



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGNINGSSKRIFT 65707

C (45) Patentti myönnetty 10 07 1984
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³ /Int.Cl.³ A 61 F 13/04, A 61 L 15/07

(21) Patentihakemus — Patentansöknings 773323
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 07.11.77
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag 07.11.77
(41) Tullut julkaisuksi — Blivit offentlig 10.05.78
(44) Nähtävölkäpanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 30.03.84
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 09.11.76

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2651089.4

- (71) Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Franz Alfred Straube, Leverkusen, Günther Lehnert, Leverkusen, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Sidosmateriaali ja menetelmä tukisidoksen valmistamiseksi - Föbunds-material och förfarande för framställning av ett stödförband

Keksintö koskee sidosmateriaalia ja menetelmää tukisidoksen valmistamiseksi. Kipsillä impregnoitujen siteiden käyttö jäykistäväinä sidosmateriaalina on tunnettu. Tällaiset kipsisidokset ovat hyvin raskaita, läpäisevät huonosti ilmaa, menettävät nopeasti lujuutensa kosteassa tilassa esimerkiksi veden vaikuttaessa kovettuneeseen sidokseen, ne estävät niiden röntgenabsorption ja -sironnan johdosta röntgenkuvien diagnostisen tulkinnan ja ne aiheuttavat puutteellisen vedenkeston johdosta usein ihoärsytyksiä, jotka johtuvat bakteerien tai sienten kasvusta sidoksessa.

Sen vuoksi on yritetty ottaa käyttöön sidosmateriaaleja, joihin ei liity näitä haittapuolia. Niinpä on yritetty esimerkiksi kyllästää sidosmateriaali UV-valolla kovettuvilla polymeeriliuosilla ja kovettaa tällöin valmistettu sidos säteililyttämällä UV-lampulla (Chemical Orthopaedics and Related Research 103, 109-117, (1974)).

Tällöin vaadittava UV-säteiden käyttö on monimutkaista; niinpä saavuttaa UV-valo ainoastaan sidoksen uloimmat kerrokset, niin että kovettuminen ei tapahdu ollenkaan syvemmissä kerroksissa tai vaatii pitemmän ajan. Tämän menetelmän toinen huomattava haittapuoli perustuu siihen seikkaan, että UV-säteilytyksen vaikutuksesta tapahtuvan kovettumisen aikana ei ole mahdollista tarkkailla murtumakohtaa röntgenkontrollin avulla.

Saksalaisessa hakemusjulkaisussa DE 2 353 212 kuvataan jäykistävää sidosmateriaalia, joka koostuu taipuisasta perusmateriaalista, jossa on oksikarbonyyli-isosyanaattiryhmiä sisältäviä aineita. Tätä saksalaisen hakemusjulkaisun DE 2 353 212 mukaista sidosmateriaalia ei voitu käytännössä ottaa kuitenkaan käyttöön, koska toisaalta siteiden valmistus oli lähes mahdotonta oksikarbonyyli-isosyanaattien erittäin suuren reaktiokyvyn vuoksi ja toisaalta tällaisten siteiden avulla valmistettujen tukisidosten lujuus ei täyttänyt käytännön asettamia vaatimuksia. Sen lisäksi johti oksikarbonyyli-isosyanaattien suuri reaktiokyky impregnoitujen siteiden erittäin huonoon varastointistabiliteettiin, koska oksikarbonyyli-isosyanaatti- ja uretaaniryhmiä sisältävät DE-hakemusjulkaisun 2 353 212 mukaiset esipolymeerit kovettuvat itse nopeasti ilman kosteus poissuljettuna.

Myöskään saksalaisessa hakemusjulkaisussa DE 2 357 931 kuvattu menetelmä kovetettujen kääreainesten valmistamiseksi soveltuu tuskin lääketieteelliseen käyttöön, koska tässä julkaisussa kuvattu ilman kosteuden vaikutuksesta tapahtuva kovettuminen vaatii liian pitkän ajan.

Nyt on keksitty uusi sidosmateriaali, joka soveltuu tukisidosten valmistamiseen lääketieteelliseen tai eläinlääketieteelliseen käyttöön. Keksinnön mukaisella sidosmateriaalilla ei ole tunnettujen materiaalien haittapuolia. Esillä olevalla keksinnöllä on erityisesti seuraavat edut:

1. Röntgensäteiden läpäisevyys on erittäin hyvä, niin että röntgendiagnoosi sidoksen läpi ei käytännöllisesti katsoen tule estetyksi;

2. Painonsäästö on huomattava verrattuna tekniikan tason kipsisiteisiin sidoksen tukivaikutuksen ollessa sama, ja se on 80%;

3. Sidokset ovat vedenkestäviä;
4. Sidokset saavuttavat tukikelpoisuutensa jo 10 min, kulluttua;
5. Sidoksen kovettuessa on reaktiolämpö vähäinen verrattuna klassisiin kipsisidoksiin;
6. Sekä sidosten asettaminen että myös poisotto paranemisprosessin päätyttyä ovat erittäin yksinkertaisia ja siistejä;
7. Ihoärsytysten vaara bakteerien tai sienten vaikutuksesta on paljon pienempi verrattaessa tunnettuihin kipsisidoksiin;
8. Sidoksen asettaminen ei vaadi minkäänlaisten laitteiden käyttöä;
9. Keksinnön mukaisten sidosten ilmanläpäisevyys ja hengitysaktiiviteetti ovat erinomaisia.

Keksintö koskee veden vaikutuksesta kovettuvaa sidosmateriaalia, joka käsittää joustavan ilmaa läpäisevän siteen, joka on kyllästetty ja/tai päällystetty 50-300 paino-%:lla, laskettuna käsittelemättömän siteen painosta, vapaita NCO-ryhmiä sisältävää ainetta sidosmateriaalille on tunnusomaista, että aine käsittää 5-30 paino-% NCO-ryhmiä sisältävän esipolymeerin, joka on valmistettu yhdestä tai useasta aromaattisesta polyisosyanaatista ja ja yhdestä tai useasta polyolista ja joka sisältää 0,05-2,5 paino-% tertiäärisiä typpiatomeja.

Keksintö koskee myös menetelmää tukisidoksen valmistamiseksi lääke- tai eläinlääketieteelliseen käyttöön, jolloin tuettava ruumiinosa peitetään ilmaa läpäisevällä siteellä, jonka päälle saatetaan itsekovettava side. Menetelmälle on tunnusomaista, että itsekovettuvana siteenä käytetään edellä kuvattua keksinnön mukaista sidosmateriaalia, joka välittömästi ennen käyttöä on kyllästetty vedellä.

Suoritettaessa keksinnön mukaista menetelmää peitetään tuettava ruumiinosa ensiksi ilmaa läpäisevällä, ei impregnoidulla alivuorauksella. Sopivia materiaaleja tähän alivuoraukseen ovat esim. huokoinen paperi, karstaharsoaineet tai tekstiileistä koostuvat sideaineet. Edullisesti käytetään alivuoraukseen sellaisia aineita, jotka ovat ainoastaan rajoitetusti hydrofiilisiä. Erittäin hyvin soveltuu sen vuoksi esim. polyesteristä tai polypropyleenistä koostuva karstaharsoaine.

Näin alivuoratun ruumiinosan ympärille kääritään keksinnön mukaista menetelmää suoritettaessa lopuksi edeltäkäsillä vedellä kyllästetty keksinnön mukainen side. Keksinnön mukaisesti käytettävien siteiden vedellä kyllästäminen tapahtuu välittömästi ennen niiden käyttöä esim. upottamalla siteet veteen.

Keksinnön mukaisten siteiden kohdalla on kysymys määrätyillä isosyanaattiprepolymeereillä impregnoituista, ilmaa läpäisevistä taipuisista pintarakenteista, joiden paino on 20-1000, edullisesti 30-500 g/m², edullisesti ovat ne tekstiilipohjaisia. Sopivia tällaisia pintarakenteita ovat esimerkiksi:

1. Tekstiilikankaat tai neuleet, joiden paino on 20-200 g/m², edullisesti 40-100 g/m², ja joiden lankatiheys on edullisesti 2-20 lankaa jokaista senttimetriä kohden pituus- ja poikittaissuunnassa. Tekstiilikankaat tai neuleet voivat olla valmistetut kaikista mahdollisista luonnon- tai synteettisistä langoista. Edullisesti käytetään kuitenkin kankaita tai neuleita, jotka on valmistettu sekalangoista, jotka on puolestaan saatu sekä hydrofobisista (vettä karttavista) langoista tai kuiduista, joilla on korkea E-moduuli (esimerkiksi polyesteristä) että hydrofiilisistä (vettä suosivista) luonnon- tai synteettisistä langoista tai kuiduista (esim. puuvillasta tai polyamidista).

2. Lasikuitukankaat tai -neuleet, joiden paino on 60-500 g/m², edullisesti 100-400 g/m² ja joiden lankatiheys on edullisesti 2-20 lankaa/cm pituus- tai poikittaissuunnassa. Lasikuitukankaita, jotka on varustettu hydrofiilisellä liisterillä, pidetään edullisina.

3. Sitomattomat tai sidotut tai neulotut karstaharsot, joiden perustana ovat epäorgaaniset ja edullisesti orgaaniset kuidut, joiden paino on 30-400 g/m², edullisesti 50-200 g/m².

Keksinnön mukaisten jäykistyssidosten valmistukseen tukivahvisteiden tai lastojen muodossa soveltuvat myös edellä mainitun laatuiset karstaharsot, joiden paino oli aina 1000 g/m² saakka.

Kohdassa 1. mainitut kankaat tai neuleet soveltuvat erinomaisesti.

Edellä esimerkkinä mainittujen taipuisien pintarakenteiden impregnoimiseen soveltuvat NCO-prepolymeerit ovat erityisesti sellaisia, jotka sisältävät 5-30 paino-%, edullisesti 10-25 paino-% aromaattisesti sitoutuneita isosyanaattiryhmiä ja 0,05-2,5, edullisesti 0,1-1,5 paino-% tertiäärisiä amiinityypiatomeita. Lähtöaineiden viskositeetin sopivalla valinnalla NCO-prepolymeerien valmistuksessa huolehditaan siitä, että NCO-prepolymeerien viskositeetti on 5000 - 50 000, edullisesti 10 000 - 30 000 cP/25°C.

NCO-prepolymeerien valmistus tapahtuu sinänsä tunnetulla tavalla antamalla ylimääräisten määrien aromaattisia polyisosyanaatteja reagoida tertiääristä amiinityyppä sisältävien polyolien kanssa.

Sopivia aromaattisia polyisosyanaatteja ovat kaikki mahdolliset polyuretaanikemian aromaattiset polyisosyanaatit, kuten niitä on esimerkiksi kuvattu julkaisussa "POLYURETHANS", Chemistry and Technology, Teill, Interscience Publishers (1962) tai julkaisussa "Kunststoff-Handbuch", Band VII, Polyurethane, Carl Hansen Verlag München (1966). Edullisesti käytetään 2,4-di-isosyanatolueenia, 2,6-di-isosyanatolueenia, näistä isomeereistä koostuvia seoksia, 4,4'-di-isosyanatodifenyylimetaania, 2,4'-di-isosyanatodifenyylimetaania, näistä isomeereistä koostuvia, mahdollisesti vielä vähäisiä määriä 2,2'-di-isosyanatodifenyylimetaania sisältäviä seoksia tai edellämainittujen polyisosyanaattien tai polyisosyanaattiseosten mahdollisia seoksia, joita saadaan fosgenoimalla aniliini/formaldehydi-kondensaatit ja jotka sisältävät 2,2'-, 2,4'- ja 4,4'-di-isosyanato-difenyylimetaanin ohella difenyylimetaani-ryhmän suurempiymiä polyisosyanaatteja. Näitä viimeksimainittuja difenyylimetaani-ryhmän polyisosyanaatti-seoksia pidetään erittäin edullisina.

Sopivia tertiääristä amiinityyppä sisältäviä polyoleja ovat esimerkiksi:

1. Pienimolekyyliset tertiääristä tyyppä sisältävät eetteriryhmistä vapaat polyolit, joiden molekyylipainoalue on 105-300 kuten esim. N-metyyli-dietanoliamiini, N-etyyli-dietanoliamiini, N-metyyli-dipropanoliamiini, trietanoliamiini tai tripropanoliamiini;

2. Tertiääristä tyyppä sisältävät polyesteripolyolit, joiden molekyylipainoalue on 300-2000, edullisesti 800-1500, ja joita voidaan saada antamalla useampiemäksisten happojen reagoida edellä esimerkiksi mainittujen aminoalkoholien kanssa, mahdollisesti

käyttäen samanaikaisesti typestä vapaita moniarvoisia alkoholeja. Sopivia moniarvoisia happoja ovat esimerkiksi adipiinihappo, ftaalihappo tai heksahydroftaalihappo. Sopivia typestä vapaita moniarvoisia alkoholeja polyesterien valmistamiseksi ovat esim. etyleeniglykoli, tetrametyleeniglykoli, heksametyleeniglykoli tai trimetyylipropaani.

3. Tertiääristä amiinityyppä sisältävät polyeetteripolyolit, joiden molekyylipainoalue on 300-2000, edullisesti 800-1500, ja joita voidaan saada sinänsä tunnetulla tavalla alkoksiloimalla typpipitoiset käynnistysmolekyylit. Sopivia typpipitoisia käynnistysmolekyylejä ovat esimerkiksi edellä esimerkkinä mainitut aminoalkoholit tai vähintään kaksi N-H-sidosta sisältävät amiinit kuten esim. etyleenidiamiini, aniliini tai heksametyleenidiamiini. Sopivia alkyleenioksideja polyeettereiden valmistamiseksi ovat esim. etyleenioksidi tai propyleenioksidi. Erittäin edullisina pidetään mainittujen typpipitoisten käynnistysmolekyylien propoksilointituotteita.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävien, keksinnön mukaisten siteiden impregnointi esim. mainituilla NCO-prepolymeereillä voi tapahtua halutulla tavalla. Tällöin suoritetaan siteille esim. kyllästys- tai kerrostusprosessi tavanomaisilla laitteilla esimerkiksi raakeloimalla, kyllästämällä ja lopuksi puristamalla valsseilla tai sentrifugoimalla, pirsrottamalla tai päällesivelemällä käyttäen suunnanvaihtomenetelmää. Tällöin voidaan NCO-prepolymeeriä käyttää joko aineena tai liuoksena. Käytettäessä liuoksia käytetään edullisesti helposti haihtuvia liuottimia kuten esim. metyleenikloridia.

Pintayksikön painon, taipuisan kantaja-aineen silmukan reiän leveyden ja käytettävän NCO-prepolymeerin päällystysmäärän sopivalla valinnalla edelläilmoitettujen alueiden sisällä huolehditaan siitä, että tapahtuu ainoastaan kuitumateriaalien peittäminen säilyttämällä ontelotilat tarkoituksena taata haluttu hengitysaktiiviteetti.

Impregnoitu kantaja-aine vapautetaan käytettäessä myös apuliuottimia näistä esimerkiksi vakuunikäsittelyn avulla. Impregnoinnin jälkeen voidaan saadut keksinnön mukaiset siteet varastoida suljetuissa laitteissa kosteus poissuljettuna. Edullisesti tapahtuu keksinnön mukaisten siteiden varastointi kääreinä tai levyn muodossa ilmatiiviisti suljetuissa astioissa, jotka ovat metallista, kuten esimerkiksi alumiinista. Erittäin hyvin soveltuvat keksinnön mukaisien siteiden varastointiin yhteenhitsatut pussit, jotka koostuvat

polyetyleenillä kerrostetuista alumiinifolioista tai kosteuden kestävät suljetut alumiinirasiat.

Yksi keksinnön mukaisten siteiden eduista on, verrattuna saksalaisen patenttihakemuksen 2 353 212 siteisiin, että ne ovat niin ilmatiiviisti pakattuja, että ne voidaan varastoida normaaliolosuhteissa.

Keksinnön mukaisten siteiden käyttö keksinnön mukaisessa menetelmässä voi sitten tapahtua sopivana ajankohtana ottamalla siteet pois astioista ja kyllästäväällä ne vedellä.

Suoritettaessa keksinnön mukaista menetelmää sovitetaan tukisidoksen paksuus kulloistenkin lääketieteellisten vaatimusten mukaisesti. Siteet paksuus on yleensä 3-10 mm. Keksinnön mukaisia siteitä voidaan käyttää keksinnön mukaisessa menetelmässä sekä tukisidosten valmistamiseen käärimällä siteet tuettavien ruumiinosien ympärille että myös mahdollisesti levymäisessä muodossa tukivahvisteiden tai lastojen valmistamiseen.

Siteiden värjäys esimerkiksi lisäämällä pigmenttejä tai väriaineita NCO-prepolymeereihin on samoin mahdollista. Keksinnön mukaisesti valmistettujen tukisidosten jäykkyyden kohottamiseksi on myös mahdollista sekoittaa sidosten impregnointiin käytettyihin NCO-prepolymeereihin kemiallisesti inerttejä mutta myös veden vaikutuksesta kovettuvia epäorgaanisia lisäaineita, vaikkakin tällainen lisäys ei ole yleensä tarpeellinen keksinnön mukaisessa menetelmässä saatujen tukisidosten erinomaisten mekaanisten ominaisuuksien vuoksi. Sopivia lisäaineita olisivat esim. liitu, lasikuidut tai kipsi.

Esimerkki 1

12 cm leveä sideharso, joka koostuu valkaistusta puuvillasta, ja jonka pituus on 4 m, paino 31 g/m^2 ja lankatiheys on 11 lankaa/cm pituussuunnassa ja 8 lankaa/cm kudotun siteen poikittaissuunnassa impregnoidaan 24 g:lla NCO-prepolymeeriä, joka koostuu a) aniliini-formaldehydi-kondensaatin fosgenointituotteesta, joka sisältää 30 paino-% NCO-ryhmiä ja jonka viskositeetti on 200 cP 25°C :ssa ja b) trietanoliamiinin propoksiloinnilla saadusta trihydroksipolyeetteristä, jonka OH-luku on 146 ja viskositeetti on 1200 cP/ 25°C painosuhteessa a:b = 3 : 1 (tert.-N: 0,3 paino-%; 18,7 paino-% vapaita NCO-ryhmiä, viskositeetti 21 300 cP 25°C :ssa) valssi-impregnointilaitteella ilmankosteus tarkasti poissulkien (kastepiste alle

-50°C:een), kääritään polyetyleenisydämen ympärille ja suljetaan lakkaamalla pussiin, joka koostuu kolmikerroslaminaatista (polyesteristä, alumiinista, polyetyleenistä).

1 viikon kestäneen, 25°C:ssa tapahtuneen varastoinnin jälkeen otetaan impregnoitu side pakkauksesta, upotetaan 3-5 sekunnin ajan noin 25°C:seen veteen ja sekoitetaan kevyesti. Lopuksi kääritään 3 minuutin sisällä putkenmuotoinen muotokappale, jonka sisäläpimitta on 42 mm ja pituus noin 12 cm.

Lisättäessä hieman lämpöä (ulkopinnan lämpötila maks. 35°C) kovettuu tukisidos edelleen 5 minuutin aikana stabiiliksi, tuki-kelpoiseksi muotokappaleeksi, jolla on erinomainen sidostarttuvuus.

Esimerkki 2

Esimerkin 1. menetelmän mukaisesti valmistetaan 30 impregnoitua sidettä ja tutkitaan niitä 3, 6, 9 kuukautta kestäneen 25°C:ssa tapahtuneen varastoinnin jälkeen niiden käyttökelpoisuuden suhteen. Kuten esimerkissä 1. saadut tutkittavat näytteet osoittavat taivutuskokeessa (vapaa etäisyys 40 mm, taivutuskuormitus maks 50 kp) kuormituksesta riippuvaisen muovauksen maksimaalisen poikkeaman $\pm 10\%$ ja ovat tällaisten käsin valmistettujen tutkittavien näytteiden valmistuksesta riippuvaisen poikkeaman alueella. Aina maksimaaliseen rasitukseen saakka ei esiintynyt minkäänlaisia murtumia kuvatuissa tutkittavissa näytteissä.

Esimerkki 3

Esimerkin 1 menetelmä toistettiin, kuitenkin käyttäen 4 m pitkän sideharson asemesta 2 m pitkää loimineulesidettä (leveys 10 cm), joka koostuu sekalangasta, jossa on 67 % polyesterikuituja ja 33 % puuvillakuituja, ja jonka paino on 97 g/m² ja lankatiheys on 4 lankaa/cm pituussuunnassa ja 10 lankaa/cm siteen poikkisuunnassa. Esimerkissä 1. kuvatun NCO-prepolymeerin ja kankaan välinen painosuhte oli 1,4:1. Esimerkin 1. menetelmän mukaan valmistettu tutkittava näyte kovettui 6-7 minuutissa ja sillä oli mekaanisesti tutkittaessa sama jäykkyys kuin esimerkin 1. mukaan valmistetulla tutkittavalla näytteellä, jonka siteen pituus oli kaksinkertainen.

Esimerkki 4

12 cm leveä sideharso, joka koostuu sekalangasta, jossa on 40 % puuvillaa ja 60 % viskoosia, ja jonka paino on 30 g/m^2 ja jonka lankatiheys on 12 lankaa/cm loimessa ja 8 lankaa/cm kuteessa, impregnoidaan kosteus poissulkien 25 g:lla esimerkissä 1. kuvattua NCO-prepolymeeriä, joka on liuoksen muodossa metyleeni-kloridissa (prepolymeerin/liuottimen painosuhte = 1/1) ja liuotin poistetaan öljypumppuvakuuissa. Hartsilla impregnoitu side pakataan kuten esimerkissä 1. ja varastoidaan 1 kuukauden ajan 25°C :ssa. Tämän ajan kuluttua avataan pakkaus ja valmistetaan tutkittava näyte, kuten esimerkissä 1. kuvattiin. Sitomisaika ja lujuus vastasivat esimerkin 1. tutkittavan näytteen vastaavia arvoja.

Esimerkki 5

Vastaavasti kuten esimerkissä 4, valmistettiin 45 sidettä ja pakattiin. 3 kuukauden aikana käytettiin siteitä kliinisessä tutkimuksessa lääketieteellisten jäykistyssidosten valmistukseen ja edelleenkäyttö tapahtui sellaisten potilaiden ylä- ja alaraajoissa, joilla oli suuren putkiluun murtumia. Alivuorausmateriaalina käytettiin polyesterikarstaharsoa tai puuvillavanua, joiden paksuus oli noin 0,4 cm. Sidokset kovettuivat maksimaalisesti 10 minuutissa ja ne kuormitettiin jo 1 tunnin kuluttua.

Tukisidokset voitiin asettaa likaamatta sairaalatiiloja ja ne sallivat sidoksen tarkan muotoilun. Luunmurtumakohtien röntgenkontrollia varten ei niitä täytynyt poistaa, koska ei havaittu röntgenkuvien minkäänlaista varjostumista. Jäykistyssidoksia ei voitu röntgenologisesti osoittaa käytännössä ollenkaan.

Jäykistyssidosten poistamiseen käytettiin kipsiteknologiassa tavanomaisia työkaluja (kipsisaksia, värähtelevää sahaa). Pölynkehittyminen oli kaikissa tapauksissa äärimmäisen vähäistä verrattuna kupsisidoksiin. Kaikki potilaat pitivät jäykistyssidosten erittäin vähäistä painoa ja hyvää hengitysaktiiviteettiä hyvin miellyttävinä.

Kaikissa tapauksissa oli peitettyjen ihoalueiden tila erittäin tyydyttävä. Allergisia reaktioita ei voitu havaita ollenkaan.

Esimerkki 6

Lasikuitukangassiteet, joiden pituus oli 1 m ja leveys noin 10 cm, ja joiden paino oli 285 g/m^2 ja lankatiheys 20 lankaa/cm

loimessa ja 6 lankaa/cm kuteessa impregnoitiin esimerkissä 1. kuvatulla NCO-prepolymeerillä esimerkin 4. menetelmän mukaisesti. Prepolymeerin käyttömäärä oli 150 g/m^2 . Vastaavasti kuten esimerkissä 1. valmistettiin käsin putkenmuotoisia tutkittavia näytteitä, joilla oli kuvatunlaiset mitat ja rasitettiin taivutuksen suhteen. 50 kp:n rasitus ei aiheuttanut murtumia; maksimaalinen taivutusesimerkin 2 koe-olosuhteissa oli 4 mm.

Esimerkki 7

Esimerkin 4. menetelmän mukaisesti impregnoitiin lasisilk-kikankaasta oleva side, jonka pituus oli 2,3 m ja leveys 10 cm, ja jonka lankatiheys oli 20 lankaa/cm loimessa ja 6 lankaa/cm kuteessa ja jonka paino oli 290 g/m^2 , 69 g:lla esimerkissä 1. kuvattua prepolymeeriä. Impregnoinnin jälkeen saatettiin siteen pituus noin 8 cm:ksi ja pakattiin peltirasiaan kosteus poissulkien ilmatiiviisti. Muutamien kuukausien varastointiajan jälkeen otettiin side pakkauksesta ilman mitään muutoksen merkkiä, asetettiin noin 2 min. ajaksi veteen, jonka lämpötila oli 20°C ja levitettiin polyetyleenifolion päällä siten, että muodostui 6 yhtä pitkää päällekkäinolevaa kerrosta. 3 min. kuluttua kohosi PU-hartsin viskositeetti voimakkaasti, kun kohotettiin lämpötilaa kohtuullisesti. Tässä tilassa muotoiltiin sidos kyynärvarteen siten, että tukeva puolitulokivahviste muodostui ranneniveleen ja kyynärvarteen. Edelleen 2 minuutin kuluttua oli kovettumisreaktio päättynyt. Muotosta biili puolitulokivahviste asetettiin edelleen jäykistymistä varten kehämäiseen jäykistyssidokseen.

Esimerkki 8

Esimerkissä 4. kuvatun liuosimpregnoinnin menetelmän mukaisesti impregnoitiin neulottu karstaharso, joka koostui polyesterikuiduista ja jonka korkeus oli noin 4 mm ja paino oli 820 g/m^2 $10 \times 25 \text{ cm}$ suuruisina kaistaleina, 240 paino-%:lla - ottaen huomioon tekstiilipaino- esimerkissä 1. kuvattua PU-prepolymeeriä. Impregnoidut karstaharsot upotettiin noin 1 minuutin ajaksi noin 40°C :seen lämpimään veteen ja muotoiltiin heti puolitulokivahvisteena ihmisen kyynärvarteen tavanomaisen alivuorauksen jälkeen. Kovettuminen oli päättynyt noin 5 min. kuluttua.

Saatu muotokappale varustettiin mekaanisesti ilmarei'illä ja se toimi lääketieteellisessä käytössä ulkoisena kyynärvarsilastana.

Esimerkki 9

Esimerkissä 4. kuvatun liuosimpregnoinnin menetelmän mukaisesti valmistettiin esimerkissä 3. karakterisoituja siteitä NCO-ryhmiä sisältävällä prepolymeerillä joka koostui a) aniliini-formaldehydi-kondensaatin fosgenointituotteesta, jossa oli 30 paino-% NCO-ryhmiä ja jonka viskositeetti oli 100 cP 25°C:ssa ja b) etyleenidiamiinin propoksiloinnilla saadusta polyeetteristä, jonka moolipaino oli 1140 ja OH-luku 196 painosuhteessa a:b = 4 : 1 (prepolymerin viskositeetti oli 15 400 cP 25°C:ssa; vapaa NCO 20,4 paino-%, tertiäärinen N: 0,24 paino-%).

Työstettäessä esimerkissä 1. kuvattuja tutkittavia näytteitä saatiin tulokseksi noin 8 min. pituinen kovettumisaika. Mekaanisesti tutkittaessa oli tutkittavien näytteiden iskunkestävyys erittäin hyvä.

Esimerkki 10

Esimerkin 4. menetelmän mukaisesti valmistettiin joukko jäykistyssiteitä ja työstettiin tutkittaviksi näytteiksi. Kulloinkin 4 tutkittavaa näytettä (siteen pituus 4 m, siteenleveys 10 cm) varastoitiin 1 litrassa kahdesti tislattua vettä 4 tunnin ajan 23°C:ssa ja 2 tunnin ajan 50°C:ssa, ja vesipitoisia uutteita tutkittiin suodattamisen jälkeen niiden hiilipitoisuuden suhteen. C-pitoisuus oli 0,002-0,007 paino-% ja osoittaa, että kovettuneet siteet eivät käytännössä vapauta kostutuksen yhteydessä mitään orgaanista ainetta.

Esimerkki 11

Esimerkin 1. menetelmän mukaisesti valmistettiin siteitä ja työstettiin edelläkuvatunlaatuiseksi tutkittaviksi näytteiksi. Noin 24 tunnin kuluttua tutkittiin osaa tutkittavista näytteistä niiden taivutus-/murtumislujouden suhteen. Toista osaa tutkittavista näytteistä varastoitiin 2 tunnin ajan vedessä, jonka lämpötila oli noin 20°C ja kuivumisen jälkeen tutkittiin vertaamalla edellä mainittuihin tutkittuihin näytteisiin aina 50 kp:n suuruiseen maksimirasitukseen saakka. Lujouden väheneminen vedessä varastoinnin johdosta ei ollut statististen virheiden puitteissa merkittävää. Tämä osoittaa, että suihkun otto tai kylpeminen käytettäessä keksinnön mukaista jäykistyssidosta ovat mahdollisia.

Esimerkki 12

Esimerkin 1. menetelmän mukaisesti impregnoitiin 12 cm leveä puuvillainen sideharso (edelläolevat erikoismääritelmät) NCO-prepolymeerillä, joka koostui 4,4'-difenyylimetaanidi-isosyanaatin ja 2,4'-difenyylimetaanidi-isosyanaatin seoksesta (painosuhte 1:1,5) propoksiloidun trietanoliamiinin kanssa, jonka moolipaino oli noin 1200 ja OH-luku oli 146, painosuhteessa 1,25:1 esimerkin 4. mukaisesti. Prepolymeeri sisälsi noin 12 % vapaita NCO-ryhmiä ja sen viskositeetti oli 19 000 cP 25°C:ssa.

Esimerkin 1. mukaisesti valmistettu tutkittava näyte oli kovettunut jo 5 minuutin kuluttua ja sillä oli lääketieteelliseen käyttöön riittävä lujuus ja se oli ilmaa ja kosteutta erittäin hyvin läpäisevä.

Esimerkki 13

Esimerkin 4. menetelmän mukaan impregnoitiin 10 cm leveä ja 4 m pitkä kudottu side, joka koostui sekalangasta, jossa oli 65 % polyesteriä ja 35 % puuvillaa, ja jonka paino oli 60 g/m² ja lankatiheys 12 lankaa/cm loimessa, tai 8 kaksoislankaa/cm kuteessa, noin 160 paino%:lla esimerkissä 12. kuvattua NCO-prepolymeeriä - ottaen huomioon tekstiilipaino - ja pakattiin polyetylenillä kerrostettuun alumiini-lakka-reuna-pussiin. 9 kuukautta kestäneen ja keskimäärin 23°C:ssa tapahtuneen varastoinnin jälkeen käytettiin sidettä tutkittavan näytteen valmistukseen esimerkin 1. mukaisesti. Työstäminen ja mekaaniset tutkimukset eivät osoittaneet mitään merkittäviä eroja vapaasti valmistettujen siteiden ja tutkittavien näytteiden ominaisuuksien välillä.

Esimerkki 14

Esimerkin 4. menetelmän mukaisesti impregnoitiin 50 cm pitkä neuletuote, joka koostui ei-kiharretusta polyakrylinitriili-langasta, ja jonka leveys on 10,5 cm, ja jonka avoin silmukan reiän suuruus on noin 1 mm² ja jonka paino on 238 g/m² (kaksinkertaisesti asetettuna) kulloinkin 12 g:lla esimerkissä 1. kuvattua prepolymeriä ja työstettiin kuten esimerkissä 1. kuvattiin tutkittaviksi näytteiksi, jolloin neuletuotteita käytettiin kaksikerroksina siteinä. Kovettumisaika oli noin 7 minuuttia. Saatiin tutkittavia näytteitä, joiden hengitysaktiiviteetti oli hyvä ja joiden sidostart-

tuvuus oli erinomainen, niin että kovettuneiden siteiden aukikäärminen oli mahdollista ainoastaan kudonnaisen rakenteen häviämisen johdosta.

Esimerkki 15

Esimerkin 4. menetelmän mukaisesti impregnoitiin joukko esimerkissä 13. karakterisoituja siteitä, joiden pituus oli 4 m, esimerkissä 1. kuvatulla PU-prepolymeerillä, jolloin käyttömäärä oli 104, 156 ja 208 paino% - ottaen huomioon kuivien impregnoimattomien siteiden paino.

Esimerkin 1. mukaisesti valmistettuun tutkittavaan näytteen liimattiin läpinäkyvä putki, jonka pituus oli 30 cm ja halkaisija 0,9 cm ja mitattiin 10 cm korkean vesipylvään ulosjuoksu-aika.

Impregnoitaessa 104 ja 156 paino-%:lla oli tämä aika noin 3 sekuntia; impregnoitaessa 208 paino-%:lla piteni aika noin 10 minuuttia.

Tämä koe osoittaa optimaalisesti 150 - 160 %:lla impregnoitujen siteiden erinomaisen hengityksaktiiviteetin. Äärimmäisen alhaisilla arvoilla impregnoitujen siteiden (104 %) ollessa kysymyksessä tuhoutui tutkittava näyte jo 35 kp:n kuormituksessa taivutuskokeessa, kun taas suuremmilla arvoilla impregnoidut tutkittavat näytteet pysyivät 50 kp:n kuormituksessa täysin ehjinä ja muotoiltuivat uudelleen ainoastaan 2 mm:n verran.

Esimerkki 16 (Vertausesimerkki)

Esimerkin 4. menetelmän mukaisesti impregnoitiin joukko sideharsoja, jollaisia kuvattiin esimerkissä 4., kulloinkin 25 g:lla trimeeristä heksametyleenidi-isosyanaattia. Impregnoituja siteitä sekoitettiin 10 sekunnin ajan vedessä, jonka lämpötila oli 20°C ja työstettiin putkenmuotoisiksi tutkittaviksi näytteiksi, joiden sisäläpimitta oli 42 mm ja pituus noin 12 cm. Kovettumisaika noin 23°C:ssa oli noin 48 tuntia.

Eräässä toisessa koesarjassa lisättiin polyisosyanaattiin 0,3 paino-% tertiääristä tyyppiä N,N-dimetyylianiiliini aktivaattorina. Vastaavat tutkittavat näytteet eivät osoittaneet kovettumisaajan merkittävää lyhenemistä, kuitenkin esiintyi epämiellyttävä hajurasitus sitoutumattoman amiinin johdosta.

Eräässä toisessa koesarjassa käytettiin N,N-dimetyylianiiliinin sijasta N,N-dimetyyliaminoetaania aktivaattorina. Myöskään täl-

laisista siteistä valmistetut tutkittavat näytteet eivät kovettu-
neet merkittävästi nopeammin kuin lähtöaine. Hajurasitus oli samoin
todettavissa.

Esimerkki 17

(Vertausesimerkki)

Esimerkin 4. menetelmän mukaisesti impregnoitiin sideharsot
(edelläilmoitetut erikoismääritelmät) NCO-prepolymeerillä, joka
koostui a) aniliini-formaldehydi-kondensaatin fosgenointituotteesta,
joka sisälsi 30 paino-% NCO-ryhmiä ja jonka viskositeetti oli 100 cP
25°C:ssa ja b) kostealla glyseriinillä käynnistetystä polypropyleeni-
glykoli-polyeetteristä, jonka OH-luku oli 159 ja molekyyli-
paino 920, ja jonka toiminnallisuus määritettiin 2,62:ksi. Painosu-
de a:b oli 3:1. Prepolymeerin viskositeetti oli 12 600 cP 25°C:ssa
ja se sisälsi 20,4 paino-% vapaita NCO-ryhmiä.

Siteet työstettiin lakalla suljetuissa polyetylenei-alu-
miini-polyesteri-pusseissa tapahtuneen välivarastoinnin jälkeen
esimerkissä 1. kuvatun menetelmän mukaisesti tutkittaviksi näyt-
teiksi ja määritettiin kovettumisaika. Tämä oli kaikissa tapauk-
sissa yli 45 minuuttia ja osoittaa, että aktivaattorivapaa prepoly-
meerisysteemi ei sovellu lääketieteelliseen käyttöön tukisidoksena.

Patenttivaatimukset

1. Veden vaikutuksesta kovettuva sidosmateriaali, joka käsittää joustavan, ilmaa läpäisevän siteen, joka on kyllästetty ja/tai päällystetty 50-300 paino-%:lla, laskettuna käsittelemättömän siteen painosta, vapaita NCO-ryhmiä sisältävää ainetta, t u n n e t t u siitä, että aine käsittää 5-30 paino-% NCO-ryhmiä sisältävän esipolymeerin, joka on valmistettu yhdestä tai useasta aromaattisesta polyisosyanaatista ja yhdestä tai useasta polyolista ja joka sisältää 0,05-2,5 paino-% tertiäärisiä typpi-atomeja.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sidosmateriaali, t u n n e t t u siitä, että esipolymeeri on valmistettu puhtaasta tai teknisestä difenyyylimetaanidi-isosyanaatista.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen sidosmateriaali, t u n n e t t u siitä, että aine käsittää esipolymeerin, joka on valmistettu tertiääristä amiinityyppiä sisältävästä polyolista.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen sidosmateriaali, t u n n e t t u siitä, että polyoli on polyeetteri tai polyesteri, jonka molekyylipaino on 300-2000.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen sidosmateriaali, t u n n e t t u siitä, että aine sisältää 0,1-1,5 % tertiääristä amiinityyppiä.

6. Menetelmä tukisidoksen valmistamiseksi lääke- tai eläinlääketieteelliseen käyttöön, jolloin tuettava ruumiinosa peitetään ilmaa läpäisevällä siteellä, jonka päälle saatetaan itsekovettuva side, t u n n e t t u siitä, että itsekovettuvana siteenä käytetään jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukaista sidosmateriaalia, joka välittömästi ennen käyttöä on kyllästetty vedellä.

Patentkrav

1. Förbandsmaterial, som hårdnar under inverkan av vatten och som omfattar ett flexibelt, luftgenomsläppande förband, som är impregnerat och/eller belagt med 50-300 vikt-%, beräknat på vikten av det obehandlade förbandet, av ett medel innehållande fria NCO-grupper, k ä n n e t e c k n a t därav, att medlet omfattar en förpolymer innehållande 5-30 vikt-% NCO-grupper, vilken är framställd av en eller flera aromatiska polyisocyanater och en eller flera polyoler och vilken innehåller 0,05-2,5 vikt-% tertiära kväveatomer.

2. Förbandsmaterial enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att förpolymeren är framställd av rent eller tekniskt difenylmetanisocyanat.

3. Förbandsmaterial enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att medlet omfattar en förpolymer, som är framställd av en polyol innehållande tertiärt aminkväve.

4. Förbandsmaterial enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att polyolen är en polyeter eller polyester med en molekylvikt av 300-2000.

5. Förbandsmaterial enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t därav, att medlet innehåller 0,1-1,5 % tertiärt aminkväve.

6. Förfarande för framställning av ett stödförband för medicinsk eller veterinärmedicinsk användning, varvid kroppsdel, som skall stödas, beläggs med ett förband på vilket ett självhårdnande förband anbringas, k ä n n e t e c k n a t därav, att man som självhårdnande förband använder ett förbandsmaterial enligt något av patentkraven 1-5, vilket omedelbart innan användningen impregnerats med vatten.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patentijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 215 137 (128-90), 3 630 194 (A 61 L 15/07), 3 968 791 (A 61 F 5/04).