



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102405062 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 17

(21) 申请号 201080017598. 5

A61L 15/12(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 03. 11

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

20095251 2009. 03. 11 FI

WO 9403211 A1, 1994. 02. 17,

WO 2007035875 A2, 2007. 03. 29,

WO 2008116025 A2, 2008. 09. 25,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 10. 20

审查员 谢林

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FI2010/050186 2010. 03. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/103187 EN 2010. 09. 16

(73) 专利权人 安博恩有限公司

地址 芬兰赫尔辛基

(72) 发明人 安蒂·帕西宁

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限

公司 11227

代理人 顾晋伟 吴鹏章

(51) Int. Cl.

A61L 15/10(2006. 01)

权利要求书4页 说明书18页 附图6页

(54) 发明名称

包含热塑性基质聚合物和木材颗粒的新型复合材料

(57) 摘要

一种呈线型结构形式的,具有宽度,长度和厚度的复合材料,其包含具有由聚合物形成的第一组分和由增强材料形成的第二组分,其中第一组分包含选自可生物降解的聚合物及其混合物的热塑性聚合物,以及第二组分包含源自扁平状或粒状木材颗粒的木质材料。复合材料可在约50-70℃的温度下成形且可用作矫形夹板的坯料。

1. 一种用于矫形夹板的呈矩形板形式的坯料,其宽度为 10-500mm,长度为 10-1000mm,厚度为 1.5-10mm,包含 30-90 重量份分子量为 80,000 至 200,000g/mol 的聚己内酯均聚物或聚己内酯均聚物的共混物以及 70-10 重量份平均粒度为大于 0.6mm、至多 3.0mm 的木材颗粒,其中所述颗粒分布在整个聚己内酯均聚物中,所述坯料在 50-70℃ 的温度下是可成形的且在环境温度下为刚性。

2. 一种用于矫形夹板的呈线型结构的具有宽度、长度和厚度的坯料,其包含具有由聚合物形成的第一组分和由增强材料形成的第二组分的复合材料,其中

- 所述第一组分包含选自可生物降解的聚合物及其混合物的热塑性聚合物,以及

- 所述第二组分包含源自扁平状或粒状木材颗粒的木质材料,所述木质材料的原材料包括筛选尺寸大于 0.6mm、至多 3.0mm 的选自落叶和针叶类木材种类的木材粒子、碎片或颗粒,

所述复合材料在 50-120℃ 的温度下是可成形的。

3. 根据权利要求 2 的坯料,其中所述线型结构呈板状、片状、条状或带状的形式,其中所述扁平状木材颗粒沿与所述线型结构的长度平行的轴定向。

4. 根据权利要求 2-3 中任一项的坯料,其中所述线型结构具有矩形板的形式,其厚度为 1-50mm。

5. 根据权利要求 2-3 中任一项的坯料,其中所述线型结构具有矩形板的形式,其厚度为 1.5-30mm。

6. 根据权利要求 2-3 中任一项的坯料,其中所述线型结构具有矩形板的形式,其厚度为 1.5-20mm。

7. 根据权利要求 2-3 中任一项的坯料,其中源自所述扁平状木材颗粒的木质材料形成所述第二组分的总重量的至少 10%。

8. 根据权利要求 2-3 中任一项的坯料,其中源自所述扁平状木材颗粒的木质材料形成所述第二组分的总重量的 20-100%。

9. 根据权利要求 2-3 中任一项的坯料,其中源自所述扁平状木材颗粒的木质材料形成所述第二组分的总重量的 30-100%。

10. 根据权利要求 2-3 中任一项的坯料,其包含:

-5-99 重量份的热塑性聚合物组分,和

-1-95 重量份的木质材料,其中所述木质材料的重量基于所述木材的干重计算。

11. 根据权利要求 10 的坯料,其包含 40-99 重量份的热塑性聚合物组合物。

12. 根据权利要求 10 的坯料,其包含 40-80 重量份的热塑性聚合物组合物。

13. 根据权利要求 10 的坯料,其包含 1-60 重量份的木质材料。

14. 根据权利要求 10 的坯料,其包含 20-60 重量份的木质材料。

15. 根据权利要求 2-3 中任一项的坯料,其中所述第一组分形成所述复合材料的基质,且所述第二组分的微观结构是不连续的。

16. 根据权利要求 2-3 中任一项的坯料,其中所述热塑性聚合物选自:  $\epsilon$ -己内酯均聚物;  $\epsilon$ -己内酯均聚物和其它可生物降解的热塑性均聚物的共混物,具有 5-99 重量%  $\epsilon$ -己内酯均聚物和 1-95 重量%可生物降解的热塑性聚合物,和;  $\epsilon$ -己内酯均聚物和任意热塑性的可生物降解的聚合物的共聚物,具有 5-99 重量%源自  $\epsilon$ -己内酯的重复单元和

1-95 重量%源自其它可聚合材料的重复单元。

17. 根据权利要求 16 的坯料,其中所述共混物具有 40-99 重量%  $\epsilon$ -己内酯均聚物。

18. 根据权利要求 16 的坯料,其中所述共混物具有 1-60 重量%可生物降解的热塑性聚合物。

19. 根据权利要求 16 的坯料,其中所述共聚物具有 40-99 重量%源自  $\epsilon$ -己内酯的重复单元。

20. 根据权利要求 16 的坯料,其中所述共聚物具有 1-60 重量%源自其它可聚合材料的重复单元。

21. 根据权利要求 2-3 中任一项的坯料,其包含平均分子量为 60,000 至 500,000g/mol 的第一聚合物组分。

22. 根据权利要求 2-3 中任一项的坯料,其包含平均分子量为 80,000 至 250,000g/mol 的第一聚合物组分。

23. 根据权利要求 2-3 中任一项的坯料,其包含平均分子量为 100,000 至 200,000g/mol 的第一聚合物组分。

24. 根据前述权利要求 16 的坯料,其中所述复合材料的密度比所述  $\epsilon$ -己内酯均聚物至少小 5%。

25. 根据前述权利要求 16 的坯料,其中所述复合材料的 3 点弯曲力比所述  $\epsilon$ -己内酯均聚物本身至少好 5%。

26. 根据前述权利要求 16 的坯料,其中在所述复合材料的 3 点弯曲试验中的杨氏模量值比所述  $\epsilon$ -己内酯均聚物本身至少高 10%。

27. 根据权利要求 2-3 中任一项的坯料,其中所述扁平状木材颗粒的最小维度的平均尺寸为至少 0.5mm。

28. 根据权利要求 2-3 中任一项的坯料,其中所述扁平状木材颗粒的最小维度的平均尺寸为至少 0.7mm。

29. 根据权利要求 2-3 中任一项的坯料,其中所述扁平状木材颗粒的最小维度的平均尺寸为 1-40mm。

30. 根据权利要求 2-3 中任一项的坯料,其中所述扁平状木材颗粒的最小维度的平均尺寸为 1.2-20mm。

31. 根据权利要求 2-3 中任一项的坯料,其中所述扁平状木材颗粒的最小维度的平均尺寸为 1.5-10mm。

32. 根据权利要求 2-3 中任一项的坯料,其中所述扁平状木材颗粒的最小维度的平均尺寸为 1-5mm。

33. 根据权利要求 2-3 中任一项的坯料,其中单个的木材颗粒具有至少两个大于 1mm 的维度和一个大于 0.1mm 的维度,其中所述木材颗粒的平均体积为至少 1mm<sup>3</sup>。

34. 根据权利要求 2-3 中任一项的坯料,其进一步包含粒状材料、纤维状材料或其组合作为增强组分,其中所述组分形成所述第二组分的重量的 1-15%。

35. 根据权利要求 1-3 中任一项的坯料,其能够通过将坯料材料加热至 50-70°C 的温度,然后通过使所述材料冷却而成形为手指夹板、腕铸件或用于踝、肘、肩或膝盖的铸件。

36. 根据权利要求 1-3 中任一项的坯料,其能够与纤维、非织造物、衬垫、袋和紧固件组

合,形成矫形或保护性垫。

37. 根据权利要求 36 的坯料,其中所述保护性垫为胫骨垫。

38. 根据权利要求 1-3 中任一项的坯料,其以密封包装提供。

39. 根据权利要求 38 的坯料,其中所述包装配有使用说明。

40. 根据权利要求 2-3 中任一项的坯料,其中所述复合材料在小于 50°C 的温度下为刚性。

41. 根据权利要求 2-3 中任一项的坯料,其中所述复合材料在高达至少 45°C 的环境温度下为刚性。

42. 一种使复合材料成形为舒适地适合哺乳动物的身体部位的非治疗方法,包括:

- 提供呈基本矩形的平面坯料形式的复合材料,其具有由聚合物形成的第一组分和由增强材料形成的第二组分,其中

■所述第一组分包含选自可生物降解的聚合物及其混合物的热塑性聚合物,和

■所述第二组分包含源自扁平状木材颗粒的木质材料,所述木质材料的原材料包括筛选尺寸大于 0.6mm、至多 3.0mm 的选自落叶和针叶类木材种类的木材粒子、碎片或颗粒,

- 将所述坯料加热至 50-70°C 的温度,以将所述材料转变为可手动成形的状态,

- 将所述材料施加贴靠至身体的目标部位以使所述材料呈所述目标部位的形状,和

- 将所述材料冷却至小于 45°C 的温度以使所述材料变为刚性。

43. 根据权利要求 42 的方法,其中在接触型加热器、非接触型加热器、烘箱或 IR 加热器中加热所述坯料。

44. 根据权利要求 42 或 43 的方法,其中将所述坯料在加热之前切割成形。

45. 根据权利要求 42 或 43 的方法,其中借助冷覆层、冷喷或通过柔和的空气吹动,或增强从所述坯料表面传热的其它方法而积极地使所述坯料冷却。

46. 一种用于在人或动物的身体部位上形成可除去的外骨骼器件的非治疗方法,所述方法包括以下步骤:

- 将复合材料成形为所需线型形状,

- 在加热装置中将所述线型复合材料加热至足以软化所述复合材料,但还未高至对人或动物的皮肤有害的温度,

- 将所述软化的复合材料设置在人或动物身体的所需部位上,以使其与所需三维轮廓的外骨骼形状相一致,

- 将所述成型的外骨骼复合材料冷却至大约环境温度的温度,以使所述成型的外骨骼复合材料恢复与加热前成形的线型复合材料相同的刚性,其中所述复合材料由第一和第二组分的均匀混合物形成,

■所述第一组分包含选自可生物降解的聚合物及其混合物的热塑性聚合物,和

■所述第二组分包含木质材料,其中大部分所述木质材料由尺寸大于粉末的木材颗粒构成,所述木质材料基本包含具有立方体形状的颗粒,该立方体形状具有大于 0.6mm,至多 3.0mm 的尺寸。

47. 根据权利要求 46 的方法,其中所述复合材料在第一时间点制造,所述复合材料在第二时间点成形为所需线型,并使线型的受热的复合材料在第三时间点成型为所需外骨骼形状,其中第二时间点明显比第三时间点更接近第一时间点,以使得所述复合材料的线型

成形被认为是复合材料制造过程的一部分。

48. 根据权利要求 46 或 47 的方法,其中在制造过程中通过选自激光切割、水切割、机械切割、冲压和挤出的方法将所述复合材料成形为所需线型。

49. 根据权利要求 46 或 47 的方法,其中所述复合材料在第一时间点制造,所述复合材料在第二时间点成形为所需线型,并使线型的受热的复合材料在第三时间点施用以形成所需外骨骼形状,其中第二时间点明显比第一时间点更接近第三时间点,以使得所述复合材料的线型成形被认为是将所述复合材料施用至所需身体部位的过程的一部分。

50. 根据权利要求 49 的方法,其中通过手动切割所述复合材料将所述复合材料成形为所需线型。

51. 根据权利要求 46 或 47 的方法,在将所述受热复合材料冷却之前包括以下附加步骤:

■借助所述受热复合材料的粘合性将所述外骨骼器件固定至所述身体的期望部位。

52. 根据权利要求 46 或 47 的方法,其中所述成型的外骨骼器件的冷却通过以下之一或多个来实现:允许环境条件降低所述器件温度,用温度低于所述器件的液体或气体喷射所述器件,或将温度低于环境温度的固体块邻近所述器件放置。

53. 根据权利要求 46 或 47 的方法,其中所述尺寸大于粉末的大部分木材颗粒为粒状或扁平状,且构成超过 70%的所述木质材料,所述木质材料构成超过 70%的所述第二组分。

54. 根据权利要求 46 的方法,其中所述立方体形状具有 1-2.5mm 的尺寸。

55. 根据权利要求 46 或 47 的方法,其中所述方法用于固定身体部位。

## 包含热塑性基质聚合物和木材颗粒的新型复合材料

### 技术领域

[0001] 本发明通常涉及形成动物或人类身体部位上或周围的结构。更具体而言,涉及矫形夹板材料、方法和设备的领域。本文还描述了使用新型木材-塑料复合材料作为固定断裂的身体部位的夹板/铸件及其套件。

### 背景技术

[0002] 在骨骼断裂的情况下,可施加夹板以支撑或固定身体部位。这种夹板通常由弹性绷带包裹且刚性部分不是周围性地包封肢体。传统的夹板技术使用各种材料,包括 Paris 的石膏(在 1854 年 Crimean 战争中首次用于处理战争损伤),玻璃纤维增强的聚氨酯(DE 26 51 089),泡沫铝(alumafoam)(US 4, 213, 452 和 US 4, 153, 051;衬垫在具有海绵状泡沫的一侧的铝条),以及含多个带子(strap)、吊钩(hook)等的复合预成型多层体系(WO 2008/041215, EP 0 393 003, EP 0 407 055)。

[0003] 所有这些技术的共同点为在安装过程中它们都在一定程度上可模塑的。此外,取决于所用技术,可模塑性以及随后硬化的时间范围变化很大。

[0004] 尽管成本低廉,传统夹板材料 Paris 石膏的使用正在减少。这主要是由于其众所周知的缺点,如安置和干燥时间长,施用麻烦,强度低且较重,且由于重量可能十分大而特别是对孩子而言限制了运动。更进一步,在施用石膏绷带期间,用者必须特别小心以避免在柔软的石膏上造成能引起局部区域高压,导致石膏疮伤的压痕。其仍用于一些铸模应用的主要原因为其优异的模塑性能。

[0005] 基于玻璃纤维增强的聚氨酯树脂的夹板材料被认为是常规 Paris 石膏铸件的现实代替品且目前广泛地用于处理断裂的身体部位。这些材料重量轻,耐用,防水且往往比传统的基于石膏的材料具有较短的安置时间。

[0006] 尽管具有这些优点,它们仍远远不是理想的铸型材料。对于承重铸件而言,它们需要数层;它们可能由于反复使用而破裂并可出现尖锐的边缘,潜在引起对皮肤的损伤。基于聚氨酯树脂的材料十分有弹性,因此不会很好地与肢体共形。此外,为避免在施用中形成褶皱,必须使肢体在正确的位置。此外,玻璃纤维/聚氨酯铸型材料含有毒或有害的组分(氰酸盐和玻璃纤维)且必须用保护性手套进行施用。根据部分纤维增强的铸型材料的 MSDS,在施用过程中与材料接触的皮肤可能引起发痒、发红、干燥等。

[0007] 基于 Paris 石膏和玻璃纤维/聚氨酯的铸型材料的活化基于用水引发的化学反应。因此,一旦反应开始,基于聚氨酯的夹板(US 4, 376, 438)以及 Paris(WO 00/35501)的硬化过程不能停止或中断。因此,如果在安装施用铸件中存在任何延误,则将导致铸型材料的干燥且必须用新的铸件替换。不管这些铸型材料的开发步骤如何,它们仍含有毒和刺激性组分,如氰酸盐和硫酸钙半水合物。为此,非常重要的一点是,当施用已知材料的铸件时,充分衬垫所有骨突起,以避免皮肤并发症。

[0008] 开发替代夹板材料的一个前沿趋势为尝试使用不涉及有毒组分的化学反应且在使用前仅需要热处理的材料。这种材料的一个实例在 US 专利号 4, 240, 415 中提出。该材

料基于电子辐射的聚己内酯。其可在沸水中加热以赋予其易弯曲性,随后当冷却至室温时硬化。这些类型的材料被推荐用于需要修正或功能性定位的夹板,特别是放射疗法患者的定位和固定。然而,它们缺乏良好的模塑性能和足以用于肢体夹板的刚性。

[0009] 基于聚合物的夹板材料的刚性和可用性已经通过制造包含增强的天然纤维组分和热塑性聚合物的组合的复合材料而改进 (US 2008/0262400, US 2008/0154164, WO 94/03211, EP 0 393 003)。这些出版物公开了将聚合物例如与粒度为至多数百微米的短纤维状纤维素添加剂混合的聚己内酯或聚己二酸六亚甲基酯用于组成复杂的预成型的夹板体系。细颗粒状填料改进了所形成复合材料的操作性能和刚度。应指出的是,需要仍旧相当复杂的结构,如元件网 (mesh of elements),同时将多各特别设计的开口和带子用于固定,以获得整体刚性的夹板体系。

[0010] 本发明的一个目的是消除涉及常规夹板体系的至少部分问题,以及上文提及的涉及其毒性、结构复杂性或不足以用于肢体和身体肢体夹板的刚性的现有产品的问题。

### 发明内容

[0011] 本发明的一个方面为引入新型的,创新的以及环境友好的可生物降解的木材-塑料复合材料,可将其热模塑为动物或人体部分的轮廓。

[0012] 本发明的另一方面为提出一种包括新型复合材料和加热手段的用于矫形领域的系统。

[0013] 本发明的又一方面为提出一种将本发明复合材料或本发明系统用作固定动物或人类身体部位的夹板或铸件的新方法。

[0014] 本发明基于以下概念:提供呈坯料 (blank) 形式的夹板材料,其可原位成型为所需形式的铸件或夹板。

[0015] 用于矫形夹板的坯料尤其以线型结构如板、片、条 (ribbon) 或带 (tape) 的形式提供,其包含具有由聚合物形成的第一组分和由增强材料形成的第二组分的复合材料。聚合物为选自可生物降解的聚合物及其混合物的热塑性聚合物,第二组分包含源自扁平状或颗粒状木材颗粒的木质材料。复合材料至少可在约 50-70°C 的温度下形成,但是温度可高达 120°C 而不发生复合材料的降解。

[0016] 用于矫形夹板的特定坯料具有矩形板的形式,其宽度为 10-500mm,长度为 10-1000mm,厚度为 1.5-10mm,包含 30-90 重量份分子量为约 80,000 至 200,000g/mol 的聚己内酯均聚物和 70-10 重量份平均粒度为大于 0.6mm,至多 3.0mm,尤其是约 1-2.5mm 的木材颗粒,所述颗粒分布在整個聚己内酯均聚物中,所述复合材料可在 50-120°C,实际上通常 50-70°C,优选约 65-70°C 的温度下成形且在环境温度下为刚性。

[0017] 材料可用于使复合材料成形以舒适地 (贴身地) 适合哺乳动物的身体部位的方法,其包括以下步骤:提供基本上呈矩形的平面坯料形式的复合材料,将坯料加热至 50-120°C,实际上通常 50-70°C,优选约 65-70°C 的温度,以将材料转变为可手动成形的状态,将材料施加至身体的目标部位以使材料呈目标部位的形状,以及将材料冷却至小于 45°C 的温度以使材料呈刚性。

[0018] 该方法可包括一个用于在人类或动物的身体部位上形成可除去的外骨骼器件的实施方案,其中所述方法包括以下步骤:

- [0019] - 将复合材料成型为所需线型形式，
- [0020] - 在加热装置中将线型复合材料加热至足以软化复合材料，但还未高至对人类或动物的皮肤有害的温度，
- [0021] - 将软化的复合材料布置在人类或动物身体的所需部位上，以使其符合所需三维轮廓的外骨骼形状，
- [0022] - 将外骨骼轮廓的复合材料冷却至接近环境温度的温度，以使外骨骼轮廓的复合材料恢复与加热前成型的线型复合材料相同的刚性。
- [0023] 更具体而言，本发明坯料的特征如在权利要求 1 和 2 的特征部分中所述。
- [0024] 使用方法的特征如在权利要求 21 和 25 的特征部分中所述。
- [0025] 本发明复合材料提供了优于所有用于受伤身体部位的夹板或铸件的现有技术材料的独特优点。
- [0026] 因此，本发明复合材料易于处理，在保持夹板 / 铸件的所需结构性能的同时具有较轻重量。该复合材料环境友好，可以再利用且在使用中基本上不降解。
- [0027] 本发明的另一优点为夹板系统可在对患者非常舒服的温度下模塑且不灼烧患者皮肤。此外，当固化时，夹板系统形成了刚性的整体结构且与天然解剖学形状相比不需要任何进一步增强，从而建立可靠的用于治疗期的固定夹板。
- [0028] 复合材料可易于在制造过程中或使用之前制成任何形状或形式。然而，当施用夹板时，夹板具有符合所需身体轮廓的三维构造且没有不希望的起皱或撕裂。可将复合材料夹板 / 铸件从较大坯料切割为接近所治疗肢体的假定尺寸的尺寸，以减少浪费材料的量。另外，所剩复合材料片以及所废弃和用过的夹板 / 铸件完全可生物降解为其组分，木材和聚己内酯，它们完全可生物降解且不含对人类或环境有害的组分。
- [0029] 线型或平面的复合材料夹板、铸件和坯料可易于包装和以压实的堆储存例如在空间有限的急诊室中储存。如果将复合材料铸件合适包装，则它们可容易地储存至少一年。
- [0030] 在打开铸件包装之后，木材状复合材料板可不需任何保护如手套和面具而处理，因为组成材料是无毒的。然后可将复合材料放入具有可调节的恒温系统或预先编程的适合系统的恒温器的加热装置中。可优选在干燥条件下，在小于 10 分钟内将铸件加热至约 65°C 的操作温度。在该温度下，复合材料是软的，易弯曲的且可施用至所需身体部位或区域。由于木材或木质组分的热特征，铸件在操作人员或患者的皮肤上感觉不热。所产生的形状紧密匹配患者身体部位的解剖学轮廓而没有不希望的起皱或撕裂。
- [0031] 由于夹板系统的独特性能，铸件在加热之后仍在约 5-10 分钟内保持可施用，即使铸件的表面温度已降低至接近体温。该独特的可成型性和时隙是由于聚合物基质的合适的结晶性和提供一定程度热绝缘的木材或木质组分。在施用期间，可用常规剪刀容易地将铸件切割并再成型以精确匹配受伤身体部位。铸件的全部强度性能在初始硬化之后约 20 分钟内获得；然而当使用外部冷却系统时可将时间缩短至数分钟。在临床医生需要再成型夹板形状的情况下，可将其再加热至操作温度。以该方式可获得不受限的操作时间，这相对于目前化学上可固化的塑料或白垩 (POP) 夹板是一个明显的优点。新型夹板系统的另一独特性能为，在其冷却至较低表面温度期间铸件是可模塑的，但是硬化的夹板直至再达到原始的用于夹板的操作温度才屈服或变得有延展性。
- [0032] 整个处理系统是无水的，且在加热施用和使用期间，不释放粉尘、化学物质或蒸



气。

[0033] 相对于现有技术材料,本发明的一个方面的铸型材料不含网状结构,也不含不同材料层。铸型材料是完全一致,均匀的,且未观察到其三维构造机械强度有“弱点”。

[0034] 现在将借助优选实施方案的详细说明更详细地描述本发明。

### 附图说明

[0035] 图 1 为显示在木材-PCL 复合材料的 3 点弯曲试验中试样的应力的柱状图 (PCL 质量 = PCL-3)。

[0036] 图 2 为在 3 点弯曲试验中试样的比模量 ( $E/\rho$ ) 的图示 (PCL 质量 = PCL-3)。

[0037] 图 3 显示了具有不同尺寸的木材颗粒的复合材料的密度 (PCL 质量 = PCL-3)。

[0038] 图 4 以侧视图显示了本发明材料作为处理食指关节的伸肌腱断裂的铸件的用途;(实施例 3)

[0039] 图 5 以正视图示意性地显示了可再成型的腕铸件;(实施例 4)

[0040] 图 6 以正视图示意性地显示了根据本发明一个实施方案的解剖学踝铸件;(实施例 5)

[0041] 图 7a 显示了描绘在图 6 中的未折叠的解剖学踝铸件的正视图和侧视图,图 7b 显示了折叠位置的相同铸件的侧视图;和(实施例 5)

[0042] 图 8 为显示了用剥离试验方法进行的试验结果的柱状图(实施例 6)。

[0043] 图 9 为显示了刺穿试验结果的柱状图(实施例 7)。

[0044] 图 10 显示了当定位至孤立的地毯上时复合材料夹板的冷却行为(实施例 8)。

[0045] 图 11 显示了当定位至孤立的地毯上时复合材料夹板的冷却行为(实施例 8)。

[0046] 图 12. 结晶热塑性聚合物的热膨胀行为。当聚合物冷却时,观察到“过冷”效果。聚合物在 65°C 下熔融并在大约 40°C 下固化。

[0047] 图 13. 根据 ISO 标准 527 的机械强度(抗弯强度,MPa). PCL 聚合物:PCL-9/80(在 80°C 下熔体流动指数),PCL-40 和 PCL-3。

### 具体实施方式

[0048] 优选实施方案的详细说明

[0049] 本发明的一个方面为提出新的复合材料。该材料至少在其组成和性能方面是新颖的。新型复合材料呈现为坯料形式,在施用之前定尺寸,或在制造过程中形成所需的特定形状。除了新型复合材料本身,还提供了包含至少一种或多种形式的复合材料和加热装置(手段)的套件,以制备用于施用的复合材料。

[0050] 复合材料在冷却时保持其形状。其基本上是刚性但又是柔性的,以使其具有支撑性和舒适性。刚性通常在将加热至上述软化温度的样品冷却至低于 50°C,尤其是小于 45°C,优选小于 40°C 时获得。通常而言,复合材料在环境温度下是刚性的,合适的使用温度为约 20-50°C,尤其是 22-40°C。

[0051] 由上文显而易见的是,本发明材料可通过将第一组分,即例如呈丸状的合适聚合物材料,与第二组分,即木材颗粒通过熔融混合而混合而简单地制造。混合可在任何指定用于熔融混合或熔融加工的常规设备中进行。一个实例为具有机械搅拌器的可加热容器。

[0052] 复合材料的均匀性可通过使用适用于混合热塑性聚合物的挤出机、捏合机 (kneader) 或任何装置而增加。

[0053] 通过使用例如配有两个各含一种材料组分的加料斗的挤出机混合设备, 可将所需量的各组分供入设备混合室中。然后, 经由混合设备中的混合装置, 在形成材料之前形成了第一和第二组分的均匀混合物。

[0054] 由这种组分的均匀混合物形成的材料的一个优点为减少了形成基本上均匀的材料所需的力。为此, 很少或不需要压缩力来促进材料形成步骤中组分的混合。该因素的重要性在于, 经由均匀混合物, 可使用较大颗粒的各组分, 否则当经受高的压缩力时, 其会受到破坏。

[0055] 材料可在从混合装置回收并形成所需形状, 如片状或扁平状或卷状 (roll) 或任何相似的平面、折叠、弯曲或管状结构之后施用, 而且材料甚至可直接在患者身上形成。

[0056] 用挤出机混合的材料可用合适的喷嘴成型为例如矩形片或板的形状, 其可在切割之后直接用作例如手指夹板。

[0057] 夹板所需外形可用例如激光切割, 喷水切割, 偏心压制或用能够生产规则形状外形的任何工具, 用挤出机制造的片或板制造。本发明材料也可用压模法、注模法、模铸法 (die-casting) 和压铸法 (pressure die-casting) 加工。

[0058] 片或板的厚度通常为约 1-50mm, 尤其是约 1.5-30mm, 如 1.5-20mm。通常厚度为约 2-6mm。片或板的长度和宽度可在约 1-150cm (长度) 和 1-50cm (宽度) 的范围内变化, 其中典型长度为约 10-60cm, 典型宽度为约 5-20cm。

[0059] 材料组分之间的比例可在宽的范围变化。因此, 5-99 重量%, 如 40-99 重量% 材料通常由热塑性聚合物组分和 1-95 重量%, 如 1-60 重量% 木材形成。

[0060] 聚合物-木材的重量比可容易地改变, 且木材的重量百分数基于组合物的总重量/体积可在 1-70%, 然而优选在 10-60 重量百分数, 或 20-60 重量百分数, 以及 15-50 体积%, 或 25-50 体积% 的范围内变化。

[0061] 第二组分包含最小直径大于 0.1mm 的木材或基本由这些木材组成。如下文将讨论的, 在第二组分中还可存在其它木材颗粒。木材可为颗粒状或扁平状。根据一个实施方案, 第二组分包含源自最小直径大于 0.1mm 的扁平状木材颗粒的木质材料。

[0062] 因此, 通常而言, 木材组分的特征可通常为其尺寸大于粉末。

[0063] 木材颗粒的尺寸和形状可为规则或不规则的。通常而言, 颗粒的平均尺寸 (最小维度) 超过 0.1mm, 有利的是超过 0.5mm, 如超过 0.6mm, 合适的是约 1-40mm, 尤其是约 1.2-20mm, 优选约 1.5-10mm, 如约 1.5-7mm。颗粒的长度 (颗粒的最大维度) 可在大于 1mm 的值至约 1.8-200mm 的值, 如 3-21mm 中变化。

[0064] 木材颗粒可为颗粒状、扁平状或两者的混合。被认为是颗粒状的木质颗粒具有通常尺寸比例约为厚度: 宽度: 长度 = 1 : 1 : 1 的立方体形状。实际上, 难以测量各单独的颗粒以确定其是完美的立方体。为此, 实际上, 被认为是颗粒状的颗粒为其中一个尺寸基本上与另外两个没有不同的那些。

[0065] 被认为是扁平状的木质 (木材) 颗粒指它们通常具有板状特征, 但是其它形状的颗粒也常常包括在材料中。板的厚度与板边缘的宽度或长度中较小的一个之比通常为 1 : 1 至 1 : 500, 尤其是约 1 : 2 至 1 : 50。木质颗粒优选包括至少 10 重量% 碎片状颗

粒,其中通常尺寸的比例约为厚度:宽度:长度=1:1-20:1-100,其中至少一个尺寸基本上与另外两个不同。

[0066] 基于上文,本发明的扁平状颗粒通常包含具有至少两个大于 1mm 的尺寸(维度)和一个大于 0.1mm 的尺寸(维度)的木材颗粒,其中木材颗粒的平均体积通常为至少  $0.1\text{mm}^3$ ,更具体而言至少  $1\text{mm}^3$ 。

[0067] “源于扁平状木材颗粒”指木材颗粒可在组合物加工过程中经历一些改变。例如,如果第一和第二组分的共混利用机械熔融加工器进行,则部分原始的扁平状木材颗粒可在一定程度上变形。

[0068] 尺寸大于粉末的大部分木材颗粒可为粒状或扁平状,通常构成了超过 70% 木质材料。

[0069] 木材种类可自由选自落叶和针叶类木材种类:如山毛榉 (beech)、桦木、桤木 (alder)、白杨 (aspen)、杨木 (poplar)、橡木、雪松 (cedar)、桉树、混合热带硬木、松树、云杉和落叶松 (larch tree)。

[0070] 可使用其它合适的原材料,且复合材料的木质材料也可为任何所制造的木材产品。

[0071] 颗粒可通过将原材料切割或切片而源自木材原材料。优选落叶或针叶类木材种类的木材碎片。

[0072] 如上文所提及,在 W0 94/03211 中描述了一种复合材料,其基于聚己内酯,磨碎的杏仁壳和木粉。已知材料因为有多个缺点而显得不足,如  $1.1\text{kg}/\text{m}^3$  或甚至更大的高密度,导致了填料材料的小粒度[木材,小于 600 微米 ( $600\ \mu\text{m}$ )]。涉及与使用小粒径填料的另一缺点为复合材料的差的粘合性能。根据我们的实验(参见下文的实施例 10),包含 40 重量百分数的尺寸为 0-800 微米的木粉的复合材料显示了对绷带材料零粘合(压缩力为 0.1 巴)。

[0073] 在安装绷带期间为避免夹板移动以及改进断裂肢体的固定,要求小的粘合力。更进一步,在 W0 94/03211 的实施例中提出的聚己内酯聚合物 (CAPA 656) 粘度太低(在  $160^\circ\text{C}$  下,在 2.16kg 标准模中,熔体流动指数值为 7g/10 分钟),以至于在  $65^\circ\text{C}$  的实际施用温度下不能使用。由 MFI 值为 7 的 PCL (PCL-7) 制造的复合材料太容易撕裂,且在施用时不能耐受强的弯曲。

[0074] 相对而言,本发明复合材料在该方面提供了优异的性能。

[0075] 除了木材碎片和其它扁平状颗粒之外,本发明复合材料还可含有增强的纤维材料,如纤维素纤维,如亚麻或棉花的种子纤维,黄麻、大麻、大豆、香蕉或椰子的木皮、叶子或树皮纤维,hey、稻谷、大麦以及包括具有中空茎,属于 Tracheobionta 的主纲 (main class) 以及例如草地早熟禾 (meadow grass) 的亚纲(竹子、芦苇、木贼、野生当归和草)的其它作物和植物的茎秆纤维(茎秆)。

[0076] 此外,组合物可含有微粒或粉状材料,如锯末,其粒度通常小于  $0.5\text{mm}\times 0.5\text{mm}\times 0.5\text{mm}$ 。微粒或粉末状材料的特征通常为材料具有肉眼不再能够识别出颗粒的独特侧面的尺寸。扁平状颗粒易于识别,因为它的一个尺寸大于另外一个,可由肉眼识别。当具有基本上相等的尺寸时,粒状颗粒具有其独特侧面可由肉眼确定且定向的尺寸。

[0077] 更具体而言,微粒或粉末状材料具有如此小或细的尺寸,以至于它们不能轻易地

相互相邻定向。粒状和扁平状颗粒具有其侧面可识别且可定向的尺寸。

[0078] 第二组分的所需组成可通过使木质颗粒通过一个或多个具有一种或多种变化的性质的筛网而获得。所需组成也可通过本领域其它熟知的用于将颗粒分选为所需种类的技术而实现。所需组成可为一次筛选或分离过程的所得组成。所需组成也可为来自数次筛选或分离过程的所得组成的混合物。

[0079] 特别有意义的原材料包含任意上文提及的木材种类的木材粒子、碎片或颗粒，其筛选尺寸大于 0.6mm，至多 3.0mm，尤其是平均为约 1-2.5mm。

[0080] 根据一个实施方案，纤维状材料（任选包括所述粉末状材料）与扁平状材料的重量比（干重）为约 1 : 100-100 : 1，优选约 5 : 100-50 : 50。源自扁平状木材颗粒的木质材料尤其形成了至少 10%，优选约 20-100%，尤其是约 30-100% 第二组分的总重量。

[0081] 木质材料构成至少并优选超过 70% 第二组分。

[0082] 除了基于木材的粉末状材料之外，还可存在或加入无机颗粒或粉末状材料，如云母，硅石，硅胶，碳酸钙以及其它钙盐，如正磷酸三钙，碳，粘土和高岭土。

[0083] 根据一个替代方案，用作矫形材料的复合材料包含由聚合物形成的第一组分和由增强材料形成的第二组分，其中第一组分包含选自可生物降解的聚合物及其混合物的热塑性聚合物，第二组分包含增强纤维。这种纤维可例如选自纤维素纤维，如亚麻或棉花的种子纤维，黄麻、大麻、大豆、香蕉或椰子的木皮、叶子或树皮纤维，hey、稻谷、大麦以及包括竹子和草的其它作物的茎秆纤维（茎秆）。根据一个有意义的实施方案，木材填料可由或基本由所指出种类的纤维组成。聚合物组分可为任何下文列出的聚合物，其中特别优选分子量为约 60000g/mol，至多 250,000g/mol 的己内酯均聚物或共聚物。

[0084] 热塑性聚合物及其性能将在下文中更详细地讨论，但就顺序而言，应该指出的是，所有上文提及的实施方案，其中将各种填料用作组合物的第二和第三，甚至第四组分，已经发现将己内酯聚合物，尤其是均聚物用作热塑性塑料在可生物降解性和机械性能方面具有明显的优点。特别优选的聚合物组分为分子量大于 80,000g/mol 的己内酯均聚物。特别的是，已经发现分子量为 100,000g/mol-200,000g/mol 的己内酯在所得性能和成本方面是有利的。

[0085] 在将木质颗粒与热塑性聚合物混合之前，可用改变其疏水性和表面张力性能的试剂将它们表面处理，如涂胶。这类试剂可在颗粒表面引入官能团，为基质提供共价键。甚至由于范德华力增加了的氢键或结合也是有意义的。木质颗粒也可用聚合物如具有低粘度和摩尔质量值的 PCL 表面处理，以增加木材和具有高粘度值的 PCL 之间的抓着力 (holding power)。

[0086] 木材也可用防腐化合物如植物油涂覆或处理，以改进其抗老化和杂质的性能。

[0087] 可在将木材与聚合物混合之前将其脱水以使其更轻。木材的机械和化学性能可用热处理改进，例如已知的减少溶胀和收缩。

[0088] 在根据本发明的一个方面的组合物中，第一组分（聚合物）形成了复合材料的基质，而在组合物中第二组分的微观结构是不连续的。第二组分的颗粒可具有随机取向或可将它们以所需定向排列。所需定向可为预先确定的取向。

[0089] 如上文所提及，根据一个优选实施方案，将聚己内酯聚合物（在下文中也缩写为“PCL”）用作组合物的第一组分中的热塑性聚合物。聚己内酯聚合物由源自  $\epsilon$ -己内酯单体

的重复单元形成。聚合物可为含有源自其它单体,如乳酸、乙醇酸的重复单元的共聚物,但聚合物优选含有至少 80 体积%  $\epsilon$ -己内酯单体,尤其是至少 90 体积%,尤其是约 95-100%  $\epsilon$ -己内酯单体。

[0090] 在一个优选实施方案中,热塑性聚合物选自如下: $\epsilon$ -己内酯均聚物; $\epsilon$ -己内酯均聚物和其它可生物降解的热塑性均聚物的共混物,具有 5-99 重量%,尤其是 40-99 重量%  $\epsilon$ -己内酯均聚物和 1-95 重量%,尤其是 1-60 重量%可生物降解的热塑性聚合物,和; $\epsilon$ -己内酯均聚物 and 任何热塑性的可生物降解的聚合物的共聚物或嵌段共聚物,具有 5-99 重量%,尤其是 40-99 重量%源自  $\epsilon$ -己内酯的重复单元和 1-95 重量%,尤其是 1-60 重量%源自其它可聚合材料的重复单元。

[0091] 其它可生物降解的热塑性聚合物的实例包括聚交酯、聚乳酸、聚乙交酯,以及乳酸和乙醇酸的共聚物。

[0092] 第一聚合物组分,尤其是  $\epsilon$ -己内酯均聚物或共聚物的平均分子量为 60,000 至 500,000g/mol,如 65,000 至 300,000/mol,尤其是至少 80,000g/mol,优选高于 80,000 和至多 250,000。

[0093] 本发明的模塑性能可由聚合物,如  $\epsilon$ -己内酯均聚物或共聚物的平均分子量 ( $M_n$ ) 确定。PCL 的  $M_n$  值的特别优选的分子量范围为约 100,000 至约 200,000g/mol。

[0094] 数均分子量 ( $M_n$ ) 和重均分子量 ( $M_w$ ) 以及多分散性 (PDI) 通过凝胶渗透色谱法测量。用于 GPC 测量的样品直接取自聚合反应器并在四氢呋喃 (THF) 中溶解。GPC 配有设置了 Styragel HR(1,2 和 4) 的 Waters 柱和 Waters 2410 折光指数检测仪。将 THF 用作洗提液,其流速在 35°C 柱温下为 0.80ml/min。使用常规的聚苯乙烯校准。在测定不同温度下单体的水含量时,使用 Metrohm 756KF 电量计。

[0095] 本发明组合物的可模塑性也可通过聚合物的粘度值确定。对于  $\epsilon$ -己内酯均聚物:当 PCL 的特性粘度 (IV) 值小于 1dl/g 时,复合材料为粘性的,在形成时流动并当冷却时形成不希望的褶皱。当使用具有接近 2dl/g 的 IV 值的 PCL 时,复合材料在患者身上模塑时保持其几何形状且可以处理而没有粘附性。因此,优选超过 1dl/g 的 IV 值,优选超过 1.2dl/g 的值,特别合适的是超过 1.3dl/g 的值。有利的是,这些值在约 1.5-2.5dl/g,如 1.6-2.1dl/g 的范围内。特性粘度值通过 LAUDA PVS 2.55d 流变仪在 25°C 下测定。样品通过使 1mg PCL 在 1ml 氯仿 ( $CH_2Cl_2$ ) 中溶剂化而制备。

[0096] 热塑性聚合物的一个特别重要的特征为其粘度较高,通常在 70°C、1/10s 下为至少 1,800Pas。本发明实例显示粘度在 70°C、1/10s 下可为约 8,000 至 13,000Pas (动态粘度,由熔融态测量)。在所示值下,增强的材料在患者身上形成时容易褶皱。

[0097] 热塑性材料优选 (仅仅) 为可生物降解的聚合物,但是也可使用不可生物降解的聚合物。这类聚合物的实例包括聚烯烃,如聚乙烯、聚丙烯,以及聚酯如聚 (对苯二甲酸乙二醇酯) 和聚 (对苯二甲酸丁二醇酯) 和聚酰胺。也可使用上述可生物降解的聚合物和所述不可生物降解的聚合物的组合。通常而言,可生物降解的聚合物与任何不可生物降解的聚合物的重量比为 100 : 1 至 1 : 100 优选 50 : 50 至 100 : 1,尤其是 75 : 25 至 100 : 1。优选的是,与单独的热塑性材料相比,复合材料的可生物降解性越好,则材料降解的越快或越彻底。

[0098] 根据本发明,上述种类聚合物优选可在低至 +50°C,尤其是 +65°C 或略高的温度下

可模塑,且其可与木材颗粒或通常使所形成复合材料刚性增加的任意多孔材料混合。聚合物组分,如聚己内酯均聚物限定了夹板材料在皮肤上的形成。

[0099] 在环境温度下,聚合物组分的模量(杨氏比模量)大于 300MPa。通过使聚合物与木材组分混合,模量将提高(参考下文),对组合物而言通常为约 350 至 2000MPa。

[0100] 本发明材料含有很大一部分的粒度大于微米范围的木材颗粒,如约 0.75mm 至 50mm 的尺寸。当将材料成型为片状时,(至少绝大部分)木材颗粒在二维上定向并且热塑性材料形成片状。

[0101] 根据优选一个实施方案,一种生产用作矫形材料的复合材料的本发明方法包括以下步骤:

[0102] 使以下组分混合:

[0103] -10-100 重量份,优选 50-100 重量份的由选自可生物降解的聚合物及其混合物的聚合物形成的第一组分,和

[0104] -1-100 重量份,优选 10-50 重量份的由增强材料形成的第二组分,其以扁平状木材颗粒形式存在。

[0105] 混合可为熔融混合,其在足以使热塑性聚合物熔融的温度下,如在约 50-150°C 的温度下进行。

[0106] 可将含有生物聚合物和增强的扁平状或粒状颗粒的混合物的熔融的聚合物块手动成型,或根据优选实施方案通过在模具中模塑成型。

[0107] 熔融的聚合物块可经受拉力以获得聚合物以及尤其是增强颗粒的所需定向。

[0108] 制造方法可以工业规模如下进行:

[0109] 在第一步中,在倾倒入挤出机的进料斗之前,将木碎片或木材颗粒和塑料颗粒混合,以形成均匀的共混物。混合方法还可通过将初始材料通过使用单独的进料斗直接进料到挤出机而进行。

[0110] 然后,例如在挤出机,尤其是单螺杆挤出机中进行混合。在混合方法中,螺杆挤出机的螺杆曲面外形优选为使得其尺寸能使较大的碎木片沿螺杆移动而不将它们压碎。因此选择沟道宽度和螺纹深度,以避免使过度局部压力的形成增加,潜在引起木材颗粒的压碎。还选择了滚筒温度和螺杆旋转速度,以避免在挤出期间由于过高压力而使木碎片结构分解。合适的滚筒温度例如为在加料斗至口模之间约 110-150°C,而螺杆旋转速度为 25-50rpm。当然,这些仅仅为指导数据,且确切设置将取决于所使用的实际设备。

[0111] 然后,例如使用合适的机械加工,将由熔融加工/混合步骤获得的混合的复合材料在工具中定型为均匀产物,如片或板。一种特别合适的方法为压延法。另一合适方法为通过压制。

[0112] 为避免机械加工过程中木材结构的变化,在加工步骤中可使复合材料经轻柔的折叠。通常而言,机械加工在远大于聚合物玻璃化转变/熔点的温度下进行。

[0113] 取决于木材的重量百分数,所制造复合材料的密度通常为约 600 至 850kg/m<sup>3</sup>。

[0114] 制造方法更详细地描述在我们题目为“Method of Producing a Composite Material”的共同未决的专利申请中,通过引用将其内容并入本文。

[0115] 增强材料通常显示了如下的一种或数种性能:

[0116] - 组合物的密度比聚合物组分本身(如  $\epsilon$ -己内酯均聚物)至少小 5%;

[0117] - 在组合物的3点弯曲试验中,杨氏比模量值比聚合物组分本身(如 $\epsilon$ -己内酯均聚物)至少高10%;和

[0118] - 导热系数至多为约 $0.5\text{W/m}\cdot\text{K}$ 。

[0119] 在 $50\text{--}70^\circ\text{C}$ ,通常为约 $+65^\circ\text{C}$ 或略高的操作温度下,取决于夹板尺寸,夹板材料可在高达10分钟内操作和手动成型,且其通常在加热完成之后3-10分钟内易弯曲。材料在一个小时内完全硬化。熔融材料的操作时间可通过将材料加热至接近 $+100^\circ\text{C}$ 而延长,这是不使用保护手套操作材料的极限温度。可将材料加热至 $+150^\circ\text{C}$ ,并在该温度保持数小时,而材料性能没有变化。

[0120] 为实现材料的快速固化,可使用冷却喷雾或冷却凝胶或包裹。

[0121] 如上文所提及,且如下文实例将讨论的,可将本发明组合物作为根据前述权利要求中任一项的复合材料,用于作为矫形材料使用。这类材料通过手指夹板、腕铸件和踝铸件来举例说明。通常而言,对于手指夹板,扁平状颗粒形成(构成)组合物总重量的约30-70%,优选超过40%,至多约60%,对于踝铸件,形成组合物总重量的约20-60%,优选约30-50%。通常在较大铸件中存在较大比例的较大颗粒,这将减少铸件的总重量,但不损害其强度性能。

[0122] 新型复合材料的性能

[0123] 复合材料铸件/夹板对用户非常友好。不存在来自挥发性化学物质的不令人愉快的气味,恰恰相反;仅存在新木材如云杉和白杨的温和气味。铸型材料的外观也是可靠的。看不到聚合物材料且整个外观基于小的木材颗粒。

[0124] 从复合材料的使用观点来看,重要的是其在加热过程终结之后保持易弯曲和可施用的时间。更进一步,找出复合材料安置和完全硬化所需时间也是重要的。评价复合材料夹板的硬化时间的显见问题为患者皮肤和其周围的温度二者可能变化很大。在最冷处皮肤温度可略低于 $20^\circ\text{C}$ ,在最热处可接近 $37^\circ\text{C}$ 的身体温度。在室温( $22\text{--}24^\circ\text{C}$ )下,皮肤温度为 $30\text{--}34^\circ\text{C}$ 。为获得这些安置和硬化的时间窗,进行了一些实验。在加热结束后将试样冷却至 $\sim 22^\circ\text{C}$ 的环境温度和 $31^\circ\text{C}$ 的皮肤温度。将样品放至具有不同导热性的材料上。

[0125] 当放至具有低导热性的平台上时,复合材料的冷却代表夹板在室温下长时间达到平衡温度的情况。基于结果可将冷却过程分为三个阶段。1) 快速冷却阶段,期间试样温度在5分钟内由 $\sim 65^\circ\text{C}$ 的起始温度降至 $38^\circ\text{C}$ 。2) 稳态阶段,期间试样温度在 $38^\circ\text{C}$ 下保持5分钟。3) 缓慢冷却阶段,期间试样温度在50分钟内缓慢地达到环境平衡温度。

[0126] 当直接放至大腿皮肤上时,复合材料的冷却代表当不使用额外的冷却(如冷却喷雾)时,夹板在 $\sim 31^\circ\text{C}$ 的肢体温度下达到平衡温度的可能时间最短的情况。通常而言,试样的温度行为与在前述实验中表现的数据相似。冷却过程的差别在快速冷却阶段和慢速冷却阶段。在第一阶段,试样温度在3分钟内从 $\sim 67^\circ\text{C}$ 降至 $38^\circ\text{C}$ 。2) 在 $39^\circ\text{C}$ 下稳态阶段持续5分钟。3) 慢速冷却阶段,期间试样温度在30分钟内缓慢地达到环境平衡温度。

[0127] 通过抬起样品的一侧并使其下沉而手动测试试样的可弯曲性。在样品板的下沉过程不再进行之后,易弯曲性丧失。标记达到该水平的温度。在该点之后,复合材料的成型能力是有限的。如在表面温度试验中所示,自支撑试验在两个不同温度环境(皮肤和环境)下进行。

[0128] 在部分孤立的试验装置(地毯)中,易弯曲性在5分钟后丧失。在该点之后,试样

在另外的 5 分钟内保持部分弹性,随后在一小时内最终硬化。

[0129] 在皮肤试验装置(大腿)中,易弯曲性在 3 分钟后丧失。在该点之后,试样在另外的 5 分钟内保持部分弹性,随后在半小时内最终硬化。

[0130] 在冷却 15 分钟之后,复合材料获得合理的承重能力(80-90%最大值)。在该点不可能进行复合材料形状的变化。

[0131] 具有~65°C表面温度的复合材料既不引起患者不愉快的感觉,也不引起任何皮肤变化(发痒,灼烧等)。

[0132] 在 50-70°C,通常为约 +65°C或略高的操作温度下,取决于夹板尺寸,夹板材料可在高达 10 分钟内操作和手动成型,且其通常在加热完成之后 3-10 分钟内易弯曲。材料在一个小时内完全硬化。熔融材料的操作时间可通过将材料加热至接近 +100°C而延长,这是不使用保护手套操作材料的极限温度。由于夹板系统基于独特的木材-热塑性塑料复合材料的良好绝缘性能,甚至在接近 100°C夹板表面也感觉不到灼烧。可将材料加热至至多 +150°C并在该温度下保持数小时,并在该温度保持数小时,而材料性能没有变化。

[0133] 本发明的独特性能为夹板系统的表面温度快速降低,低于其~55°C的物理硬化温度(在小于 1 分钟内),且夹板材料在温度降至 40°C时仍保持易弯曲性。冷却至固化温度的时间通常为 3-5 分钟。当在施用期间必须避免接近皮肤的高温时,这明显是有利现象。

[0134] 为实现材料的快速固化,可使用冷却喷雾或冷却凝胶或包裹。

[0135] 当初始的骨折后水肿或肿胀减轻时,可将我们的复合材料铸件再加热并再成型,甚至将其切割至匹配骨折肢体的新解剖学轮廓。

[0136] 本发明复合材料具有在现有材料中不存在的特定性能。材料的独特性基于所用聚己内酯聚合物和特定尺寸的木碎片。

[0137] 就热塑性聚合物而言,熔体流动指数(MFI)常用于表示聚合物或聚合物共混物的加工能力。分子量和链支化度影响聚合物的 MFI。通常,室温下机械性能不受聚合物 MFI 的剧烈影响。这由图 13 可见,显示了不同的聚己内酯聚合物的弯曲强度。

[0138] 就夹板系统的可施用性和最终性能而言,在熔融段的混合聚合物的性能比室温下纯的聚合物的弯曲强度更相关。

[0139] 为显示本发明夹板应用的独特性,进行刺穿试验并将结果显示在图 9 中。刺穿实验的目的为获得在施用温度下熔融 WPC-夹板的压缩强度的信息。此处引入的 WPC 材料的造型可能性的独特性可通过用通用针入度仪测量~65°C的施用温度下 WPC 材料的粘度而充分表现,该针入度仪常用于测定半固体至固体材料如油脂、蜡、化妆品等的稠度。

[0140] 测量根据修正的标准 D 1321, D 1988 或 EN-1426 进行(标准试验方法,用于石油蜡和沥青的针入度)。在 65°C下进行的测量揭示了关于聚己内酯均聚物以及熔融态的 WPC 材料的压缩强度的有用信息。100g 针组件的穿透深度很好地反映了施用期间 WPC 夹板的行为。

[0141] 具有 MFI 值为 40 的 PCL 的复合材料通常非常粘,且在 65°C的温度下不耐受任何压缩而不强破裂。这些复合材料不适合用作骨折固定的夹板。如专利申请 IE 050593 所示,基于 MFI 值为 7 的 PCL 的复合材料(CAPA 656)仅略粘,但在将其施用至肢体期间不耐受强的弯曲或强的压缩而不撕裂或形成凹痕。此外,PCL-7 不具有耐针组件穿透性。甚至在 58°C的温度下,一秒内的针组件穿透深度超出了测量范围(针达到箔杯底部)。对 PCL-40 的估



计穿透值超过 1000。

[0142] MFI 值分别为 7 和 3 的 PCL-7 和 PCL-3 为更粘的聚合物且其穿透深度在标准环境下测量。如图 9 所见, PCL-7 的穿透值为 240, 且对于 PCL-3 相应的值为 103。

[0143] 穿透值为 100 的材料很好地反映为可容易地安装至骨折肢体上的材料, 但在安装期间不耐受任何压缩而不形成蠕变或褶皱。包含聚己内酯 PCL-7、PCL-35 和 PCL-40 的复合材料的 MFI 值为 7 或更大, 这表明平均穿透值为 56-88。值得一提的是, 市售夹板材料 Aquaplast<sup>®</sup> (respecta 蓝) 的穿透值为 55。这些复合材料耐受中度压缩且在理论上可用于夹板施用。不幸的是, 对医疗应用而言, 在压力下或在弯曲期间形成撕裂和凹痕的风险太高。此外, 这些复合材料的粘附性可引起不希望的与用于骨折固定操作室的材料的固定连接。

[0144] 本发明复合材料显示了 15-50 的平均穿透值。该值取决于复合材料中木材重量百分数。存在的木材越多, 则值越小。当复合材料中木材含量保持在 15-50 重量百分数时, 在安装期间复合材料耐受合适的压缩, 且可避免在施用期间形成撕裂和凹痕。值得一提的是, 通过将针组件直接放置在木碎片表面, 获得比预期低的穿透值。

[0145] 复合材料的粘合性能可通过将不同比例的木材引入材料而改变。该现象可用于产生不同种类夹板应用。在所有铸件 / 夹板应用中需要合理的粘合。在剥离试验中测试此处引入的复合材料的粘合力。剥离试验的目的为发现用于木材 - 塑料复合材料的合适组成, 其特征为当施用各种纱布绷带时升高的粘合力。夹板和绷带之间的合适粘合改进了骨折固定系统的稳定性。剥离力应处于使得纱布绷带易于用裸手剥离且不引起对患者的不必要的痛苦的水平。

[0146] 根据标准 SFS-EN 1939, 所进行的粘合剂 / 带的试验用 2kg 圆柱状辊筒辊压在衬底上。然而, 在我们的系统中, 不能施用辊筒, 这是由于其可在衬底表面形成不规则状。为此, 辊筒用重达 3.3kg 的矩形钢板替换。通过这种方式, 试验重现性明显改进。钢板将 0.09 巴压力施加在纱布上, 这相当于用手掌温柔地按压。

[0147] 剥离试验由新的具有高摩尔质量值的聚己内酯聚合物开始, 同时在 160°C 下, 利用 2.16kg 标准模具, 3 (PCL-3) 和 7 (PCL-7) g/10 分钟的高的熔体流动指数 (MFI) 值。MFI 值为 35 和 40 的新的聚合物不适合于剥离试验, 这是由于它们在 65°C 的温度下流动。PCL-7 不适合于剥离试验。在压制方法期间, 将纱布压入 PCL-7 衬底, 且当抽出力达到 193N 时, 仍未观察到剥离。显然在不切割下不能从夹板上除去纱布。

[0148] PCL-3 表明在压制方法期间仅有不明显的变形且试验能毫无问题地进行。获得 19N 的平均剥离力值。

[0149] 具有小于 35 的木材重量百分数的复合材料显示了大于 3N 的剥离力, 这是纱布和夹板之间粘合力的可应用的极限值。PCL-3/s-30% 显示了大于 20N 的剥离力。似乎该木材和聚合物的组成比例, 对形成与复合材料较强结合的纱布而言, 复合材料表面是理想的。另一方面, 与专利 W094/03211 中提出的材料相似, 包含 PCL-7 和粒度为 0-0.8mm 的木材颗粒的复合材料 (PCL-7/s-40% 小) 显示剥离力实际为 0。当需要绷带材料和夹板之间粘合时, 复合材料中较高含量的小的木材颗粒 / 纤维显然不是有益的。

[0150] 在铸模 / 夹板施用中通常需要自粘合力。骨折脚的固定例如可用具有强自粘合带的夹板很好地进行, 这降低了夹板组件失败的可能性。在骨折肢体通过周围施用铸模而固

定的情况下,有利的是支撑可轻易取出并再安装。使用我们的材料,可实现弱和强的粘合。

[0151] 当使用~0.1巴压力(相当于用手掌温柔地按压)时,含有小于30重量%木材的复合材料显示了接近400N的粘合力,含有超过40重量%木材的复合材料显示了低于10N的粘合力。粘合力大于100N的前者可认为是在不用铸件锯时不可能断裂的“耐久”的结合。粘合力小于10N的后一复合材料可容易地用手分离。

[0152] 如上文所公开,本发明的新复合材料具有明显非常适用于矫形应用的组成和性能。

[0153] 通常而言,可将复合材料用于形成动物或人类身体的一部分或身体部位上的外骨骼器件。外骨骼器件可用作胫骨衬垫,腕保护或甚至鞋子的鞋底。然而,其特别适合作为夹板或铸件结构,用于固定或部分固定动物或人类身体或身体部位。

#### [0154] 使用复合材料的方法

[0155] 将本发明复合材料制造为坯料或所需的特定形状或形式。理想的是,坯料和形状为线型的,二维的和易于折叠堆放的。坯料可明显大于意欲施用至本文中称作患者的动物或人类的尺寸,或具有基本相似的尺寸。

[0156] 在坯料具有比所需尺寸更大尺寸的情况下,可在施用之前用标准的剪刀或其它常规切割工具切割坯料。优选这种较大坯料,其意义为,可在不同的时间内,根据各自要求的尺寸,将一个坯料切割为数个夹板。为此,不必储存不同形状和尺寸的材料,这种储存占用房间且可能很少使用。另外,多个夹板可以以使所用材料最大化且不产生大量废品的方式由一个坯料切割。

[0157] 一旦获得、切割或选择了合适尺寸和形状的材料片,则应通过加热工具将材料加热至所需操作温度。许多加热工具在本领域中是已知的,但优选将材料均匀加热至特定的所需温度。如果温度太高,则存在不舒服或伤害患者皮肤的风险。如果温度不够高,则材料不能正确地贴合患者身体。

[0158] 为此,在一个实施方案中,提供复合材料,以及特别为施用复合材料而设计的加热器。加热器可具有可调节的恒温器,或可将其编程为自动加热至所需温度。理想的是,加热器将具有能够均匀且彻底加热复合材料的整个坯料或形体的加热元件。加热器的尺寸应足以处理待使用复合材料的尺寸。加热器可作为赠品伴随补充的或付费的复合材料坯料或形体,以诱使人们使用该系统 and 材料。

[0159] 在其中加热元件并非特别为本发明复合材料设计的情况下,其可选自己知的加热元件,包括接触式加热器,对流加热器,化学加热等。

[0160] 如上文所讨论的,一旦将复合材料坯料或形体加热至所需温度,则可将材料放在患者所需位置上,以形成外骨骼器件。本发明材料的优点为其可在没有任何保护要求如手套下通过手处理。同样重要的是材料可直接在患者皮肤上形成。然而,有利的是,其可使某些材料如纱布或其它布/布类材料直接与患者皮肤接触并在该材料上形成复合材料。

[0161] 在复合材料仍旧可弯曲且可模塑下,其可适合于接近或精确形成患者身体部位的轮廓。另外,如果初始放置是不希望的,则可移动材料且同时仍可模塑至更希望的位置处。如果材料已失去其所需可模塑性,则将其再加热并同样移动至新的位置。本发明材料的特定优点之一为可将其加热并冷却多次,而不降低其机械性能。

[0162] 如果将复合材料正确定位并模塑为所需形式,则可允许其冷却至其中可将其取出

但保持其形状的温度。冷却可通过使环境条件降低材料温度而完成,或冷却可借助于用水或另外的化学物质来喷雾所述材料以加速冷却。另外,可利用固体冷却工具如冷毛巾或冰直接贴靠在复合材料上以冷却材料。

[0163] 如果最终器件意欲保持对特定身体部位或部件的连接,则可使用固定工具以将器件连接至身体部位。在夹板的情况下,可将纱布包裹在夹板和身体部位周围。仍未冷却的复合材料的粘合性能将使纱布保持在适当的位置,由此有助于固定期望的身体部位。也可根据希望或需要连接除了纱布之外的其它固定工具。

[0164] 一旦在使用或不使用固定工具下将器件冷却至或接近室温,则其将保持明显的刚性,直至将其再加热。在夹板或铸件的情况下,对于医学成像如 x 光,器件不需要除去。然而,如果夹板或者铸件在最初放置时存在肿胀,则可容易地将其加热并再成型以更好地符合身体部位的未肿胀形状。就此而言,浪费材料较少,因为在现有的夹板器件中,将需要全新的夹板/铸件。

[0165] 当不再需要将器件用于其先前目的时,可将其再加热,需要的话除去,并使其变平或储存,直至下次再需要时。所得材料在随后用途中具有与先前用途相同的机械性能,并因此通过多次使用而不退化。然而当需要将复合材料抛弃时,其可生物降解且因此对环境友好。

[0166] 如上文所提及且如下文实例所讨论的,本发明组合物可作为复合材料用于作为矫形材料使用。这类材料通过图 4 所示的手指夹板,图 5-7 所示的腕铸件,以及踝铸件举例说明。通常而言,对于手指夹板,扁平状颗粒形成组合物的总重量的约 30-70%,优选超过 40%,至多约 60%,对于踝铸件,形成组合物的总重量的约 20-60%,优选约 30-50%组合物的总重量。通常在较大铸件中存在较大比例的较大颗粒,这将降低铸件总重量且不损害其强度性能。

[0167] 以下非限制性的实施例阐述了本发明。

[0168] 在所有下文提出的实施例中,所用聚己内酯聚合物为市售可得的,由 Perstorp Ltd,瑞典,以商品名 CAPA 6800 供应的 PCL 均聚物。聚己内酯具有约 3g/10 分钟的熔体流动速度(150°C 下测量、2.16kg 重)且被称作“PCL-3”。如上文所提及,使用的另一己内酯均聚物也具有明显较高的熔体流动速度,约为 7g/10 分钟(被称作“PCL-7”)。

[0169] 如果不特别指明的话,木材为以 Finnish 锯机生产的常规的云杉碎片。在部分实例中,使用其它木材种类的木材颗粒。木碎片,尤其是云杉碎片偶尔以筛分为 1-2.5mm 平均尺寸的级分形式使用。

[0170] 实施例 1

[0171] 用 3-点弯曲试验研究增强组分对机械性能的影响。复合材料的弯曲强度和模量用通用测试机 Instron 4411 测量。将没有增强的纯 PCL 作为对照。

[0172] 测试样品(尺寸 55x 10.5x 5.5mm)通过将恒定比例的不同尺寸的木碎片(30 重量%) 和  $\epsilon$ -聚己内酯均聚物(70 重量%) 混合并压入 Teflon 模具中而制备。将样品熔融并成型直至获得组分的均匀分布。通过 10mm/min 的恒定十字头速率测试样品。3-点弯曲力以图示方式示于图 1 并且弹性的杨氏比模量示于图 2。

[0173] 在图 1 中,可清楚观察到木材颗粒对复合材料弯曲强度的增强效果。纯聚合物 PCL(CAPA 6800) 的屈服应力为 19MPa,但是在向聚合物中引入 30 重量%不同尺寸的木材颗

粒之后,应力值增加了超过 20%,最佳达到~ 27MPa 的值。纯 PCL 与在此所介绍的复合材料的比模量值之间的差异甚至更大。纯 PCL 的比模量值为~ 400MPa,并且用具有 10mm<sup>3</sup> 的平均体积的木材颗粒增强的复合材料的相应值略大于 1500MPa。在用小的木材颗粒增强复合材料的最差情况下,模量值为纯 PCL 均聚物的两倍。

#### [0174] 实施例 2

[0175] 实施例 1 中制备的用于机械测试的样品的密度通过测定规则尺寸样品的大小并将其称重而测量。复合材料的密度以图示的方式示于图 3。显然,本发明复合材料的密度显著小于聚己内酯本身,因此适用于轻重量的夹板应用。

[0176] 如上所述,在 WO 94/03211 中描述了基于聚己内酯、研磨的杏仁壳和木材粉的复合材料。该已知材料具有数个缺点,例如 1.1kg/dm<sup>3</sup> 甚至更大的高密度,这是由于小粒度的填料所致 [木材,小于 600 微米 (600 μm)]。

#### [0177] 实施例 3

[0178] 将实施例 3 中制备的复合材料加工成适用于制备支撑手指 (“手指夹板”) 的夹板铸件。

[0179] 将约 5g 复合材料在 100°C 下铸模为板并使其冷却。将复合材料再加热直至 70°C,然后在仍然温热且可模塑时 (高于 65°C),将铸模的复合材料借助辊针操作形成板,其厚度为约 2mm。所得复合材料板的尺寸为 35x 60mm。

[0180] 图 4 显示了手指夹板的使用。上面的附图描述了受伤 (槌状) 的食指 2,该食指 2 伸肌带 (extensor cordon) 断裂。显然,复合板 1 可直接施加在槌状手指 2 的背侧。复合材料板可根据手指成型,从而使手指的手掌侧保留为开放。在复合材料冷却时,夹板固化。用湿织物使冷却加速。在冷却后,可加上常用绷带 (条 3a 和 3b) 以固定处理的手指。

[0181] 当除去复合材料铸件 1 时,观察到夹板内的光滑表面,而没有导致刺激皮肤的纹理或其它不规则形状。

#### [0182] 实施例 4

[0183] 该实施例描述了可再成型手腕铸件 11 的生产,该铸件的一般形状示于图 5。

[0184] 将约 100g 实施例 1 中制备的复合材料在 100°C 下浇注在金属板和脱模纸上,并使其冷却。将复合材料再加热直至 70°C,并在仍然温热且可模塑时,将铸型复合材料操作形成厚板,其厚度为约 6mm。在仍然温热时用剪刀切掉过量的材料。用手将切边轻柔成型,从而软化尖锐边缘。所得复合材料板的尺寸为 12x 25cm。

[0185] 将复合材料板直接施加在复位的手腕上。将复合材料板的手腕内侧保留为开放。将手腕保持复位直至铸件固化。

[0186] 如果在照相后,诊治医生需要修复所得复位的手腕骨,该半开放的手腕铸件可易于除去。手腕铸件可在加热至 70°C 的烘箱或水浴中再软化并再置于手腕的纠正位置上。

#### [0187] 实施例 5

[0188] 该实施例描述了踝关节铸件及其应用。

[0189] 将实施例 2 中制备的 200g 复合材料在 100°C 下浇注在脱模纸上并使其冷却。将复合材料在热烘箱中再加热至 70°C,从而类似于厚板,其厚度为约 8mm。将尺寸为 15x 40cm 的所得复合材料板在其仍然温热时用剪刀切割为关节的解剖学形状。略微切开在将踝复位时医治人员握住腿时所需要特定区域。而且,将另外的带切割以随后连接在铸件的前侧。用

手将切边轻柔成型,从而软化尖锐边缘。

[0190] 图 6 显示了所制备的铸件板的一般形式。附图标记 21 是指铸件板,标记 22-24 是指可折叠襟翼。

[0191] 图 7a 和 7b 显示了复合材料板 21 当直接施加至腿(踝受伤后复位过程中)时可如何再成型。

[0192] 因此,在应用中,将腿保持复位直至铸件固化。在仍然温热时,将切襟翼 22 和 23 沿着折叠线 25 和 26 折叠并在复合材料板的前侧轻压。切襟翼 24 可以通过将其侧部沿着折叠线 27 和 28 折叠而以类似的方式弯曲并成型。材料是非粘性的并且在其仍然可模塑时即高于 65°C 时其自身良好抓紧。

[0193] 实施例 6

[0194] 该实施例阐述了,根据剥离试验方法如何显示给定带/绷带与复合材料夹板表面(材料和纹理)的相对结合强度。熔融 WPC 材料可认为是压敏粘合剂。在该测试中,将医用绷带用钢压板在熔融复合材料表面压 30 秒并使其冷却至室温。在复合材料硬化之后,通过使用 Instron 机械测试装置将医用绷带以 180° 角和恒定剥离速率从基材上剥离。根据改进标准 SFS-EN 1939(压敏带剥离粘合力的标准测试方法)进行测量。

[0195] 将复合材料板(宽·长·厚=60mm·~90mm·~3.5mm)置于设定在 65°C 的烘箱中并维持 30 分钟。在加热过程之后,将复合材料板从烘箱中取出,并使用 3.3kg 的重量(0.09 巴)将弹性医用绷带条(宽度:50mm,长度:~250mm,厚度:0.6mm)压在复合材料板上。将纱布在复合材料板上折叠两次,从而使宽度·长度=60mm·20mm·3.1mm 的面积尺寸为自由的。在压 30 秒之后,除去压板,并使复合材料/纱布组件冷却至室温。在冷却之后,将系统置于 Instron 测试机中。将条的松散端与剥离臂连接并将复合材料水平安装在台上,以使在从复合材料表面拉条时维持~180° 角(图 8)。剥离速率保持恒定为 50mm/min。并收集作为距离函数的剥离力。在达到最后的 20mm 测试样品之前结束剥离。

[0196] 从图 8 中可以看出,由 PCL-7 和小木材颗粒以 60:40(粒度为 0-0.8mm)制备的复合材料显示粘合力的 0(该材料具有与专利申请 WO 94/03211 中所示材料相似的性能)。在将木材颗粒改变为较大的木材颗粒时(粒度为 1-5mm),检测到的粘合力的 1-50N。该力足以将绷带粘合到表面以防止它们滑动(在将夹板施加到患者时)。当以 70:30 的重量比将大木材颗粒与高摩尔质量的聚己内酯组合时,得到 23N 的粘合力的。

[0197] 含有 40 重量%以上木材的复合材料中的木材颗粒的尺寸对复合材料的粘合性能具有显著影响。例如,由 40 重量%木材粉和 60 重量% CAPA6500 组成的复合材料具有极其光滑的表面,类似于硬纸板,而没有任何粘合性能。在将木材颗粒改变为较大的木材颗粒之后,观察到略微有粘合,这足以在环绕铸型过程中保持绷带材料固定。

[0198] 应该指出的是,PCL-7 本身具有 197N 的粘合力的。该粘合力的非常强并且根本不能用手将标准绷带从聚合物样品上除去。

[0199] 实施例 7

[0200] 将一定体积的材料在箔制容器烧杯(深度为至少 15mm,相对于预期的穿透过量)中软化至 65°C 的操作温度。将烧杯置于穿透装置的台上(图 9)，“移除”和调整针,与样品表面接触。将刻度盘读数调节为 0 并释放针正好 5 秒。记录刻度盘读数。将该程序重复 3 次。

[0201] 从具有 0-400 刻度且每个代表 0.1mm 穿透的指示刻度盘上读出穿透。示于图中的材料为 PCL-3(聚己内酯均聚物, MFI 为 3g/10min/2.16kg/ 模具温度 160°C); PCL-40(聚己内酯均聚物, MFI 为 40g/10min/2.16kg/ 模具温度为 160°C); PCL-3/s-40%(由 MFI = 3 的聚己内酯和 40 重量%云杉碎片组成的复合材料); PCL-3/s-50%(由 MFI = 3 的聚己内酯和 50 重量%云杉碎片组成的复合材料)。

[0202] 图 9 显示了针穿透入 PCL 均聚物和木材-塑料复合材料中的深度。试验使用通用人工针入度仪进行。

[0203] 实施例和具体实施方案并不意味着限制本发明。本领域普通技术人员会意识到使用和改变本文所示的复合材料, 而不脱离本发明范围。具体而言, 可以想到向复合材料加上额外层, 如织物层从而为了舒适原因与患者皮肤直接接触, 或含有化学组合物(当其活化时自动加热复合材料至可模塑状态, 因此无需单独的加热装置)的层。

[0204] 本发明的复合材料显示 15-50 的平均穿透值。该值取决于复合材料中的木材重量百分数。木材越多, 值越低。当复合材料中的木材含量保持为 15-50 重量%时, 复合材料在装配过程中耐受适当的压力, 并可避免撕开以及凹痕变形。

[0205] 实施例 8

[0206] 表面温度试验揭示了试样在炉中加热过程结束之后, 复合材料表面温度的基本信息。为模拟复合材料板在真实施用环境下的冷却过程, 将试样加热至 65°C 并直接放置在大腿皮肤上, 使其达到平衡温度。板的冷却用 IR 温度计枪跟踪。类似试验也通过将加热的试样放置在具有低导热性的材料(Astro Turf®地毯)上而进行, 其中在环境温度(22°C)下将该材料定位在办公桌上并使其达到平衡温度。

[0207] 将复合材料试样(10cm\*40cm\*4mm)放入室内开发的加热器件中并加热至 65°C。在加热过程之后将样品从炉中取出并定位在大腿皮肤上或覆盖了烘焙纸的地毯(Astro Turf®)上。冷却的复合材料夹板表面的温度用 IR 温度计枪(Tamo Distance Thermo)跟踪。

[0208] 当将本发明复合材料夹板放在具有低导热性的地毯上时, 它的冷却代表夹板在室温下达到平衡温度的最长可能时间的情况。基于结果可将冷却过程分为三个阶段。1) 快速冷却阶段, 期间试样温度在 5 分钟内由~65°C 的起始温度降至 38°C。2) 稳态阶段, 期间试样温度在 38°C 下保持 5 分钟。3) 缓慢冷却阶段, 期间试样温度在 50 分钟内缓慢地达到环境平衡温度。

[0209] 当直接放至大腿皮肤上时, 复合材料的冷却代表当不使用额外的冷却(如冷却喷雾)时, 夹板在~31°C 的肢体温度下达到平衡温度的最短可能时间的情况。通常而言, 试样的温度行为与在前实验中表现的数据相似。仅有差别为快速冷却阶段和慢速冷却阶段。试样温度在 3 分钟内从~67°C 降至 38°C。2) 在 39°C 下稳态阶段持续 5 分钟。3) 慢速冷却阶段, 期间试样温度在 30 分钟内缓慢地达到环境平衡温度。

[0210] 实施例 9

[0211] 自支撑/完全硬化试验揭示了当将复合材料试样从 65°C 冷却至平衡温度时, 其可弯曲性的变化的信息。通过抬起样品的一侧并使其下降而手动测试试样的可弯曲性。在样品板的下降过程不再进行之后, 可弯曲性丧失。标记达到该水平的水平。在该点之后, 复合材料的成型能力是有限的。如在表面温度试验中所示, 自支撑试验在两个不同温度环境

(皮肤和环境)下进行。在孤立的试验装置(地毯)中,可弯曲性在5分钟后丧失。在该点之后,试样在5分钟内保持部分弹性,随后在一小时内最终硬化。在皮肤试验装置(大腿)中,可弯曲性在3分钟后丧失。在该点之后,试样在5分钟内保持部分弹性,随后在半小时内最终硬化。在冷却15分钟之后,复合材料夹板获得合理的承重能力(80-90%最大值)。在该点不可能进行复合材料夹板形状的变化。

[0212] 实施例 10

[0213] 对实施例 1 中所用热塑性聚合物进行聚合物体积变化的分析。如热膨胀曲线所见(图 12),聚合物的过冷效应是造成受热夹板系统的所需可成型性降至 40°C 温度的原因。聚合物的再成型能力仅在将聚合物再次加热至 65°C 之后恢复。

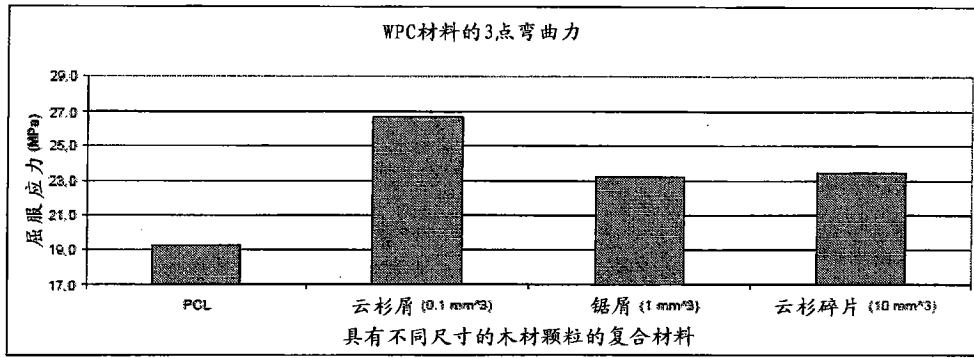


图 1

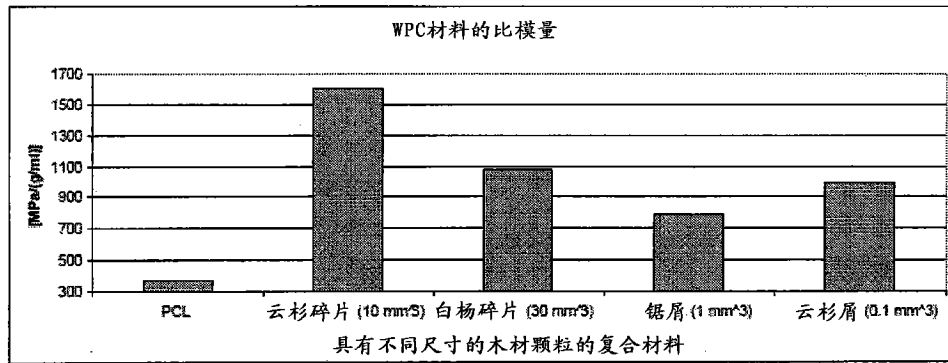


图 2

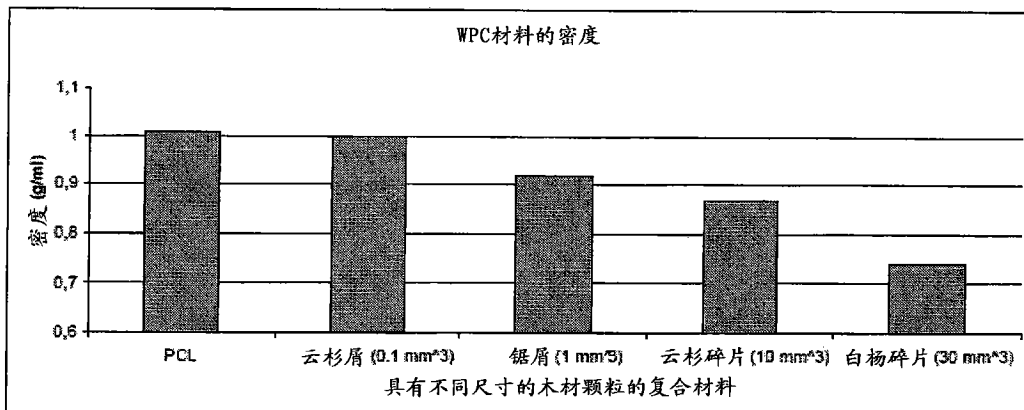


图 3



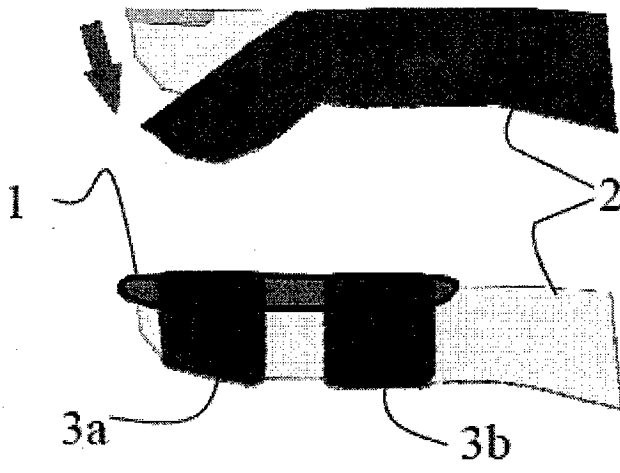


图 4

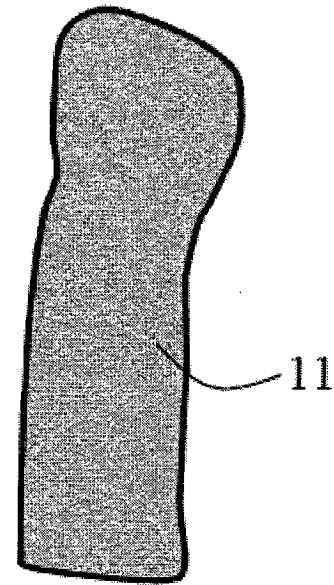


图 5

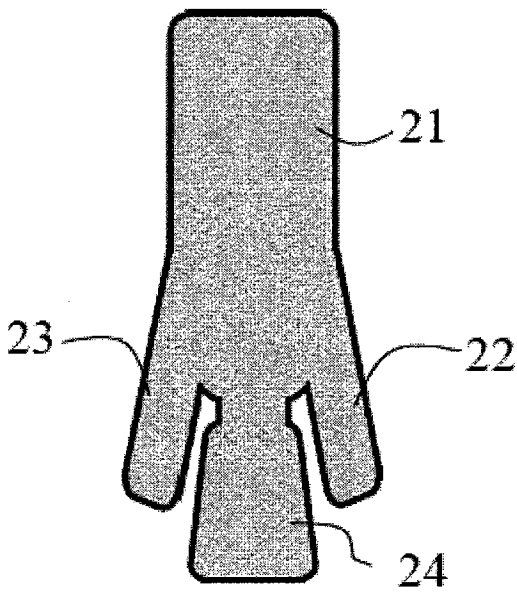


图 6

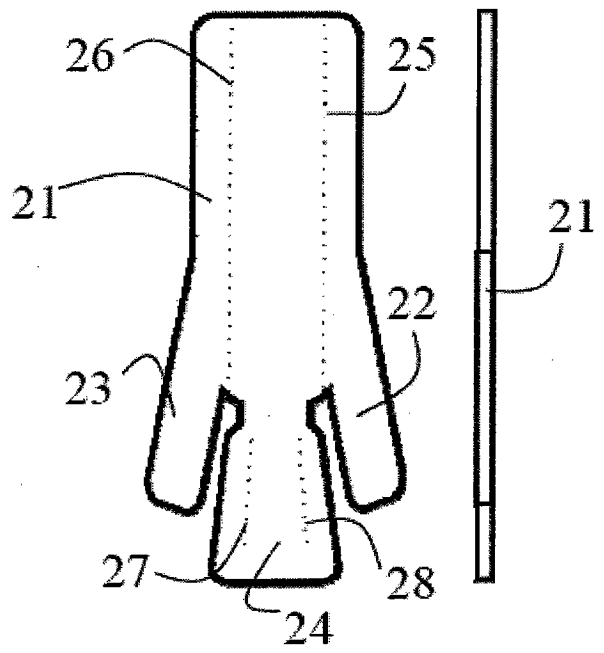


图 7a

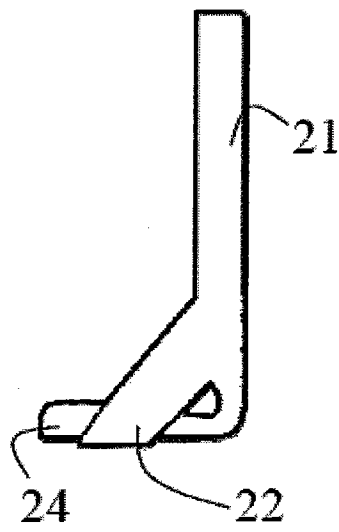


图 7b

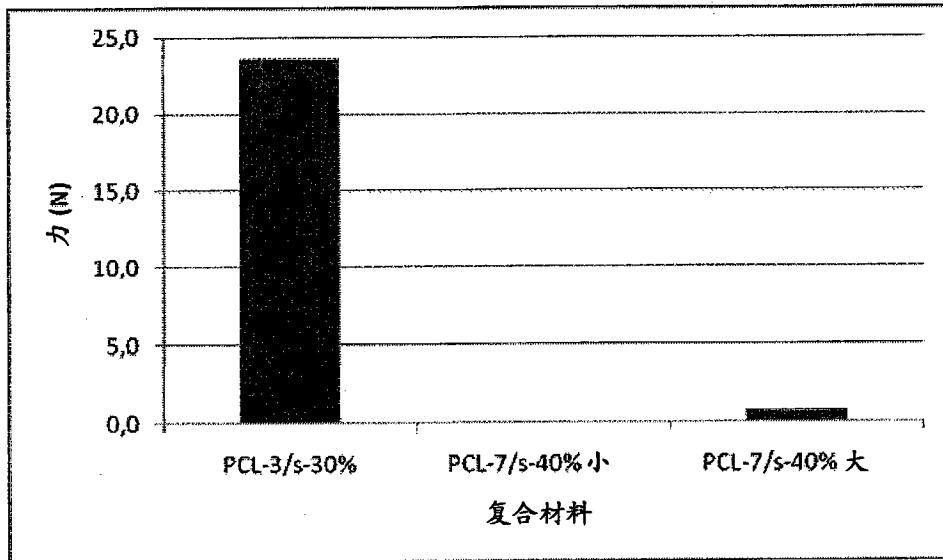


图 8

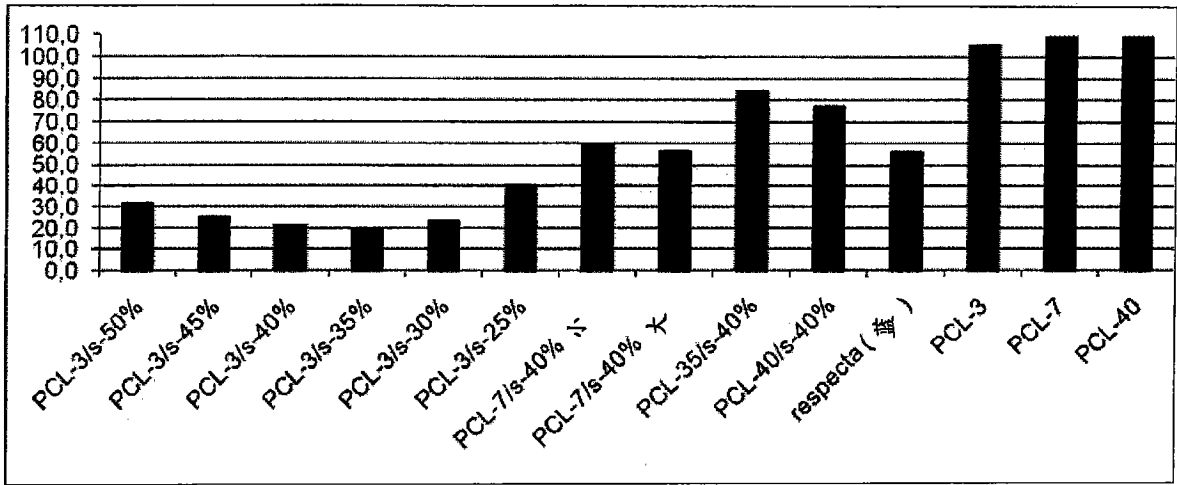


图 9

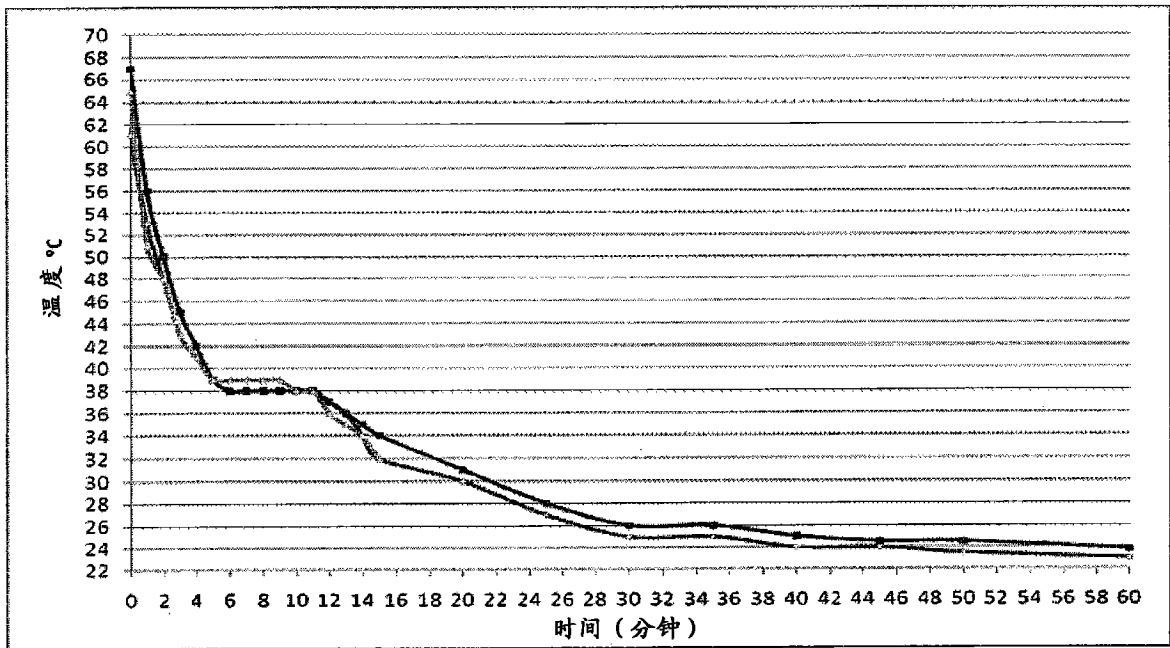


图 10

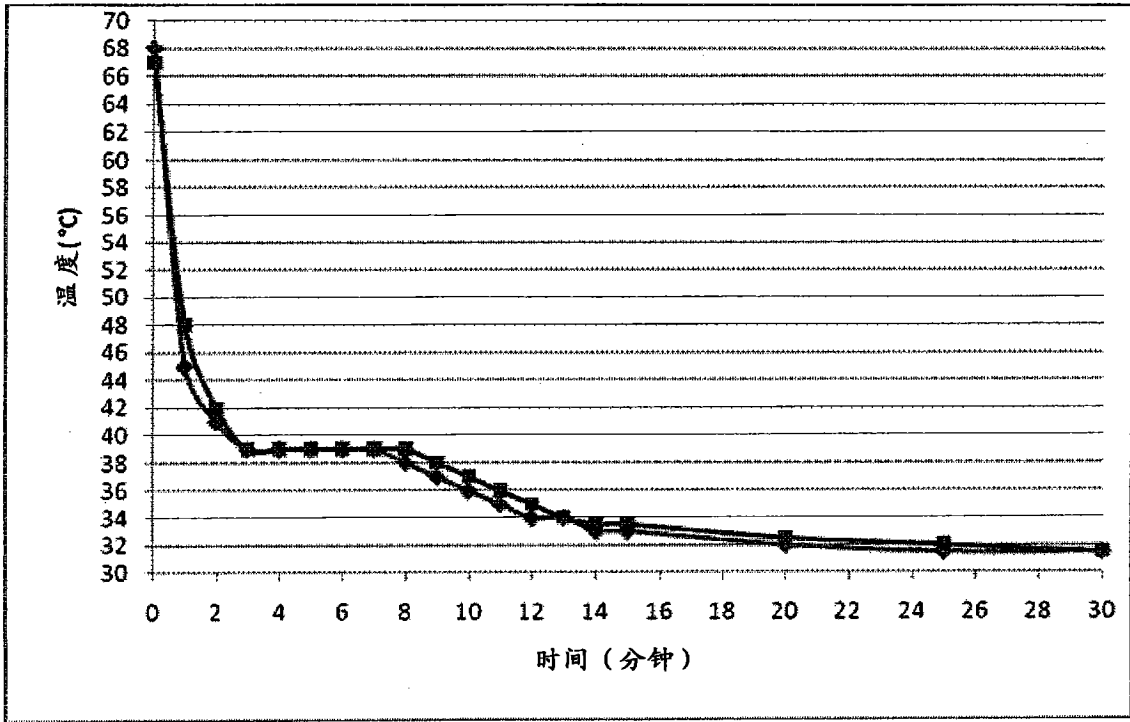


图 11

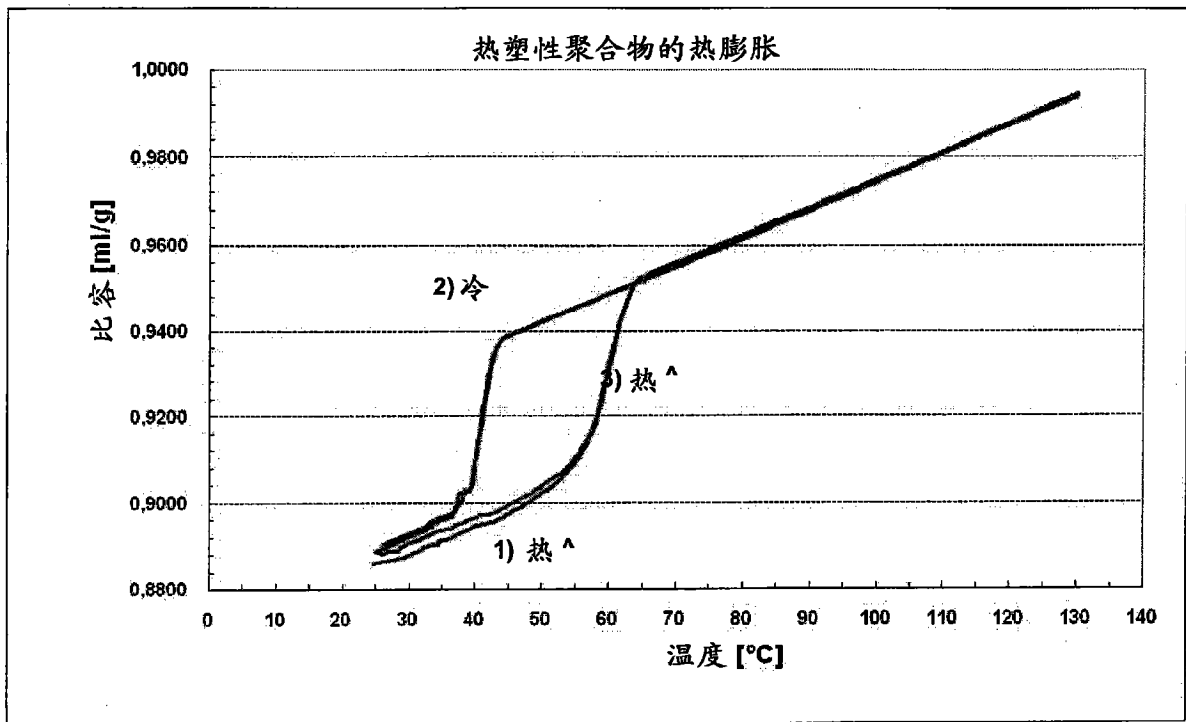


图 12

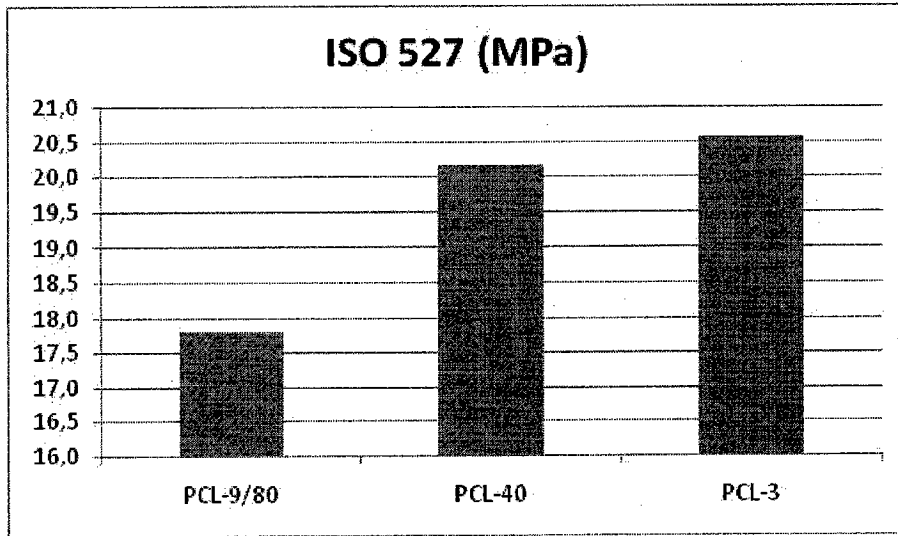


图 13