛后每英寸线圈数	5.8
工作幅宽	100 mm
卷布机前松弛幅宽	100 mm
整理热定形：	
幅宽	100 mm
每英寸线圈密度	10
可用伸长%	65
轧光前厚度	0.045 英寸
轧光后厚度	0.039 英寸

使用配备了一只直径2.5cm 的接触比较器的Ames 2 型（Ames Gauge 公司，Waltham. Ma.）厚度仪，把操脚小心地落到布面上测出其厚度。加热轧光机显著减小了带的厚度。

把针织物按每克布3.5 充填树脂（重量）进行涂布。2 4 小时干态圆环强度测得为187N／cm 宽，圆环脱层指标为8.8N／cm 宽。这比采用相同衬底的未填充铸造带有明显的改进。

实例 6

涂布了微纤维填充TEOS 树脂的玻纤铸造带

向实例 2 所述（“树脂T”）四乙基原硅酸酯树脂中加入不同数量的Nyad G 微纤维填料。然后，以不同的涂层重量将树脂涂布在幅

宽7.6cm 的Scotchcast™ 2 玻纤衬底上。控制涂层重量旨在做成的铸造带具有大致相当的“树脂”涂敷重量（即，不考虑填料的贡献的树脂重量与织物重量之比大致相等）。下表 6 a 给出了试验编号、树脂中Nyad G 微纤维填料的重量百分数、衬底上涂层总重量、衬底上树脂涂敷重量、测得的固化结构圆环强度。除非另外指明，本实例以及以后的各实例中，每项试验的试样数目均为 5 。

表 6 a

试验编号	树脂T中Nyad G重量%	涂层重量，（%重量）	树脂重量，（%重量）	圆环强度[1]，(N／cm宽)
1	0	42.8	42.8	71.6
2	5	44.9	42.7	82.8
3	10	47.6	42.8	72.7[2]
4	15	51.2	43.5	93.2

[1] . 固化后干燥 2 4 小时测定。

[2] . 该次试验的观测数据据信因涂层重量不正确而显得异常。

如同上表的数据显示，因加入即使是少量本发明微纤维填料，铸造带圆环强度也可以显著地提高。值得指出的是，含有微纤维填料的带还表现出良好的悬垂性和处理特征。由于对未固化树脂粘度只有可忽略不计的影响，看来，微纤维填料对这些性能不会有不利的影响。

实例 7

微纤维填料对固化时间的影响

按前文所述，对取自实例 1 的树脂 A 填充 1 5 % Nyad G Wollastokup 10012，再将其涂布在如实例 4 所述的水力交缠无纺布衬底上。获得的复合物带固化得远比预料快－故而，减少了MEMPE 催化剂的用量。对每项试验，涂层重量大约是每克织物4.5 克填充树脂。下面的表 7 a 列出了试验编号、MEMPE 催化剂重量百分数以及测得的固化时间。

表 7 a

试验编号	树脂A中MEMPE重量%	涂层重量，（g／g 布）	固化时间，（秒）
1	1.25	4.5	1.35
2	1.15	4.5	165
3	1.00	4.5	180
4	0.80	4.5	200

固化时间的目标值若为180 秒钟是较理想的，故此，对试验了的带测试了物理性能。该组合物的 2 4 小时圆环强度值为121 N／cm 宽。这种组合物的层合强度极好，以致于因带子撕裂而无法测准其脱层强度。一般说，出现此现象时相应的该指标将超过17.5 N／cm 宽。定性地说，包含微纤维充填树脂的组合物具有异常高的早期强度，这在以往所用来填充树脂情况下从未见到过。微纤维填充树脂还似乎具有明显低的固化放热期峰值温度。

实例 8

使用编织物衬底的矫形铸造带

采用下列组分纱制成了用于矫形铸造的编织衬底：

表 8 a

成分	织物组分纱
前梳栉：聚酯1／150／68 热收缩纱 (Dalton Textiles, Oakbrook, Il.)	链迹
后梳栉：短纤聚酯18／2 微细旦纱 (Dalton Textiles, Oakbrook, Il.)	衬纬
中梳栉：180 旦耐纶单丝 (Shakespear SN-40-1; Shakespear Monofilament, Columbia, SC)	垫纬

此编织物编织时所用机器为J．Muller（美国）公司制造的总共 6 针，6 号（公制）针床的Rashclina RB 钩编式经编机。织物的地组织是由前梳栉链式线迹和后梳栉每 3 针一衬纬所构成的。中梳栉的作用是每 7 针垫入一次总共 1 0 根单丝。垫入的纬纱沿绷带幅宽互相咬合，交替地围绕一根共同的针，例如，1 号垫纬纱绕 1 和 7 号针，2 号垫纬绕第 7 和第 1 3 号针等等……。

用这种目前尤其好的成分（纱）织成的织物，再置于一只强制热空气喷枪（设定温度150℃）之下通过，而获得热收缩。随织物在基本上无张力下卷绕在心轴上，织物因加热而收缩。然后，呈松卷形式的织物被热至175℃以使得单丝纱在收缩状态下热处理 2 0 分钟。冷却后，把织物通过一对加热（7 9 ℃）的轧光辊，使织物厚度减薄至大约0.97mm 至1.02mm。通过这样的加工，即充分热收缩后再轧光，就制造出具有下列性能的织物：

表8 b	
性能	测定值
幅宽	9.5 cm
基本重量	150 g/cm^2
厚度	0.97 to 1.02 mm
每cm 线圈数	9
每cm 纵行数	16
每平方cm 网眼数	144
延伸性[1]	46.3%（机器方向）
延伸性[2]	63.4%（横向）

[1]．机器方向延伸性是在2.5 N／cm 宽荷重条件下测定的。

[2]．横向延伸性是在2.63 N／cm 宽荷重条件下测定的。

一种织物或铸造绷带所具有的延伸性大小可用一台Instron 测试机或者用下面讲的“拉伸台”测静重来决定。拉伸台就是用一对各宽12.25cm 的夹子，间距恰好为25.4cm，做成的。一只夹子是固定的，另一只夹子可沿着一排基本上无摩擦的滚子轴承移动。动夹上栓有一根绳子，系有一定的重物。在台子的底座上放有一块固定的板，上面贴有一条测量软尺以标出在挂重的重力作用下织物的线伸长。另一个方法是用一台Instron 1122 型机，调整其布夹恰好相距25.4cm。把织物放在夹具上固定，然后按下面的方法测定。

测试是在室温（例如23～25℃）和相对湿度50%条件下进行的。延伸性测定既适用于涂树脂的也适用于未涂树脂的织物。第一

步：裁出一片大约30.5cm 的未伸长织物。在织物上准确做出25.4cm 距离的两处标记。若织物涂有可固化树脂，则这步操作应在惰性气氛下进行，而且试样应予密封直到测试时使用。切记，所有试样在测试之前不应抻长。第二步：把织物固定在测试夹具上，施加极小的张力（例如，每cm 绷带宽度0.0001N），以使织物基本上没有褶皱。既然两夹子之间相距25.4cm，未拉伸绷带的长度也应该是这么长。若发现第一步所做25.4cm 记号同夹子不恰好吻合，这说明布已被抻长，应该将此试样作废。在试样竖直测试情况下，绷带自身（尤其是涂有树脂的）重量便足以使布展平，则绷带应恰好夹在第一步所做的标记处。第三步：在布夹上加一重量。除非另外指出，该重量应为268g／cm 带宽。第四步：让试样慢慢、轻柔地伸长，直至除去全部重量为止。当采用Instron 机时，试样应以12.7cm／min 的速度拉长直至加满规定的重量。若测试织物在施加的荷重下持续伸长，则相对伸长%值应该在加上该荷重后的1分钟时读取。第五步：伸长%应记为直线伸长量除以试样原长再将得数乘上100。注意，测试打湿的可固化树脂涂敷织物时，动作要快，以避免树脂固化影响测试结果。

在上述的织物上涂以下列树脂组合物：安装好备有12.7cm×2.54cm×0.318cm Teflon™高速搅拌器、加料漏斗、氮吹洗管线和温度计的3.8 升（1加仑）玻璃容器，并用氮气吹洗30分钟以保证整套装置完全干燥。经加料漏斗按顺序每间隔5分钟向反应器内加入下列化学药品：

表8 c

化学品	当量重量[3]	重量（%）
Isonate 2143L（道化学公司）	144.3	56.8
对－甲苯磺酰氯		0.05
Antifoam 1400（道化学）		0.18
丁基化羟基甲苯 ("BHT")		0.48
MEMPE[1]		1.15
Pluronic F-108 (BASF)	7250	5.00
Arcol PPG-2025 (Arco)	1016.7	22.2
Niax E-562[2]	1781	8.50
Arcol LG-650 (Arco)	86.1	5.60

[1]．“MEMPE”＝吗啉代乙基吗啉代异丙基醚。

[2]．“E－562”＝聚合物充填多元醇（原由Union Carbide 公司提供，现由Arco 公司以品名Arcol Polyol 2 4 － 3 2 提供）。

[3]．合并各成分提供NCO 与OH 之比为4.24，NCO 当量重量为323.3g／当量。

随粘度增加逐渐加快搅拌速度。临时将容器用玻璃毡保温，缓缓用加热套筒加热，让温度升至 6 5 ～ 7 1 ℃然后在此温下保持1.5 小时。把玻璃毡和搅拌器、温度计和加料漏斗一同撤去。把容器密封并放置冷却 2 4 小时。

此后，在 8 0 份树脂当中加入 2 0 份Nyad G Wollastokup 10012（购自Nyco，Willsboro，NY）微纤维填料，获得含 2 0％（重量）

微纤维填料的组合物。令树脂封在瓶内并随滚筒以大约7 rpm 转速滚动，冷却过夜。然后，把填充树脂组合物涂布在上述的织物表面，涂敷重量为3.5g 填充树脂／g 织物（即，按无填料计，大约2.8g 树脂／g 织物）。涂布方法是，保持织物处于极小张力下直接把树脂涂布在一面。然后，把涂布织物绕到1.2cm 直径聚乙烯心轴上变成3.35M 的卷材。成卷操作也是在极小张力下进行的，以避免使织物伸长。最后把卷材放进铝箔层合袋内以供以后评价。

材料的评价方法是：（1）从袋中取出卷材；（2）把卷材浸入23～25℃的水下，同时挤压3次，再最后挤掉多余的水；以及（3）把绷带包扎在前臂上。发现该材料感觉非常舒服且容易操作，不打褶。还发现该材料比典型玻纤铸造带触诊性好得多。铸造体很快变得很结实（约20～30分钟之内），且具有令人很愉快的外观。

实例9

微纤维充填树脂铸造带的圆环刚性

铸造带的刚性可以这样来定量描述：即以干态圆环强度测定时得到的压缩应力－应变（即施力对变形）曲线的坡度来度量。本文将此坡度称为材料的“圆环刚性”。

所用织物同实例5那样的编织物，不同的是，其中采用了180 旦耐纶单丝SN－40－1（提供者：Shakespear Monofilament，Columbia，SC）做为衬入纬纱。3根单丝纱中的每一根均以基本上不重叠的配置方式被横跨21根针，沿织物全幅宽垫入（注意：2相邻的单丝彼此不互相重叠，但是交替地套一根共同的针）。

把用这种目前较好的成分（纱）织成的织物置于设定在150℃温

度下的强制热空气喷枪下通过，使之热收缩。随织物在基本上无张力下卷绕在心轴上，织物因加热而收缩。然后，呈松卷形式的织物被热至175℃，使得单丝纱在收缩状态下热处理20分钟。冷却后，把织物通过一对加热（79℃）的轧光辊，使织物厚度减薄至大约0.12cm。通过这样的加工，即充分热收缩后再轧光，就制造出具有下列性能的织物：

表9a

性能	测定值
幅宽	8.9 cm
厚度	0.12 cm
延伸性[1]	45%（机器方向）

[1]．机器方向延伸性是在2.63 M／cm 宽的荷重下测得的。

在上述织物表面涂布下列树脂组合物：安装好备有12.7cm×2.54cm×0.318cm Teflon™ 高速搅拌器、加料漏斗、氮吹洗管线和温度计的 3.8 升（1加仑）玻璃容器，并用氮气吹洗30分钟以保证整套装置完全干燥。经加料漏斗按顺序每间隔5分钟向反应器内加入下列化学药品：

表9b		
化学品	当量重量[3]	重量(%)
Isonate 2143L （道化学公司）	144.3	56.8
对－甲苯磺酰氯		0.05
Antifoam 1400（道化学）		0.18
丁基化羟基甲苯 ("BHT")		0.48
MEMPE[1]		1.15
Pluronic F-108 (BASF)	7250	5.00
Arcol PPG-2025 (Arco)	1016.7	22.2
Niax E-562[2]	1781	8.50
Arcol LG-650 (Arco)	86.1	5.60

[1]．“MEMPE”＝吗啉代乙基吗啉代异丙基醚。

[2]．“E－562”＝聚合物充填多元醇（原由Union Carbide 公司提供，现由Arco 公司以品名Arcol Polyol 2 4 － 3 2 提供）。

[3]．合并各成分提供NCO 与OH 之比为4.24，NCO 当量重量为323.3g／当量。

随粘度增加逐渐加快搅拌速度。临时将容器用玻璃毡保温，缓缓用加热套筒加热，让温度升至 6 5 ～ 7 1 ℃然后在此温下保持1.5 小时。把玻璃毡和搅拌器、温度计和加料漏斗一同撤去。把容器密封并放置冷却 2 4 小时。

制备了单独的两批树脂／微纤维悬浮液。为制备第一批悬浮液

（“#9－20”），在80份树脂当中加入20份Nyad G Wollastokup 10012（购自Nyco，Willsboro，NY）微纤维填料，获得含20%（重量）微纤维填料的组合物。为制备第二批悬浮液（“#9－25”），在75份树脂中加入25份Nyad G Wollastokup 10012（购自Nyco，Willsboro，NY）微纤维填料，制成含25%（重量）微纤维填料的组合物。把该悬浮液密封在瓶子中并随滚筒以大约7rpm 的转速滚动，冷却过夜。

随后，将填充树脂组合物分别涂在上述织物表面，涂敷重量为3.8～4.0g填充树脂／g织物。涂布方法是，保持织物处于极小张力下，把树脂直接涂布在一面上。然后，把涂敷织物绕1.2cm 直径的聚乙烯心轴转变成3.35m长的卷。成卷操作也是在极小张力下进行的，以避免使织物伸长。最后，把卷材放进铝箔层合袋内供以后评价。

对材料按照前面所讨论的干态圆环强度试验进行测试并获得下面的性能结果。另外，还对两种现成的玻纤铸造材料进行了测试，做为对照。

表9c

试样	填料含量(%)	涂层重量，(g/g 织物)	圆环强度，(N／cm宽)	圆环刚性，(N／cm宽)
#9-20	20	4.0	140	2320
#9-25	25	3.8	160	2890
Scotchcast™ Plus 铸造带			88.3	2570
Dynacast™ Extra			100.7	1950

如上表数所显示，含有微纤维填料的非玻纤带具有与市售的玻纤铸造带不相上下的圆环刚性。

熟悉此项技术的人会很清楚，在不背离本发明的范围和原则的前提下，可以对本发明做出各种各样的修改和选择，故而应该理解，本发明不局限于本文举出的说明性具体方案。