[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1120808A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94191770.3

[51]Int.Cl[6]
A61F 13/04

[43]公开日 1996 年 4 月 17 日

[22]申请日 94.2.28

[30]优先权

[32]93.4.16 [33]US[31]08/048891

[86]国际申请 PCT/US94/02253 94.2.28

[87]国际公布 WO94/23679 英 94.10.27

[85]进入国家阶段日期 95.10.13

[71]申请人 明尼苏达矿产制造公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 M·T·索尔兹 J·L·艾加
D·G·韦里根

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

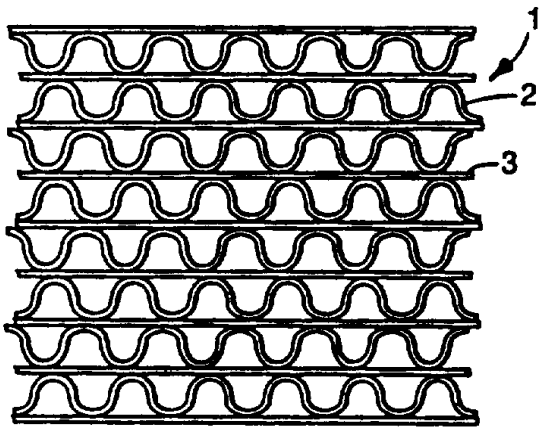
代理人 孟八一 魏金玺

权利要求书 6 页 说明书 44 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 矫形外科用浇注材料

[57]摘要

本发明提供了一种含热塑性聚合物或可固化树脂挤出物的含孔片材的制品，可用作例如外科矫形固定部件。此含孔片材可任选地含一种与树脂相关的填料。本发明中填料掺入浇注材料后将极大提高固化浇注材料的强度以及未固化的浇注材料或绷带的使用性能。如果愿意的话，本发明中的产品也可含纤维或一种轻质的稀松布以增加未固化制品的粘合性。本发明主要适用于矫形外科固定部件。



权 利 要 求 书

1. 一种矫形外科的浇注制品，包括：

一种含孔片材，其中所述的片材及小孔都是由挤出工艺制成的，包括软化或熔融湿度低于约90℃的低温热塑性聚合物，其中所述片材是呈浇注片材或夹板的形状，并且有足够数量的小孔，以便给患者使用后能使由皮肤产生的湿气自由通过浇注体或夹板消失。

2. 按照权利要求1的一种矫形外科浇注制品，其中所述的片材是由Z网状物工艺挤出成的，其中所述片材有每平方厘米7.75个到77.50个小孔。

3. 按照权利要求1的一种矫形外科浇注制品，其中所述片材是由螺旋工艺挤出成的，且其中所述片材有至少20%的含孔体积。

4. 按照权利要求1的一种矫形外科浇注制品，其中所述片材是由Nomad工艺挤出成的，且其中所述片材有至少20%的含孔体积。

5. 按照任何上述权利要求的一种矫形外科浇注制品，其中所述的低温热塑性聚合物是选自聚氨酯、聚乙烯、乙烯/醋酸乙烯酯(共聚物)、顺式和反式聚异戊二烯、脂肪族和芳香族的聚酯，例如聚己内酯和这些聚合物的掺混物。

6. 按照上述任何权利要求的一种矫形外科浇注制品，其中所述片材还包括无机或有机填料，且所述的片材被加热至使用温度时有最少500 dyne/cm^2的屈服应力。

7. 按照上述任何权利要求的一种矫形外科浇注制品，其中所述片材还包括一种由下列无机填料选取的一种填料：例如玻璃、无定形和结晶的硅石 (SiO_2)，碱石灰硅酸硼、无定形硅酸钠/钾/铝玻璃、氧化铝、氧化铁、硅酸钙、碳酸钙、硫酸钙 (颗粒或微纤形)、高岭土、云母、滑石、硫酸钡、硼纤维、碳纤维、玻璃纤维、研细的玻璃纤维、片状玻璃、金属纤维、长石、铁酸钡、氧化钛和陶瓷颗粒。

8. 按照上述任何权利要求的一种矫形外科浇注制品，其中所述的片材还应包括选自如下的一类玻璃和陶瓷泡的填料，例如 Scotchcast™ 牌的 H50/10000EPX，H50/10000 (酸洗过) 和 S60/10000 玻璃泡 (glass bubbles)，Extendosphere 牌 SG、CG 和 SF－12，Zeeosphere 牌 200、400、600、800 和 850，Zeolit 球 G3400、G3500、W 1000、W1012、W1300、W1600、Dicaperl 牌 HP－820、HP－720、HP－520、HP－220、HP－120、HP－900、HP－920、CS－10－400、CS－10－200、CS－10－125，CSM－10－300 和 CSM－10－150 等。

9. 按照上述任何权利要求的一种矫形外科浇注制品，其中所述片材还包括选自下述一类有机填料的一种填充物，例如聚烯烃如 Primax 牌 UH－1080，US－1060 和 UH－1250、聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚氨酯和上述材料的共聚物，可膨胀泡 (expandable bubbles) 例如 Expancel 461 DE 20 微球体，及热固性填充材料例如环氧化物和醛的缩合产物，例如 Ucar 热固性微球 BJO－0950、BJO－0820、BJO－0900、BJO－0840 和 BJO－0 9300，丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

10. 按照上述任何权利要求的一种矫形外科浇注制品，其中所述片材还包括有较高熔融温度的辅助聚合物，且所述片材当被加热至使用温度时有最少 500dyne/cm^{2}的屈服应力，其中所述片材包括基于上述低温热塑性聚合物重量的 15% 到 40% (重量) 辅助聚合物。

11. 按照上述任何权利要求的一种矫形外科浇注制品，其中所述片材还包括水溶解的内衬薄膜，其中所述薄膜至少与上述含孔片材的一个主要表面相接触，其中所述水溶解内衬包括选自下述一类聚合物的一种聚合物，聚乙烯醇、聚环氧乙烷、聚丙烯酰胺类、聚丙烯酸类、纤维素醚聚合物包括羟丙基甲基纤维素、羟丙基纤维素和羟乙基纤维素，聚乙基噁唑啉、聚环氧乙烷、聚环氧乙烷和聚环氧丙烷共聚物，聚环氧乙烷或聚环氧乙烷和聚环氧丙烷聚合物的酯和聚环氧乙烷或聚环氧乙烷和聚环氧丙烷聚合物的氨基甲酸脂。

12. 包敷身体器官的一种方法，包括如下步骤:

加热由挤出工艺制成的含孔片材，所述方法包括一种软化或熔融温度低于约 90℃的低温热塑性聚合物。

在身体器官周围缠绕该制品，并

按身体器官模塑该缠绕材料，以使该制品被用来作为矫形外科浇注材料，并施用于患者后具有足够数量的小孔以便让由皮肤产生的湿汽可以自由穿过浇注体或夹板逸出。

13. 按照权利要求 12 的一种方法，其中所述挤出工艺是选自 Z 网状物工艺、螺旋工艺和 Nomad 工艺，所述低温热塑性聚合物是选自下述一类聚合物: 聚氨脂、聚乙烯、乙烯/醋酸乙烯酯共聚

物、顺式或反式聚异戊二烯、脂肪族和芳香族的聚酯例如聚己内酯和这些聚合物的掺混物。

14. 按照权利要求 13 的一种方法，其中所述片材有至少 20% 的含孔体积，其中所述片材还包括无机或有机的填料，且所述片材当被加热至使用温度时有至少 500 dyne/cm^2的屈服应力，并且所述片材还包括一种有较高熔融温度的辅助聚合物，所述片材被加热至使用温度时，有至少 500dyne/cm^2的屈服应力。

15. 一种矫形外科浇注制品，包括：

一种由挤出工艺制成的含孔片材，包括一种在持续的一段时间内环境温度下具有足够的屈服应力以防止流动的粘稠可固化树脂，其中所述片材是呈浇注带或夹板的形状，并且患者使用后有足够的小孔以使由皮肤所产生的湿气可自由穿过浇注体或夹板。

16. 按照权利要求 15 的一种矫形外科浇注制品，其中所述片材是由 Z 网状物工艺挤出的，其中所述片材每平方厘米有 7.75 个至 77.50 个小孔。

17. 按照权利要求 15 的一种矫形外科浇注制品，其中所述片材是由螺旋工艺挤出的，其中所述片材有至少 20% 的含孔体积。

18. 按照权利要求 15 的一种矫形外科浇注制品，其所述片材是由 Nomad 工艺挤出的，且所述片材有至少 20% 的含孔体积。

19. 按照权利要求 15－18 的一种矫形外科浇注制品，其所述粘性可固化树脂包括有足够数量的高分子量辅助聚合物，它是选自下述一类聚合物，聚乙烯基内酰胺例如聚乙烯基吡咯烷酮，丙烯酸酯共聚物例如丙烯酸异辛酯和 N－乙烯基内酰胺（如 N－乙

烯基吡咯烷酮）的共聚物，丙烯酸和甲基丙烯酸的 C_1-C_{14} 酯，例如丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异辛酯和丙烯酸和甲基丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺的共聚物和丙烯酸丁酯与甲基丙烯酸羟乙酯的共聚物，由单体如 N－乙烯基吡咯烷酮、醋酸乙烯酯和它的水解聚合物衍生物、苯乙烯、烯烃、丙烯腈形成的聚合物和聚烯化氧，如聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和聚环氧丁烷，以至所述树脂的混合物和所述的辅助聚合物在 1.0 rad/sec 下 tan& 少于 20。

20. 按照权利要求 15－19 的一种矫形外科浇注制品，其中所述粘性可固化树脂还包括足够数量的第二反应性单体或低聚物，以致当所述第二反应性单体或低聚物被聚合时，所述树脂和所述聚合的第二反应性单体或低聚物的混合物在 1.0 rad/sec 下 tan & 小于 10。

21. 按照权利要求 15－20 的一种矫形外科浇注制品，其中所述树脂还包括足够数量的氨基甲酸酯、脲或其他氢键合的促进基团，该基团能促进氢键合或聚合物链与树脂相互作用，以使所述树脂在 1.0 rad/sec 下 tan& 少于 10。

22. 包敷身体器官的一种方法，包括如下步骤：

制成一种挤出工艺制成的含孔片材，它包括一种在环境温度下一段持续时间内有足够屈服应力防止流动的粘性可固化树脂，

用制品缠绕身体器官，和

按身体器官模塑该缠绕制品，以使制品被用来作为矫形外科浇注材料，并且患者使用后具有足够数量的小孔以使由皮肤产生的湿气可自由穿过浇注体或夹板。

23. 制备浇注带的一种方法，包括如下步骤：

将选自包括低温热塑性聚合物和粘性可固化树脂的可挤出材料放入挤出机内，

通过一个模头挤出上述材料以形成一含孔网状物，所述网状物包括一定量小孔，含孔体积最少为20%。

24. 按照权利要求23的制备一种浇注带的方法，所述挤出步骤包括如下步骤：

以第一种速度挤出第一种成丝可挤出材料以形成一定量直的且间隔分开的平行单元；

以比上述第一种挤出速度更快的第二种速度，并在上述相邻分开的连续平行单元之间挤出第二种成丝可挤出材料，使波浪形单元的宽度方向的每个相对表面与直的连续平行的单元之一相面对，其中所述材料具有粘性的第一种状态以便在互相接触点允许两种单元相粘合，还有第二种物理状态，其中的单元具有足够的结构完整性以保持其挤出的粘合形状，且其中后一种状态接着的粘结最好不造成网状物变形和小孔的闭合。

使波浪形单元在其细方向呈波浪状，同时该单元有足够粘度以通过与波浪单元一侧的平行单元的接触造成接触点间相粘合，同时保持其他临近的平行单元足够靠近从而保证其和波浪形的波浪单元的随后接触，并使得实现此种波浪重现和随后的接触，从而得到有顶点在相对的两侧排成一列的波浪形单元的制品，其中在波浪形单元一侧上的顶点与平行单元之一相结合，且波浪形单元的另一侧的顶点与另一个临近的平行单元相粘合。

改变或允许塑料体变化到第二种物理状态。

说　明　书

矫形外科用浇注材料

发明领域

本发明涉及一种由挤出工艺成形为含孔产品的新型的矫形外科材料。

发明的背景情况

许多种不同的矫形外科浇注材料已被开发以用于断裂的或受伤的人类肢体的固定。为此目的而发明的某些早期浇注材料包括巴黎绷带的石膏的应用，它由网状织物 (即棉纱布) 组成，用石膏掺入缝隙和网状织物表面。

但是，巴黎浇注体石膏有许多伴随的缺点：包括较低的强度与重量比率，导致最终浇注体非常重并且体积大。另外，巴黎的石膏浇注体在水中通常崩解。因此制成后必须防止洗浴或其它与水接触的活动。此外，巴黎浇注体的石膏不具有透气性，从而浇注物下的空气循环无法实现，而此种空气循环极有利于位于浇注体和皮肤间的湿气的蒸发和除去，因此这样常常导致皮肤浸渍、发炎或感染。这些以及其他的一些缺点，刺激矫形外科浇注工艺的研究以使浇注物有超过巴黎石膏的功效。

当多异氰酸酯预聚物被发现用作配制矫形外科浇注物的树脂时，此工艺方面的重大进步才得以实现，例如，在美国专利 4, 502, 479 号 (Garwood 等) 和美国专利 4, 441, 262 号 (Von Bonin 等) 中所公开的。美国专利 4, 502, 479 号提供一种包括针织织物

的矫形外科浇注材料，它是由一种高模纤维(即玻璃纤维)浸渍多异氰酸酯预聚物树脂例如聚氨酯而制成的。按照美国专利号4,502,479所制成的矫形外科浇注物提供超过巴黎矫形外科浇注物石膏的重大进步，包括较高的强度与重量比率和较高的透气性。但是，此种矫形外科浇注材料无助于当用巴黎浇注石膏时所可能达到的对浇注体下对微细骨胳结构的触知操作或触诊。在此方面，针织的玻璃纤维材料不象石膏那样可压缩，并且在使用该浇注体时有可能遮蔽骨胳微细的结构，例如当骨折减轻期间，这种呵护提供体在骨胳的感觉方面受到限制。虽然玻璃纤维织物某种程度可透过射线，但它们有时用X光射线时会遮蔽其下的微细的骨胳结构。在X光图象上常常可看到微细的网眼或阴影，此种网眼相应编织玻璃纤维背衬阻碍了X光线的穿透并因此在X光线图象上使其下的微细骨胳呈阴暗不清。

玻璃纤维背衬有进一步的缺点。特别是，商业上可得到的玻璃纤维的浇注绷带需由直径大大超过3.5微米的长丝组成。而3.5微米纤维被科学界认为是非可透气的(no－respirable)，现有大量的客户，他们已关注于对撤除浇注体时所产生的玻璃纤维尘埃的吸入。而且包括编织物(如玻璃纤维)的矫形外科浇注物某种程度上很昂贵，或许也抑制某些用户的购买。

利用非编织物的聚酯制成的矫形外科绷带的例子之一是在美国专利3,972,323号(Boricheski)中公开的。但是美国专利3,972,323号所公开的矫形外科绷带包括了巴黎石膏的动用，因此产生了如上所叙的巴黎矫形外科浇注体石膏的缺点。包括较差的强度与重量比率和较低的透气性。用非编织物的聚酯织物制成的

矫形外科绷带的第二个例子是在美国专利4,841,958号(Ersfeld等人)公开的。但是,在美国专利4,841,958号公开的聚酯织物背衬导致浇注体与玻璃纤维浇注体相比有某种程度上较低的强度和刚性。因此,这些浇注物要求更多层的浇注片以达到支撑矫形外科浇注体的重量。

包括填充的热塑性结晶固体聚氨酯的浇注材料是在美国专利4,473,671号(Green)上公开的。当运用时,该矫形外科浇注物被加热到足够高的温度以使其中的聚合物软化以便定型。此矫形外科浇注材料被模塑成符合身体有效部位的表面形状然后冷却至室温。美国专利4,454,873号(Laufenberg)公开了一种包括热塑性材料和聚环氧乙烷涂层的矫形外科浇注材料。据说此涂层可防止当熔化时邻近皱褶的浇注材料的粘连。

国际专利申请WO 90/146060号(Bloff等)公开了一种管状浇注体系,它包括带可固化树脂的一整体管状膨松编织基层和底浇注垫层。对一种介于垫层和树脂支持层之间的水溶性树脂无法穿透的隔离层进行了论述。

以上所述,可以了解到在此工艺中所需的是一种矫形外科浇注材料既有巴黎石膏的优点即良好可模塑性和完好骨骼结构的可触知性,又有非巴黎石膏材料的优点即良好的强度与重量比率和良好的透气性。因此,在本领域提供这些优点的结合但实际上不使用巴黎石膏从而避免在此列举明的巴黎石膏的固有缺点,将是此工艺的一个重大进步。而提供一种比先有技术的矫形外科浇注材料有相同或更好性能,而且制造上比运用编织物(例如玻璃纤维编织物)的矫形外科浇注材料先有技术成本低,从而不会使

价格过高的非巴黎石膏的矫形外科浇注材料将是此工艺的更进一步发展。这种矫形外科浇注材料和制造方法将在此公开并提出权利要求。

有关申请

有关的如下美国专利申请，它们与此申请同时申请并由本发明的受让人提交：新型浇注材料，序号 08/048, 891；合成浇注带所用的水溶性薄膜序号08/048, 738 和新的浇注带和树脂及其加工方法，序号 08/048, 656。还有如下的有关美国专利申请是在 1993 年 1 月 25 日由本发明受让人提交的：水可固化树脂组合物，序号 08/008, 743；矫形外科支撑材料和方法，序号 08/008, 678 和矫形外科浇注带用的微纤填料，序号 08/008, 755。

发明概述

本发明提供了一种包含热塑性聚合物或可固化树脂挤出的含孔片材的产品，该产品可用作例如，外科矫形固定部件。此含孔片材可选含一种与树脂相关的填料。优选材料包括半结晶聚己内酯聚合物并有足够屈服应力以抗聚合物向制品的小孔中的不希望的流动。填充物掺入本发明浇注材料后将极大提高固化的浇注材料的强度以及提高未固化浇注带或绷带的使用性能。如果愿意的话，本发明中的产品也包括纤维或一种轻重量的稀松无纺织物以增加未固化制品的粘合性。

本发明优选材料具有巴黎浇注材料的可模塑性和适应性并达到合成玻璃纤维浇注材料的强度。本发明主要用作矫形外科固定部件。

附图的简要说明

通过参阅下附图可更清楚了解本发明:

图 1 是一张有关本发明“Z－网状物”制品的顶部平面视图,该制品采用美国专利 4, 631, 215 中图 5 所示类型的挤出模头制成,并具有所示类型的附加孔。

图 2 是有关本发明“螺旋”网状物制品的顶部平面视图,该制品采用美国专利 4, 384, 022 中图 9 所示类型的挤出模头制成的。

图 3A 是放大的详细视图,表示用美国专利 4, 351, 683 中描述的“Nomad™”工艺 (此后称作 Nomad 工艺) 制取的一窄段典型网状物纤丝三向的排列状态。

图 3B 是表示由 Nomad 工艺制成的一段网状物的透视图。

图 4 绘出了含许多小孔的挤出片材,小孔是经辅助操作形成的。

在图 1 中描绘出包括 8 个波浪形状单元 2 的织物结构 1, 所述波浪形状单元 2 与 9 个平行单元 3 接触并熔合。图 2 中所示的织物结构 4 包括 3 个螺旋形纤丝结构 5, 纤丝的轴基本平行外壳纤丝 6 并与这些直的平行纤丝 6 粘结。表示在图 3a 和 3b 中织物结构 7 包括众多纤丝结构 8 无序地熔合在一起,在图 4 中绘出的含小孔片材 9 有数个贯穿于它整个厚度用钻或模冲成的小孔10。

本发明的详细描述

本发明涉及矫形外科的浇注材料及制备和使用这种矫形外科的浇注材料的方法,其中这种浇注材料包括通过热塑性聚合物树脂或一种粘稠的可固化树脂挤出成型的含孔片材。挤出工艺可以生产一种具有多种构形的产品, 包括无规形状如 Nomad™垫 (从 3M 可购到,在美国 4, 351, 683 专利中描述的)。另外含孔片材

可以挤出成一种连续无孔薄膜，该薄膜再冲模或钻孔而成含孔片材。本发明优选的挤出含孔片材是由“Z－网状物”(Z－web)工艺成型，此工艺由美国B14, 631, 215专利和B1 4, 634, 485专利所公开，或由美国4, 384, 022专利公开的“螺旋”(Spiral)工艺成型。其它合适的工艺，如“Conwed”工艺提供了一种挤出的具有相互基本成直角交错的双组线的网片，并且它可使分子取向（例如美国2, 919, 467专利，3, 252, 181专利和4, 152, 479专利所公开的）。

Z－web工艺是目前最优选的工艺，因为它能生产各种不同孔密度和厚度的网状物，并且也容易安装和固定。“Z－web”工艺操作主要由于通过模头面孔板的不同压力降，造成了不同挤出体流速于是生成“Zig－Zag”(锯齿)或Z－网状物图案。一种典型的网状物图案如图1所示，“Z－web”工艺成型的制品制造过程如下：

(1) 以第一种速率(即每单位时间挤出物的长度)挤出第一种成纤丝可挤出塑料体而形成数个直的空间间隔的平行单元。

(2) (以比第一种挤出速度快的第二种速度和在相邻的彼此间隔开连续平行单元之间) 挤出第二种成纤丝可挤出塑料体，最好它比宽度薄，以提供这样一种载面，其长阔比至少为2，且波浪形状的单元在它的宽度方向每个相对面定位在面对一直的连续平行单元，其中塑料体有粘性的第一态，它使单元相互连结在相互接触点上和有第二物理状态，其中单元有足够的结构完整性，以保持它们挤出的粘结形状，最好其中后一状态再粘结以不出现网状物变形和孔闭合。

(3) 由于单元有足够粘性造成在接触点间的粘结，从而通过使在波浪形状单元一侧平行单元之间接触而造成波浪形状单元在它的薄方向发生卷曲，而保持与另一相邻平行单元足够近使得其后它与波浪形状单元之间相互接触，并造成这些卷曲的重现及其后的接触，于是使制品有着具有相对面上排成一列的顶点的起伏的单元，其中起伏单元一侧的顶点连结到一个平行单元，起伏单元的另一侧顶点是连结到另外相邻的平行单元上，

(4)改变或使得塑料体变成第二物理状态

由“Z－web”工艺制成的网状物可以外观上类似于一种针织网状物。为确保带形的充分可透气性，用“Z－web”工艺制成的网状物最好每平方厘米含孔为 7.75 和 77.50 之间，较好每平方厘米在 15.50 和 62.00 之间，最好的每平方厘米在 23.25 和 38.75 之间。有足够的孔度以允许由皮肤产生的湿气通过浇注体自由地逸出的浇注体被本文称作“可透气的”或“透气”。“Z－web”构型，其孔如图 1 所示的成三角或正弦曲线型孔。优选的“Z－web”浇注体与常规的玻璃纤维浇注带，如 Scotchcast™ Plus (可从 3M 公司购到) 有同样的可透气性。通过浇注材料的透湿性和空气流动性可以用下面实例中叙述的方法测定。最好，本发明的浇注体有相当于巴黎材料的石膏或传统玻璃纤维浇注材料的空气流动性和透湿性。

“螺旋”工艺也是优选的，因为它能制造多种不同“孔”密度和厚度的网状物，并且也较容易安装和维护。“螺旋”工艺的操作主要由于通过模面孔的不同压力降，它导致了不同挤出体的流速从而形成螺旋图案。典型的螺旋网状物图案如图 2 所示。与

“Z－web”工艺相比，“螺旋”工艺使用一个模头，它包括一个或多个内孔和数个外孔（至少3个），外孔包围着每个内孔。这种模头的几何形状制成的一种网状物，它包括一束或多束纤维束，纤维束有着螺旋形的内挤出物，其周围为众多直的、平行的外壳纤丝。模孔的尺寸和横断面决定了通过它们挤出的纤丝的尺寸和形状。对于一给定的内孔和外孔间的间距，螺旋蕊体纤丝的螺距由流过内外孔的有关材料所决定，即螺距随速度差增加而减少。

美国专利4,351,683叙述了“Nomad”工艺。该工艺能形成一种有弹性的内部接合的连续卷曲丝束的开孔纤维网状物。典型的网状物图案如图3所示。其工艺包括挤出丝束材料，它具有第一粘结状态使单元在相互接触点相粘结，还具有第二物理状态，使单元有足够的结构完整性以保持它们挤出的粘结形状，而其中后一状态随后的粘结最好不再发生，使各束排成一行，以便纤丝落在接触表面上，并以比挤出速度慢的速度处理所得网状物。

用螺旋或“Nomad”工艺制造的网状物应有足够的“孔”以提供适合的透气性，最好，有如同“Z－web”材料的透气性。然而由于螺旋网状物的几何构形和Nomad网状物的无规性，准确计算每单位面积的孔数目是困难的。这种网状物的另一种透气性的定量方法是计算网状物的孔体积。由螺旋或“Nomad”工艺制成的合适网状物有足够的孔体积百分数（如以下定义）以提供充足的透气性。较好的网状物应有如Z－web材料或典型玻璃纤维浇注带（如3M公司出售的Scotchcast™）提供的透气性。在此用的网状物“孔体积”的测定首先通过称取已知网状物体积以测定网状物密度，然后通过测得的网状物重量被挤出体密度除计算出该区域网

状物挤出物的体积，挤出物体积被网状物体积除作为网状物面积，面积乘它的平均厚度得到这段挤出体的分数，减此分数并乘100得到孔体积百分数，网状物厚度是用Ames 2型厚度计(Waltham, MA)测定的。

为确保有良好的顺应性，可模塑性和加工性以及提供合适的强度，带的厚度应为0.25到8.0mm之间，较好为0.5到4.0mm之间，最好在0.75到2.00mm之间。一种矫形外科的夹板可用多层薄带制取，也可直接挤成厚的形状，若直接挤出，材料应有每平方厘米1.55到46.5孔（或它等量的孔体积）和2.54到12.70mm的厚度，较好为5.08到8.89mm厚度。

本发明优选的浇注带并不需要稀松布组分，然而，在需要用较高强度产品时，材料中可以包含稀松布或纤维材料以进一步增强带的内聚力或整体性，目前更优选的一种短效水溶网状物被用作衬里，它使带的相邻层分开(例如当带以卷提供时)。优选的是，内衬可快速溶解在水中并在暴露于水60秒钟以内溶解(如下述实例所叙述)，更优选的是，此内衬当暴露于水30秒钟以内溶解，最好此内衬当暴露于水中10秒钟内溶解，优选的内衬当溶解时也对带提供一种润滑作用。

合适的水溶性内衬，包括聚乙烯醇（“PVA”）和PVA的共聚物、聚丙烯酰胺、含丙烯酸的聚合物，纤维素醚聚合物如羟丙基纤维素和羟乙基纤维素、聚乙基恶唑啉、聚乙二醇、聚乙二醇/聚丙二醇无规和嵌段共聚物、聚乙二醇或聚丙二醇的酯和氨基甲酸酯和聚环氧丙烷聚合物等。共聚物膜片和聚合物掺混物也可以，最好内衬要有足够的柔软性以利加工。某些内衬材料(如PVAS)要

求加入增塑剂以达到作内衬使用时有合适的柔软性。合适的增塑剂可以在聚合物的“内部”或“外部”加到内衬中，“内部”加入内衬增塑剂的实例是一种由醋酸乙烯和聚乙二醇单甲基丙烯酸酯（增塑剂）共聚随后水解成 PVA 而形成的聚合物，并挤出成膜。“外部”加入内衬的增塑剂的实例是乙二醇或其它如小分子物质如酯掺混到聚合物熔体中而成的共混物。

合适的内衬薄膜包括连续或非连续膜。合适的非连续膜包括织造或非织造膜如熔融吹塑 PVA 膜。非连续内衬由于它们通常有较高的表面积而容易使内衬溶解。目前最好的内衬是 17μm 厚的 SA 级 Aicello Solublon PVA 膜，可以从 Mitsui Plastics Inc 购到(White Plains, NY)。

本发明浇注带或夹板的一个实施方案是作为热塑性含小孔网状物提供的。该实施方案提供了另一种可供选择的有利环境和无危险性的浇注体。例如该实施方案的浇注材料并不需要麻烦的一次性内衬并将提供一种容易使用的可模塑的光滑材料。此外，产品将有很好的顺应性并且制造成本价廉。

本发明的热塑性浇注带的基本成份包括：包含具有控制的非晶相流变性的热塑性聚合物的挤出的含小孔网状物，热塑性聚合物最好在低于约 75℃下软化；任选的水溶性内衬；和任选的惰性或生物降解的填料。本发明的热塑性浇注带也可包括含有一个或多个适合于交联所述制品的反应性官能团的成分。

用于本发明中的合适热塑性聚合物为那样一些聚合物，它们的软化或熔融温度应在浇注体使用期间能让患者和/或技术员经受得住。该温度应低于约 90℃，最好低于约 75℃，虽然有时也采

用较高温度(在此环境下尤其应避免浇注体和皮肤直接接触)。合适的热塑性聚合物包括聚氨酯(尤其是基于半结晶聚酯多元醇的聚氨酯)、聚乙烯、乙烯醋酸乙烯酯、顺、反式聚异戊二烯、聚酯如聚己内酯等等。目前优选用于本发明中的热塑性聚合物为半结晶聚酯,特别优选用聚己内酯或聚己内酯的掺混物。

热塑性材料在无定形"熔体"态的流变性最好应控制,以防止应用期间小孔的堵塞(即网状物的"整体性")并确保容易使用。例如这可以在聚合物中掺入填料以调节掺混物的流变性(即当使用温度时的掺混物的屈服应力和tan δ)来实现。另外一种办法可将高熔点聚合物(如聚氨酯)掺混到低熔点的热塑性聚合物中。此外,也可以掺入经加热和/或光辐射能进行聚合反应的不饱和单体或低聚体。

本发明中使用的合适填料为那些在聚合物中可加工的填料,根据调节掺混物流变性的需要来决定浓度。例如,适合的填料可能给聚合物掺混物提供需要的粘度或屈服应力以防小孔在应用时损坏,但又不将挤出粘度增加到聚合掺混物不能通过模口的程度。此外,要求填料的形态和聚集特性应有助于填料通过模孔而不造成不希望有的模口堵塞或阻碍,优选的填料应不妨害相邻挤出物流的粘合或导致网状物变得不稳定。为确保相邻物流适当的粘合可使用如压延工艺操作等第二级操作,但这种情况不是优选的。而且,优选的填料不应妨碍应用或模塑期间层与层的层合。

使用于本发明的合适填料包括无机或有机颗粒状或纤维材料,它们在聚合物熔融或无定形态时是不溶于聚合物中的。填料的形态可以包括球珠、泡状、可膨胀泡、颗粒、纤维、丝、微纤、小薄

片和板状材料以及它们的混合物，填料可以为实体、孔或空心结构。

合适的无机填料材料包括：玻璃、无定形和结晶二氧化硅、碱石灰硅酸硼、无定形硅酸钠/钾/铝玻璃、氧化铝、氧化铁、硅酸钙、碳酸钙、硫酸钙（颗粒状或微纤状）、高岭土、云母、滑石、硫酸钡、硼纤维、碳纤维、玻璃纤维，研磨的玻璃纤维、片状玻璃、金属纤维、长石、铁酸钡、氧化钛、陶瓷等等。目前优选的无机填料包括玻璃和陶瓷泡和商标为Scotchlite™玻璃泡 H50/10000EPX，H50/1000 0（经酸洗）和 S60/10000（可从 3M 公司购）；膨胀球如商标 SG、CG、SF－12（可以从PQ Corp 购）；Z 球、商标为 200，400，600，800 和 850（可以从 3M 购）和 Dicaperl 商标 HP－820、HP－700、HP－520、HP－220、HP－120、HP－900、HP－920，CS－10－400，CS－10－200，CS－10－125，CSM－10－300、和 CSM－10－15 0（可从 Grefco 公司购）和陶瓷颗粒如 Ceramcel（可从Microcel Tech. Inc. 购），带色的颜料填料也是合适的。

合适的有机填料包括由热塑性塑料或热固性有机材料或两者组成的填料，以及含下述有机材料作基材和前面提到的无机微包裹体的分散在其中的复合物。合适的有机填料不溶于熔融聚合物中。合适的热塑性填料包括那些有着相对较高熔融温度（即比低温基材聚合物有较高熔融温度）的聚合物，例如聚烯烃，聚酯（即脂肪族聚酯以及芳族聚酯如后面称作 PET 的聚对苯二甲酸乙二醇酯）、聚酰胺类、聚酰亚胺类、聚丙烯酸脂类、聚碳酸酯、聚氨酯、苯乙烯－丁二烯等，包括前面提及材料的共聚物。合适的热塑性填料也包括与基材聚合物不相容和当基材聚合物冷却到室温

则形成相区域的那些材料。合适的热塑性填料也包括可膨胀泡如Expancel 461 DE 20 微球(可从Nobel Industries 购)。合适的热固性填料包括环氧类，醛类缩合产物 (例如从Union Carbide, Danbury CT 购 Ucar 热固性微球 BJ0 －0950、BJ0 －0820、BJ0 －0900、BJ0 －0840、BJ0 －09300) 丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。优选的有机填料包括聚乙烯微球 (从Air Products& chemicals Allentown, PA 购)。

优选的颗粒状填料有 5 到 500μm 之间的平均颗粒直径、较好的为 10到 200μm 之间的平均颗粒直径，最好的为 10 到 120μm 的平均颗粒直径。此处所用的“平均颗粒直径”的定义为与颗粒相同体积的微球直径。

在树脂中可加入微纤以增强网状物的完整性或组合物的强度。在本发明中优选使用的纤维有 25 到 5000μm 之间的平均长度，更优选的有 30 到1000μm 的平均长度，最优选的有 30 到 500μm 平均长度。如在美国专利申请 08/008, 751 中论述的那些微纤填料也可单独使用或与其它颗粒填料或纤维混合使用。

若需要，填料可以用硅烷、钛酸盐、锆酸盐等进行表面处理以增强粘结性、易混性和可相容性。表面处理可以在填料加入到聚合物中之前或在现场进行操作，即表面处理剂可同填料一起加到悬浮液中进行后面的反应。

优选的填料也有很低的吸湿性，优选的填料吸水低于 4% (重量)，较好的填料吸水低于 1% (重量)，最好填料吸水低于 0.5% (重量)。这对于有效的挤出加工特别重要。

填料在聚合物中的合适浓度 (即“填充用量”) 将主要取决于

填料的体积密度，填料的比重和所用的颗粒热塑性聚合物。为说明这些变量，“体积”分数测量填充用量比用“重量”分数方便。然而，填料的粒径和颗粒尺寸分布也影响填充用量。合适的填充用量的确定是通过选取足够高的一个水准，它既能保证适当的组合物强度，可接受的熔融粘度和良好的网状物完整性，但也不高到以致造成组合物容易断裂或破碎，或难以挤出。合适的填充用量的确定是通过选取这样一个水准，它能提高掺混物到某一屈服应力，以使掺混物能经受住应用期间产生会造成小孔堵塞的变形。优选的填充用量为1%到60%(体积)，更优选的为5%到40%(体积)，最优选的为10%到30%(体积)。

控制聚合物熔融态流变性从而提高网状物完整性的第二种方法是包括加入一种较高熔点辅助聚合物体系。特别优选的辅助聚合物包括那样一些聚合物，它们有较强的次级键合能力，即氢键合和离子相互作用。如聚氨酯类、聚乙烯基内酰胺类如聚乙烯基吡咯烷酮，聚酰胺类，含羧酸、磺酸、季胺基团等的离子交换聚合物等。优选的辅助聚合物要有比主体聚合物足够高分子量和/或有足够较高的玻璃化转变温度。这些材料优选占流体组份的5%到60%(重量)(不包括填料组份)，更优选为流体组份的10%到50%(重量)，最优选为流体组份的15%到40%(重量)。

另外，包括反应官能基团的材料可以掺混到热塑性聚合物中并在现场反应。人们认为官能化材料应稍为“交联”，并与热塑性聚合物形成互相贯穿的聚合物，从而降低了主体聚合物的熔体流动并提高网状物的完整性。这种辅助的互相贯穿聚合物网络可用各种不饱和乙烯基单体在现场形成，这些单体如丙烯酸酯、甲基

丙烯酸酯、丙烯酰胺类、甲基丙烯酰胺类，乙烯基内酰胺类（如乙烯基吡咯烷酮）、醋酸乙烯酯等和它的水解聚合物衍生物、苯乙烯、烯烃、丙烯腈和这些单体的组合物。合适的单体也可以官能化，例如可含离子取代基或活泼氢基团官能团（如羟基、伯胺、仲胺、巯基和羧基）。聚烯化氧取代物也是合适的。辅助的聚合物体系可以由单官能单体单独制取，或由每个分子中含 1 到 4 个乙烯基团的化合物制取。如乙烯封端的聚酯和聚氨酯等低聚物也是合适的。这些低聚物在聚合反应前的重均分子量优选为200 到 100,000，更优选的为 200 到 20,000 之间。

而且当采用某种合适的主体聚合物体系时，辅助聚合物体系可以用缩合反应制取，例如用多官能环氧化物和多活泼氢组份，如多元胺或受阻多元胺（如酮亚胺或亚胺，它们在水份存在下能再生活性胺）之间的缩合反应。另外，异氰酸酯可用酚或其它合适的试剂使其受阻并与活泼氢化合物结合加入。当加热时，异氰酸酯再生并与多活泼氢化合物反应而就地形成辅助聚合物体系。适合于这种辅助聚合物体系的合适的主体树脂或聚合物体系包括（但不限于）在此公开中的热塑性树脂和在此公开的烷氧基硅烷官能材料。

热塑性浇注材料用于患者前先将其加热到它的软化温度以上（例如半结晶材料加热到其熔点以上）。材料加热可用种种办法实现包括浸在热水中，蒸气加热、微波辐照和与干热接触等等。在产品中加有水溶性内衬和/或亲水树脂润滑剂时，特别优选用水或蒸气。对能吸收微波能或使用微波敏感剂的材料适合用微波加热，温热后的浇注材料再模塑成所希望的形状，并冷却固化。

本发明的第二个实施方案，浇注带或夹板是以粘性可固化树脂小孔片材提供的。该实施方案提供的产品有很好的顺应性并成本低廉，该实施方案的浇注材料并不需要麻烦的一次性内衬或纤维背衬并将提供一种易于使用的可模塑的光滑材料。

本发明中的粘性可固化树脂浇注带的基本组成成分包括：含可固化树脂优选水固化的挤出小孔网状物，该树脂有足够的粘性或屈服应力以防一定时间内在环境温度下流动；任选的水溶性内衬；任选的惰性或可生物降解填料，本发明中的浇注带也可包含稀松布背衬。

本发明的粘性可固化树脂浇注带最好不含有背衬（或仅有轻质背衬），因此，带的顺应性和使用性将主要处决于可固化树脂组份的粘度。经调整树脂的流变性能，可以得到具有优异顺应性和可模塑性并制造价也比目前合成浇注带便宜的产品。

树脂固化的引发可通过暴露于水或通常常规的自由基机制来实现，（即，将一种催化剂暴露于可见光和/或紫外光或将两组份催化剂体系混合）。最好用水固化树脂，因为它是最方便并为临床医生所熟悉的。因此，虽下面论述以水固化树脂为中心，当然用其它方法固化的树脂也是合适的。

本发明的重要技术特征是开发可固化树脂体系。最好为水固化树脂体系，它能通过适当的模口挤出，然后能胶凝成一种粘性或高屈服应力状态，在此处用的“凝胶体”或“胶凝”概念说明指有着或会形成有足够高的屈服应力的材料以能在一段时间里在环境温度下不流动。优选的材料胶凝成使网状物完整性足以抗至少0.0175N/mm 宽的张力，较好为至少 0.0875N/mm 宽，最好为大

于0.175N/mm宽，而挤成的小孔或孔洞主体部位没有破裂以及没有塌倒。

优选材料储能模量或弹性模量G'至少为在0.1 rad/sec为0.1 dyne/cm^2，在1.0 rad/sec为1 dyne/cm^2，更优选G'至少为在0.1 rad/sec时1 dyne/cm^{2}和在1.0 rad/sec时10 dyne/cm^2，G'采用Rhcometrics Dynamic Analyzer RDA－11型平板流变仪测定。环境温度可固化树脂G'在25℃惰性气体下测定。热塑性树脂G'在高于应用浇注材料时所用的熔融温度以上5℃测定。

“胶凝”树脂体系可以用上述的无机或有机填料和下述的树脂体系的组合制备，树脂中填料的合适浓度(即“填充用量”)将随填料的体积密度和填料的比重以及所用粒状树脂而变化。此处所用的“比重”是指物质密度与参照物密度之比率。对于固体和液体，参照物是水(水密度为1g/cc)，因此固体或液体的比重数值等于其密度。与之相比，气体的参照物是空气，在0℃，760mm汞柱下它的密度为0.00129 g/cc或1.29g/L。例如氢密度是0.089 g/L，但它的比重为0.069(即0.089/1.29)。合适的填充用量由所选的水准而定，该水准要足够高以确保足够的组合物强度和良好的网状物完整性但又不会高到使得组合物容易破碎或挤出困难。最好，填充用量也要足够高以允许临床医生给患者肢体使用材料时无须戴手套。其它控制组合物流变性的方法在下面论述。

本发明该实施方案的浇注材料中所用的可固化树脂最好是能满足矫形外科浇注体功能要求的可固化树脂。显然，该树脂必须无毒，在固化时不会产生有害患者或施用浇注体的人的大量毒气，也不会在固化时由于化学刺激或产生过量的热而造成皮肤的

刺激。而且该树脂必须与固化剂有足够的反应活性，以确保一旦使用浇注体时能快速固化而又不会马上反应以致造成在使用和定形浇注体时没有足够的处置时间。浇注材料必须是柔软和可成形并自身相粘结的。在浇注体完成应用之后的短时间内，它应变硬或至少半硬并有支持使用者活动造成浇注体的荷重和应变的足够强度。因此，材料必须在几分钟内经历从粘弹态（例如该材料有足够高的屈服应力以在一段时间环境温度下抗流动）到固态的状态变化。

优选的树脂是那些用水固化的树脂，目前优选的是用多异氰酸酯和多元醇反应固化的聚氨酯树脂，如在美国 4,131,114 专利中公开的那些树脂。本领域已知的许多类水固化树脂都是合适的，包括聚氨酯、氰基丙烯酸酯和含水敏感催化剂的环氧树脂以及端基为三环氧基或三卤代硅烷基的预聚合物。例如在美国 3,932,526 专利中公开的 1,1－双（全氟甲基磺酰基）－2－芳基乙烯类，使含少量水的环氧树脂进行聚合。

其它那些可用水固化的树脂体系也可使用，不过用水激活矫形外科浇注带的固化是最方便、安全并且是外科医生和医疗浇注人员最为熟悉的。如美国专利 3,908,644 所公开的那些树脂也是合适的，其中绷带用双官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯浸渍，如由甲基丙烯酸缩水甘油酯和双酚 A（4,4'－异亚丙基二酚）缩合反应得到的双－甲基丙烯酸酯。该树脂经用叔胺和一种有机过氧化物溶液弄湿而固化。水中也可含催化剂，例如美国专利 3,630,194 提出一种用丙烯酰胺单体浸渍的矫形外科带，它的聚合反应引发是把绷带浸入氧化还原剂（本领域已知的氧化还原引发剂体系）

的水溶液中。这种绷带的强度、刚性和固化速度受该专利公开的因素的制约。

目前，用于本发明中更优选的树脂是水可固化的、异氰酸酯官能化的预聚物。这类型合适的树脂体系被美国专利 4, 411, 262 和美国专利 4, 502, 479 公开。目前更优选的树脂体系被公开在美国专利 4, 667, 661, 美国专利申请序号 07/376, 421 和美国专利申请序号 08/048, 656 中，题目为“新型浇注带和树脂及其工艺”。下面公开主要是关于优选的本发明实施方案，其中可固化树脂采用水可固化异氰酸酯官能预聚物，水反应性液态有机金属化合物或水可固化的烷氧基硅烷封端的低聚物。

在此所用的水可固化的异氰酸酯官能预聚物意指由一种多异氰酸酯化合物和一种活泼氢化合物或低聚物 (即“多元醇”) 衍生得到的预聚物。在此用的反应性氢化合物是根据周知的 Zerevitinov 试验具有活泼氢化合物，如在由 CarlR, Noller 著的“有机化合物化学”第 6 章, 121－122 页 (1957) 中所述的。该预聚物有足够的异氰酸酯官能基使其暴露在水 (例如水蒸气，或最好是液态水) 时固化。

目前优选用由异氰酸酯和多元醇反应制取的多异氰酸酯预聚物。优选用的一种异氰酸酯是有低的可挥发性 (如二苯甲烷二异氰酸酯，MDI) 而不是可挥发性高的材料 (如甲苯二异氰酸酯 TD1)。合适的异氰酸酯包括 2, 4－甲苯二异氰酸酯, 2, 6－甲苯二异氰酸酯及它们的异构体混合物, 4, 4'－二苯甲烷二异氰酸酯、2, 4'－二苯甲烷二异氰酸酯及它们异构体与少量可能存在的 α, α'－二苯甲烷二异氰酸酯 (通常为市售的二苯甲烷二异氰酸酯)

的混合物。芳香族的多异氰酸酯及它们的混合物，例如由苯胺和甲醛光气缩聚得到的产物。预聚物体系中使用的典型多元醇包括聚丙二醇醚 (从Arco Chemical 购，商标 Arcol™PPG 和从 BASF Wyandotte 购，商标 Pluracol™)，聚丁二醇醚 (商标Polymeg™，从 Quaker Oats Co. 购得，商标 Terathane™，从 E. I . Du Pont de Nemours Co. 购)，聚己内酯乙二醇 (商标 Tone™系列多醇，从 Union Carbide 购) 和聚酯多元醇 (由二羧酸和二元醇酯化反应制取的羟基封端聚酯，从 RuCo 分部，Hooker, Chemical Co. 购，商标 Rucoflex™)。使用高分子量多元醇，固化的树脂刚性会降低。

树脂暴露于水固化剂时其反应活性可通过使用适合的催化剂来控制。此反应活性一定不能太快，否则 (1) 树脂表面固化膜快速形成阻止水进一步透入树脂内，或 (2) 浇注体在使用和定型完成之前就变硬了。用美国专利4，705，840 论述方法制备的 4 [2－ [十 甲基 －2 －(4 － 吗啉基) 乙氧基] 乙基] 吗啉 ("MEMPE")，约 0.05% 到 5% (重量) 浓度 (以树脂总重为基) 可得到好的效果。

树脂发泡应减至最少，因为发泡减少了浇注体的多孔度和它的整体强度。当例如由于水同异氰酸酯基团反应而逸出二氧化碳时发泡可能出现。减少发泡的一种方法是在预聚物中降低异氰酸酯基团的浓度。然而为有反应活性，可操作性和达到最终的强度，足够浓度的异氰酸酯基团也是需要的。虽然低树脂含量发泡会减少，但为浇注体有所希望的特性 (如强度和抗剥离性) 需要有足够的树脂含量。将发泡减至最少的一种满意方法是在树脂中加入一种泡沫抑制剂，如聚硅氧烷 Antifoam H (Dow Corning)，抗发泡

1400 硅氧烷流体 (Dow Corning)。特别优选用如 Dow Corning Anti－foam 1400 之类的硅氧烷液体，以约树脂的 0.05％到 1.0％ (重量) 浓度使用。如在美国专利申请序号 07/376, 421 和欧洲公布的专利申请 EP0 0407 056 所公开的含疏水聚合物颗粒稳定分散体的水可固化树脂也可使用来减少发泡。

此外，按照美国专利 4, 667, 661 树脂中可加入润滑剂以使浇注材料在固化之前和固化期间减少粘性并使浇注体具有合适的强度和层压强度。合适的润滑剂包括：与树脂体系共价键合的亲水基团；与可固化树脂不相容的添加剂 (如表面活性剂、含多种亲水基团的一种聚合物和聚硅氧烷)，以及上述物质的混合物。尽管，美国专利 4, 667, 661 讨论了对各种可固化树脂加润滑剂，目前认为许多这样的润滑剂，当加到本发明的热塑性聚合物组合物中时也是有用的。如希望的话，润滑剂也可与独立的一次性内衬配合而使用。

目前在本发明中优选的树脂是非异腈酸酯树脂，如水反应性液态有机金属化合物。这些树脂优选作为异腈酸酯树脂体系的替代品。适合作矫形外科浇注体使用的水固化树脂组合物包括水反应性液态有机金属化合物和有机聚合物。有机金属化合物减低了树脂的粘度，它是一种分子式为 $(R^1O)_xMR^2_{(y-x)}$ 的化合物。此外每个 R^1 是独立的 C_1-C_{100} 烃基团，其主链可选地被 1－50 个非过氧－O－，－S－、－C(O)－，或－N－基团插入；每个 R^2 是独立地选自包括氢、C_1-C_{100} 烃基的基团，其主链可选地被 1－50 个非过氧－O－，－S－，－C (O) －或－N－基团插入；X 是 1 和 y 之间的整数；y 是 M 的原子价；M 是硼、铝、硅或钛。有机聚合物可以是

加聚或缩聚的聚合物。优选用加聚聚合物作为所述有机聚合物成分。特别有效的是那些由烯不饱和单体加聚的聚合物。商业上可购到、经加聚反应形成聚合物的单体包括(但不限于):乙烯、异丁烯、1－己烯、一氯三氟乙烯、1,1－二氯乙烯、丁二烯、异戊二烯、苯乙烯、乙烯基萘、丙烯酸乙酯,丙烯酸2－乙基己酯、丙烯酸四氢糠基酯,丙烯酸苄酯、聚环氧乙烷单丙烯酸酯、丙烯酸七氟丁酯、丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸2－二甲基氨基乙基酯、3－甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷、甲基丙烯酸异丁酯、衣康酸、醋酸乙烯酯、硬酯酸乙烯酯、N,N－二甲基丙烯酰胺、叔丁基丙烯酰胺、丙烯腈、异丁基乙烯基醚、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吖内酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸2－异氰酸根合乙基酯、马来酸酐、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2－甲氧基乙氧基)硅烷和甲基丙烯酸3－(三甲氧基甲硅烷基)丙基酯。优选的聚合物有可水解官能团。酸性和碱性催化剂可用来加速这些组合物的水固化。推荐用强酸性催化剂,关于合适的水反应性液态有机金属化合物更全面的论述已在美国专利申请序号08/008,678和08/008,743中公开。

也在本发明中更优选的树脂范围内的是水固化的烷氧基硅烷封端的低聚物,这已在共同未决美国专利申请序号08/048,656“新型浇注带和树脂及其工艺”中公开。这些树脂组合物最好是无溶剂的。

优选的树脂组合物是稳定的(即非反应性的)并在低于约40℃的温度其粘度不会显著增高。此外,优选的树脂组合物当在约10℃到100℃之间,最好在20℃到50℃之间温度时暴露于水后

能固化形成硬化的材料。优选的树脂组合物包括低粘度水反应性烷氧基硅烷封端聚合物。平均烷氧基硅烷官能度至少为1，较好至少为2，最多可高达4。每个烷氧基硅烷基团可有2到3个可水解基团。

具有可水解烷氧基硅烷封端的水反应性聚合物最好是这样分子式的聚合物。

$$Q\left[Y\text{-}R^1\left[W\left\{R^3\text{-}\underset{\displaystyle R^5_{3-m}}{\underset{|}{Si}}\text{-}(OR^4)_m\right\}_n\right]_z\right]_u \qquad (式\ I)$$

此处Q是多元醇残基。

W是－NHC(O)－X(R^2_{2-n-q})－或－XC(O)NH－；

X是－O－，－N－，或－S－。

Y是－O－，－N－，－S－，硫代氨基甲酰基［－SC（O）NH－］、氨基甲酸酯－［OC（O）NH］、或脲基和N取代脲基［－NHC(O)NH－］。

R^1是取代或非取代的二价桥键C_1－C_{100}烃基，主链可选地被1到50个非过氧基－O－，－C(O)－，－S－，－SO_2－、－NR^6－、酰胺［C(O)－NH－］、脲基［－NH－(CO)－NH－］、氨基甲酸酯［－O－C(O)NH－］、硫代氨基甲酰基［－S－C(O)－NH－］、未取代或N－取代的脲基甲酸酯（－NH－C(O)－N(C(O)－O－)－），未取代或N－取代的缩二脲（－NH－C（O）－N（C（O）－N－）－）和N－取代的异氰酸酯基团。

R^2可存在（如果n＝1）也可不存在（如果n＝2）并选自氢和取

代或非取代 C_1-C_{20} 烃基，烃的主链可选被有 1 到 10 个非过氧 $-O-$，$-C(O)-$，$-S-$，$-SO_2-$ 或 $-N(R^6)-$ 基团插入。

R^3 是取代或非取代二价桥键 C_1-C_{20} 烃基，其主链中可选被有1 到 5 个非过氧 $-O-$，$-C(O)-$，$-S-$，$-SO_2-$ 或 $-N(R^6)-$ 基团插入。

R^4 是 C_1 到 C_6 烃基或 $-N=(CR^7)_2$。

每个 R^5 和 R^7 是独立的 C_1 到 C_6 烃基。

R^6 是 C_1 到 C_6 烃基或氢。

$n=1$ 到 2, $q=0$ 到 1, 但条件是当 x 是 N 时, $n+q=1$, 当 x 是 S 或 O 时 $n+q=2$。

u = 多元醇残基的官能度 = 0 到 6，但条件是当 u = 0 时分子式 I 的化合物是

$$R^1\left[W\left\{R^3-\underset{\displaystyle R^5_{3-m}}{\underset{|}{Si}}-(OR^4)_m\right\}_n\right]_z$$

(式 II)

$m=2$ 到 3

$z=1$ 到 3

每个“$R^3-Si(OR^4)_m$”部分可以相同或不同，优选的组合物包括由高官能化的烷氧基硅烷 [如，二(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺] 封端的基于甲苯二异氰酸酯 (TDI) 的预聚物。

目前优选的预聚物是那些由多元醇和具有 1.9% 到 9.0% 范围 NCO 自由基的反应性聚异氰酸酯形成的，并含聚丙二醇、聚 1,

4 丁二醇醚和/或聚酯醚多元醇。最优选的二异氰酸酯预聚物是含聚乙二醇，但也包括聚醚多元醇如聚1，4 丁二醚醚、聚丙二醇类、聚丁二醇类和它们无规或嵌段共聚物，和在美国专利申请序号 07/376，421 中公开的那些聚合物多元醇。聚烯烃多元醇如聚丁二烯多元醇和聚异戊二烯多元醇也可以使用，以及也可用芳香族和脂肪族胺"封端"的"多元醇"如 Jeffamine 和 Polamine 材料，低分子量二元醇、硫醇等。这些多元醇的混合物或掺混物也是有效的。优选的平均多元醇官能度为 1.8－3，更优选 2－2.5，但不能超过 4。

优选的聚异氰酸酯有着不同的反应性，即至少有一个异氰酸基团的反应性比同分子中的一个或更多个异氰酸酯基团的反应性高 2 倍或更高。优选的异氰酸酯类有 2 到 3 的官能度，而特别优选其具有 2－2.3 的官能度，目前优选的异氰酸酯是 TDI，其它如亚甲基二异氰酸酯 (MDI) 和由甲醛、苯胺缩聚成的聚异氰酸酯等芳香族异氰酸酯也是非常有用的。脂肪族异氰酸酯是有用的，并特别优选用在对紫外光稳定性特别关注的地方。可以使用如六亚甲基异氰酸酯 (HMDI)，亚甲基－双－(4－环己基异氰酸酯)、四甲基二甲苯异氰酸酯 (TMXDI) 和二甲苯异氰酸酯的三聚物和缩二脲加聚物。如异佛尔酮二异氰酸酯之类的材料，由于其异氰酸酯的不同反应活性或许是有用的。

本发明优选的反应性硅烷是双 (三甲氧基甲硅烷基丙基) 胺。但也可使用其它的反应性硅烷如氨基丙基三甲氧基硅烷 (A－1110)、N－β－(氨基乙基) －γ－氨基丙基－三甲氧基硅烷 (A－1120)、γ－巯基丙基三甲氧基硅烷 (Y－11167)、异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷等。注意在本发明中对硅烷应用关键的因

素是它应有至少 1 个活泼氢基团 [除非 W = －XC (O) NH－]；至少 1 个硅烷官能团和在硅烷中至少 2 个 (最好为 3 个) 可水解基团。

优选的硅烷是三甲氧基和三乙氧基硅烷，但也可用其它三烷氧基硅烷，烷基二烷氧基硅烷和芳基二烷氧基硅烷和羟亚氨基硅烷。它们也能以各种结合和比例与 TDI－基预聚物相反应生成范围较大的平均硅烷官能度(即 2 到4 或更高)。

水可固化树脂中的另一重要组分是催化剂。已发现优选用于这些硅烷固化体系的催化剂是取代的胍，特别是 N, N, N', N'－四甲基胍(TMG)，以保足够快的烷氧基硅烷基的水解并使生成的硅烷醇随之缩聚生成硅氧烷加聚物。然而在这种树脂体系中其它碱性叔胺催化剂也可使用，如 1，8－二氮杂二环 (5，4，0) 十一烷－7－酮 (DBU)、三乙基胺，咪唑类和哌嗪类等。酸催化剂如磺酸(包括烷基和全氟烷基磺酸)、羧酸 (包括烷基和全氟烷基羧酸)、磷酸、硼酸等也可用于此类树脂体系中。而且，各种金属催化剂如硅烷固化工艺中已知的锡、钴、铋、铅、锌或钛的配位体也可单独或与上述催化剂配合用于该树脂体系。

树脂体系优选有较高粘合性以保证材料在使用和模塑时不产生龟裂。更优选的是固化树脂组合物在25℃用 Brookfield RTV Rotovisco 粘度计测定时其粘度为 500，000CPS 以上，并在 0.1 rad/sec 下至少有 0.1 dyne/cm^{2}和在 1.0 rad/sec 下 1 dyne/cm^{2}的储能模量或弹性模量 G'，更优选的 G' 为在 0.1 rad/sec 下至少有 1 dyne/cm^{2}和在 1.0 rad/sec 下 10 dyne/cm^2 (用如 Rheometrics Dyanamic Analyzer RDA－Ⅱ型平行板流变仪测

定)。优选的固化树脂组合物的 tan δ 在 1.0 rad/sec 下低于 20，更优选的 tan δ 在 1.0 rad/sec 下低于 10，最优选是在 1.0 rad/sec 下低于 5。对于环境温度固化树脂，流变性能的测定在 25℃惰性气氛下进行。

当配制本发明的组合物时，人们必须找到材料的未固化“使用”性能 (如网状物的粘合性，模塑性等) 和材料的固化物理性能 (如强度) 之间的平衡点。目前认为材料的物理性能主要为组合物的填料与树脂比率所支配。如前面所述，树脂中加入填料主要是用来改善组合物的流变性能并甚至可将组合物“胶凝”。可惜，随填料与树脂比率增高，组合物可变成缺少粘结性并更难于模塑。对于一给定的填料和树脂体系，不可能配制一种组合物使它在未固化状态既有高强度也有良好的粘结性。为减轻这问题，本发明中公开了两种不同的措施，第一种措施是改变组合物中的树脂成份，这一改变导致树脂的 tan δ 降低从而增加了组合物的粘结性。第二种措施是组合物中掺入纤维(单独的纤维或是纤维松散物)。纤维确保组合物的粘结性并提供一定的张力，此张力在应用期间施加于未固化组合物。如希望，二种措施可合起来用。

材料的使用性能可以用合适的流变仪测定其流变性能而表征。用于评价本发明优选材料的合适流变仪包括园锥体和板式或平行板流变仪如Rheometrics 动态分析仪－Ⅱ (RDA－Ⅱ)，可从 Rheometrics INC 购得。当以一个动态剪切模式操作时，流变仪可以测量该材料的弹性模量 (G') 和粘结或损耗模量 (G")。G" 对 G' 的比率被称为 tan δ。一般情况下，对一个液体而言，tan δ 大于 1，而对固体则小于 1。当以一稳态剪切模式操作时，平行板流变仪

可以测得作为应用的剪切速率(r)的函数的粘度(h)。

如前所述，树脂组份的tan & 的剧减是提高组合物（即树脂和填料混合物）粘合性的方法之一并且可以由多种方式完成。这些方式包括：(1) 向可固化树脂内掺入（即溶解）一定量的高分子量的辅助聚合物；(2) 与可固化树脂形成一相互贯穿的聚合物网络，例如通过运用一共固化聚合物体系就地形成辅助聚合物；或(3)运用一个高浓度的氨基甲酸乙酯、脲、或其他氢键合官能物以促进链相互作用；或 (4) 掺入一种有相对高支化链的预聚物以促进链的缠结。上述方法也可结合使用。

适合的高分子辅助聚合物是那些可溶于可固化树脂中并且能降低树脂tan & 的聚合物。适合的辅助聚合物能实际上使树脂呈凝胶状态。特别优选的聚合物是那些具有氢键合功能或可以与可固化树脂体系进行其它相互作用的聚合物，在相对低加入量下提供足够粘弹性。一般情况下，加入到树脂中的辅助聚合物的数量应改进树脂合适的流变性能（并从而改进组合物需要的粘合性），但不会对固化体系的强度和完整性产生反面影响。实现这功能所需的辅助聚合物数量常常依赖于聚合物的分子量和未改进的可固化树脂或组合物的粘度。一般情况下，聚合物的性能将更决定于样品中较大的分子而不是较小的分子。因此，一个多分散样品的重均分子量值要比其数均分子量更适合作为所预期的聚合物混合体性能的指示剂，除非另有说明在此将使用重均分子量。通过加入一高分子量聚合物使浇注材料达到粘合性时，优选的聚合物和可固化树脂的混合物应包括1%到30%的聚合物，更优选的为2%到20%聚合物，最优选的为2%到12%的聚合物。此

发明中目前优选的用在树脂体系的高分子量辅助聚合物具有30,0000到5,000,000的重均分子量("M_w"),更优选的高分子量辅助聚合物有100,000到3,000,000的重均分子量。最优选的高分子量辅助聚合物有250,000到2,000,000的重均分子量。

已发现,聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)对降低异氰酸酯官能基的聚氨酯预聚物体系的tan δ是特别有用的聚合物。PVP一般可溶解于许多聚乙二醇和聚1,4-丁二醇醚中,并且可以固体直接加入其中,和在现场加热到约100℃到150℃时真空干燥。或者,包括PVP和多元醇的树脂体系可共沸干燥。一旦溶解于多元醇,最好在防止PVP从溶液中分离出来的加工条件下配制树脂和聚合物的溶液。目前优选的聚氨酯预聚物树脂体系是树脂中包含1%到12%的聚乙烯基吡咯烷酮(基于总的树脂重量计,不包括任何填料)。目前更优选的树脂体系是在树脂中有2%到10%重量的PVP,目前最优选的树脂体系是在树脂中有4%到8%重量的PVP。在用于本发明中优选树脂体系的优选聚乙烯基吡咯烷酮具有约30,000到3,000,000的重均分子量,更优选的是,PVP有100,000到2,000,000的重均分子量,最优选的是,PVP有250,000到1,500,000的重均分子量。

其它用在优选的聚氨酯预其物树脂体系中适合的聚合物包括丙烯酸共聚物,如丙烯酸异辛酯和N-乙烯基吡咯烷酮共聚物,C_1-C_{14}的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯(如丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异辛酯,丙烯酸、甲基丙烯酸)、丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺共聚物和丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸羟乙酯的共聚物,其它适合的聚合物是那些由N-乙烯基内酰胺

如N－乙烯基己内酯和N－乙烯基吡咯烷酮、醋酸乙烯酯和它的水解聚合衍生物、苯乙烯、烯烃、丙烯腈等单体聚合成的聚合物。适合的单体也可以是离子型的或可含能与主树脂体系相反应的取代基团[如伯和仲氨基、巯基、羟基和羧基)。聚烯化氧如聚环氧乙烷，聚环氧丙烷、聚环氧丁烷，以及它们的嵌段和无规共聚物也可用作辅助聚合物体系，优选的聚合物和共聚物包括以丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、丙烯酸、甲基丙烯酸羟乙基酯、丙烯酰胺、N－乙烯基吡咯烷酮和聚环氧乙烷等为基的那些聚合物和共聚物。

现已清楚辅助聚合物可以在主体树脂体系内的现场进行聚合反应。聚合反应可在一种溶剂中并加到制成的主体树脂体系中进行。聚合反应可在主体树脂体系的一种组分（如多元醇或异氰酸酯）中，或加到主体树脂体系的一种组分（如多元醇或异氰酸酯)中进行。

提供高粘弹性树脂（从而有利于粘结性组合物的形成）的另一种可供选择的方法是通过与可固化树脂形成一种互相贯穿的聚合物网络来实现的、例如通过使用共固化聚合物体系在现场形成一种辅助聚合物。完成这一目标的一种方法是向主体可固化树脂中加入一种辅助反应性单体或低聚物体系，它们独立反应。合适的辅助反应性单体或低聚物最好是能在主体可固化树脂中独立反应的并且能在现场形成高分子量辅助聚合物。这种方法提供潜在的优点，即能使组合物材料加工成它的最终形状或接近于它的最终形状时它仍然有相对低的粘度。于是辅助反应性单体或低聚物可以聚合形成辅助聚合物从而提高树脂掺合物的粘度。例如

不饱和的辅助单体或低聚物（如单或多官能丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺）可以加入到异氰酸酯官能基预聚物树脂体系中。然后辅助单体或低聚物可以用加热和/或光辐照(可见光或紫外光、电子束等)使其聚合形成聚合物。

更优选的辅助反应性单体或低聚物也可含有官能基团，它们使得辅助聚合物随后与主体固化体系相反应。例如，丙烯酸醇酯或甲基丙烯酸醇酯能以自由基机理反应形成线性聚合物多元醇，这种聚合物能与异氰酸树脂体系相反应。或者，环氧均聚反应可以通过使用合适的催化剂进行，生成含羟基团的一种聚合物，此聚合物能进一步与异氰酸酯官能树脂相反应。

辅助反应性单体或低聚物可含官能基以使所形成的辅助聚合物能在此体系中与主体固化树脂体系相反应，最好应控制NCO基与OH基的比例以保留有足够的残余反应性异氰酸酯官能度从而确保使用期间固化快速和完全。另外，辅助反应性单体或低聚物的交联程度也要加以控制，以避免固化的组合物过脆，否则病人使用后会导致浇注体破碎。

提供高粘弹性树脂（从而有助于粘结性组合物形成）的另一种可供选择的方法是通过提供一种有高浓度的聚氨酯，脲或其它含氢键官能性的组合物。合适的添加物包括能在未固化树脂体系内促进氢键和/或聚合物链间相互作用的基团。或者，树脂中可以包括具有相当高链支化数或较高分子量的低聚物的组份，它们能促进键缠结。如希望，上述两种方法可结合使用。

在上述讨论的异氰酸酯官能聚氨酯预聚物体系中，要达到加入较高氢键合官能度的目的，可以通过提高每单位树脂重的氨基

甲酸酯基团数目和/或加入伯或仲胺官能材料与树脂异氰酸酯基团相反应形成的脲基团来实现。提高每单位树脂重量的氨基甲酸酯基团数目也可以通过树脂中加入水 [与二氧化碳减少成比例来实现)。一般，在树脂中氨基甲酸酯基团的相对数目将随颗粒树脂体系中异氰酸酯当量与醇当量 (NCO/OH 比) 比的减少而增加。而且，在树脂中的氨基甲酸酯基团相对数会因使用低当量 (较高 OH 数目) 多元醇而增加。

此外，键缠结也可以通过加入高分子量多元醇组份和/或通过提高链支化来实现。键支化提高是通过加入多元醇和/或有 2 以上官能度的异氰酸酯来达到的，平均官能度也可高达 6，但最好为 4 以下，典型的是 2 到 3。在改变树脂官能度是增加树脂粘弹性的主要方法的场合，官能度最好在2.5 到 3.5 之间。为确保在刚性固定使用中有合适的硬度，应提供足够数量的硬键段 (即异氰酸酯)。对于 Isonate 2143L 基的体系，Isonate 浓度优选为大于树脂组分重量的 40% (不包括填料)，更优选是大于树脂组分重量的 50% (不包括填料) 以保证最终组合物足够的硬化。

如上所述，患者器官敷上浇注体后，浇注的绷带或带上会产生一定的张力和应力。同样以夹板形式用于患者的器官也造成夹板有应力。合适的浇注体或夹板材料应容易经受住这种应用时产生的应力以使浇注体在使用过程中不破裂。本发明推荐的浇注带有大于约 0.0175N/mm 宽的拉伸强度，更好的浇注带有大于约 0.0875N/mm 宽的拉伸强度，最好是为大于 0.0175N/mm 宽的拉伸强度。

传统的浇注产品分布这些应力在纤维的背衬或松散布上。与

之相比，本发明提供的浇注材料具有足够的粘结性能抗耐这些使用中产生的应力，而无须纤维背衬或松散布（即通过在树脂中加入一种高分子量的辅助聚合物等减小树脂组份的 tan &）。然而增加本发明材料粘合性，即固化前给于较高拉伸强度和/或提高耐应用和固化时龟裂的另外一种方法是组合物中掺入纤维（单独的纤维或松散织物）。在这种方法中，把微纤加到组合物中以提高粘合性并支撑在应用期间作用于未固化组合物的某些张力。在一实施例中把纤维在网状物挤出模头后加入（例如用植绒工艺）。同样，轻质松散布可用于达到此目的，挤出的网状物可以在挤出后直接粘合到轻重量松散布上（即挤出物直接挤出到松散布上）或离线（即用第二道工艺，如压延操作）。松散布也可以加在两层挤出的网状物之间以形成一种三层结构的层压材料。也可以几种办法结合使用。

为提高未固化组合物的粘结性，合适的纤维包括无机纤维和有机纤维两类。优选的无机纤维包括玻璃纤维和陶瓷纤维。合适的有机纤维包括聚酯、聚酰胺（包括耐论和凯夫拉）、聚烯烃、聚丙烯酸酯、人造纤维、棉花、大麻、黄麻、天然橡胶和聚氨酯材料等制成的纤维。各种纤维的掺混使用也是有用的。合适的纤维有平均长度至少 0.3cm，优选的纤维平均长度在 0.3 到 8 cm 之间，更优选的在 1 到 5cm 之间。纤维可以是复丝或单丝，可以由 0.5 到300旦丝组成。现已发现加入 1% 到 2% 这样少重量的聚酯纤维能较大地改善网状物完整性和粘结性。目前认为加入 1% 到 30% 重量的合适纤维是有益的。

如上所述，材料中加入轻质合适的松散布也是有益的，虽然

更优选的制品没有松散布组分。松散布可以在组合物的一面但较好地是嵌埋入材料中。优选的松散布质轻，一般少于组合物重量的10%。松散布最好含孔以便让组合物能透湿和透气。优选的松散布要薄并有相当大的开口以便让材料粘结到嵌埋的松散布的任何一边。合适的松散布包括针织品、机织品、非织造品和挤出的含孔片材。合适的松散布最好是可延伸的，并是由玻璃纤维、陶瓷纤维和聚酯、聚烯烃、聚酰胺、聚氨酯、天然橡胶、棉花、人造纤维、大麻、黄麻等纤维制成的。

如希望、传统的玻璃纤维针织品这种较重的松散布也可用于本发明的浇注制品中。虽如上面所述的理由，并不优选用它，但玻璃纤维针织品提供有足够支撑和孔度。用于本发明的合适松散布是在未决的美国专利申请08/008，751中公开了。在需要玻璃纤维背衬的场合，可应用的合适的片材是如美国专利4,502,479,4,609,578,4,668,563和5,014,403和在美国专利申请序号07/976,402中公开的针织玻璃纤维织物。尤其优选的片材是如美国专利4,609,578(Reed)公开的可延伸的、热定型织物。

本发明也提供含树脂的浇注材料，在应用中它具有“如乳油的”(“creamy”)可滑动感。人们已发现树脂体系最初吸水性是可以通过适当选择多元醇和异氰酸酯以及可能存在的辅助聚合物加以控制的。例如，这些组分可以掺混以使树脂有足够的亲水性实现树脂变成“如乳油状”并有可滑动感或真正允许树脂如巴黎膏样可滑动。这有利于浇注体光滑修饰并增大浇注体的模塑性。

适量的聚乙二醇加入树脂配方中可提供一种如乳油状的可滑动性树脂，甚至在组合物中填料量保持足够高树脂仍然可滑动

不会出现麻烦并且树脂有足够的粘性。而且当树脂变得更具滑动性时，为了临床上避免粘手则需要戴手套。优选的组合物体系掺入足够量亲水组分以提供可滑动性树脂。此处所用的“可滑动性”或“可滑动树脂”指的是在树脂与水作用后，固化之前使表面变得似乳油状并能象巴黎石膏浇注体那样能用手对模塑的浇注体进行重新分配以使其光滑。

为了装饰目的树脂也可以用颜料或染料进行着色。Luminescent 颜料也可使用。而且人们也可用一种可装饰的或指示性的片材交替缠绕本发明的夹板或浇注体，可装饰或指示性片可写有文字或/或图案，以给材料留下印记。人们也可用喷墨、印刷、传递印刷和颜料印刷方法，以提供多色印刷装饰物。

本发明的材料和组合物可以制成多种结构物，包括夹板、带和预制的形状 (如管)。当制造夹板时，材料可以一种预开板或连续长的形式提供，有或没有涂层和/或衬垫均可。用于本发明中的合适涂层和衬垫在美国专利 5, 027, 803 和 4, 899, 738 中有论述。夹板可以在其一面或两面有衬垫材料。本发明的材料和组合物也可以由如同美国专利 5，027，803 中图 6 所示的管状形式提供一种预拉平的整体夹板。

下面实施例有助了解本发明并不局限于此范围。除另有说明，实例中所有份数和百分数均以重量为单位。

实施例

实施例 1　热塑性含孔浇注制品

使用 Haake Rheomax/Transfermex S－30 挤出机(从 Haake 公司 Saddlebrook，NJ 购买)，将数均分子量约 30，000 的一批

10kg Tone－767 聚己内酯(从联碳公司, Danbury, CT 购到)通过模口挤出成“Z－网状物”制品, 该模口如美国 4, 631, 215 专利中图 23 所描述。模口有 24 个缝口 (测得为 1. 12mm 高×0. 36mm 宽)和 25 对环孔 (孔直径为0. 43mm, 并垂直分开, 测得中心－中心距离为 0. 56mm)。一对孔中心线和缝口之间距离为 1. 59mm。挤出 Tone－767 之前, 挤出机用大约 2kg 4310 级Elvax (可从杜帮公司, Wilmington, DE 购得)进行清洗。

在模口下将 17 微米的聚乙烯醇薄膜 (可用 PVASA 级膜, 可从Mitsui 塑料公司, White Plains, NY 购到) 放开卷, 结果使 Tone－767 挤出物约以 2. 54mm 的宽度直接流在薄膜上。最初未用外部设备冷却网状物, 结果难以收集没有变形的网状物。骤冷辊或水冷却带可用来冷却网状物, 以克服此困难。虽如此, 该 PVA 放开卷操作是不连续的而网状物是垂直地通过一个装有 15℃水和装有一个垂直重叠安装的双夹辊的骤冷槽。挤出的网状物有 0. 178cm 厚度和约每平方厘米约30. 8 个孔, 在第二步操作中 PVA 薄膜干燥后层压到挤出的网状物上, 如实施例 5 所示。

将 20. 3cm 长条网状物/薄膜层压膜在约 68℃水浴中加热, 然后绕手指模塑。该薄膜很快溶解而带层相互粘结, 而成透气性的浇注制品。其制品强度足以固定和支撑住手指。

挤出装置和它的操作条件如下: 螺杆直径 3. 0cm, 螺杆长度 90cm, 模口宽5. 1cm, 区域 1 温度 55℃、区域 2 温度 80℃, 区域 3 温度 105℃, 区域 4 温度 105℃, 区域 5 温度 105℃, 区域 6 温度 105℃, 模口温度 113℃, 模口压力695.6 kg/cm^3, 螺杆转速 14 rpm。

实施例2　Z－网状物制品

使用如下所描述技术规范和条件的 Rheomex 90 计算机控制板操作的Haake Rheomex 90 挤出机，将数均分子量为 80,000 (可以从 Union Carbide 购得) 的一批 1kg Tone－787 聚己内酯以 74 rpm 速度挤出。聚己内酯被向下挤出到装满 50℃冷水的骤冷槽内。当聚合物退出骤冷槽时，使用气动马达将其缠卷绕在 1 个 7.6cm 的卡纸板芯片上。如此获得的“Z－网状物”流动平滑，并且每个“Z”纤丝都紧靠在其邻近的直的纤丝上。

挤出装置和其操作条件如下：螺杆直径 2.54cm，螺杆长 45.7cm，区域 1 温度 150℃，区域 2 温度 180℃，区域 3 温度 190℃，区域 4 温度 200℃，区域5 温度 200℃，螺杆转速 74 rpm。

实施例3

将一批 9.07kg 的 Tone－767 聚己内酯和平均粒径大小为 8－10 微米的碳酸钙通过一台双螺杆挤出机在 66℃一起研磨，并挤入冷水浴内，经由双螺杆挤出机的碳酸钙进料速度为 2.27 kg/小时，聚己内酯进料速度为 6.8 kg/小时。然后，通过使挤出物通过转刀轮将混合物切粒成长度为 0.343cm，直径为 0.318cm 的粒料。

用实施例6 所描述的挤出机并在如下条件下，将此掺有填充料的聚合物挤出形成一Z 网状物。挤出条件为：区域 1 温度 50℃，区域 2 温度 85℃，区域 3 温度 95℃，区域 4 温度 95℃。区域 5 温度95℃。

挤出物平滑流动，与实施例 1 的 Tone－767 挤出物相比此 Z 网状物提高了完整性。

实施例4

用一双螺杆挤出机，将一批 4.54 kg 的 Estane 58312 聚氨酯(可从俄亥俄、克利夫兰 BF Goodrich、Co 购得) 与 4.54 kg 的 Tone－767 聚己内酯一起研磨。所有区段的温度都定在 149℃，且物体流速为4.54kg/小时。在一水浴中冷却后，混合物按如实施例 3 所述进行的切粒。

根据观察此混合物的流变性能和物理性能，确信此混合物适合挤出成浇注带制品，并在熔融状态提供合适的熔体粘度。具有较低 Estane 聚氨脂浓度的混合物相信也是适合的。

实施例 5

如实施例 1 所描述以 Z－网状物形状挤出的 2.54cm×15.24cm 的聚己内酯样品(但没有 PVA 内衬)被放置在 Dake 44－027 型水压机 (购自 Dake Co. Grand Haven, MI 并装备了两块 23cm×30.5cm 可加热板) 的未加热平板的底部。在Z－网状物样品的上方放置一片 PVA 内衬垫以使整片 Z－网状物被 PV A (Aicello Solublon grade SA) 覆盖。一块金属平板放置在网状物和内衬之上。水压机的上板加热至90℃，并下降直至热平板刚刚触到在 PVA 膜上方的金属平板。在此位置松开压机数秒钟然后打开。PVA 内衬垫紧贴着 Z 网状物并且冷却后粘合牢固。

这表明了内衬可以在辅助操作中粘结于 Z 网状物。

实施例 6

以 0.36kg/小时速度进料的一种发光颜料 (可从新泽西 Hackettstown 的USR Optinox Inc. 购得，如颜料 2330) 被研磨到以 6.8kg/小时速度进料的 Tone－767 聚己内酯内，使得颜料浓度大约 5% (重量)。一台 ATVMT2030TC 型双螺杆挤出机 (可从

ATC Chemical Machinery Inc. Segena MI 购得，并将辊身温度设定在65℃)可用来混合此材料。

暴露在自然或人工光线后，掺混料在黑暗中强烈发光。此掺混物可挤出以得到带色的发光Z网状物。

实施例7

一长30.48cm，宽2.54cm的Z网状物(由用如实施例1所述的机器和条件挤出的呈Z网状物的Tone－787聚己内酯组成)被放置在7.62cm宽，17微米厚的PVA内衬的33.02cm长的小条片之下(Aicello Solublon grade SA)。在7.6cm宽的XRL 120型层压机(可从Seguno, CA的Western Magnum Corp. 购得)的上辊之下放上这两层材料。上辊的温度可设在90℃，而下辊不加热(23℃)。通过层合机后，(速度设在"2"，压力设定为"0")得到了层材之间良好的粘合。第二次操作仅改变速度(设定在"5")同样得到一良好的粘合层压制品。

实施例8　不同种水溶性膜的溶解速率

按照如下试验方法表示"溶解"水溶性膜的所需时间。一单层薄膜被切割并在一台Millipore Filter Holder (第4部分，但不用其标准过滤屏－MA Bedford, Millipore Co.)的上下对开部分间卡紧，以提供3.5cm直径的薄膜片。通过注水到定位器一侧缓慢将20毫升水加到定位器的顶部。(在薄膜顶上产生大约2cm的水头)。记录下水溶解薄膜和水"穿破"薄膜(即水流过薄膜)的时间。按十个样品的平均穿破时间记作溶解时间如以下8a表所示。

表 8a				
操作	薄膜	厚度（微米）	溶解时间(秒)未干燥薄膜	溶解时间(秒)干燥薄膜[4]
1	QSA 2004[1]	38	12.5	24.9
2	QSA 2004	51	23.5	50.3
3	QSA 2000[1]	38	21.3	47.2
4	QSA 2000	51	37.0	96.1
5	Aicello Solublon SA[2]	17	2.7	3.7
6	EM1100[3]	53	22.3	49.9

1. 可从 Glenn Co. St. Paul. Minn 购得

2. 可从 Mitsui Plastics Inc. White Plains, NY. 购得

3. 羟丙基甲基纤维素 (CAS No 009004－65－3) 可从 Glenn Corp. St. Paul. Minn 购得

4. 在 100℃下干燥 20－24 小时。

上述试验得到了薄膜溶解所需的大致时间，结果令人满意，但作为本发明另一个可供选择的实施方案，人们可以选择放弃使用内衬的独立薄膜而代之以直接将浇注材料与水溶解内衬材料层压。这内衬膜不是不可能就是很困难从浇注材料中分离并按以上方法试验。这些内衬材料测试既可采用性能测试 (即在使用状态下直接测试浇注片和测出内衬提供润滑效应所需的时间) 或是对上述“穿破”试验进行改进。例如，人们可以在 Millipore 过滤器的底部表面直接制成内衬垫膜，与在浇注材料上时同样厚度，然后进行穿破试验。另一方面，人们可在其他适合的含孔基材的底部表面制成衬垫膜，并将层压片放在 Millipore 装置中进行上述试验。

实施例 9　浇注材料的透湿性

不同浇注材料的透湿性可以由以下试验测出。通过将以弹力织物覆盖的心轴为依托通过材料固化而形成5到10cm高，且内直径为5.08cm的园环浇注材料。或者，也可用一种不透水的密封剂去粘连两个完全固化的半环（即有2.54cm的内弧直径的“C”形的片）而形成园环。试验前，先让浇注材料固化24小时。园筒的表面积（A）以内园周的面积记，去掉用密封剂所阻塞的任何面积（例如缝口的面积）。浇注材料的平均厚度（T）也记录下来（T）。为了比较，用来试验的浇注材料的平均厚度最好使其能提供与6层3M Scotchcast™Plus浇注片可比的环强度即大约90N/cm宽度（±45N/cm宽度）（见美国专利4705840的栏15所述）。

然后使用聚硅氧烷密封剂例如Silastic RTV聚硅氧烷密封剂第732号（可从MI. Midland Dow Corning Co. 购得），将浇注材料园筒沿其底部园周完全密封到下面的培养皿上。让密封剂固化24小时。将25cm去离子水的烧杯放在园筒体内和下面的培养皿上部。注意不要让水从烧杯中溅出。然后使用上述的RTV密封剂，在上部园周密封第二个培养皿而使园筒上部关闭。让密封剂固化12小时。

记录下浇注材料，培养皿、烧杯和水的总重量。然后把样品放置在相对湿度为24%－30%的37.8℃的干燥箱内。定期移动样品并称重。重量损失对时间曲线的斜率计为单位时间的重量损失。愿意的话，可以用最小二乘法线性拟合方式计算斜率。结果可以表示为被浇注材料面积A除得的重量损失对时间的斜率。“透湿性”可以克水损失/日/平方厘米单位表示。

对传统的巴黎石膏材料和传统的合成玻璃纤维材料，试验透

湿性。巴黎石膏材料是Syntheticplus™石膏 (Cat. no. 4900－03 可从Depuy Co. Warsaw IN 购得)。玻璃纤维材料是Scotchcast™ Plus(可从3M Co. St. Paul MN 购得)。对玻璃纤维和石膏样品作两次重复试验。

表9a

次	样品	蒸气透过 (克 水 损失/日/平方厘米)
1	Scotchcast Plus (6 层)	0.413
2	石膏：Synthetic Plus™ 石膏 (Depuy)(15 层)	0.185

通过此发明工艺制出并有至少20%含孔体积的挤出产物应呈现有类似于Scotchcast™控制的透湿率。此发明优选的含孔网状物的透湿率最少为0.1克水损失/日/平方厘米，优选的至少为0.2克水损失/日/平方厘米，最优选的至少为0.4克水损失/日/平方厘米。

实施例10　通过浇注带的空气流动

本发明网状物的优点之一在于其有相对高的含孔体积，从而使用时允许浇注物“透气”。按下列试验，表征了几个传统的浇注带的“透气性”。为达到可比的目的，试验用的浇注材料的平均厚度应能到达这样厚度，以至它能提供与6层3M Scotchcast™ Plus浇注带可比的圆环强度即大约为90N/cm宽(±45N/cm宽度)。

一台4110型W. & L. E. Gurley 透气性测定仪连接到一台Gurley－teledyne灵敏计(Cat NO. 4134/4135 用于校准)和一台Engler仪器公司的605型计时器来测定通过网状物样品的空气流动。具体说，这种仪器测量10－50cc的空气通过0.64cm厚

6.54cm^{2}的小片的固化浇注带所需的秒数。该试验在温度为23℃到25℃，相对湿度为50%的室内进行。

样品按如下方式制备。在5cm×5cm的固化网状物的两侧中央粘上一直径为2.54cm的（Microfoam tape)的圆环（3M Co. St. Paul. Mn.)。然后使用Dow Corning 732 RTV多用途聚硅氧烷密封剂(Midland, MI.)密封整个样品(顶部、底部、侧部)。密封后的样品让其固化一夜。一旦固化，用一镊子轻轻移动已固化的微孔带圆环以留出一直径2.54cm的圆环口让空气通过。

再使用一有同样2.54cm直径孔的Scotch Brand# 471的黄色塑料带覆盖顶部表面。再用一Scotch Brand# 471的黄色塑料带(无孔)去覆盖底部表面。

然后测试样品的漏气率，即空气通过不完善密封和/或密封剂层的漏气率。样品的漏气率("L", cc/sec)通过放置样品在透气性测定仪并测量空气流动来测定，即通过已知量（即10cc到50cc)的空气所需的时间。除了开启一个直径2.54cm的小孔并与样品的孔对准外，再用一个与样品上部相同的一层带去替代基带的下部的封闭层。通过样品和密封剂的空气流动速率如以上描述方法进行测定("F", cc/sec)。通过减法，流过样品的空气流动由以下公式决定，样品的实际空气流动 = F − L (cc/sec)。我们会发现如下的空气流动结果:

表10

次数#	材料	流动(cc/sec)
1	OCL 石膏板 (15 层)	0.04
2	3M Scotchcast™ Plus (6 层)	1028

对于高空气流动值的材料，可以提高空气通过的量例如300cc，或将向空气流动开放的表面面积减少。但如果圆形开口减小的话，空气流动值必须进行修正，在比较之前，归一到相当的单位面积的空气流动。例如，如果用一个1.27cm圆孔去代替先前所述的2.54cm圆孔去制备样品，所得的空气流动将乘4以获得正确的可比性。

由本发明工艺制出的具有能提供与上述的Scotchcast™Plus可比强度的厚度并且有20%的含孔体积的挤出制品应显示出与Scotchcast™控制相同的空气流动速率。本发明优选的含孔网状物具有至少50cc/sec的空气流动速率，更优选的为至少100cc/sec，最优选的至少为400cc/sec。

实施例11　用螺旋工艺生产的浇注制品

运用实施例1的聚合物、挤出机和骤冷槽，可制成图2所描述的螺旋网状物。合适的模头包括一个线性排列的25个内孔(0.019英寸直径)，每个孔都被8个等距离隔开的外孔(0.010英寸直径)的圆环(0.080英寸直径)所包围。在含冷水的骤冷槽内两对夹辊之间垂直收集最终的网状物。网状物厚度应大约0.065英寸，但对夹辊间隙的调整能改变网状物的厚度。

实施例12　用Nomad工艺生产的浇注制品

用实施例1的聚合物、挤出机和骤冷槽可制成图3a和3b所描述的无定向纤维网。合适的模头包括三排孔，每排之间距离0.100英寸，每孔相距0.060英寸且直径为0.017英寸。挤出的纤丝允许落在夹辊之一的表面以生成一平的表面。通过夹辊间距的调整，采用与挤出物流动比率有关的辊速可以控制网状物的厚度和含孔体积。

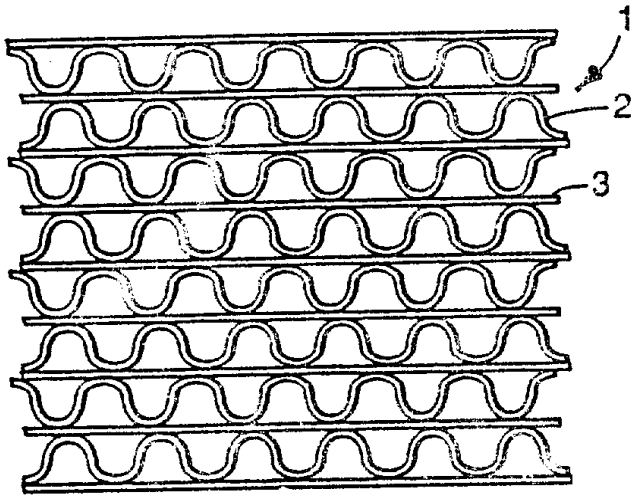


图 1

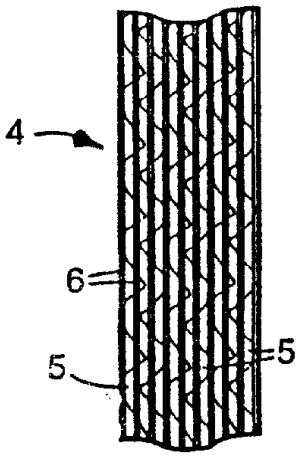


图 2

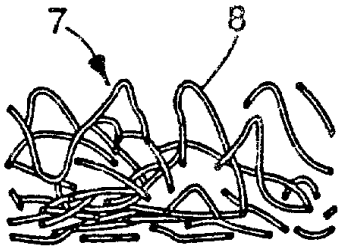


图 3a

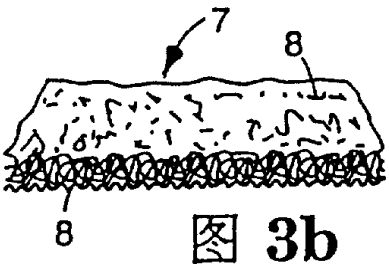


图 3b

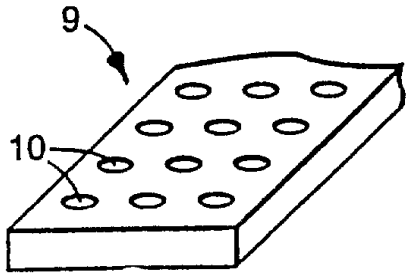


图 4