

(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **148801 B**



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: **4952/77**

(51) Int.Cl.⁴: **A 61 L 15/07**

(22) Indleveringsdag: **08 nov 1977**

(41) Alm. tilgængelig: **10 maj 1978**

(44) Fremlagt: **07 okt 1985**

(86) International ansøgning nr.: —

(30) Prioritet: **09 nov 1976 DE 2651089**

(71) Ansøger: ***BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 5090 Leverkusen, DE.**

(72) Opfinder: **Franz Alfred *Straube; DE, Guenther *Lehnert; DE.**

(74) Fuldmægtig: **Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co**

(54) **Vandhærdeligt materiale til støtteforbindinger bestående af produkter behandlet med isocyanat-gruppeholdige forbindelser**

DK 148801 B

Den foreliggende opfindelse angår et vandhærdeligt materiale til støtteforbindinger til medicinsk eller veterinærmedicinsk anvendelse, bestående af et fleksibelt, luftgennemtrængeligt, fladt produkt, der er imprægneret og/eller overtrukket med 50-300 vægt-%, beregnet på ikke-behandlet fladt produkt, at et middel, der indeholder frie NCO-grupper.

Anvendelsen af med gips imprægnerede bind som afstivende forbindingsmateriale er kendt. Sådanne gipsforbindinger er uønsket tunge, ringe luftgennemtrængelige, taber hurtigt fastheden i fugtig tilstand f.eks. ved indvirkning af vand på den hærdede forbindelse, hæmmer på grund af deres røntgenabsorption og -spredning en diag-

nostisk bedømmelse af røntgenoptagelser og forårsager på grund af deres mangelfulde vandbestandighed ofte hudirritationer, fremkaldt af bakterie- eller svampevækst i forbindingen.

Det har derfor ikke skortet på forsøg på at tilvejebringe forbindingsmaterialer, der ikke er behæftet med disse ulemper. Man har således f.eks. allerede forsøgt at imprægnere forbindingsmateriale med UV-lys-hærdende polymeropløsninger og hærde den dermed fremstillede forbindelse ved bestråling med en UV-lampe, jf. Chemical Orthopaedics and Related Research 103, 109-117 (1974).

Den herved nødvendige omgang med UV-bestrålingsapparater er omstændelig. Desuden når UV-lyset kun forbindingsens øvre lag, således at hærningen af de dybere lag slet ikke sker eller kræver længere tid. En yderligere alvorlig ulempe ved denne fremgangsmåde ligger i den omstændighed, at det under hærningen med UV-bestråling ikke er muligt at iagttage bruddet ved røntgenkontrol.

I DE offentliggørelsesskrift nr. 2.357.931 beskrives for første gang materialer på polyurethanbasis, der i princippet er vidtgående fri for de ovennævnte ulemper ved gipsforbindinger eller konventionelle formstof-støtteforbindinger. Materialerne ifølge DE offentliggørelsesskrift nr. 2.357.931 består af et fleksibelt porøst underlag, der er imprægneret med en forbindelse indeholdende frie isocyanatgrupper, og som opbevares under udelukkelse af fugtighed. I kontakt med luftfugtighed hærder produktet til et stift materiale. Ved anvendelse til medicinske formål viser det sig imidlertid, at hærningen under indvirkning af luftfugtighed kræver lang tid. En tilsætning af katalysatorer, f.eks. metalorganiske forbindelser, nedsætter på den anden side holdbarheden af produktet, da der selv under udelukkelse af luft sker en langsom tværbindingsreaktion mellem isocyanatgrupperne.

I DE offentliggørelsesskrift nr. 2.353.212 beskrives et afstivende forbindingsmateriale, der består af et fleksibelt grundmateriale, der er behandlet med oxycarbonylisocyanatgrupperholdige substanser. Dette forbindingsmateriale kan imidlertid i praksis ikke hævde sig, da man på den ene side ved fremstillingen af forbindingerne på grund af oxycarbonylisocyanaternes

ekstreme reaktionsdygtighed støder på næppe overvindelige vanskeligheder, og på den anden side fastheden af de med sådanne bind fremstillede støtteforbindinger ikke opfylder kravene i praksis. Desuden fører oxycarbonylisocyanaternes høje reaktionsdygtighed til en yderst ringe lagerstabilitet for de imprægnerede bind, da de oxycarbonylisocyanat- og urethangrupperholdige præpolymere selv under udelukkelse af luftfugtighed hærder hurtigt.

Den foreliggende opfindelse udgør en videreudvikling af den teknik, der er kendt fra DE offentliggørelsesskrift nr. 2.357.931. Det har nemlig vist sig, at det ved passende udvælgelse af den isocyanatgrupperholdige forbindelse og anvendelse af tertiære aminonitrogenholdige polyoler i bestemte mængder som katalysatorer er lykkedes at fremstille materialer, der er tilstrækkeligt lagerstabile (mindst 1 år) og trods dette udviser en tilstrækkelig reaktionsdygtighed til, at de ved kontakt med vand gennemhærder i løbet af ca. 10 minutter.

De her omhandlede materialer til fremstilling af støtteforbindinger til medicinsk eller veterinærmedicinsk anvendelse er også fri for de andre ulemper ved den ovenfor diskuterede kendte teknik. De udmærker sig især ved følgende fordele:

1. Røntgenstrålegennemtrængeligheden er særdeles god, således at en røntgendiagnose praktisk talt ikke hæmmes af forbindingen,
2. vægtbesparelsen er ved samme støttevirkning af forbindingen betydelig i sammenligning med de kendte gipsforbindinger og udgør op til 80%,
3. forbindingerne er vandfaste,
4. forbindingerne når allerede efter 10 minutters forløb deres belastningskapacitet,
5. reaktionsvarmen er ved hærningen af forbindingen ringe i sammenligning med de klassiske gipsforbindinger,
6. både påføringen og aftagningen af forbindingerne efter afslutning af helingsprocessen er yderst let og renlig,
7. faren for en hudirritation ved indvirkning af bakterier eller svampe er lange mindre i forhold til de kendte gipsforbindinger,
8. pålægningen af forbindingen kræver ikke nogen anvendelse af apparatur, og

9. de her omhandlede forbindingers luftgennemtrængelighed og dermed deres evne til at ånde er udmærket.

Den foreliggende opfindelse angår et vandhærdeligt materiale til støtteforbindinger til medicinsk eller veterinærmedicinsk anvendelse bestående af et fleksibelt, luftgennemtrængeligt, fladt produkt, der er imprægneret og/eller overtrukket med 50-300 vægt-%, beregnet på ikke behandlet, fladt produkt, af et middel, der indeholder frie isocyanatgrupper, hvilket vandhærdeligt materiale er ejendommeligt ved, at dette middel er en NCO-præpolymer på basis af aromatiske polyisocyanater og tertiære aminonitrogenholdige polyoler indeholdende 5-30 vægt-% NCO-grupper og 0,05-2,5 vægt-% tertiært aminonitrogen.

Ved fremstilling af støtteforbindinger afdækkes den legemsdel, der skal understøttes, først med en luftgennemtrængelig, ikke-imprægneret underforing. Egnede materialer til denne underforing er f.eks. åbenporet papir, ikke-vævede stoffer eller tekstilbindmaterialer. Til underforing anvendes der fortrinsvis sådanne materialer, der kun udviser begrænsede hydrofile egenskaber. Særligt velegnet er således f.eks. et ikke-vævet materiale af polyester eller polypropylen.

Om den således underforede kropsdel vikles der dernæst et forud med vand mættet materiale ifølge opfindelsen. Vandmætningen af materialet ifølge opfindelsen gennemføres umiddelbart før dets anvendelse, f.eks. ved neddykning af materialet i vand.

I de her omhandlede materialer anvendes luftgennemtrængelige, fleksible flade produkter med en fladevægt på 20-1000, fortrinsvis 30-500 g/m², fortrinsvis på tekstilbasis. Sådanne egnede flade produkter er f.eks.:

1. Tekstilvæv, vævede stoffer eller strikkede stoffer med en fladevægt på 20-200 g/m², fortrinsvis 40-100 g/m² med et trådtal på fortrinsvis 2-20 tråde pr. løbende centimeter i længde- og tværetningen. Tekstilvævet eller det strikkede stof kan være fremstillet af vilkårlige naturlige eller syntetiske garner. Der anvendes dog fortrinsvis vævede eller strikkede stof-

fer, der er fremstillet af blandingsgarner, der igen er fremstillet både ud fra hydrofobe tråde eller fibre med et højt E-modul (f.eks. polyester) og hydrofile naturlige eller syntetiske tråde eller fibre (f.eks. bomuld eller polyamid).

2. Glasfibervæv, vævede stoffer eller strikkede stoffer med en fladevægt på 60-500 g/m², fortrinsvis 100-400 g/m² og et trådtal på fortrinsvis 2-20/cm i længde- og tværretning. Glasfibervæv, der er forsynet med en hydrofil slette, foretrakkes.

3. Ubundne eller bundne eller nålede ikke-vævede materialer på basis af uorganiske og fortrinsvis organiske fibre med en fladevægt på 30-400 g/m², fortrinsvis 50-200 g/m².

Til fremstillingen af støtteforbindinger i form af skåle eller skinner kan der også anvendes ikke-vævede materialer af ovennævnte art med en fladevægt på op til 1000 g/m².

De under 1. nævnte væv, vævede stoffer eller strikkede stoffer er særligt foretrukne.

Som egnede NCO-præpolymere til imprægnering af de ovenfor som eksempler nævnte fleksible, flade produkter kan især nævnes sådanne, der fortrinsvis indeholder 10-25 vægt-% aromatisk bundne isocyanatgrupper og fortrinsvis indeholder 0,1-1,5 vægt-% tertiært aminonitrogen. Ved en passende udvælgelse af viskositeten af udgangsmaterialerne til fremstilling af NCO-præpolymerene sørges der derudover for, at NCO-præpolymerene har en viskositet på 5000-50.000, fortrinsvis 10.000-30.000 cP ved 25°C.

Fremstillingen af NCO-præpolymerene sker på i og for sig kendt måde ved omsætning af overskydende mængder af aromatiske polyisocyanater med polyoler indeholdende tertiært aminonitrogen.

Egnede aromatiske polyisocyanater er alle vilkårlige, aromatiske polyisocyanater inden for polyurethankemien, som f.eks. beskrevet i "POLYURETHANS", Chemistry and Technology, del I, Interscience Publishers (1962) eller i "Kunststoff-Handbuch", bind VII, Polyurethane, Carl Hanser Verlag München (1966). Der anvendes fortrinsvis 2,4-diisocyanatotoluen, 2,6-

diisocyanatotoluen, blandinger bestående af disse isomere, 4,4'-diisocyanatodiphenylmethan, 2,4'-diisocyanatodiphenylmethan, blandinger bestående af disse isomere eller eventuelt yderligere indeholdende ringe mængder 2,2'-diisocyanatodiphenylmethan eller vilkårlige blandinger af ovennævnte polyisocyanater eller polyisocyanatblandinger, der fremstilles ved phosgenering af anilin/formaldehyd-kondensater, og som foruden 2,2'-, 2,4'- og 4,4'-diisocyanatodiphenylmethan indeholder højerekernede polyisocyanater af diphenylmethan-gruppen. Disse sidstnævnte polyisocyanatblandinger af diphenylmethan-gruppen, især diphenylmethandiisocyanat, er særligt foretrukne.

Som eksempler på egnede polyoler indeholdende tertiært aminonitrogen kan der nævnes:

1. Lavmolekylære, ethergruppefrie polyoler indeholdende tertiært aminonitrogen i molekylvægtsområdet 105-300, som f.eks. N-methyl-diethanolamin, N-ethyl-diethanolamin, N-methyl-dipropanolamin, triethanolamin eller tripropanolamin.

2. Polyesterpolyoler indeholdende tertiært aminonitrogen i molekylvægtsområdet 300-2.000, fortrinsvis 800-1.500, der kan fremstilles ved omsætning af flerbasiske syrer med aminoalkoholer af den ovenfor som eksempel nævnte art, eventuelt under samtidig med anvendelse af nitrogenfrie, polyvalente alkoholer. Egnede polyvalente syrer er f.eks. adipinsyre, phthalisyre eller hexahydrophthalsyre. Egnede nitrogenfrie, polyvalente alkoholer til fremstilling af polyesterner er f.eks. ethylenglycol, tetramethylenglycol, hexamethylenglycol eller trimethylolpropan.

3. Polyetherpolyoler indeholdende tertiært aminonitrogen i molekylvægtsområdet 300-2.000, fortrinsvis 800-1.500, der kan fremstilles på i og for sig kendt måde ved alkoxylering af nitrogenholdige startmolekyler. Egnede nitrogenholdige startmolekyler er f.eks. de ovenfor som eksempel nævnte aminoalkoholer eller aminer med mindst 2 N-H-bindinger, som f.eks. ethylendiamin, anilin eller hexamethylendiamin. Egnede alkylenoxider til fremstilling af polyetherne er f.eks. ethylenoxid eller propylenoxid. Særligt foretrukne er propoxyleringsprodukterne af nævnte nitrogenholdige startmolekyler.

Imprægneringen af de flade produkter med de som eksempel nævnte NCO-præpolymere kan gennemføres på vilkårlig måde. Herved underkastes de flade produkter f.eks. en neddypnings- eller overtrækningsproces på konventionelle apparater, f.eks. ved rakling, neddykning og efterfølgende vædeaftrykning på valser eller ved centrifugering, ved oversprøjtning eller påføring ved såkaldte "omvendemetoder", hvorved midlet, der skal påføres, først påføres på et bæremateriale og derpå anbringes på underlaget, der skal belægges, hvorefter bærematerialet aftrækkes. Derved kan NCO-præpolymeren enten anvendes som fast stof eller som opløsning. Ved anvendelse af opløsninger anvendes der fortrinsvis letflygtige opløsningsmidler, som f.eks. methylenchlorid.

Ved en passende udvælgelse af fladevægten, det fleksible bærestofs maskevidde og påføringsmængden af den anvendte NCO-præpolymer inden for de ovenfor angivne områder må der sørges for, at der alene sker en omhylning af fibermaterialerne under opretholdelse af hulrum, således at den ønskede åndeaktivitet sikres.

Når der med anvendes hjælpeopløsningsmidler, befries det imprægnerede bæremateriale for disse ved en vakuumbehandling. Efter imprægneringen kan de fremstillede flade produkter opbevares i lukkede indretninger i fraværelse af fugtighed. Opbevaringen af de her omhandlede flade produkter sker fortrinsvis i form af ruller eller i form af plader i lufttæt lukkede beholdere af metal, som f.eks. aluminium. Særligt egnede til opbevaring af de her omhandlede flade produkter er sammensvejsede poser af polyethylen-overtrukne aluminiumsfolier eller fugtighedstætte, lukkede aluminiumsdåser.

En af fordelene ved de her omhandlede materialer i forhold til de i DE offentliggørelsesskrift nr. 2.353.212 beskrevne består som ovenfor nævnt i, at de under normale betingelser er lagerstabile, når de er lufttæt pakkede på den ovenfor beskrevne måde.

Anvendelsen af de her omhandlede materialer kan da ske på et vilkårligt tidspunkt ved udtagelse af materialerne fra beholderen og imprægnering med vand.

Ved fremstilling af en støtteforbinding afhænger dennes tykkelse af de foreliggende medicinske krav. Tykkelsen er sædvanligvis mellem 3 og 10 mm. De her omhandlede materialer kan anvendes både til fremstilling af støtteforbindinger ved omvikling af de kropsdele, der skal understøttes, og, eventuelt i form af plader, til fremstilling af skåle eller skinner.

En indfarvning af materialerne, f.eks. ved tilsætning af pigmenter eller farvestoffer til NCO-præpolymerene, er ligeledes mulig. Til forøgelse af de ud fra materialerne ifølge opfindelsen fremstillede støtteforbindingers stivhed er det ligeledes muligt at sætte kemisk indifferente eller også under påvirkning af vand hårdende, uorganiske tilsætningsstoffer til NCO-præpolymerene, skønt en sådan tilsætning sædvanligvis på grund af de fremstillede støtteforbindingers udmærkede mekaniske egenskaber ikke er nødvendig. Egnede tilsætningsstoffer er f.eks. kridt, glasfibre eller gips.

Eksempel 1

Et 12 cm bredt forbindingsgazebind af bleget bomuld med en længde på 4 m, en fladevægt på 31 g/m^2 og et trådtal på 11 tråde/cm i længderetningen og 8 tråde/cm i tværretningen af det vævede bind imprægneres på et imprægneringsvalseværk under videst mulig udelukkelse af luftfugtighed (dugpunkt under -50°C) med 24 g af en NCO-præpolymer ud fra a) et phosgeneringsprodukt af et anilin-formaldehyd-kondensat med 30 vægt-% NCO-grupper og en viskositet på 200 cP ved 25°C og b) en ved propoxylering af triethanolamin fremstillet trihydroxypolyether med et OH-tal på 146 og en viskositet på 1200 cP/ 25°C i vægtforholdet a:b = 3:1 (tert.N: 0,3 vægt-%, 18,7 vægt-% frie NCO-grupper og viskositet 21.300 cP ved 25°C), vikles på en polyethylenkerne og forsegles i en randforseglet pose af et trelags-laminat af polyester, aluminium og polyethylen.

Efter en opbevaringstid på 1 uge ved ca. 25°C tages de imprægnerede bind ud af indpakningen, neddyppes i 3-5 sekunder i vand på ca. 25°C og æltes let. Dernæst opvikles i løbet af 3 minutter et rørformet formlegeme med en indvendig diameter på 42 mm og en længde på ca. 12 cm.

Under let varmeudvikling (overfladetemperatur maksimum 35°C) hærder støtteforbindingen i løbet af yderligere 5 minutter til et stabilt, belastningsdygtigt formlegeme med fremragende sammenhængskraft.

Eksempel 2

Ifølge den i eksempel 1 beskrevne fremgangsmåde fremstilles 30 imprægnerede bind, der efter 3, 6 og 9 måneders opbevaring ved ca. 25°C afprøves med hensyn til deres anvendelsesmulighed. De ifølge eksempel 1 fremstillede prøvelegemer udviser ved et bøjningsforsøg (fri bærevide 40 mm, bøjningsbelastning maksimum 50 kp) en maksimal afvigelse fra den belastningsafhængige deformation på $\pm 10\%$, og med hensyn til den fremstillingsbetingede afvigelse ligger de i samme område som lignende håndlavede prøvelegemer. Indtil den maksimale belastning optræder der ingen brud på de beskrevne prøvelegemer.

Eksempel 3

Fremgangsmåden ifølge eksempel 1 gentages, idet der dog i stedet for det 4 m lange forbindingsgazebind anvendes et 2 m langt raschelvævbind (bredde 10 cm) af et blandingsgarn af 67% polyesterfibre og 33% bomuldsfibre med en fladevægt på 97 g/m² og et trådtal på 4 tråde/cm i længderetningen og 10 tråde/cm i tværetningen af bindet. Vægtforholdet mellem den i eksempel 1 beskrevne NCO-præpolymer og vævets vægt er 1,4:1. Et ved fremgangsmåden ifølge eksempel 1 fremstillet prøvelegeme hærder i løbet af 6-7 minutter og udviser ved den mekaniske kontrol samme stivhed som et ifølge eksempel 1 fremstillet prøvelegeme med den dobbelte bindlængde.

Eksempel 4

Et 12 cm bredt forbindingsgazebind bestående af et blandingsgarn af 40% bomuld og 60% viskose, med en fladevægt på 30 g/m² og et trådtal på 12 tråde/cm i kæden og 8 tråde/cm i skuddet imprægneres under udelukkelse af fugtighed med 25 g af den i eksempel 1 beskrevne NCO-præpolymer i form af en opløsning i methylenchlorid (vægtforhold præpolymer/opløsningsmiddel = 1/1), og opløsningsmidlet fjernes i et oliepumpevakuum. Det harpiksimprægnerede bind emballeres

som beskrevet i eksempel 1 og opbevares i ca. 1 måned ved ca. 25°C. Derefter åbnes emballagen, og der fremstilles et prøvelegeme som beskrevet i eksempel 1. Hærdetiden og styrken svarer til prøvelegemet ifølge eksempel 1.

Eksempel 5

Som beskrevet i eksempel 4 fremstilles og emballeres 45 bind. I løbet af 3 måneder anvendes bindene i et klinisk forsøg til fremstilling af medicinske afstivningsbind på de øvre og nedre ekstremiteter hos patienter med brud på de store rørbogler. Som underforingsmateriale anvendes der ikke-vævet materiale af polyester eller bomuldsbat med en tykkelse på ca. 0,4 cm. Forbindingerne hærdes i løbet af højst 10 minutter og belastes allerede efter en times forløb.

Støtteforbindingerne kan anvendes uden tilsmudsning af klinikrummet og tillader en nøjagtig modellering af forbindingen. Til røntgenkontrol af knoglebrudstedet er det ikke nødvendigt at fjerne dem, da der ikke iagttages nogen skygger på røntgenbillederne. Afstivningsforbindingerne kan praktisk talt ikke påvises røntgenologisk.

Til fjernelse af afstivningsforbindingerne anvendes det inden for gipsteknologien gængse værktøj (gipssaks og oscillerende save). Støvd udviklingen er i alle tilfælde ekstremt lav i sammenligning med gipsforbindinger. Alle patienter fandt afstivningsforbindingernes meget lave vægt og gode åndeaktivitet overordentlig behagelig.

I alle tilfælde var de dækkede hudregioners tilstand yderst tilfredsstillende. Allergiske reaktioner kunne ikke iagttages.

Eksempel 6

Glasfibervævbind med en længde på 1 m og en bredde på ca. 10 cm, med en fladevægt på 285 g/m² og et trådtal på 20 tråde/cm i kæden og 6 tråde/cm i skuddet imprægneres med den i eksempel 1 beskrevne NCO-præpolymer ved fremgangsmåden ifølge eksempel 4. Den påførte mængde præpolymer udgør 150 g/cm². Som beskrevet i

eksempel 1 håndfremstilles rørformede prøvelegemer med de beskrevne dimensioner og belastes ved bøjning. Under en belastning på 50 kp påføres der intet brud. Den maksimale bøjning under de i eksempel 2 beskrevne forsøgsbetingelser er 4 mm.

Eksempel 7

Ved fremgangsmåden ifølge eksempel 4 imprægneres et bind af glassilkevæv med en længde på 2,3 m og en bredde på 10 cm, et trådtal på 20 tråde/cm i kæden og 6 tråde/cm i skuddet og en fladevægt på 290 g/m^2 med 69 g af den i eksempel 1 beskrevne præpolymer. Efter imprægneringen deles bindet i plader med en længde på ca. 8 cm og emballeres lufttæt i en blikdåse under udelukkelse af fugtighed. Efter en opbevaringstid på nogle måneder udtages bindet fra emballagen uden tegn på forandring, lægges i vand på ca. 20°C i ca. 2 minutter og breddes således ud på en polyethylenfolie, at der opstår 6 lige lange, ovenpå hinanden liggende lag. Efter 3 minutters forløb under moderat temperaturforøgelse stiger den påførte polyurethanharpiksens viskositet stærkt. I denne tilstand formes bindestabelen således på underarmen, at der opstår en støttende halvskål til håndledet og underarmen. Efter yderligere 2 minutters forløb er hærtningsreaktionen i vid udstrækning afsluttet. Den deformationsstabile halvskål indlægges i en cirkulær afstivningsforbinding til yderligere afstivning.

Eksempel 8

Ifølge den i eksempel 4 beskrevne opløsningsimprægneringsfremgangsmåde imprægneres et nålet ikke-vævet materiale af polyesterfibre med en højde på ca. 4 mm og en fladevægt på 820 g/m^2 i strimler på 10 x 25 cm med 240 vægt-%, henført til tekstilvægten, af den i eksempel 1 beskrevne polyurethan-præpolymer. De imprægnerede ikke-vævede stoffer neddyppes i ca. 1 minut i ca. 40°C varmt vand og modelleres straks som halvskål på en menneskeunderarm efter konventionel underforing. Hærtningen er i vid udstrækning afsluttet efter ca. 5 minutters forløb.

Det fremstillede formlegeme forsynes mekanisk med luft-huller og tjener ved medicinsk anvendelse som ekstern underarms-skinne.

Eksempel 9

Ifølge den i eksempel 4 beskrevne opløsningsimprægnerings-fremgangsmåde fremstilles de i eksempel 3 karakteriserede bind med en NCO-gruppeholdig præpolymer ud fra a) et phosgeneringsprodukt af et anilin-formaldehyd-kondensat med ca. 30 vægt-% NCO-grupper og en viskositet på 100 cP ved 25°C og b) en ved propoxylering af ethylendiamin fremstillet polyether med en molvægt på 1140 og et OH-tal på 196 i vægtforholdet a:b = 4:1 (præpolymerens viskositet 15.400 cP ved 25°C, frit NCO 20,4 vægt-% og tert.N: 0,24 vægt-%).

Ved forarbejdningen til prøvelegemer som beskrevet i eksempel 1 fås en hærdetid på ca. 8 minutter. Ved den mekaniske kontrol udviser prøvelegemerne særlig høje slagsejheder.

Eksempel 10

Ifølge den i eksempel 4 beskrevne fremgangsmåde fremstilles et antal afstivningsbind og forarbejdes til prøvelegemer. 4 Prøvelegemer (bindlængde 4 m, bindbredde 10 cm) opbevares i 1 liter bidestilleret vand i 4 timer ved 23°C og i 2 timer ved 50°C, og efter filtreringen undersøges de vandige ekstrakter med hensyn til deres carbonindhold. Carbonindholdet udgør mellem 0,002 og 0,007 vægt-% og viser, de hærdede bind praktisk talt ikke frigør organisk materiale ved fugtningen.

Eksempel 11

Ifølge den i eksempel 1 beskrevne fremgangsmåde fremstilles der bind, der forarbejdes til prøvelegemer af den beskrevne art. Efter 24 timers forløb undersøges en del af prøvelegemerne med hensyn til bøjnings- og brudstyrken. En anden del af prøvelegemerne opbevares i 2 timer i vand ved ca. 20°C og afprøves efter tørring i sammenligning med de ovenfor nævnte prøvelegemer op til en maksimalbelastning på 50 kp. En formindskelse af styrken på grund

af opbevaringen i vand er ikke signifikant inden for den statistiske usikkerhed. Dette viser, at det er muligt at tage brusebad eller bade med støtteforbindingerne fremstillet af materialet ifølge opfindelsen.

Eksempel 12

Analogt med fremgangsmåden ifølge eksempel 1 imprægneres et 12 cm bredt forbindingsgazebind af bomuld i den angivne specifikation med en NCO-præpolymer af en blanding af 4,4'-diphenylmethandiisocyanat og 2,4'-diphenylmethandiisocyanat (vægtforhold 1:1,5) med propoxyleret triethanolamin med en molvægt på ca. 1200 og et OH-tal på 146 i vægtforholdet 1,25:1 ifølge den i eksempel 4 angivne fremgangsmåde. Præpolymeren indeholder ca. 12% frie NCO-grupper og ca. 0,5 vægt-% tertiært aminonitrogen og har en viskositet på 19.000 cP ved 25°C.

Det ifølge eksempel 1 fremstillede prøvelegeme er allerede efter 5 minutters forløb hårdet, har en til medicinsk anvendelse tilstrækkelig styrke og er udmærket gennemtrængeligt for luft og fugtighed.

Eksempel 13

Ifølge den i eksempel 4 beskrevne fremgangsmåde imprægneres et 10 cm bredt og 4 m langt vævet bind af et blandingsgarn af 65% polyester og 35% bomuld med en fladevægt på 60 g/m² og 12 tråde/cm i kæden, henholdsvis 8 dobbelttråde/cm i skuddet med ca. 160 vægt-% af den i eksempel 12 beskrevne NCO-præpolymer, henført til tekstilvægten, og emballeres i en polyethylenovertrukket, randforseglet aluminiumspose. Efter 9 måneders opbevaring ved gennemsnitlig 23°C anvendes bindet til fremstilling af et prøvelegeme ifølge eksempel 1. Forarbejdningen og de mekaniske undersøgelser viser ingen signifikante forskelle i forhold til egenskaberne hos frisk fremstillede bind og prøvelegemer.

Eksempel 14

Ved fremgangsmåden ifølge eksempel 4 imprægneres 50 cm lange strikslanger af utekstureret polyacrylonitrilgarn, med en liggebredde på 10,5 cm, en åben maskevidde på ca. 1 mm² og en fladevægt

på 238 g/m^2 (lagt dobbelt); med 12 g af den i eksempel 1 beskrevne præpolymer og forarbejdes til prøvelegemer af den i eksempel 1 beskrevne art, hvorved slangerne anvendes som tolagsbind. Hærdetiden er ca. 7 minutter. Der fås prøvelegemer med god åndeaktivitet og fremragende sammenhængskraft, således at det kun er muligt at vikle de hærde bind af under ødelæggelse af tekstilstrukturen.

Eksempel 15

Ifølge den i eksempel 4 beskrevne fremgangsmåde imprægneres et antal af de i eksempel 13 karakteriserede bind med en længde på 4 m med den i eksempel 1 beskrevne polyurethan-præpolymer, hvorved den påførte mængde udgør 104, 156 og 208 vægt-%, henført til vægten af de tørre, uimprægnede bind.

På de ifølge eksempel 1 fremstillede prøvelegemer klæbes et gennemsigtigt rør med en længde på 30 cm og 0,9 cm $\varnothing$, og udløbstiden for en vandsøjle med en højde på 10 cm måles.

Ved en imprægnering på 104 og 156 vægt-% er denne tid ca. 3 sekunder, og ved 208 vægt-% forlænges denne tid til ca. 10 minutter.

Dette forsøg viser den fremragende åndeaktivitet hos de optimalt med 150-160 vægt-% imprægnede bind. Ved de ekstremt lavt imprægnede bind (104 vægt-%) ødelægges prøvelegemet allerede ved 35 kp belastning i bøjningsforsøget, hvorimod de højere imprægnede prøvelegemer ved 50 kp belastning forbliver fuldt intakte og kun deformeres med ca. 2 mm.

Eksempel 16

(sammenligningseksempel)

Ifølge den i eksempel 4 beskrevne fremgangsmåde imprægneres et antal forbindingsgazebind, der er beskrevet i eksempel 4, med hver især 25 g trimert hexamethylendiisocyanat. De imprægnede bind æltes i 10 sekunder i vand på 20°C og forarbejdes til rørformede prøvelegemer med en indvendig diameter på 42 mm og en længde på ca. 12 cm. Hærdetiden ved ca. 23°C er ca. 48 timer.

I yderligere en forsøgsrække sættes der til polyisocyanatet 0,3 vægt-% tertiært nitrogen som N,N-dimethylanilin

som aktivator. De tilsvarende prøvelegemer udviser ingen signifikant afkortelse af hærdetiden, men på grund af den ubundne amin optræder der en ubehagelig lugtgene.

I en yderligere forsøgsrække anvendes der i stedet for N,N-dimethylanilin N,N'-dimethylaminoethan som aktivator. Heller ikke prøvelegemer, der er fremstillet af sådanne bind, hærder signifikant hurtigere end udgangsmaterialet. Der konstateres ligeledes en lugtgene.

Eksempel 17

(sammenligningseksempel)

Ifølge den i eksempel 4 beskrevne fremgangsmåde imprægneres forbindingsgazebind af den angivne art med en NCO-præpolymer bestående af a) et phosgeneringsprodukt af et anilin-formaldehyd-kondensat med ca. 30 vægt-% NCO-grupper og en viskositet på 100 cP ved 25°C og b) en med fugtig glycerol startet polypropylenglycol-polyether med et OH-tal på 159 og en molvægt på 920, hvis funktionalitet bestemmes til 2,62. Vægtforholdet a:b er 3:1. Præpolymeren har en viskositet på 12.600 cP ved 25°C og 20,4 vægt-% frie NCO-grupper.

Efter en mellemliggende opbevaring i forseglede polyethylen-aluminium-polyester-poser ifølge den i eksempel 1 beskrevne fremgangsmåde forarbejdes bindene til prøvelegemer, og hærdetiden bestemmes. Denne ligger i alle tilfælde over 45 minutter og viser, at det aktivatorfrie præpolymersystem er uegnet til medicinsk anvendelse som støtteforbinding.

P a t e n t k r a v .

1. Vandhærdeligt materiale til støtteforbindinger til medicinsk eller veterinærmedicinsk anvendelse, bestående af et fleksibelt, luftgennemtrængeligt, fladt produkt, der er imprægneret og/eller overtrukket med 50-300 vægt-%, beregnet på ikke behandlet, fladt produkt, af et middel, der indeholder frie NCO-grupper, k e n d e t e g n e t ved, at dette middel er en NCO-præpolymer på basis af aromatiske polyisocyanater og tertiære aminonitrogenholdige polyoler, indeholdende 5-30 vægt-% NCO-grupper og 0,05-2,5 vægt-% tertiært aminonitrogen.

2. Materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at præpolymeren er fremstillet ud fra diphenylmethandiisocyanat.

3. Materiale ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at polyolen er en polyether eller polyester med en molekylvægt mellem 300 og 2000.

4. Materiale ifølge krav 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at midlet indeholder 0,1-1,5% tertiært aminonitrogen.

5. Materiale ifølge krav 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at midlet har en viskositet på 5.000-50.000 cP ved 25°C.

Fremdragne publikationer:

DE fremlæggelsesskrift nr. 2357931.