



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

**222828**  
(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 63/00

(22) Přihlášeno 10 09 81  
(21) {PV 6670-81}

(40) Zveřejněno 30 11 82

(45) Vydáno 15 03 86

(75)

Autor vynálezu

KROUPA JIŘÍ dipl. tech., WIESNER IVO ing., VOGEL TOMÁŠ ing.,  
JERÁBEK OLDŘICH ing., ÚSTÍ nad Labem, KIRSCHDORF EMIL ing.,  
DĚČÍN

(54) Hmota pro ochranu elektronických implantabilních stimulátorů

1

2

Předmětem vynálezu je hmota připravitelná vytvrzením kompozice sestávající z esterů kyseliny ftalové a nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s upravenou distribucí molekulových hmotností, která je speciálním způsobem upravena působením aktivních sorbentů. Vytvrzování se provádí diethylentriaminem nebo dipropylentriaminem, při teplotách pod 30 °C. Hmota podle vynálezu se používá k ochraně elektronických implantabilních přístrojů, jako jsou zejména kardiostimulátory či stimulátory mozkových struktur, před působením vnějších faktorů.

Vynález se týká hmoty pro ochranu elektronických implantabilních stimulátorů, připravená vytvrzením epoxidových pryskyřic polyaminickými tvrdidly.

V humánní medicíně se začíná v posledních letech stále častěji používat rozličných elektronických implantabilních přístrojů k regulaci a stimulaci některých fyziologických funkcí, zejména srdeční a mozkové činnosti. Používané kardiostimulátory a stimulátory mozkových struktur, sestávají z velmi složité a citlivé elektronické soustavy, kterou je nutno chránit před vlivem okolí, zejména před působením tkáňových kapalin. Podle známého stavu techniky se ochrana stimulátorů provádí běžnými typy epoxidových pryskyřic, někdy speciálně zušlechťených. Hmoty získané vytvrzením těchto epoxidových pryskyřic musí být zcela netečné vůči živé tkáni, zejména vůči dlouhodobému působení různých enzymů. Hmoty však nesmí způsobovat dráždění živé tkáně či její intoxikaci. Běžné epoxidové pryskyřice obsahují celou řadu látek organického i neorganického původu, které jsou mnohdy silně dráždivé a toxické. Tyto látky vstupují do struktury epoxidových pryskyřic jednak z výchozích surovin, jednak vznikají vedlejšími reakcemi během výroby epoxidových pryskyřic. Dosud není v plné míře provedeno exaktní zhodnocení toxicnosti jednotlivých nečistot, ale jako nejzávažnější se jeví především produkty zmydelnění epichlorhydrinu, obsahující epoxidové nebo chlorhydrinové skupiny, dále produkty tepelné isomerace epichlorhydrinu a některé chinonmethidové deriváty vznikající nežádoucí oxidací některých složek výchozích surovin. Jednu z cest zušlechťování výchozí epoxidové pryskyřice pro aplikaci v medicíně ukazují AO č. 173 319 a AO č. 173 300. S rostoucími požadavky na činnost elektronických implantabilních stimulátorů roste i náročnost a citlivost používaných elektronických prvků, což se projevuje následně i na vzrůstající náročnosti na používané epoxidové pryskyřice, které musí splňovat řadu velmi závažných požadavků, jako je nízká viskozita, dostatečná doba zpracovatelnosti směsi epoxidové pryskyřice s tvrdidlem, nízká úroveň zbarvení a podobně. Vytvrzená pryskyřice musí obsahovat minimum organických látek extrahovatelných vodou, ale současně musí mít velmi dobré mechanické parametry a minimální vnitřní pnutí. Stávající stav techniky zatím nezná vhodnou epoxidovou pryskyřici, která by beze zbytku kladené požadavky splňovala.

Nyní bylo nalezeno, že kladené požadavky plně uspokojuje hmota podle vynálezu, kterou tvoří produkt vytvrzení kompozice, sestávající se z 5 až 15 hmotnostních dílů esterů kyseliny ftalové o molekulové hmotnosti 278 až 358, z 9,5 až 13,5 hmotnostních dílů diethylentriaminu nebo dipropylentri-

aminu a z 85 až 95 hmotnostních dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s upravenou distribuční křivkou molekulových hmotností, o střední molekulové hmotnosti 350 až 370, obsahu epoxidových skupin 0,540 až 0,575 ml/100 g, hodnotě frekvenčního faktoru  $P'_n$  0,259 až 0,280 mol/100 g a hodnotě distribuční konstanty  $K_1$  2,310 až 2,550, zbavené nežádoucích fyziologicky aktivních látek působením aktivních sorbentů, zejména silikagelu, kysličníku hlinitého a přirozených nebo syntetických aluminosilikátů.

Epoxidová pryskyřice s upravenou distribuční křivkou molekulových hmotností pro hmotu dle vynálezu se připravuje extraktivní frakcionací běžných typů nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic s přirozenou distribucí molekulových hmotností, působením parafinických nebo cyklických uhlovodíků. Extraktivní frakcionací se odstraní především měřhomology o molekulové hmotnosti 909 a vyšší, které nejvíce ovlivňují viskozitu a dobu zpracovatelnosti, vedle dalších zpracovatelských parametrů, jako je tvorba bublin, zatékavost atd. Dále se odstraní též část nežádoucích fyziologicky aktivních nečistot a veškeré anorganické soli. Zbývající část fyziologicky aktivních nečistot se odstraňuje působením aktivních sorbentů buďto kontaktní filtrací upravené pryskyřice nebo jejího toluenového roztoku, nebo dispergací sorbentu v roztoku upravené pryskyřice a následující filtrací. Alternativně lze postupovat i tak, že toluenový roztok původní epoxidové pryskyřice s přirozenou distribucí molekulových hmotností, se podrobí nejprve působením sorbentů a po odstranění rozpouštědla se provede extraktivní frakcionace. Dosažený technický účinek je v obou případech srovnatelný, jak to potvrdily provedené experimenty. Z aktivních sorbentů se používá s výhodou silikagel, neutrální nebo slabě alkalický kysličník hlinitý, syntetické aluminosilikáty, bentonity, frankonity, fulerské hlinky, valchařské hlinky, floridské hlinky, braňanské hlinky a další typy podobných aktivních sorbentů, obsahujících v podstatném množství minerály typu montmorillonitu v H-cyklu. Vytvrzování probíhá při teplotě mezi 0 až 60 °C, přičemž se používá 98 až 102 % teorie diethylentriaminu nebo dipropylentriaminu, vztaženo na obsah epoxidových skupin tvrdé kompozice. Obsah anorganických solí ve vytvrzené hmotě nepřevyšuje  $0,5 \times 10^{-4}$  % hm. a oxidovatelné látky ve standardním vodném výluhu jsou nižší než 3 ml 0,01N  $KMnO_4$ . Vytvrzená hmota má vynikající snášenlivost se živou tkání, nepůsobuje sebemenší projevy dráždění a není napadána tělními tekutinami. Vytvrzená hmota má vynikající izolační vlastnosti i po dlouhodobém uložení v živé tkáni, prakticky nemá vnitřní pnutí a má vysokou pevnost v tahu i tlaku. Hmotu lze dle

potřeby plnit pigmenty a plnivy, případně i barvit.

#### Příklad 1

100 g epoxidové nízkomolekulární pryskyřice s upravenou distribuční křivkou molekulových hmotností se mísí s 11 g dibutylftalátu, homogenní kompozice má viskozitu 3,862 mPa.s/25 °C a obsahuje 0,495 mol/100 g epoxidových skupin. Tato kompozice se vytvrdila 10,4 g diethylentriaminu, během tří dnů při teplotě 15 až 18 °C. Obsah anorganických látek stanovených po spálení jako popel činí  $0,18 \times 10^{-4}$  % hm. Obsah vodou extrahovaných látek podle standardní metody stanovení oxidovatelných látek ve výluhu činí 2,00 ml 0,01N KMnO<sub>4</sub>. Mechanické parametry jsou tyto:

|                                           |                             |
|-------------------------------------------|-----------------------------|
| pevnost v tahu                            | 72,3 MPa                    |
| rázová houževnatost                       | 46,3 kJ/m <sup>2</sup>      |
| nasákavost (fyziol. roztok, 37 °C, 7 dnů) | 0,11 %                      |
| smrštění                                  | 0,18 %                      |
| izolační odpor                            | $3,1 \times 10^{15}$ Ohm.cm |

Pryskyřice s upravenou distribuční křivkou byla připravena následujícím postupem.

Do aparatury sestávající z tříhrdlé sulfurační baňky objemu 2000 ml, skleněného kotlového míchadla s 350 ot./min., zpětného chladiče a teploměru se předložilo 1000 g 40% toluenového roztoku nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s přirozenou distribuční křivkou, obsahující 0,505 mol/100 g epoxidových skupin, jejíž střední molekulová hmotnost činí 396. Za míchání se při teplotě místnosti vsypalo 33 g silikagelu aktivity I—II (zrnění 40 až 100 mikronů). Směs se vytemperovala na 30 °C a 1 hodinu se při této teplotě intenzívně míchala. Po odfiltrování sorbentu se vakuovou destilací oddělil toluen.

Do této aparatury (po vyčištění) se předložilo 1000 g cyklohexanu a 154 g epoxidové pryskyřice, přečištěné silikagelem. Za intenzívního míchání se směs vyhřála na 60 stupňů C a na této teplotě udržovala 15 minut, načež se zastavilo míchání a směs se 15 minut ponechala v klidu. Horní fáze se odtáhla do dělicí nálevky, kde se ponechala zchladnout na 25 °C. Vyloučená pryskyřičná vrstva se oddělila a vakuovou destilací se odstranil stržený cyklohexan.

#### Příklad 2

85 g pryskyřice s upravenou distribuční

křivkou se mísí s 15 g dibenzylftalátu. Připravená kompozice má viskozitu 3.260 mPa.s/25 °C a obsahuje 0,467 mol/100 g epoxidových skupin. K homogenní kompozici se přidá 12,5 g dipropylentriaminu a nechá se proběhnout vytvrzení při teplotě místnosti. Po 7 dnech má získaná hmota tyto parametry:

|                     |                             |
|---------------------|-----------------------------|
| pevnost v tahu      | 68,7 MPa                    |
| rázová houževnatost | 48,9 kJ/m <sup>2</sup>      |
| nasákavost          | 0,31 %                      |
| smrštění            | 0,11 %                      |
| izolační odpor      | $2,2 \times 10^{14}$ Ohm.cm |

Obsah popele je  $0,11 \times 10^{-4}$ ; oxidovatelné látky ve výluhu odpovídají 2,5 ml 0,01N KMnO<sub>4</sub>.

#### Příklad 3

Do aparatury, popsané v příkladu 1, se předloží 1000 g paraftnického benzínu s intervalem teploty varu 80 až 120 °C a 350 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s přirozenou distribuční křivkou molekulových hmotností, o střední mol. hmotnosti 370 a obsahu ep. skupin 0,541 mol/100 g. Směs se vyhřeje na teplotu 75 °C a na této teplotě se udržuje 30 minut za intenzívního míchání. Po zastavení míchání se odtáhne od dělicí nálevky horní oddělená fáze a z ní se oddělí ochlazením pryskyřičná vrstva. Tato se zpracuje vakuovou destilací a získá se epoxidová pryskyřice s upravenou distribuční křivkou. 1000 g 40% toluenového roztoku této pryskyřice se mísí s 10 g aktivovaného technického bentonitu v H-cyklu a směs se intenzívně míchá 30 minut při teplotě 25 °C. Poté se sorbent odfiltruje a toluen se oddělí vakuovou destilací. 95 g této pryskyřice se mísí s 5 g dihexylftalátu. Homogenní směs má viskozitu 5.320 mPa.s/25 °C a obsahuje 0,515 mol/100 g epoxidových skupin. Za míchání se přidá 10,6 g diethylentriaminu a homogenní směs se nechá vytvrdit 24 hodin při teplotě 10 °C, 24 hodin při teplotě 15 °C a 72 hodin při 25 °C. Vytvrzená hmota má obsah popela  $0,3 \times 10^{-4}$  %, oxidovatelné látky ve výluhu odpovídají 2,2 ml 0,01N KMnO<sub>4</sub>. Vytvrzená hmota má tyto parametry:

|                     |                             |
|---------------------|-----------------------------|
| pevnost v tahu      | 77,8 MPa                    |
| rázová houževnatost | 25,8 kJ/m <sup>2</sup>      |
| nasákavost          | 0,08 %                      |
| smrštění            | 0,34 %                      |
| izolační odpor      | $8,7 \times 10^{15}$ Ohm.cm |

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Hmota pro ochranu implantabilních stimulatorů před vnějšími vlivy, vyznačená tím, že je tvořena produktem vytvrzení kompozice sestávající z

5 až 15 hmotnostních dílů esterů kyseliny ftalové o molekulové hmotnosti 278 až 358,

9,5 až 13,5 hmotnostních dílů diethylenetriaminu nebo dipropylentriaminu,

85 až 95 hmotnostních dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s upravenou di-

stribuční křivkou molekulových hmotností, o střední molekulové hmotnosti 350 až 370, obsahu epoxidových skupin 0,540 až 0,575 mol/100 g, hodnotě frekvenčního faktoru  $P'_n$  0,259 až 0,280 mol/100 g, hodnotě distri-

buční konstanty  $K_1$  2,310 až 2,550, zbavené nežádoucích fyziologicky aktivních nečistot působením aktivních sorbentů, zejména sílikagelu, kysličníku hlinitého a přirozených nebo syntetických alumosilikátů.