



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: A 61 L 15/07



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(11)

633 718

(21) Gesuchsnummer:	13607/77	(73) Inhaber:	Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)
(22) Anmeldungsdatum:	08.11.1977		
(30) Priorität(en):	09.11.1976 DE 2651089	(72) Erfinder:	Franz Alfred Straube, Leverkusen (DE) Günther Lehnert, Leverkusen (DE)
(24) Patent erteilt:	31.12.1982		
(45) Patentschrift veröffentlicht:	31.12.1982	(74) Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

(54) Wasserhärthbares luftdurchlässiges Verbandmaterial.

(57) Das Verbandmaterial, das für Binden und Stützverbände anstelle der nachteiligen Gipsverbände brauchbar ist und auf Zugabe von Wasser unter leichter Temperatursteigerung in wenigen Minuten härtet, besteht aus einem flexiblen, luftdurchlässigen Flächengebilde, das mit einem Mittel imprägniert oder beschichtet ist, welches freie Isocyanatgruppen enthält. Das Mittel ist ein PU-Präpolymer auf der Basis mindestens eines aromatischen Polyisocyanats und mindestens eines Polyols und weist 0,05 bis 2,5 Gew.-% an tertiären Amin-Stickstoffatomen und 5 bis 30 Gew.-% freie Isocyanatgruppen auf. Das Verbandmaterial ist mit 50 bis 300 Gew.-% des Mittels versehen, bezogen auf das unbehandelte Flächengebilde.

PATENTANSPRÜCHE

1. Wasserhärthbares luftdurchlässiges Verbandmaterial aus einem flexiblen, luftdurchlässigen Flächengebilde, welches mit einem Mittel imprägniert und/oder beschichtet ist, welches freie $O=C=N$ -Gruppen enthält, dadurch gekennzeichnet, dass dieses Mittel ein Präpolymer auf der Basis eines oder mehrerer aromatischer Polyisocyanate und eines oder mehrerer Polyole ist, wobei das Präpolymer 0,05 bis 2,5 Gew.-% an tertiären Aminstickstoffatomen und 5 bis 30 Gew.-% an $O=C=N$ -Gruppen enthält.
2. Verbandmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Präpolymer ein solches mit Diphenylmethandiisocyanat als Polyisocyanatkomponente ist.
3. Verbandmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Präpolymer eine Polyolkomponente aufweist, welche tertiären Aminstickstoff enthält.
4. Verbandmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyolkomponente ein Polyäther oder Polyester mit einem Molekulargewicht zwischen 300 und 2000 ist.
5. Verbandmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Flächengebilde ein textiles Gewebe, Gewirke oder Gestricke oder Glasfasergewebe, -gewirke oder -gestricke ist.
6. Verbandmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Präpolymer 0,1 bis 1,5 Gew.-% an tertiärem Aminstickstoff enthält.
7. Verbandmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Präpolymer eine Viskosität von 5000 bis 50 000 cP/25 °C aufweist.
8. Verbandmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Aushärtungszeit von etwa 10 Minuten nach dem Tränken mit Wasser aufweist.
9. Verbandmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Mittels 50 bis 300 Gew.-%, bezogen auf das unbehandelte Flächengebilde, beträgt.
10. Medizinalerzeugnis, bestehend aus dem Verbandmaterial nach Anspruch 1 und einem Behälter, worin das Verbandmaterial luftdicht und unter Feuchtigkeitsabschluss eingeschlossen ist.

Die Verwendung von mit Gips imprägnierten Binden als versteifendes Verbandmaterial ist bekannt. Derartige Gipsverbände sind unerwünscht schwer, wenig luftdurchlässig, verlieren in feuchtem Zustand beispielsweise durch Einwirkung von Wasser auf den ausgehärteten Verband rasch an Festigkeit, sie behindern wegen ihrer Röntgenabsorption und -streuung die diagnostische Auswertung von Röntgenaufnahmen und sind wegen ihrer mangelhaften Wasserfestigkeit oft Anlass zu Hautirritationen, hervorgerufen durch Bakterien- oder Pilzbewuchs im Verband.

Es mangelte daher nicht an Versuchen, Verbandmaterialien zur Verfügung zu stellen, die nicht mit diesen Nachteilen behaftet sind. So wurde beispielsweise bereits versucht, Verbandmaterial mit UV-Licht härtenden Polymerlösungen zu tränken und den damit hergestellten Verband durch Bestrahlung mit einer UV-Lampe zu härten (Chemical Orthopaedics and Related Research 103, 109-117 [1974]).

Der hierbei erforderliche Umgang mit UV-Strahlern ist umständlich; auch erreicht das UV-Licht nur die oberen Schichten des Verbands, so dass eine Härtung in tieferen Lagen gar nicht erfolgt oder längere Zeit erfordert. Ein weiterer

gravierender Nachteil dieses Verfahrens ist in dem Umstand begründet, dass während des Aushärtens durch UV-Bestrahlung eine Beobachtung der Bruchstelle durch Röntgenkontrolle nicht möglich ist.

- 5 In der DE-OS 2 353 212 wird ein versteifendes Verbandmaterial beschrieben, welches aus einem flexiblen Grundmaterial besteht, das mit Oxicarbonylisocyanatgruppen enthaltenden Substanzen ausgerüstet ist. Dieses Verbandmaterial der DE-OS 2 353 212 konnte sich in der Praxis jedoch
- 10 nicht durchsetzen, weil einerseits die Herstellung der Binden wegen der extremen Reaktivität der Oxicarbonylisocyanate auf kaum überwindbare Schwierigkeiten stieß und andererseits die Festigkeit der mit derartigen Binden hergestellten Stützverbände den Erfordernissen der Praxis nicht gerecht
- 15 wurde. Ausserdem führte die hohe Reaktivität der Oxicarbonylisocyanate zu einer äusserst geringen Lagerstabilität der imprägnierten Binden, da die Oxicarbonylisocyanat- und Urethangruppen aufweisenden Präpolymere der DE-OS 2 353 212 selbst bei Ausschluss von Luftfeuchtigkeit rasch
- 20 aushärten.

Auch das in der DE-OS 2 357 931 beschriebene Verfahren zur Herstellung von ausgehärteten Wickelkörpern eignet sich kaum für den medizinischen Einsatz, da die in dieser Veröffentlichung beschriebene Aushärtung durch die Einwirkung von Luftfeuchtigkeit einen zu langen Zeitraum in Anspruch nimmt.

Durch die vorliegende Erfindung wird nun ein neuartiges wasserhärtendes luftdurchlässiges Verbandmaterial zur Herstellung von Stützverbänden für den medizinischen bzw.

- 30 tiermedizinischen Einsatz zur Verfügung gestellt, welches nicht mehr mit den Nachteilen der Materialien des Standes der Technik behaftet ist. Das nachstehend näher beschriebene erfindungsgemässe Verbandmaterial zeichnet sich insbesondere durch folgende Vorteile aus:

- 35 1. Die Durchlässigkeit von Röntgenstrahlen ist sehr gut, so dass eine Röntgendiagnose durch den Verband praktisch nicht behindert wird;
2. die Gewichtersparnis im Vergleich zu den Gipsbinden des Standes der Technik bei gleicher Stützwirkung des
- 40 Verbandes beträchtlich und beträgt bis zu 80%;
3. die Verbände sind wasserfest;
4. die Verbände erreichen ihre Belastungsfähigkeit bereits nach 10 Minuten;
5. die Reaktionswärme beim Aushärten des Verbandes
- 45 ist im Vergleich zu den klassischen Gipsverbänden gering;
6. sowohl die Applikation als auch das Abnehmen der Verbände nach Beendigung des Heilungsprozesses gestalten sich äusserst einfach und sauber;
7. die Gefahr einer Hautirritation durch Einwirkung von
- 50 Bakterien oder Pilzen ist im Vergleich zu den bekannten Gipsverbänden weit weniger gegeben;
8. das Anlegen des Verbandes erfordert keinerlei apparativen Aufwand;
9. die Luftdurchlässigkeit und damit Atmungsaktivität
- 55 der erfindungsgemässen Verbände ist ausgezeichnet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein wasserhärthbares luftdurchlässiges Verbandmaterial aus einem flexiblen, luftdurchlässigen Flächengebilde, welches mit einem Mittel imprägniert und/oder beschichtet ist, welches freie

- 60 $O=C=N$ -Gruppen enthält, dadurch gekennzeichnet, dass dieses Mittel ein Präpolymer auf der Basis eines oder mehrerer aromatischer Polyisocyanate und eines oder mehrerer Polyole ist, wobei das Präpolymer 0,05 bis 2,5 Gew.-% an tertiären Aminstickstoffatomen und 5 bis 30 Gew.-% an
- 65 $O=C=N$ -Gruppen enthält.

Bei der Anwendung des Verbandmaterials geht man zweckmässig so vor: Zunächst wird der zu stützende Körperteil mit einer luftdurchlässigen, nicht imprägnierten Unter-

fütterung abgedeckt. Geeignete Materialien für diese Unterfütterung sind beispielsweise offenes Papier, Vliesstoffe oder textile Bindenmaterialien. Vorzugsweise werden solche Materialien zur Unterfütterung eingesetzt, die nur eine beschränkte Hydrophilie aufweisen. Besonders gut geeignet ist daher beispielsweise ein Vliesmaterial aus Polyester oder Polypropylen.

Auf das so unterfütterte Körperteil wird anschliessend eine vorher mit Wasser gesättigte erfindungsgemässe Binde aufgewickelt. Die Wassersättigung dieser Binden erfolgt unmittelbar vor deren Anwendung, beispielsweise durch Eintauchen der Binden in Wasser.

Bei den erfindungsgemässen Binden handelt es sich zweckmässig um wie bereits beschrieben imprägnierte bzw. beschichtete luftdurchlässige flexible Flächengebilde eines Flächengewichts von 20–1000, vorzugsweise 30–500 g/m², vorzugsweise auf textiler Basis. Geeignete derartige Flächengebilde sind beispielsweise

1. textile Gewebe, Gewirke oder Gestricke eines Flächengewichts von 20–200 g/m², vorzugsweise 40–100 g/m² mit einer Fadenzahl von vorzugsweise 2–20 Fäden je laufendem Zentimeter in der Längs- und Querrichtung. Das textile Gewebe oder Gewirke kann aus beliebigen natürlichen oder synthetischen Garnen hergestellt sein. Vorzugsweise werden jedoch Gewebe oder Gewirke eingesetzt, die aus Mischgarnen hergestellt worden sind, die ihrerseits sowohl aus hydrophoben Fäden bzw. Fasern eines hohen E-Moduls (beispielsweise Polyester) und hydrophilen natürlichen oder synthetischen Fäden bzw. Fasern (beispielsweise Baumwolle oder Polyamid) erhalten worden sind.

2. Glasfasergewebe, -gewirke oder -gestricke eines Flächengewichts von 60 bis 500 g/m², vorzugsweise 100 bis 400 g/m² und einer Fadenzahl von vorzugsweise 2–20 cm in Längs- und Querrichtung. Glasfasergewebe, welche mit einer hydrophilen Schlichte versehen sind, sind bevorzugt.

3. nichtgebundene oder gebundene oder genadelte Vliese auf Basis von anorganischen und vorzugsweise organischen Fasern eines Flächengewichts von 30–400 g/m², vorzugsweise 50–200 g/m².

Für die Herstellung von erfindungsgemässen Versteifungsverbindungen in Form von Schalen oder Schienen sind auch Vliese der oben genannten Art von Flächengewichten bis 1000 g/m² geeignet.

Die unter 1. genannten Gewebe, Gewirke oder Gestricke sind besonders bevorzugt.

Zur Imprägnierung der oben beispielhaft genannten flexiblen Flächengebilde geeignete NCO-Präpolymere sind solche, die 5–30 Gew.-%, vorzugsweise 10–25 Gew.-% an insbesondere aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen und 0,05–2,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1–1,5 Gew.-%, an tertiären Aminstickstoffatomen aufweisen. Durch geeignete Auswahl der Viskosität der Ausgangsmaterialien zur Herstellung der NCO-Präpolymeren wird zweckmässig darüberhinaus dafür Sorge getragen, dass die NCO-Präpolymere eine Viskosität von 5000 bis 50 000, vorzugsweise 10 000 bis 30 000 cP/25 °C aufweisen.

Die Herstellung der NCO-Präpolymeren kann in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an aromatischen Polyisocyanaten mit tertiären Aminstickstoff aufweisenden Polyolen erfolgen.

Geeignete aromatische Polyisocyanate sind alle beliebigen aromatischen Polyisocyanate der Polyurethanchemie, wie sie beispielsweise in «Polyurethans», Chemistry and Technology, Teil I, Interscience Publishers (1962) oder im «Kunststoff-Handbuch», Band VII, Polyurethane, Carl Hanser Verlag München (1966) beschrieben sind. Vorzugsweise werden 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, aus diesen Isomeren bestehende Gemische, 4,4'-Diiso-

cyanatodiphenylmethan, 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, aus diesen Isomeren bestehende, gegebenenfalls noch geringe Mengen an 2,2'-Diisocyanatodiphenylmethan enthaltende Gemische oder beliebige Gemische der vorgenannten Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische eingesetzt, wie sie durch Phosgenierung von Anilin/Formaldehyd-Kondensaten erhalten werden und welche neben 2,2'-, 2,4'- und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan höherkernige Polyisocyanate der Diphenylmethan-Reihe enthalten. Diese letztgenannten Polyisocyanatgemische der Diphenylmethan-Reihe sind besonders bevorzugt.

Geeignete tertiären Aminstickstoff aufweisende Polyole sind beispielsweise

1. niedermolekulare tertiären Stickstoff aufweisende äthergruppenfreie Polyole des Molekulargewichtsbereichs 105–300 wie z. B. N-Methyl-diäthanolamin, N-Äthyl-diäthanolamin, N-Methyl-dipropanolamin, Triäthanolamin oder Tripropanolamin;

2. tertiären Stickstoff aufweisende Polyesterpolyole des Molekulargewichtsbereichs 300–2000, vorzugsweise 800–1500, wie sie durch Umsetzung von mehrbasischen Säuren mit Aminoalkoholen der oben beispielhaft genannten Art, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Mitverwendung von stickstofffreien mehrwertigen Alkoholen erhalten werden können. Geeignete mehrwertige Säuren sind beispielsweise Adipinsäure, Phthalsäure oder Hexahydrophthalsäure. Geeignete stickstofffreie mehrwertige Alkohole zur Herstellung der Polyester sind beispielsweise Äthylenglykol, Tetramethylenglykol, Hexamethylenglykol oder Trimethylolpropan.

3. tertiären Aminstickstoff aufweisende Polyätherpolyole des Molekulargewichtsbereichs 300–2000, vorzugsweise 800–1500, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung von stickstoffhaltigen Startermolekülen erhalten werden können. Geeignete stickstoffhaltige Startermoleküle sind beispielsweise die oben beispielhaft genannten Aminoalkohole oder mindestens 2 N-H-Bindungen aufweisende Amine wie z. B. Äthyldiamin, Anilin oder Hexamethyldiamin. Geeignete Alkylenoxide zur Herstellung der Polyäther sind beispielsweise Äthylenoxid oder Propylenoxid. Besonders bevorzugt werden die Propoxylierungsprodukte der genannten stickstoffhaltigen Startermoleküle eingesetzt.

Die Imprägnierung bzw. Beschichtung der Flächengebilde mit den beispielhaft genannten NCO-Präpolymeren kann auf beliebige Art erfolgen. Hierbei werden Binden beispielsweise einem Tränk- oder Beschichtungsprozess auf konventionellen Geräten etwa durch Rakeln, Tränken und anschliessendes Abquetschen auf Walzen bzw. Abzentrifugieren, durch Besprühen oder Auftrag durch Umkehrverfahren unterworfen. Dabei kann das NCO-Präpolymere entweder in Substanz oder als Lösung zum Einsatz gelangen. Bei der Verwendung von Lösungen werden vorzugsweise leicht flüchtige Lösungsmittel wie z. B. Methylenchlorid verwendet.

Durch geeignete Auswahl des Flächengewichts, der Maschenweite des flexiblen Trägers und der Auftragsmenge des einzusetzenden NCO-Präpolymeren innerhalb der oben angegebenen Bereiche wird dafür Sorge getragen, dass lediglich eine Ummantelung der Fasermaterialien unter Aufrechterhaltung von Hohlräumen zwecks Gewährleistung der gewünschten Atmungsaktivität erfolgt.

Das imprägnierte Trägermaterial wird im Falle der Mitverwendung von Hilfslösungsmitteln von diesen beispielsweise durch eine Vakuumbehandlung befreit. Nach der Imprägnierung können die erhaltenen erfindungsgemässen Binden in geschlossenen Vorrichtungen in Abwesenheit von Feuchtigkeit gelagert werden. Vorzugsweise erfolgt die Lagerung der erfindungsgemässen Binden in Form von Wickelkörpern oder in gefalteter Form in luftdicht verschlossenen

Behältern aus Metallen wie beispielsweise Aluminium. Besonders geeignet zur Lagerung der erfindungsgemässen Binden sind verschweisste Beutel aus Polyäthylen-beschichteten Aluminiumfolien oder feuchtigkeitsdicht verschlossene Aluminiumdosen.

Es ist einer der Vorteile der erfindungsgemässen Binden im Vergleich zu den Binden der DE-OS 2 353 212, dass sie derart luftdicht abgepackt unter Normalbedingungen lagerfähig sind.

Die Verwendung der erfindungsgemässen Binden kann dann zu einem beliebigen Zeitpunkt unter Entnahme der Binden aus dem Behälter und deren Tränken mit Wasser erfolgen.

Es richtet sich die Dicke des Stützverbands nach den jeweiligen medizinischen Anforderungen. Sie liegt im allgemeinen zwischen 3 und 10 mm. Die erfindungsmässigen Binden können sowohl zur Herstellung von Stützverbänden durch Umwicklung der zu stützenden Körperteile als auch, gegebenenfalls in gefalteter Form, zur Herstellung von Schalen oder Schienen eingesetzt werden.

Eine Einfärbung der Binden beispielsweise durch Zugabe von Pigmenten oder Farbstoffen zu den NCO-Präpolymeren ist ebenfalls möglich. Zur Erhöhung der Steifigkeit der erfindungsgemässen Stützverbände ist es auch möglich, den zur Imprägnierung der Binden eingesetzten NCO-Präpolymeren chemisch inerte oder aber auch unter dem Einfluss des Wassers aushärtende anorganische Zusatzstoffe beizumischen, obwohl ein derartiger Zusatz im allgemeinen wegen der ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften der Stützverbände nicht erforderlich ist. Geeignete Zusatzstoffe wären z. B. Kreide, Glasfasern oder Gips.

Beispiel 1

Eine 12 cm breite Verbandmullbinde aus gebleichter Baumwolle von 4 m Länge, einem Flächengewicht von 31 g/m² und einer Fadenzahl von 11 Fäden/cm in Längsrichtung und 8 Fäden/cm in Querrichtung der gewebten Binde wird mit 24 g eines NCO-Präpolymeren aus a) einem Phosgenierungs-Produkt eines Anilin-Formaldehyd-Kondensates mit 30 Gew.-% NCO-Gruppen und einer Viskosität von 200 cP bei 25 °C und b) einem durch Propoxylierung von Triäthanolamin erhaltenen Trihydroxypolyäther der OH-Zahl 146 und der Viskosität 1200 cP/25 °C im Gewichtsverhältnis a:b = 3:1 (tert.-N: 0,3 Gew.-%; 18,7 Gew.-% freie NCO-Gruppen, Viskosität 21 300 cP bei 25 °C) auf einem Walzenimprägnierwerk unter weitestgehendem Ausschluss von Luftfeuchtigkeit (Taupunkt unter -50 °C) imprägniert, auf einen Polyäthylkern gewickelt und in einem Siegelrandbeutel aus Dreischichtenlaminat Polyester, Aluminium, Polyäthylen versiegelt.

Nach einer Lagerzeit von 1 Woche bei ca. 25 °C wird die imprägnierte Binde aus der Verpackung genommen, für 3–5 Sekunden in Wasser von ca. 25 °C getaucht und leicht geknetet. Anschliessend wird innerhalb von 3 Minuten ein röhrenförmiger Formkörper von 42 mm Innendurchmesser und ca. 12 cm Länge gewickelt.

Unter leichter Wärmeentwicklung (Oberflächentemperatur max. 35 °C) härtet der Stützverband in weiteren 5 Minuten zu einem stabilen, belastungsfähigen Formkörper mit hervorragender Verbundhaftung.

Beispiel 2

Nach dem Verfahren des Beispiels 1 werden 30 imprägnierte Binden hergestellt und nach 3, 6, 9 Monaten Lagerung bei ca. 25 °C auf ihre Verwendungsfähigkeit geprüft. Die wie im Beispiel 1 erhaltenen Probekörper zeigen bei einem Biegeversuch (freie Auflagenweite 40 mm, Biegelast max. 50 kp) eine maximale Abweichung der lastabhängigen Ver-

formung von $\pm 10\%$ und liegen im Bereich der herstellungsbedingten Abweichung derartiger von Hand gefertigter Probekörper. Bis zur maximalen Belastung traten keine Brüche der beschriebenen Probekörper auf.

Beispiel 3

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, jedoch an Stelle der 4 m langen Verbandmullbinde eine 2 m lange Raschelgewebebinde (Breite 10 cm) aus einem Mischgarn von 67% Polyesterfasern und 33% Baumwollfasern mit einem Flächengewicht von 97 g/m² und einer Fadenzahl 4 Fäden/cm in Längsrichtung und 10 Fäden/cm in Querrichtung der Binde verwendet. Das Gewichtsverhältnis des in Beispiel 1 beschriebenen NCO-Präpolymers zum Gewicht des Gewebes betrug 1,4 : 1. Ein nach dem Verfahren des Beispiels 1 hergestellter Probekörper härtete in 6–7 Minuten und zeigte bei der mechanischen Prüfung gleiche Steifigkeit wie ein nach Beispiel 1 hergestellter Probekörper der doppelten Bindenlänge.

Beispiel 4

Eine 12 cm breite Verbandmullbinde aus einem Mischgarn von 40% Baumwolle und 60% Viskose, einem Flächengewicht von 30 g/m² und einer Fadenzahl von 12 Fäden/cm in der Kette und 8 Fäden/cm im Schuss wird unter Feuchtigkeitsausschluss mit 25 g des in Beispiel 1 beschriebenen NCO-Präpolymers in Form einer Lösung in Methylenchlorid (Gewichtsverhältnis Präpolymer/Lösungsmittel = 1/1) imprägniert, und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Die harzprägnierte Binde wird analog dem Beispiel 1 verpackt und für ca. 1 Monat bei ca. 25 °C gelagert. Nach dieser Zeit wird die Verpackung geöffnet und wie in Beispiel 1 ein Probekörper hergestellt. Die Abbindezeit und Festigkeit entsprach dem Probekörper aus Beispiel 1.

Beispiel 5

Entsprechend dem Beispiel 4 wurden 45 Binden hergestellt und verpackt. Im Verlauf von 3 Monaten wurden die Binden im klinischen Versuch zur Herstellung von medizinischen Versteifungsverbänden an den oberen und unteren Extremitäten von Patienten mit Brüchen der grossen Röhrenknochen verwendet. Als Unterfütterungsmaterial diente Polyestervlies bzw. Baumwollwatte von ca. 0,4 cm Dicke. Die Verbände härteten in maximal 10 Minuten und wurden bereits nach 1 Stunde belastet.

Die Stützverbände konnten ohne Verschmutzung des Klinikraumes appliziert werden und erlaubten eine exakte Modellierung des Verbandes. Zur Röntgenkontrolle der Knochenbruchstellen mussten sie nicht entfernt werden, da keine Verschattung der Röntgenbilder beobachtet wurde. Die Versteifungsverbände konnten röntgenologisch praktisch nicht nachgewiesen werden.

Zur Entfernung der Versteifungsverbände wurden die in der Gipsstechnologie üblichen Werkzeuge (Gipsschere, oszillierende Säge) verwendet. Die Staubentwicklung war in allen Fällen extrem niedrig im Vergleich zu Gipsverbänden. Von allen Patienten wurde das sehr niedrige Gewicht der Versteifungsverbände und die gute Atmungsaktivität als überaus angenehm empfunden.

In allen Fällen war der Zustand der bedeckten Hautregionen äusserst zufriedenstellend. Allergische Reaktionen konnten nicht beobachtet werden.

Beispiel 6

Glasfasergewebebinden von 1 m Länge und ca. 10 cm Breite vom Flächengewicht 285 /m² und einer Fadenzahl von 20 Fäden/cm in der Kette von 6 Fäden/cm im Schuss

wurden mit dem in Beispiel 1 beschriebenen NCO-Präpolymer nach dem Verfahren des Beispiels 4 imprägniert. Die Auftragsmenge des Präpolymeren betrug 150 g/m². Analog dem Beispiel 1 wurden per Hand röhrenförmige Probekörper der beschriebenen Abmessungen hergestellt und auf Biegebelastung untersucht. Unter 50 kp Last konnte kein Bruch herbeigeführt werden; die maximale Durchbiegung unter den Versuchsbedingungen des Beispiels 2 betrug 4 mm.

Beispiel 7

Nach dem Verfahren des Beispiels 4 wurde eine Binde aus Glasseidengewebe von 2,3 m Länge und 10 cm Breite, einer Fadenzahl von 20 Fäden/cm in der Kette und 6 Fäden/cm im Schuss und einem Flächengewicht von 290 g/m² mit 69 g des in Beispiel 1 beschriebenen Präpolymeren imprägniert. Nach der Imprägnierung wurde die Binde auf eine Länge von ca. 8 cm gefaltet und in einer Blechdose unter Feuchtigkeitsausschluss luftdicht verpackt. Nach einer Lagerzeit von einigen Monaten wurde die Binde ohne Anzeichen einer Veränderung der Verpackung entnommen, für ca. 2 Minuten in Wasser von 20 °C gelegt und auf einer Polyäthylenfolie so ausgebreitet, dass 6 gleichlange, übereinanderliegende Lagen entstanden. Nach ca. 3 Minuten stieg unter mässiger Temperaturerhöhung die Viskosität des aufgetragenen PU-Harzes stark an. In diesem Zustand wurde der Bindestapel am Unterarm so angeformt, dass eine stützende Halbschale für das Handgelenk und den Unterarm entstand. Nach weiteren 2 Minuten war die Härtungsreaktion weitgehend beendet. Die verformungsstabile Halbschale wurde zur weiteren Versteifung in einen circulären Versteifungsverband eingelegt.

Beispiel 8

Nach dem Verfahren der Lösungsimprägnierung, die in Beispiel 4 beschrieben wurde, wurde ein genadeltes Vlies aus Polyesterfasern von ca. 4 mm Höhe und einem Flächengewicht von 820 g/m² in Streifen von 10 × 25 cm mit 240 Gew.-% bezogen auf das Textilgewicht des im Beispiel 1 beschriebenen PU-Präpolymers imprägniert. Die imprägnierten Vliesstoffe wurden für ca. 1 Minute in ca. 40 °C warmes Wasser getaucht und sogleich als Halbschale einem menschlichen Unterarm nach konventioneller Unterfütterung anmodelliert. Die Aushärtung war nach ca. 5 Minuten weitgehend beendet.

Der erhaltene Formkörper wurde mechanisch mit Luftlöchern versehen und diente im medizinischen Einsatz als externe Unterarmschiene.

Beispiel 9

Nach dem Verfahren der Lösungsimprägnierung, die in Beispiel 4 beschrieben wurde, wurden in Beispiel 3 charakterisierte Binden mit einem NCO-gruppenhaltigen Präpolymer aus a) einem Phosgenierungsprodukt eines Anilin-Formaldehyd-Kondensates mit ca. 30 Gew.-% NCO-Gruppen und einer Viskosität von 100 cP bei 25 °C und b) einem durch Propoxylierung von Äthylendiamin erhaltenen Polyäther des Molgewichtes 1140 und einer OH-Zahl von 196 im Gewichtsverhältnis a : b = 4 : 1 (Viskosität des Präpolymers 15 400 cP bei 25 °C; freies NCO 20,4 Gew.-%, tert.-N 0,24 Gew.-%) hergestellt.

Bei der Verarbeitung zu im Beispiel 1 beschriebenen Prüfkörpern ergab sich eine Aushärtungszeit von ca. 8 Minuten. Bei der mechanischen Prüfung zeigten die Prüfkörper besonders hohe Schlagzähigkeiten.

Beispiel 10

Nach dem Verfahren des Beispiels 4 wurde eine Anzahl von Versteifungsbinden hergestellt und zu Probekörpern

verarbeitet. Jeweils 4 Probekörper (Bindenlänge 4 m, Bindenbreite 10 cm) wurden in 1 Liter bidestilliertem Wasser für 4 Stunden bei 23 °C und 2 Stunden bei 50 °C gelagert und die wässrigen Extrakte nach der Filtration auf ihren Kohlenstoffgehalt untersucht. Der C-Gehalt betrug zwischen 0,002 und 0,007 Gew.-% und zeigt, dass die gehärteten Binden praktisch kein organisches Material bei der Befeuchtung freisetzen.

Beispiel 11

Nach dem Verfahren des Beispiels 1 wurden Binden hergestellt und zu Probekörpern der beschriebenen Art verarbeitet. Nach ca. 24 Stunden wurde ein Teil der Probekörper auf ihre Biege-/Bruchfestigkeit untersucht. Ein weiterer Teil der Probekörper wurde für 2 Stunden in Wasser von ca. 20 °C gelagert und nach Trocknung im Vergleich zu den oben genannten Probekörpern bis zur Maximallast von 50 kp geprüft. Ein Festigkeitsabfall durch Wasserlagerung war im Rahmen der statistischen Fehler nicht signifikant. Das zeigt, dass das Duschen oder Baden mit dem erfindungsge-
mässen Versteifungsverband möglich ist.

Beispiel 12

Analog dem Verfahren des Beispiels 1 wurde eine 12 cm breite Verbandmullbinde aus Baumwolle in der angegebenen Spezifikation mit einem NCO-Präpolymeren aus einem Gemisch von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (Gewichtsverhältnis 1 : 1,5) mit propoxyliertem Triäthanolamin vom Molgewicht ca. 1200 und einer OH-Zahl von 146 im Gewichtsverhältnis 1,25 : 1 nach dem Verfahren des Beispiels 4 imprägniert. Das Präpolymer enthielt ca. 12% freie NCO-Gruppen und zeigte eine Viskosität von 19 000 cP bei 25 °C.

Der analog Beispiel 1 hergestellte Probekörper war bereits nach 5 Minuten ausgehärtet, zeigte eine für den medizinischen Einsatz ausreichende Festigkeit und war für Luft und Feuchtigkeit sehr gut durchlässig.

Beispiel 13

Nach dem Verfahren des Beispiels 4 wurde eine 10 cm breite und 4 m lange gewebte Binde aus einem Mischgarn von 65% Polyester und 35% Baumwolle mit einem Flächengewicht von 60 g/m² und 12 Fäden/cm in der Kette, bzw. 8 Doppelfäden/cm im Schuss mit ca. 160 Gew.-% des in Beispiel 12 beschriebenen NCO-Präpolymers bezogen auf das Textilgewicht imprägniert und in einem polyäthylenbeschichteten Aluminiumsiegelrandbeutel verpackt. Nach 9 Monaten Lagerung bei durchschnittlich 23 °C wurde die Binde zur Herstellung eines Probekörpers analog Beispiel 1 verwendet. Die Verarbeitung und die mechanischen Prüfungen zeigten keine signifikanten Unterschiede zu den Eigenschaften von frisch hergestellten Binden und Probekörpern.

Beispiel 14

Nach dem Verfahren des Beispiels 4 wurden 50 cm lange Strickschläuche aus untexturiertem Polyacrylnitrilgarn einer Liegebreite von 10,5 cm, einer offenen Maschenweite von ca. 1 mm² und einem Flächengewicht von 238 g/m² (doppelt gelegt) mit jeweils 12 g des in Beispiel 1 beschriebenen Präpolymeren imprägniert und zu Probekörpern der in Beispiel 1 beschriebenen Art verarbeitet, wobei die Schläuche als zweischichtige Binde verwendet wurden. Die Aushärtezeit betrug ca. 7 Minuten. Es wurden Probekörper von guter Atmungsaktivität und hervorragender Verbundhaftung erhalten, so dass ein Abwickeln der gehärteten Binden nur unter Zerstörung der Textilstruktur möglich war.

Beispiel 15

Nach dem Verfahren des Beispiels 4 wurde eine Anzahl von im Beispiel 13 charakterisierten Binden von 4 m Länge mit dem im Beispiel 1 beschriebenen PU-Präpolymer imprägniert, wobei die Auftragsmenge 104, 156 und 208 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der trockenen unimprägnierten Binden betrug.

Auf die nach Beispiel 1 hergestellten Probekörper wurde ein durchsichtiges Rohr von 30 cm Länge und 0,9 cm Ø geklebt und die Auslaufzeit einer Wassersäule von 10 cm Höhe gemessen.

Bei einer Imprägnierung von 104 und 156 Gew.-% betrug diese Zeit ca. 3 Sekunden; bei 208 Gew.-% verlängerte sich die Zeit auf ca. 10 Minuten.

Dieser Versuch zeigt die hervorragende Atmungsaktivität der optimal mit 150–160% imprägnierten Binden. Bei der extrem niedrig imprägnierten Binde (104%) wurde bereits bei 35 kp Last im Biegeversuch der Prüfkörper zerstört, während die höher imprägnierten Probekörper bei 50 kp Last voll intakt blieben und nur um ca. 2 mm verformt wurden.

Beispiel 16 (Vergleichsbeispiel)

Nach dem Verfahren des Beispiels 4 wurde eine Anzahl von Verbandmullbinden, die in Beispiel 4 beschrieben wurden, mit jeweils 25 g trimerem Hexamethylendiisocyanat imprägniert. Die imprägnierten Binden wurden 10 Sekunden in Wasser von 20 °C geknetet und zu röhrenförmigen Probekörpern von 42 mm Innendurchmesser und ca. 12 cm Länge verarbeitet. Die Aushärtezeit bei ca. 23 °C betrug ca. 48 Stunden.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde dem Polyisocyanat 0,3 Gew.-% tertiärer Stickstoff als N,N-Dimethylanilin als Aktivator zugesetzt. Die entsprechenden Probekörper zeigten keine signifikante Verkürzung der Aushärtezeit, jedoch trat eine unangenehme Geruchsbelästigung durch das nichtgebundene Amin auf.

6

In einer weiteren Versuchsreihe wurden an Stelle von N,N-Dimethylanilin N,N'-Dimethylaminoäthan als Aktivator verwendet. Auch aus derartigen Binden hergestellte Probekörper härteten nicht signifikant schneller als das Ausgangsmaterial. Die Geruchsbelästigung war ebenfalls feststellbar.

Beispiel 17 (Vergleichsbeispiel)

Nach dem Verfahren des Beispiels 4 wurden Verbandmullbinden der angegebenen Spezifikation mit einem NCO-Präpolymeren aus a) einem Phosgenierungsprodukt eines Anilin-Formaldehyd-Kondensates mit ca. 30 Gew.-% NCO-Gruppen und einer Viskosität von 100 cP bei 25 °C und b) einem mit feuchtem Glycerin gestartem Polypropylenglykol-Polyäther der OH-Zahl 159 und des Molgewichtes 920, dessen Funktionalität zu 2,62 bestimmt wurde, imprägniert. Das Gewichtsverhältnis a : b betrug 3 : 1. Das Präpolymer zeigte eine Viskosität von 12 600 cP bei 25 °C und 20,4 Gew.-% freie NCO-Gruppen.

Die Binden wurden nach einer Zwischenlagerung in versiegelten Polyäthylen-Aluminium-Polyester-Beuteln nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren zu Probekörpern verarbeitet und die Aushärtezeit bestimmt. Diese lag in allen Fällen über 45 Minuten und zeigt, dass das aktivatorfreie Präpolymersystem für den medizinischen Einsatz als Stützverband ungeeignet ist.