

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **023530**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2016.06.30

(51) Int. Cl. *A61L 15/10* (2006.01)
A61L 15/12 (2006.01)

(21) Номер заявки
201190165

(22) Дата подачи заявки
2010.03.11

(54) **ОРТОПЕДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ НАЛОЖЕНИЯ ШИН**

(31) **20095251**

(56) WO-A2-2007035875
WO-A1-9403211
WO-A2-2008116025

(32) **2009.03.11**

(33) **FI**

(43) **2012.03.30**

(86) **PCT/FI2010/050186**

(87) **WO 2010/103187 2010.09.16**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ОНБОУН ОИ (FI)

(72) Изобретатель:
Пэрсинен Антти (FI)

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(57) Композиционный материал в форме линейной структуры, имеющей ширину, длину и толщину, представляющий собой композиционный материал с первым компонентом, образованным полимером, и вторым компонентом, образованным усиливающим материалом, причем первый компонент включает термопластичный полимер, выбранный из группы, включающей биodeградируемые полимеры и их смеси, и второй компонент включает древесный материал, полученный из пластинчатых или гранулообразных древесных частиц. Композиционный материал является формуемым при температуре примерно от 50 до 70°C и может применяться в качестве заготовки для ортопедической шины.

B1

023530

023530
B1

Область техники

Настоящее изобретение, в целом, относится к формированию структуры на поверхности или вокруг части тела животного или человека. В частности, настоящее изобретение относится к области ортопедических материалов, способов и устройств для наложения шин. Также в настоящей заявке описан способ применения нового древесно-пластикового композитного материала в качестве шины/отливки для фиксации травмированной части тела и набор с указанным композитным материалом.

Уровень техники

В случаях перелома кости для поддержания или фиксации части тела может накладываться шина. Указанная шина обычно оборачивается эластичной повязкой, причем жесткая часть не охватывает конечность по окружности. Согласно стандартным способам наложения шин применяются разнообразные материалы, включая гипс (впервые используемый во время Крымской войны 1854 г. для лечения боевых ранений), усиленный стекловолокном полиуретан (немецкий патент DE 2651089), алюмогубку (патент США US 4213452 и патент США US 4153051; алюминиевую ленту, имеющую с одной стороны подложку из губчатого поролона) и сложные преформированные многослойные системы, содержащие множество ремней и крючков, и т.д. (публикация международной заявки WO 2008/041215, европейский патент EP 0393003, европейский патент EP 0407055).

Общим для всех указанных способов является то, что используемые технологии в некоторой степени обеспечивают возможность формования во время наложения. Кроме того, в зависимости от применяемой технологии, период времени, в течение которого сохраняется формуемость отливки и за которым следует процесс затвердевания, может сильно различаться.

Применение для наложения шин традиционного материала, гипса, уменьшается, несмотря на его низкую стоимость, что в основном связано со многими его хорошо известными недостатками, такими как долгое время застывания и высыхания, грязь во время нанесения материала, низкая прочность и относительно большая масса, которая может являться довольно существенным недостатком в связи с ограничением движения, в особенности у ребенка. Кроме того, в процессе наложения гипсовой повязки требуется крайняя осторожность для избежания возникновения вмятин в мягком гипсе, которые могут вызывать образование локальных областей повышенного давления, ведущих к формированию ран от гипса. Основной причиной, по которой гипс все еще используется в некоторых областях применения отливок, являются его превосходные формовочные свойства.

Материалы для наложения шин на основе усиленной стекловолокном полиуретановой смолы на практике считаются альтернативой традиционным гипсовым шинам и в настоящее время широко используются в лечении переломов частей тела. Эти материалы являются легковесными, стойкими, водонепроницаемыми и имеют более короткое время затвердевания, чем стандартные основанные на гипсе материалы.

Несмотря на перечисленные преимущества, указанные материалы далеки от идеального материала для наложения шин. Для получения отливок, способных выдерживать нагрузку, требуется наложение нескольких слоев; указанные материалы могут ломаться от многократного применения и оставлять острые края, способные вызывать царапины на коже. Материалы, полученные на основе полиуретановой смолы, обладают некоторой эластичностью, по этой причине они не могут точно соответствовать форме конечности. Кроме того, для избежания формирования складок во время наложения шины конечность должна находиться в правильном положении. Помимо этого, литьевые материалы на основе композиций из стекловолокна/полиуретана содержат токсичные или вредные компоненты (цианаты и стекловолокно) и должны наноситься при использовании защитных перчаток. Согласно данным по безопасности (MSDS) для некоторых усиленных волокном литьевых материалов контакт материала с кожей во время нанесения может вызывать зуд, покраснение, сухость и т.д.

Активация гипсовых и основанных на стекловолокне/полиуретане литьевых материалов основана на химической реакции, инициируемой водой. В результате процесс затвердевания шин на основе полиуретана (патент США US 4376438) и гипсовых шин (публикация международной заявки WO 00/35501) не может быть остановлен или прерван после начала реакции. Следовательно, в случае какой-либо задержки в наложении шины происходит высыхание литьевого материала, и его необходимо заменять на новый. Каковы бы не были технологические этапы получения указанных материалов для наложения шин, они все равно содержат токсичные и вызывающие раздражение компоненты, такие как цианаты и гемигидраты сульфата кальция. Следовательно, очень важно, чтобы во время наложения шин на основе известных материалов все костные выступы имели достаточную подложку для избежания кожных осложнений.

Текущее направление в развитии альтернативных материалов для наложения шин связано с попыткой применения материалов, не требующих проведения химических реакций с участием токсичных компонентов и требующих только тепловой обработки до их применения. Один из примеров указанных материалов представлен в патенте США US 4240415. Указанный материал получен на основе электронно-облученного поликапролактона. Он может нагреваться в кипящей воде для придания ему пластических свойств с последующим затвердеванием при охлаждении до комнатной температуры. Указанные типы материалов рекомендованы для применения в исправлении повреждений, требующих наложения шины,

или функционального позиционирования, в частности позиционирования и иммобилизации пациентов, подвергаемых лучевой терапии. Однако указанные материалы не обладают хорошими формовочными свойствами и достаточной жесткостью для применения в наложении шин на конечности.

Жесткость и простота использования материалов для наложения шин на основе полимеров были улучшены путем приготовления композиционных материалов, включающих комбинации усиливающего компонента из природного волокна и термопластичных полимеров (патент США US 2008/0262400, патент США US 2008/0154164, публикация международной заявки WO 94/03211, европейский патент EP 0393003). В указанных публикациях описаны полимеры, например поликапролактон или адипат полиэксаметилена, смешанные с коротковолокнистыми целлюлозными добавками, с размером гранул до нескольких сот микрон, применяемые для создания сложных преформированных систем для наложения шин. Мелкодисперсные наполнители улучшают способность к обработке и прочность сформированных композитов. Необходимо отметить, что еще более сложная структура, например, система элементов с множеством специально организованных отверстий и полос для закрепления, требуется для получения полностью жесткой системы для наложения шины.

Задача настоящего изобретения заключается в устранении по меньшей мере части проблем, связанных со стандартными системами для наложения шин, и вышеперечисленных проблем, связанных с имеющимися на сегодняшний день продуктами для наложения шин на части и конечности тела, связанных с их токсичностью, сложностью структур или недостаточной жесткостью.

Краткое описание изобретения

Согласно одному аспекту настоящего изобретения предложен новый, усовершенствованный и экологически безопасный биodeградируемый древесно-пластиковый композит, который можно формовать нагреванием в соответствии с формой части тела животного или человека.

Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения предложена система, включающая новый композиционный материал, и способы его термообработки для применения в области ортопедии.

Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения предложен новый способ применения композиционного материала согласно настоящему изобретению или системы согласно настоящему изобретению в качестве шины или литьевого материала для иммобилизации части тела животного или человека.

В основу изобретения положена концепция создания материала для наложения шины в форме заготовки с возможным моделированием требуемой формы отливки или шины *in situ*.

В частности, предложена заготовка для ортопедической шины в форме линейной структуры, такой как пластина, лист, лента или пленка, содержащая композиционный материал, имеющий первый компонент, образованный полимером, и второй компонент, образованный усиливающим материалом. Полимер представляет собой термопластичный полимер, выбранный из группы, включающей биodeградируемые полимеры и их смеси, а второй компонент включает древесный материал, полученный из пластинчатых или гранулообразных древесных частиц. Композиционный материал является формуемым, по меньшей мере, при температуре примерно от 50 до 70°C, при этом температуру можно повышать до 120°C без разрушения композита.

В частности, заготовка для ортопедической шины имеет форму прямоугольной пластины, имеющей ширину от 10 до 500 мм, длину от 10 до 1000 мм и толщину от 1,5 до 10 мм, включающей 30-90 мас.ч. поликапролактонового гомополимера, имеющего молекулярную массу примерно от 80,000 до 200,000 г/моль, и от 70 до 10 мас.ч. древесных гранул, имеющих средний размер частиц более чем 0,6 мм и вплоть до 3,0 мм, в частности примерно от 1 до 2,5 мм, причем указанные гранулы распределены по всему объему поликапролактонового гомополимера, при этом указанный композиционный материал является формуемым при температуре от 50 до 120°C, при практическом применении, как правило, от 50 до 70°C, предпочтительно примерно от 65 до 70°C, и является жестким при температуре окружающей среды.

Материал можно применять согласно способу формования композиционного материала для обеспечения плотного прилегания к части тела млекопитающего, включающему этапы обеспечения композиционного материала в форме, по существу, прямоугольной плоской заготовки, включающей первый компонент, образованный полимером, и второй компонент, образованный усиливающим материалом, при этом первый компонент включает термопластичный полимер, выбранный из группы, включающей биodeградируемые полимеры и их смеси, и нагревания заготовки до температуры в диапазоне от 50 до 120°C, при практическом применении, как правило, от 50 до 70°C, предпочтительно примерно от 65 до 70°C, для приведения материала в состояние, подходящее для формования вручную, нанесения материала на целевую часть тела с тем, чтобы материал принимал форму целевой части тела, и охлаждения материала до температуры менее 45°C для придания материалу жесткости.

В другом варианте реализации способа формования композиционного материала заготовку нагревают в контактном нагревательном приборе, бесконтактном нагревательном приборе, печи или инфракрасном нагревательном приборе.

В другом варианте реализации способа формования композиционного материала заготовку требу-

мой формы вырезают перед ее нагреванием.

В другом варианте реализации способа формирования композиционного материала заготовку активно охлаждают с помощью охлаждающего покрытия, охлаждающего распыления, путем слабого наддува воздуха или с помощью другого способа, приводящего к усилению теплоотвода с поверхности заготовки.

Согласно варианту реализации изобретения предложен способ формирования сменного устройства для наружного скелета на части тела человека или животного, включающий следующие этапы:

формование композиционного материала с получением требуемой линейной формы,

нагревание композиционного материала, имеющего линейную форму, в нагревательном устройстве до температуры, достаточно высокой для размягчения композиционного материала, но не настолько высокой, чтобы наносить вред коже человека или животного,

размещение размягченного композиционного материала на требуемой части тела человека или животного таким образом, чтобы он подходил по форме к требуемому трехмерному контуру наружного скелета,

охлаждение композиционного материала, сформованного в соответствии с формой трехмерного контура наружного скелета, до температуры, приближенной к температуре окружающей среды, таким образом, чтобы композиционный материал, сформованный в соответствии с формой трехмерного контура наружного скелета, восстановил жесткость, присущую сформованному линейному композиционному материалу до его нагревания,

причем указанный композиционный материал формируют из гомогенной смеси первого и второго компонента, причем

первый компонент включает термопластичный полимер, выбранный из группы, включающей биодegradируемые полимеры и их смеси, и

второй компонент включает древесный материал, причем большая часть древесного материала состоит из древесных частиц, больших по размеру, чем частицы порошка.

В другом варианте реализации способа формирования сменного устройства для наружного скелета в первый момент времени производят композиционный материал, во второй момент времени композиционный материал формируют с получением материала требуемой линейной формы, и в третий момент времени сформованному нагретому композиционному материалу, имеющему линейную форму, придают требуемую форму наружного скелета, при этом второй момент времени, по существу, ближе к первому моменту времени, чем к третьему моменту времени, так что формование композиционного материала с получением линейной формы рассматривают как часть процесса производства композиционного материала.

В другом варианте реализации способа формирования сменного устройства для наружного скелета композиционный материал формируют с получением требуемой линейной формы во время его производства с помощью способа, выбранного из резки лазером, гидроабразивной резки, механической резки, тиснения и экструдирования.

В другом варианте реализации способа формирования сменного устройства для наружного скелета в первый момент времени производят композиционный материал, во второй момент времени композиционный материал формируют до получения требуемой линейной формы, и в третий момент времени линейному сформованному нагретому композиционному материалу придают требуемую форму наружного скелета, при этом второй момент времени, по существу, ближе к третьему моменту времени, чем к первому моменту времени, так что формование композиционного материала до получения линейной формы рассматривают как часть процесса нанесения композиционного материала на требуемую часть тела.

В другом варианте реализации способа формирования сменного устройства для наружного скелета композиционный материал формируют до получения требуемой линейной формы путем нарезки вручную композиционного материала.

В другом варианте реализации способ формирования сменного устройства для наружного скелета включает дополнительный этап, который осуществляют до охлаждения нагретого композиционного материала,

закрепление устройства для наружного скелета на целевую часть тела с использованием адгезионных свойств нагретого композиционного материала.

В другом варианте реализации способа формирования сменного устройства для наружного скелета охлаждение сформованного устройства наружного скелета осуществляют с помощью одного или более из следующих способов: снижение температуры устройства в условиях окружающей среды, распыление на устройство жидкости или газа более низкой температуры, чем температура устройства, или помещение на поверхность устройства твердой массы более низкой температуры, чем температура окружающей среды.

В другом варианте реализации способа формирования сменного устройства для наружного скелета большинство указанных древесных частиц, больших по размеру, чем порошок, являются гранулообразными или пластинчатыми частицами и составляют более 70% древесного материала, причем указанный древесный материал составляет более 70% второго компонента.

В другом варианте реализации способа формирования сменного устройства для наружного скелета

указанный древесный материал состоит, по существу, из гранулообразных частиц, имеющих кубическую форму с размером больше чем 0,6 и до 3,0 мм, в частности от 1 до 2,5 мм.

В другом варианте реализации способа формирования сменного устройства для наружного скелета указанный способ применяют для иммобилизации части тела.

Композиционный материал согласно настоящему изобретению обладает явными преимуществами по сравнению со всеми материалами согласно известному уровню техники, применяемыми для наложения шины или литьевого материала на поврежденную часть тела.

Таким образом, композиционный материал согласно настоящему изобретению прост в использовании, он имеет относительно легкий вес при поддержании необходимых структурных свойств шины/литьевого материала. Указанный материал является экологически безопасным и подходит для многократного применения, по существу, без разрушения во время применения.

Другое преимущество согласно настоящему изобретению заключается в том, что система для наложения шины является формуемой при температурах, комфортных для пациента, и не обжигает кожу пациента. Кроме того, система для наложения шин при затвердевании формирует полностью жесткую структуру и не требует какого-либо дополнительного каркаса помимо естественной анатомической формы для создания надежной шины для иммобилизации конечности на время лечения.

Композиционному материалу можно легко придать любую форму или вид во время производства или до применения. При этом во время наложения шины она имеет трехмерную конфигурацию, соответствующую требуемым контурам тела без нежелательного образования складок или разрывов. Шину/отливку из композиционного материала можно отрезать от более крупной заготовки в соответствии с размером требующей лечения конечности для снижения количества отходного материала. Кроме того, остающиеся части композиционного изделия, а также выброшенные и использованные шины/отливки, являются полностью биodeградируемыми, так как их компоненты, древесина и поликапролактон, являются полностью биodeградируемыми и не содержат вредных для человека или окружающей среды компонентов.

Линейные или плоские композиционные шины, отливки и заготовки можно легко упаковывать и укладывать в компактные стопки, например, в кабинетах неотложной помощи, где пространство ограничено. В упакованном соответствующим образом виде композиционные литые изделия могут легко храниться в течение по меньшей мере одного года.

После вскрытия упаковки литых изделий можно работать с пластиной из похожего на древесину композиционного материала без какой-либо защиты, например без перчаток и масок, так как компоненты материала не токсичны. Композит можно затем поместить в нагревательное устройство, имеющее регулируемую термостатную систему или заранее запрограммированный термостат, адаптированный для указанной системы. Литые изделия можно нагревать до рабочей температуры, составляющей примерно 65°C, предпочтительно в сухих условиях менее чем в течение 10 мин. При указанной температуре композит является мягким, гибким и его можно нанести на требуемую часть или область тела. Благодаря тепловым свойствам древесного материала или древесных компонентов отливка не обжигает кожу обслуживающего персонала или пациента. Созданная форма точно совпадает с анатомическими контурами частей тела пациентов без нежелательного образования складок или разрывов.

Благодаря уникальным свойствам системы для наложения шин отливка остается применимой в течение примерно 5-10 мин после ее нагревания, даже если температура поверхности отливки приближается к температуре тела. Указанные уникальные формовочные свойства и время жизнеспособности обусловлены соответствующей степенью кристаллизации полимерной матрицы и древесного материала или древесных компонентов, обеспечивающей тепловую изоляцию определенной степени. Во время нанесения отливку можно легко разрезать с помощью обычных ножниц и заново сформировать для точного соответствия поврежденной части тела. Максимальные прочностные свойства отливки достигаются приблизительно за 20 мин после первичного затвердевания; однако время можно укоротить до нескольких мин при использовании системы внешнего охлаждения. В случае необходимости в клинической практике для преобразования формы шину можно заново нагреть до рабочей температуры. Таким путем можно достичь неограниченного рабочего периода, что является очевидным преимуществом по сравнению с имеющимися на сегодняшний день химически отверждаемыми пластиковыми или гипсовыми (POP) шинами. Также отличительным свойством новой системы для наложения шин является то, что, несмотря на то, что она сохраняет формуемость в период охлаждения до более низких температур поверхности, после затвердевания шина не размягчается или не становится деформируемой до тех пор, пока исходная рабочая температура шины не будет достигнута снова.

Система лечения не содержит воду, и во время ее термообработки, наложения и применения не происходит высвобождения пыли, химикатов или летучих веществ.

В отличие от материалов, известных из уровня техники, структура отливки согласно аспекту настоящего изобретения не является сетчатой и не содержит слои различных материалов. Отливка по всему объему является однородной, гомогенной и не имеет "слабых точек" механической прочности в ее трехмерной конфигурации.

Далее следует более детальное описание настоящего изобретения с помощью подробного описания

предпочтительных вариантов реализации изобретения.

Краткое описание фигур

На фиг. 1 представлена гистограмма, показывающая напряжение тестируемого образца в испытании на 3-точечный изгиб древесно-поликапролактоновых (PCL) композитов (тип PCL = PCL-3).

На фиг. 2 представлено графическое изображение удельного модуля (E/ρ) тестируемого образца в испытании на 3-точечный изгиб (тип PCL = PCL-3).

На фиг. 3 показаны плотности композитов, включающих различные по размеру древесные частицы (тип PCL = PCL-3).

На фиг. 4 схематично показана боковая проекция материала согласно настоящему изобретению при применении его в качестве отливки для лечения разрывов сухожилия разгибателя в первом суставе пальца (пример 3).

На фиг. 5 схематично показан вид спереди отливки на запястье, способной к повторному формованию (пример 4).

На фиг. 6 схематично показан вид спереди анатомической отливки на голеностоп согласно варианту реализации изобретения (пример 5).

На фиг. 7а показан вид спереди и сбоку несложной анатомической отливки на голеностоп типа, изображенного на фиг. 6, и на фиг. 7б показан вид сбоку той же отливки в сложенном виде (пример 5).

На фиг. 8 представлена гистограмма, показывающая результаты исследования адгезии в тесте на отрыв (пример 6).

На фиг. 9 представлена гистограмма, показывающая результаты испытания на прокол (пример 7).

На фиг. 10 показано поведение композита шины в процессе ее охлаждения при помещении на изолирующую подложку (пример 8).

На фиг. 11 показано поведение композита шины в процессе ее охлаждения при помещении на изолирующую подложку (пример 8).

Фиг. 12. Тепловое расширение кристаллического термопластичного полимера. Эффект "переохлаждения" наблюдается в процессе охлаждения полимера. Полимер плавится при температуре 65°C и затвердевает приблизительно при 40°C.

Фиг. 13. Механическая прочность (прочность на изгиб) в МПа согласно стандарту ISO 527. PCL полимеры: PCL-9/80 (индекс текучести расплава при 80°C), PCL-40 и PCL-3.

Подробное описание предпочтительных вариантов реализации изобретения

Согласно аспекту настоящего изобретения предложен новый композиционный материал. Материал является новым, по меньшей мере, с точки зрения его состава и свойств. Новый композиционный материал можно представить в виде заготовки определенного размера до момента его нанесения или можно формовать в требуемые специфические формы в процессе установки. Помимо нового композиционного материала предложены комплект, включающий, по меньшей мере, одну или более форм материала композита, и способы термообработки для получения материала композита для его применения.

Композит сохраняет свою форму в процессе охлаждения. Он является, по существу, жестким, но упругим для удобства в применении и обеспечения поддержки. В целом, жесткость достигается, когда образец, нагретый до указанной выше температуры размягчения, охлаждают менее чем до 50°C, в частности менее чем до 45°C, предпочтительно менее чем до 40°C. Как правило, композит является жестким при температуре окружающей среды, подходящая температура применения составляет примерно от 20 до 50°C, в частности от 22 до 40°C.

Как следует из вышеуказанного, материал согласно настоящему изобретению можно получить путем простого смешения первого компонента, то есть подходящего полимерного материала, например, в форме шариков, со вторым компонентом, то есть древесными частицами или гранулами, путем смешения в расплаве. Смешение можно проводить в любом стандартном аппарате, предназначенном для смешения в расплаве или формования из расплава. Одним из примеров является нагреваемый сосуд с механической мешалкой.

Однородность композита можно повысить при использовании экструдера, книдера или любого устройства, подходящего для смешения термопластичных полимеров.

При использовании шнекового смесительного аппарата, снабженного, например, двумя воронками, где каждая из воронок содержит один из компонентов материала, желаемое количество каждого компонента можно подавать в смесительную камеру аппарата. Затем в результате смешения в смесительном аппарате формируется гомогенная смесь первого и второго компонентов с образованием материала.

Одним из преимуществ получения материала из указанной гомогенной смеси компонентов является снижение сил, необходимых для образования, по существу, гомогенного материала. Следовательно, для облегчения смешения компонентов на этапе формирования материала требуется малая сила сжатия или не требуется вовсе. Значимость указанного фактора заключается в возможности применения в случае использования гомогенной смеси более крупных частиц каждого компонента, которые в противном случае были бы разрушены при высоких силах сжатия.

Материал можно применять после удаления из смесительного устройства и формования с получе-

нием требуемой формы, например формы листа, пластины, валика или любой подобной плоской, складчатой, искривленной или трубчатой структуры; материал также можно формовать непосредственно на теле пациента.

Материал, полученный путем смешения с помощью экструдера, можно формовать с помощью подходящей насадки для формования с получением формы, например, прямоугольного листа или пластины, которую можно использовать непосредственно после ее отреза, например, в качестве шины для пальца.

Требуемую заготовку для шин можно произвести из полученного с помощью экструдера листа или пластины путем, например, резки лазером, гидроабразивной резки, эксцентрического прессования или с помощью какого-либо устройства, способного производить заготовки правильной формы. Согласно настоящему изобретению материал можно также обрабатывать путем формования сжатием, литьевого прессования и литья под давлением.

Лист или пластина может иметь толщину, в целом, примерно от 1 до 50 мм, в частности, примерно от 1,5 до 30 мм, например, от 1,5 до 20 мм. Типичная толщина составляет примерно от 2 до 6 мм. Длина и ширина листа или пластины могут варьировать в диапазоне от примерно 1 до 150 см (длина) и от 1 до 50 см (ширина), типичная длина при этом составляет примерно от 10 до 60 см, и типичная ширина составляет примерно от 5 до 20 см.

Пропорции компонентов материала могут варьировать в широком диапазоне. Таким образом, в целом, от 5 до 99 мас.%, например, от 40 до 99 мас.% материала образовано компонентом термопластичного полимера и от 1 до 95 мас.%, например, от 1 до 60 мас.% образовано древесным материалом.

Массовое отношение полимера к древесному материалу легко можно изменить, и массовый процент древесного материала от общей массы/объема композиции можно варьировать от 1 до 70%, предпочтительно, однако, в диапазоне от 10 до 60 мас.% или от 20 до 60 мас.% и от 15 до 50 об.% или от 25 до 50 об.%.

Второй компонент состоит или, по существу, состоит из древесного материала, имеющего наименьший диаметр частиц более 0,1 мм. Как обсуждается ниже, в составе второго компонента могут также присутствовать другие древесные частицы. Древесный материал может быть гранулярным или пластинчатым. Согласно одному варианту реализации изобретения второй компонент состоит из древесного материала на основе пластинчатых древесных частиц, имеющих наименьший диаметр более 0,1 мм.

Таким образом, древесный компонент, в целом, содержит более крупные по размеру частицы, чем порошок.

Размер и форма древесных частиц может быть правильной или неправильной. Как правило, частицы имеют средний размер (в наименьшем измерении) более 0,1 мм, преимущественно более 0,5 мм, например, более 0,6 мм, предпочтительно примерно от 1 до 40 мм, в частности, примерно от 1,2 до 20 мм, предпочтительно примерно от 1,5 до 10 мм, например, примерно от 1,5 до 7 мм. Длина частицы (в наибольшем измерении) может варьировать от значения более 1 мм до значения от примерно 1,8 до 200 мм, например от 3 до 21 мм.

Древесные частицы могут быть гранулообразными, пластинчатыми или представлять собой смесь частиц обоих видов. Древесные частицы, относящиеся к гранулообразным, имеют кубическую форму со следующим отношением главных измерений: толщина:ширина:длина = 1:1:1. На практике сложно определить, является ли каждая отдельная частица точным кубом. Следовательно, на практике гранулообразными считаются такие частицы, у которых одно измерение, по существу, не отличается от двух других.

Древесные частицы, относящиеся к пластинчатым, в целом, имеют форму пластины, хотя частицы другой формы также часто включаются в материал. Отношение толщины пластины к меньшим по ширине или длине краям пластины, в целом, составляет от 1:1 до 1: 500, в частности, примерно от 1:2 до 1:50. Предпочтительно древесные частицы включают по меньшей мере 10 мас.% частиц типа щепы, которые имеют следующее отношение главных измерений: толщина:ширина:длина = 1:1-20:1-100, по меньшей мере с одним измерением, существенно отличающимся от других.

На основе вышеуказанного пластинчатые частицы согласно настоящему изобретению, в целом, включают древесные частицы, имеющие по меньшей мере два размера больше 1 мм и один размер больше 0,1 мм, средний объем древесных частиц при этом, в целом, составляет по меньшей мере 0,1 мм³, в частности по меньшей мере 1 мм³.

Фраза "на основе пластинчатых древесных частиц" указывает на то, что древесные частицы могли быть подвержены некоторой модификации во время обработки композиции. Например, если смешение первого и второго компонента осуществляли с помощью устройства для механического плавления, некоторые из исходных пластинчатых древесных частиц могут быть в некоторой степени деформированы.

Большинство древесных частиц являются большими по размеру, чем частицы порошка, и могут быть гранулообразными или пластинчатыми и, как правило, составляют более 70% древесного материала.

Древесную породу можно независимо выбрать из лиственных и хвойных древесных пород, таких как, например, бук, береза, ольха, осина, тополь, дуб, кедр, эвкалипт, смешанная древесина тропических деревьев, сосна, ель и лиственница.

Можно использовать другие подходящие сырьевые материалы, и древесный композиционный ма-

териал может также представлять собой любой обработанный древесный продукт.

Частицы могут быть получены из древесного сырьевого материала, как правило, путем пилки или колки сырьевого материала. Древесная щепа лиственных или хвойных древесных пород является предпочтительной.

Как указано выше, в публикации международной заявки WO 94/03211 описан композиционный материал на основе поликапролактона, измельченной миндальной скорлупы и древесной муки. Известный материал имеет ряд недостатков, таких как высокая плотность, равная $1,1 \text{ кг/м}^3$, или даже больше, из-за малого размера частиц материала наполнителя [древесина, менее 600 микрон (600 мкм)]. Другой недостаток, связанный с использованием наполнителей с малым размером частиц, заключается в слабых адгезионных способностях материала композита. По результатам экспериментов согласно настоящему изобретению (см. пример 10, ниже) композиты, состоящие на 40 мас.% из древесной пыли с размером частиц между 0 и 800 мкм, имеют нулевую адгезию к материалу повязки (сила сжатия 0,1 бар).

Для того чтобы избежать подвижности шины и для улучшения фиксации травмированной конечности во время наложения повязки требуются хотя бы малые адгезионные силы. Кроме того, поликапролактоновый полимер (SARA 656), предложенный в примерах согласно публикации международной заявки WO 94/03211, имеет слишком низкую вязкость (значение индекса текучести расплава 7г/10 мин с массой стандартной заготовки 2,16 кг при 160°C) для применения при используемой на практике температуре 65°C . Композит, изготовленный на основе поликапролактона (PCL), имеющего значение MFI, равное семи (PCL-7), слишком легко рвется и плохо выдерживает или не выдерживает сильный изгиб во время нанесения.

Напротив, материалы композитов согласно настоящему изобретению также обладают превосходными свойствами в указанном отношении.

Кроме древесной щепы и других пластинчатых частиц композиция согласно настоящему изобретению может содержать усиливающий волокнистый материал, например целлюлозные волокна, такие как льняные волокна или семенные волокна хлопка, материал кожуры деревьев, листьев или волокна из коры джута, конопли, сои, бананового дерева или кокосовой пальмы, волокна из стеблей (соломы) ржи, риса, ячменя и других зерновых культур и растений, включающих растения с полым стеблем, которые принадлежат к основному классу Tracheobionta и, например, подклассу луговых трав (бамбук, тростник, хвощ, дудник лесной и злаки).

Кроме того, композиции могут содержать материал в виде частиц или порошка, такой как щепа, как правило, состоящий из частиц с размером менее $0,5 \times 0,5 \times 0,5 \text{ мм}$. Материал в виде частиц или порошка, как правило, характеризуется таким размером частиц, при котором невооруженным глазом невозможно различить отдельные стороны частицы. Пластинчатые частицы легко распознаются как частицы, один размер у которых больше других, что видно невооруженным глазом. Гранулообразные частицы имеют, по существу, равные размеры, при этом их отдельные стороны могут быть различимы и ориентированы невооруженным глазом.

Более конкретно, материалы на основе частиц или порошка состоят из мелкодисперсных частиц или частиц такого маленького размера, что они не могут быть ориентированы по отношению к соседним частицам. Гранулообразные и пластинчатые частицы представляют собой такие частицы, стороны которых могут быть различимы и ориентированы.

Требуемую композицию второго компонента можно получить путем просеивания древесных частиц через одно или более сит, имеющих одно или более отличительных свойств. Требуемую композицию можно также получить с помощью других хорошо известных в данной области техники технологий для сортировки и разделения частиц на требуемые категории. Желаемая композиция может представлять собой композицию, полученную в результате одного процесса просеивания или разделения. Желаемая композиция может также представлять собой смесь композиций, полученных в результате нескольких процессов просеивания или разделения.

Особо привлекательный сырьевой материал включает древесные частицы, щепу или гранулы какой-либо из вышеперечисленных древесных пород, имеющие размер более 0,6 мм и до 3,0 мм, в частности в среднем примерно от 1 до 2,5 мм.

Согласно одному варианту реализации изобретения массовое отношение волокнистого материала (необязательно включающего указанный материал в виде порошка) к пластинчатому материалу (по сухой массе) составляет примерно от 1:100 до 100:1, предпочтительно примерно от 5:100 до 50:50. В частности, древесный материал, полученный из пластинчатых древесных частиц, составляет по меньшей мере 10%, предпочтительно примерно от 20 до 100%, в частности примерно от 30 до 100% от общей массы второго компонента.

Древесный материал составляет по меньшей мере и предпочтительно более 70% второго компонента.

Кроме древесных материалов в виде порошка могут быть включены или добавлены неорганические материалы в виде частиц или порошка, такие как слюда, кремний, силикагель, карбонат кальция и другие соли кальция, такие как ортофосфат трикальция, уголь, глина и каолин.

Согласно альтернативному варианту реализации изобретения композит, применимый в качестве ортопедического материала, включает первый компонент, сформированный полимером, и второй компонент, сформированный усиливающим материалом, где первый компонент включает термопластичный полимер, выбранный из группы, включающей биodeградируемые полимеры и их смеси, и второй компонент включает усиливающие волокна. Такие волокна могут быть выбраны из группы, включающей, например, целлюлозные волокна, такие как лен или семенные волокна хлопка, из древесной коры, листьев или волокна из коры джута, конопли, сои, бананового дерева или кокосовой пальмы, стеблевые волокна (солому) ржи, риса, ячменя и других зерновых культур, включая бамбук и злаки. Согласно интересующему варианту реализации изобретения древесный наполнитель может состоять или, по существу, состоять из волокон указанного типа. Полимерный компонент может представлять собой какой-либо из перечисленных ниже полимеров, капролактоновых гомо- или сополимеров, имеющих молекулярную массу примерно от 60000 до 250,000 г/моль предпочтительно.

Термопластичный полимер и его свойства более детально обсуждаются ниже, но следует подчеркнуть, что согласно всем вышеперечисленным вариантам реализации изобретения при использовании различных наполнителей в качестве второго и третьего и даже четвертого компонента композиции наблюдаются существенные преимущества с точки зрения биodeградируемости и механических свойств при использовании капролактоновых полимеров, в частности гомополимеров, таких как термопластичные полимеры. Особо предпочтительный полимерный компонент представляет собой капролактоновые гомополимеры, имеющие молекулярную массу выше 80,000 г/моль. В частности, капролактон, имеющий молекулярную массу между 100,000 и 200,000 г/моль, как было обнаружено, является предпочтительным как с точки зрения результативности, так и с точки зрения стоимости.

До смешения древесных частиц с термопластичным полимером их поверхность можно обработать, например можно изменить их размер, с помощью агентов, которые модифицируют свойства гидрофобности/гидрофильности и поверхностного натяжения. Такие агенты могут вводить функциональные группы на поверхность гранул для ковалентного связывания с матрицей. Существенными являются даже повышенное связывание за счет водородных связей или за счет Ван-дер-ваальсовых сил. Древесные частицы могут также иметь поверхность, обработанную полимером, например, PCL, имеющим низкое значение вязкости и молярную массу для удерживающих сил между древесным материалом и PCL, имеющим высокое значение вязкости.

Древесный материал можно также покрыть или обработать противогнилостным соединением, например растительным маслом, для улучшения его свойств в отношении старения и очистки от примесей.

Древесный материал можно обезвожить с целью облегчения до смешения его с полимером.

Механические и химические свойства древесного материала можно улучшить путем тепловой обработки, которая, как известно, приводит к снижению, например, образования вздутий и складок.

В композиции согласно аспекту настоящего изобретения первый компонент (полимер) формирует матрицу композита, тогда как микроструктура второго компонента в композиции является дисперсной. Частицы второго компонента могут иметь случайную ориентацию или могут быть организованы с желаемой ориентацией. Желаемая ориентация может являться predetermined.

Как указано выше, согласно предпочтительному варианту реализации изобретения, поликапролактоновый полимер (далее также обозначаемый с помощью аббревиатуры "PCL") применяется в качестве термопластичного полимера в первом компоненте композиции. Поликапролактоновый полимер состоит из повторяющихся звеньев, полученных из эpsilon-капролактоновых мономеров. Полимер может представлять собой сополимер, содержащий повторяющиеся звенья, полученные из других мономеров, таких как молочная кислота, гликолевая кислота, но предпочтительно полимер содержит по меньшей мере 80 об.% эpsilon-капролактоновых мономеров, в частности по меньшей мере 90 об.% и, в частности, примерно от 95 до 100 об.% эpsilon-капролактоновых мономеров.

Согласно предпочтительному варианту реализации изобретения термопластичный полимер выбран из группы, включающей эpsilon-капролактоновые гомополимеры, смеси эpsilon-капролактоновых гомополимеров и другие биodeградируемые термопластичные гомополимеры, содержащие 5-99 мас.%, в частности от 40 до 99 мас.%, эpsilon-капролактонового гомополимера и 1-95 мас.%, в частности от 1 до 60 мас.% биodeградируемого термопластичного полимера, и сополимеры или блок-сополимеры эpsilon-капролактонового гомополимера и какого-либо термопластичного биodeградируемого полимера, содержащего от 5 до 99 мас.%, в частности от 40 до 99 мас.% повторяющихся звеньев, полученных из эpsilon-капролактона, и от 1 до 95 мас.%, в частности от 1 до 60 мас.% повторяющихся звеньев, полученных из другого полимеризуемого материала.

Примеры других биodeградируемых термопластичных полимеров включают полилактиды, поли(молочную кислоту), полигликолиды наряду с сополимерами молочной кислоты и гликолевой кислоты.

Первый полимерный компонент, в частности, эpsilon-капролактоновый гомо- или сополимер, имеет среднюю молекулярную массу, составляющую от 60,000 до 500,000 г/моль, например, от 65,000 до 300,000 /моль, в частности по меньшей мере 80,000 г/моль, предпочтительно больше 80,000 и до 250,000.

Формовочные свойства материала согласно настоящему изобретению могут быть определены с по-

мощью средней молекулярной массы (M_n) полимера, такого как эpsilon-капролактоновый гомо- или сополимер. Особо предпочтительный диапазон значений молекулярной массы M_n для PCL составляет от примерно 100,000 до примерно 200,000 г/моль.

Среднечисловую молярную массу (M_n) и средневесовую молярную массу (M_w), а также полидисперсность (PDI) измеряли с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Образцы для анализа с помощью ГПХ отбирали непосредственно из реакции полимеризации и растворяли в тетрагидрофуране (ТГФ). ГПХ проводили с помощью набора колонок Styragel HR (1, 2 и 4), Waters, и рефрактометрического детектора 2410, Waters. ТГФ использовали в качестве элюента при скорости потока 0,80 мл/мин и температуре колонки 35°C. Использовали полистирол для стандартной калибровки. Для определения содержания воды в мономере при различных температурах использовали кулонометр Metrohm 756 KF.

Формовочные свойства композиции согласно настоящему изобретению можно также оценить с помощью значений вязкости полимера. Для эpsilon-капролактонового гомополимера: когда значение собственной вязкости (IV) для PCL составляет меньше 1 дл/г, композит является липким, течет во время формования и образует нежелательные складки во время охлаждения. Когда применяется PCL со значением IV, близким к 2 дл/г, композит сохраняет свою геометрию во время формования на теле пациента и его можно использовать без адгезивных свойств. Таким образом, значения IV больше 1 дл/г являются предпочтительными, значения более 1,2 дл/г являются предпочтительными и значения более 1,3 дл/г применимы на практике. Предпочтительно значения находятся в диапазоне от примерно 1,5 до 2,5 дл/г, например от 1,6 до 2,1 дл/г. Значения собственной вязкости определяли с помощью вискозиметра LAUDA PVS 2,55d при 25°C. Образцы готовили путем сольватирования 1 мг PCL в 1 мл хлороформа (CH₂Cl).

Особо важной характеристикой термопластичного полимера является вязкость, которая относительно высока и составляет, как правило, по меньшей мере 1,800 Па·с при 70°C, 1/10 с; примеры согласно настоящему изобретению иллюстрируют, что вязкость может составлять от 8,000 до 13,000 Па·с при 70°C, 1/10 с (динамическая вязкость, измеряемая для расплавленной фазы). При значениях ниже указанного выше значения усиленный материал легко образует складки во время его формования на теле пациента.

Термопластичный материал предпочтительно представляет собой биodeградируемый полимер (только), но также могут применяться небиodeградируемые полимеры. Примеры таких полимеров включают полиолефины, например полиэтилен, полипропилен, и полиэферы, например поли(этилентерефталат) и поли(бутилентерефталат) и полиамиды. Также могут использоваться комбинации вышеуказанных биodeградируемых полимеров и указанных небиodeградируемых полимеров. В целом, массовое отношение биodeградируемого полимера к какому-либо небиodeградируемому полимеру составляет от 100:1 до 1:100, предпочтительно от 50:50 до 100:1 и, в частности, от 75:25 до 100:1. Предпочтительно композиционный материал имеет лучшую биodeградируемость и быстрее или более полно распадается по сравнению с термопластичным материалом в отдельности.

Согласно изобретению полимер вышеуказанного типа предпочтительно является формуемым при температуре до 50°C, в частности, при 65°C или немного выше. Указанный полимер можно смешивать с древесными частицами или, в целом, с каким-либо пористым материалом с приобретением повышенной жесткости полученного в результате композита. Полимерный компонент, такой как поликапролактоновый гомополимер, определяет форму материала для наложения шины на кожу.

Модуль (удельный модуль Юнга) полимерного компонента при температуре окружающей среды составляет больше 300 МПа. При смешивании полимера с древесным компонентом значение указанного модуля повышается (см. ниже) и, как правило, составляет примерно от 350 до 2000 МПа для композиции.

Материал согласно настоящему изобретению содержит значительный процент древесных гранул, размер частиц которых превышает микрометровый диапазон, например, частицы имеют размер примерно от 0,75 до 50 мм. Когда материалу придают форму листа, древесные гранулы (по меньшей мере их большая часть) ориентируются по двум направлениям внутри формирующихся листов термопластичного материала.

Согласно предпочтительному варианту реализации изобретения способ производства композита согласно настоящему изобретению, применимого в качестве ортопедического материала, включает следующие этапы:

смешение от 10 до 100 частей, предпочтительно от 50 до 100 мас.ч. первого компонента, образованного полимером, выбранным из группы, включающей биodeградируемые полимеры и их смеси, и

от 1 до 100 частей, предпочтительно от 10 до 50 мас.ч. второго компонента, образованного усиливающим материалом, находящимся в форме пластинчатых древесных частиц.

Смешение может представлять собой смешение в расплаве, осуществляемое при температуре, достаточной для расплавления термопластичного полимера, например примерно при температуре от 50 до 150°C.

Массу расплавленного полимера, содержащую смесь биополимера и усиливающих пластинчатых или гранулообразных частиц, можно формовать вручную или согласно предпочтительному варианту реализации изобретения путем отливки в форму.

К массе расплавленного полимера можно приложить усилие растяжения для достижения желаемой ориентации полимера и, в особенности, усиливающих частиц.

Процесс производства в промышленном масштабе можно осуществлять следующим образом.

На первом этапе древесную щепу или гранулы и пластиковые гранулы смешивали с получением однородной смеси до момента введения в питающую воронку экструдера. Процесс смешения можно осуществлять также путем введения необработанных материалов непосредственно в экструдер с использованием отдельных питающих воронок.

Затем осуществляли смешение, например, в экструдере, в частности в одношнековом экструдере. В процессе смешения предпочтительным является такой тип шнекового экструдера, при котором размер шнека позволяет относительно крупной древесной щепе перемещаться вдоль шнека без ее разрушения. Таким образом, ширина канала и глубина резьбы выбираются таким образом, чтобы избежать избыточно повышенного локального давления, потенциально вызывающего разрушение древесных частиц. Температура цилиндра и скорость вращения шнека также выбираются таким образом, чтобы избежать разрушения структуры древесной щепы из-за слишком высокого давления в процессе экструдирования. Например, подходящая температура цилиндра может быть в диапазоне от примерно 110 до 150°C от температуры воронки до температуры заготовки, при скорости вращения шнека между 25-50 об/мин. По сути имеются только описательные данные, и точные параметры зависят от конкретного используемого аппарата.

Смешанный композиционный материал, полученный в результате этапа формования из расплава/смешения, затем обрабатывали инструментально до получения гомогенного продукта, например листа или пластины, например, с использованием подходящей механической обработки. Одним особенно подходящим способом является индексирование. Другой подходящий способ осуществляется с помощью прессования.

Для избежания изменений структуры древесного материала во время механической обработки можно проводить осторожную укладку материала композита между этапами обработки. Обычно механическая обработка осуществляется при температуре, превышающей температуру стеклования/температуру плавления полимера.

Плотность изготовленного композита, как правило, находится в диапазоне от примерно 600 до 850 кг/м³ в зависимости от массовой доли древесного материала в материале композита.

Процесс производства описан более детально в одновременно находящейся на рассмотрении заявке на патент авторов настоящего изобретения под названием "Способ получения материала композита", содержание которой включено в настоящую заявку посредством ссылки.

Усиленный материал, как правило, проявляет одно или более свойств, выбранных из следующих:

плотность композиции по меньшей мере на 5% меньше, чем плотность полимерного компонента (например, эpsilon-капролактонового гомополимера) самого по себе;

значение удельного модуля Юнга в испытании композиции на 3-точечный изгиб по меньшей мере на 10% выше, чем значение для полимерного компонента (например, эpsilon-капролактонового гомополимера) самого по себе; и

теплопроводность имеет значение по большей мере порядка примерно 0,5 Вт/м·К.

При рабочей температуре от 50 до 70°C, как правило, примерно 65°C или немного больше, материал для наложения шины можно обрабатывать и вручную формовать в течение 10 мин. Как правило, указанный материал остается гибким в течение 3-10 мин после завершения нагревания в зависимости от размера шины. Материал полностью затвердевает в течение одного часа. Рабочее время расплавленного материала можно увеличить путем нагревания материала примерно до температуры 100 °C, представляющей собой температурный лимит для работы с материалом без защитных перчаток. Материал можно нагревать до 150°C и поддерживать при указанной температуре в течение нескольких часов без изменения свойств указанного материала.

Для достижения быстрого затвердевания материала можно использовать охлаждающий спрей, охлаждающий гель или покрытие.

Как указано выше, и как обсуждается далее в соответствии с примерами, композицию согласно настоящему изобретению можно применять в качестве композиционного материала согласно любому из предшествующих пунктов для применения в качестве ортопедического материала. В качестве примеров указанных материалов приведены шины для пальца, отливки на запястье и отливки на голеностоп. В целом, пластинчатые частицы составляют примерно от 30 до 70%, предпочтительно более 40 и до примерно 60% от общей массы композиции, в случае шины для пальца и отливки на голеностоп, примерно от 20 до 60%, предпочтительно примерно от 30 до 50% от общей массы композиции. Как правило, в больших отливках содержится большая часть крупных частиц, которые снижают общую массу отливки без нарушения ее прочности.

Свойства нового композиционного материала

Композиционный материал для получения отливки/шины очень удобен в применении. Он не обладает неприятным запахом из-за летучих химических веществ, наоборот, имеет тонкий запах свежей дре-

весины, например ели или осины. Внешне литьевой материал выглядит надежно. Полимерный материал не просматривается, и общий вид обеспечивается малыми древесными частицами.

Важным с точки зрения применения композита является время, в течение которого указанный композит сохраняет гибкость и применимость после завершения процедуры нагревания. Кроме того, существенным также является определение времени, необходимого для застывания и полного затвердевания композита. Очевидная проблема оценки времени затвердевания композита шины заключается в том, что температура кожи пациента и температура окружающей среды могут сильно варьировать. При самой низкой температуре окружающей среды температура кожи может быть немного ниже 20°C и при самой высокой температуре, близкой к температуре тела, может быть 37°C. При комнатной температуре (22-24°C) средняя температура кожи составляет между 30 и 34°C. Для получения указанных выше временных интервалов для застывания и затвердевания проводили несколько экспериментов. Испытуемый образец охлаждали до температуры окружающей среды ~22°C и до температуры кожи 31°C после завершения нагревания. Образцы помещали на материалы, имеющие разную теплопроводность.

Охлаждение композита при помещении его на платформу, имеющую низкую теплопроводность, соответствовало ситуации, когда шина долго достигает температуры, равной комнатной температуре. На основе полученных результатов процесс охлаждения может быть разделен на три фазы. 1) Фаза быстрого охлаждения, когда температура тестируемого образца снижается от исходной температуры ~65 до 38°C в течение 5 мин. 2) Фаза устойчивого состояния в течение времени, когда температура испытуемого образца сохраняется при 38°C в течение 5 мин. 3) Фаза медленного охлаждения в течение времени, когда температура испытуемого образца медленно приближается к температуре, равной температуре окружающей среды в течение 50 мин.

Охлаждение композита при его помещении непосредственно на кожу бедра отражало ситуацию, когда шина имеет минимальное время достижения температуры, равной температуре органа ~31°C без использования дополнительного охлаждения (например, охлаждающего спрея). В целом, температурное поведение испытуемого образца соответствует данным, представленным в предыдущем эксперименте. Различия в процессе охлаждения наблюдаются в фазе быстрого охлаждения и в фазе медленного охлаждения. Температура испытуемого образца снижается от ~67 до 38°C в течение 3 мин в первой фазе. 2) Фаза устойчивого состояния при 39°C длится в течение 5 мин. 3) Фаза медленного охлаждения, когда температура испытуемого образца медленно приближается к температуре, равной температуре окружающей среды, в течение 30 мин.

Пластичность испытуемого образца тестировали вручную, при этом загибали одну сторону образца и позволяли ей свободно опускаться. Пластичность терялась, когда сторона образца пластины переставала опускаться полностью. Регистрировали время достижения указанного состояния. С этого момента формовость композита была ограничена. Независимое исследование осуществляли при двух разных температурах окружающей среды (температуре кожи и комнатной температуре), как показано согласно исследованию температуры поверхности.

На частично изолированной модели эксперимента (с покрытием) пластичность утрачивалась через 5 мин. После достижения указанного момента испытуемый образец сохранял частичную эластичность в течение дополнительных 5 мин с последующим конечным затвердеванием в течение 1 ч.

На экспериментальной модели на коже (бедро) пластичность утрачивалась через 3 мин. После достижения этого момента испытуемый образец сохранял частичную эластичность в течение дополнительных 5 мин с последующим конечным затвердеванием в течение получаса.

После охлаждения в течение 15 мин композит приобретал достаточную несущую способность (80-90% от максимального значения). С указанного момента времени никакие изменения формы композита были невозможны.

Композит, имеющий температуру поверхности ~65°C, не вызывал какие-либо неприятные ощущения у пациента и не приводил к каким-либо кожным реакциям (зуду, ожогам и т.д.).

При рабочей температуре от 50 до 70°C, как правило, примерно 65°C или немного больше, материал для наложения шины можно обрабатывать и вручную формовать в течение 10 мин. Как правило, указанный материал остается гибким в течение 3-10 мин после завершения нагревания в зависимости от размера шины. Материал затвердевает полностью в течение 1 ч. Рабочее время расплавленного материала можно увеличить путем нагревания материала примерно до температуры 100°C, представляющей собой температурный лимит для работы с материалом без защитных перчаток. Благодаря хорошим изолирующим свойствам системы для наложения шины на основе уникального древесно-термопластичного композита поверхность шины не кажется обжигающей даже при температуре, близкой к 100°C. Материал можно нагревать до 150°C и поддерживать при указанной температуре в течение нескольких часов без изменения свойств указанного материала.

Уникальной характеристикой настоящего изобретения является то, что температура поверхности системы для наложения шины быстро опускается ниже температуры ее физического затвердевания, равной ~55°C (менее чем за минуту), и материал для наложения шины все еще остается гибким до достижения температуры 40°C. Время охлаждения до температуры затвердевания, как правило, занимает 3-5

мин, что является очевидным преимуществом, когда необходимо избегать воздействия высоких температур непосредственно на кожу во время нанесения материала.

Для достижения быстрого затвердевания материала можно применять охлаждающий спрей, охлаждающий гель или покрытие.

Когда первоначальный отек или припухлость после перелома исчезает, композит отливки согласно настоящему изобретению можно заново нагреть и формовать и даже можно обрезать для соответствия новой анатомической форме травмированной конечности.

Композиционный материал согласно настоящему изобретению имеет специфические свойства, которые не характерны для существующих на сегодняшний день материалов. Уникальность материала согласно настоящему изобретению основана как на использовании поликапролактонового полимера, так и на особом размере древесной щепы.

Для термопластичных полимеров индекс текучести расплава (MFI) часто используется для оценки возможности обработки полимера или смеси полимеров. Молекулярная масса и степень разветвленности цепи влияют на MFI полимера. Как правило, MFI полимера существенно не влияет на его механические свойства при комнатной температуре, что видно на фиг. 13, показывающей прочность на изгиб различных поликапролактоновых полимеров.

С точки зрения применимости и конечных свойств системы для наложения шины свойства полимера в составе смеси в расплавленном состоянии являются более приемлемыми, чем прочность на изгиб чистого полимера при комнатной температуре.

Для того чтобы продемонстрировать уникальность системы для наложения шины согласно настоящему изобретению, проводили пунктуационный тест, результаты которого показаны на фиг. 9. Целью указанного теста являлось получение информации о прочности на сжатие расплавленного древесно-полимерного композита (WPC) шины при применимой температуре. Уникальность возможностей представленного в настоящей заявке WPC материала принимать необходимую форму может быть достаточно хорошо продемонстрирована путем измерения вязкости WPC материала при температуре применения $\sim 65^{\circ}\text{C}$ с помощью универсального пенетрометра, который стандартно используется для определения плотности полутвердых и твердых материалов, таких как смазочные материалы, воска, косметические средства и т.д.

Измерения осуществляли согласно модифицированному стандарту D 1321, D 1988 или EN-1426 (стандартный метод тестирования на проникновение игл для нефтяных восков и битума). Осуществляемые при 65°C измерения дают полезную информацию о прочности на сжатие поликапролактонового гомополимера наряду с данными для WPC-материала в расплавленном состоянии. Глубина проникновения 100 г системы игл отражается на поведении WPC шины во время нанесения.

Композиты, основанные на PCL, имеющем значение MFI, равное 40, как правило, очень сцепляемые и не выдерживают какого-либо сжатия без сильных разрывов при температуре 65°C . Указанные композиты не подходят для применения в качестве шин для фиксации перелома. Композит, основанный на PCL, имеющем значение MFI, равное 7 (CAPA 656), является незначительно сцепляемым, как описано в заявке на патент IE 050593, но во время нанесения на часть тела он не выдерживает сильного сгибания или сильного сжатия без разрывов или формирования вмятин. Кроме того, PCL-7 не обладает устойчивостью по отношению к проникновению системы игл. Даже при температуре 58°C глубина проникновения системы игл в течение одной секунды оказывается выше возможностей измерения (игла достигает дна алюминиевого стакана). Определенное значение для PCL-40 было больше 1000.

PCL-7 и PCL-3, имеющие значения MFI, равные 7 и 3 соответственно, являются более вязкими полимерами. Для указанных полимеров глубину проникновения измеряли в стандартных условиях. Значение проникновения для PCL-7 составляло 240, и для PCL-3 соответствующее значение составляло 103, как видно на фиг. 9.

Материалы, имеющие значение проникновения 100, хорошо отражают свойства материала, который можно легко устанавливать на травмированную конечность, но не выдерживает какого-либо сжатия во время наложения без сползания или формирования складок. Композиты, состоящие из поликапролактонов PCL-7, PCL-35 и PCL-40, имеющих значения MFI, равное семи или более, имели средние значения проникновения между 56 и 88. Необходимо отметить, что коммерческий материал для наложения шины Aquaplast® (respecta blue) имел значение проникновения, равное 55. Указанные композиты выдерживали умеренное сжатие и могли бы в теории применяться для наложения шин. К сожалению, риск формирования разрывов и вмятин под давлением или во время сгибания слишком высок для возможности их медицинского применения. Кроме того, сцепляемость указанных композитов может вызывать нежелательное приклепление к материалам, используемым для фиксации перелома в операционных.

Композиционные материалы согласно настоящему изобретению имеют средние значения проникновения между 15 и 50. Значение зависит от массовой доли древесины в композите. Чем больше древесного материала, тем меньше указанное значение. Когда содержание дерева в композите составляет между 15 и 50 (по массе), композиты выдерживают достаточное сжатие во время их нанесения, и можно избежать образования разрывов и вмятин во время нанесения. Необходимо отметить, что путем помещения

системы игл прямо на поверхность древесной щепы достигается более низкое значение проникновения, чем ожидаемое.

Адгезионные свойства композита могут меняться путем введения древесного материала в композиционный материал в различных пропорциях. Указанное явление можно использовать в производстве шин для различного применения. Значительная адгезия требуется для любого применения отливки/шины. Адгезионные силы представленных в настоящей заявке композитов тестировали в исследовании на отрыв. Цель исследования на отрыв заключалась в поиске подходящего состава древесно-пластикового композита, обладающего повышенными адгезионными силами при наложении с различными марлевыми повязками. Приемлемая адгезия между шиной и повязкой улучшает стабильность системы для фиксации перелома. Сила для отрыва должна быть такой, чтобы марлевая повязка легко отделялась вручную, не причиняя излишней боли пациенту.

Для осуществления теста согласно стандарту SFS-EN 1939 цилиндрический валик массой 2 кг прокатывают по клеющему веществу/клеющей ленте, расположенной на субстрате. Однако в системе согласно изобретению валик не применим, так как его использование может приводить к формированию неровностей на поверхности субстрата. Поэтому валик заменяли на прямоугольную стальную пластину массой 3,3 кг. Таким образом, значительно повышали воспроизводимость результатов испытаний. Стальная пластина создавала давление на марлю, равное 0,09 бар, что соответствует мягкому надавливанию ладони.

Исследования на отрыв проводили с использованием необработанных поликапролактоновых полимеров, имеющих высокие значения молекулярной массы наряду с высокими значениями индекса текучести расплава (MFI), равными 3 (PCL-3) и 7 (PCL-7) г/10 мин, с весом стандартной заготовки 2,16 кг при 160°C. Необработанные полимеры, имеющие значения MFI 35 и 40, не подходили для исследований на отрыв из-за того, что они текут при температуре 65°C. PCL-7 не подошел для исследования на отрыв.

Во время надавливания марля погружалась в субстрат PCL-7, кроме того, при достижении усилия отрыва 193 Н отрыва не происходило. Очевидно, что марлю невозможно удалить, не отрезая.

PCL-3 подвергался только незначительной деформации во время процесса надавливания, и в ходе проведения исследования не возникало проблем. Достигалось среднее значение силы отрыва, равное 19 Н.

Для композитов, имеющих массовую долю древесного материала менее 35, сила для отрыва составляла выше 3 Н (лимит для применимых адгезионных сил между марлей и шиной). Сила для отрыва для PCL-3/s-30% составляла выше 20 Н. Вероятно, в указанном композите отношение поверхности древесного материала к поверхности полимера композита является идеальным для формирования относительно сильной связи между марлей и композитом. С другой стороны, для композита, состоящего из PCL-7 и древесных частиц размером 0-0,8 мм (PCL-7/s-40%), подобно материалу, представленному в публикации международной заявки WO 94/03211, сила для отрыва была практически нулевой. Более высокое содержание малых древесных частиц/волокон в композите, очевидно, не является применимым в случаях, когда требуется адгезия между материалом повязки и шиной.

При применении отливок/шин обычно требуются самоклеющиеся силы. Например, иммобилизацию травмированной ноги можно удобно осуществлять с помощью шины, имеющей сильно приклеивающиеся ремешки, снижающие вероятность неправильного наложения шины. В некоторых случаях, когда травмированная конечность иммобилизуется с помощью наложения шины по окружности, удобно, чтобы отливка легко снималась и заново устанавливалась. При использовании материала согласно настоящему изобретению может быть достигнута как слабая, так и сильная адгезия.

Композиты, содержащие менее 30 мас.% древесного материала, имели адгезионную силу, близкую к 400 Н, и композиты, содержащие более 40 мас.% древесного материала, имели адгезионную силу ниже 10 Н при давлении ~0,1 бар (что соответствует мягкому надавливанию ладони). Композит, имеющий адгезионную силу выше 100 Н, может считаться "вечным", так как не может быть разрушен без использования пилы. Последние указанные композиты, имеющие адгезионные силы менее 10 Н, могут с легкостью удаляться вручную.

Как описано выше, новый композиционный материал согласно настоящему изобретению имеет состав и свойства, которые, по существу, хорошо подходят для применения в ортопедических целях.

В целом, композиционный материал можно использовать для формирования устройства для наружного скелета на части тела или конечности животного или человека. Устройство для наружного скелета можно использовать в качестве защитного щитка на голень, защиты для запястья или даже в качестве подложки для ноги в обувь. Однако он в особенности хорошо изучен в качестве шины или структуры отливки для иммобилизации или частичной иммобилизации части тела или конечности человека или животного.

Способ применения композиционного материала

Композиционный материал согласно настоящему изобретению изготавливается либо в виде заготовки, либо в виде требуемой специфической формы или модели. В идеале, заготовки и формы являются линейными, плоскими и легко складываются. Заготовки могут иметь, по существу, больший размер, чем

необходимый размер для наложения шины животному или человеку, называемому в настоящей заявке пациентом, или же, по существу, такой же размер.

В примере, где размер заготовки превышает требуемый размер, заготовку можно обрезать обычными ножницами или с помощью других стандартных способов отреза до ее наложения. Такая большая заготовка является предпочтительной с точки зрения того, что одну заготовку можно разрезать на несколько шин в разное время согласно размеру, необходимому для каждого случая. Следовательно, нет необходимости в хранении большого количества различных форм и размеров материала, которые занимают много места и могут редко использоваться. Кроме того, большое количество шин можно вырезать из одной заготовки таким образом, чтобы максимизировать использование материала и сократить количество отходного материала.

Когда кусок материала подходящего размера и формы получен, вырезан или выбран, он нагревается до требуемой рабочей температуры с помощью способов нагревания. Многочисленные способы нагревания известны в данной области техники, но предпочтительным является равномерное нагревание материала до конкретной требуемой температуры. Если температура слишком высокая, то возникает риск причинить дискомфорт или вред коже пациента. Если температура не достаточно высокая, то материал невозможно формовать должным образом в соответствии с формой части тела пациента.

Следовательно, согласно одному варианту реализации изобретения, композиционные материалы предложены наряду с нагревательным прибором, который, в частности, можно адаптировать для нанесения композиционного материала. Нагревательный прибор может иметь регулируемый термостат или может быть запрограммирован на автоматическое нагревание до требуемой температуры. В идеале нагревательный прибор имеет нагревательный элемент, способный нагревать целую заготовку или форму композиционного материала равномерно и полно. Размер нагревательного прибора должен быть достаточным для обработки материала композита, предназначенного для применения. Нагревательный прибор можно поставлять бесплатно наряду с бесплатными или платными заготовками или формами композиционного материала для привлечения людей для использования системы и материала.

В случаях, когда нагревательный элемент отличается от элемента, адаптированного для композиционного материала согласно настоящему изобретению, он может быть выбран из ряда известных нагревательных элементов, включая контактные нагревательные приборы, конвекционные нагревательные приборы, химические нагреватели и т.д.

Как только заготовка или форма материала композита нагрета до требуемой температуры, как описано выше, она может наноситься на тело пациента в требуемом положении с формированием устройства для наружного скелета. Преимущество материала согласно настоящему изобретению заключается в том, что он может обрабатываться вручную без какой-либо защиты, такой как перчатки. Не менее важным является тот факт, что материал может формироваться непосредственно на коже пациента. Однако предпочтительно в непосредственном контакте с кожей пациента находится такой материал, как марля или другой сетчатый/марлеподобный материал, и композиционный материал наносится поверх указанного материала.

Пока композиционный материал сохраняет гибкость и формуемость, он может приблизительно или точно подгоняться по форме части тела пациента. Кроме того, при неудачном первоначальном размещении еще формируемый материал может быть перемещен в более удачное положение. Если материал потерял требуемую формуемость, он может быть заново нагрет и подобным образом перемещен на новое положение. Одно из особых преимуществ материала согласно настоящему изобретению заключается в том, что он может многократно нагреваться и охлаждаться без нарушения его механических свойств.

Когда композиционный материал расположен нужным образом и сформован с получением требуемой формы, он может охлаждаться до такой температуры, при которой он может быть удален, но при которой поддерживает свою форму. Охлаждение может осуществляться в условиях окружающей среды, или же могут использоваться способы распыления воды или другого химического вещества на материал для ускорения его охлаждения. Кроме того, для охлаждения материала могут использоваться способы твердофазного охлаждения, такие как размещение холодного компресса или льда непосредственно на композиционный материал.

Если конечный вариант устройства желательно сохранить прикрепленным к конкретной части тела или конечности, можно использовать способы закрепления для удержания устройства на части тела. В случае наложения шины вокруг шины и части тела можно оборачивать марлевую повязку. За счет адгезионных свойств еще не охлажденного материала композита марля удерживается на месте, что ускоряет, таким образом, иммобилизацию намеченной части тела. При желании или при необходимости могут также использоваться отличные от марли материалы для закрепления.

Как только устройство остыло до температуры, близкой или равной комнатной температуре, с использованием или без использования способов скрепления, оно остается, по существу, жестким до момента его нагревания. В случае применения шины или отливки нет необходимости в удалении устройства для проведения диагностической визуализации, такой как рентген. Однако если шина или отливка изначально наносится на припухшую часть тела, ее легко можно нагревать и заново формовать для лучшего соответствия форме части тела без припухлости. Таким образом, снижается расход материала по

сравнению с известными устройствами, где требуется полная замена шины/отливки.

Когда исчезает необходимость в использовании устройства для предыдущей цели, его можно заново нагреть, при необходимости удалить и хранить либо в расплавленном виде, либо в неизменном виде до следующего использования. Полученный в результате материал при повторном применении обладает такими же механическими свойствами, как и при первом применении и, следовательно, не разрушается при многократном применении. При этом композиционный материал является биодegradуемым и, следовательно, при необходимости его утилизации является экологически безопасным.

Как указано выше, и как будет обсуждаться ниже в соответствии с примерами, композицию согласно настоящему изобретению можно использовать как композиционный материал для применения в качестве ортопедического материала. В качестве примеров указанных материалов могут быть приведены шины для пальца, как показано на фиг. 4, отливки на запястье, как показано на фиг. 5-7, и отливки для голеностопа. В целом, пластинчатые частицы формируют примерно от 30 до 70%, предпочтительно более 40 до примерно 60% от общей массы композиции, в случае шин для пальца и отливки для голеностопа примерно от 20 до 60%, предпочтительно примерно от 30 до 50% от общей массы композиции. Как правило, в больших отливках присутствует большая порция более крупных частиц, которые снижают общую массу отливки без нарушения свойств ее прочности.

Далее изобретение проиллюстрировано с помощью следующих неограничивающих примеров.

Во всех представленных ниже примерах используемый поликапролактоновый полимер представлял собой коммерчески доступный гомополимер PCL, поставляемый под торговым названием CAPA 6800, Perstorp Ltd., Швеция. Поликапролактон, имеющий скорость течения расплава примерно 3 г/10 мин (измерено при 150°C и массе 2,16 кг), называется "PCL-3". Как указано выше, другой используемый капролактоновый гомополимер имеет значительно более высокую скорость течения расплава, составляющую примерно 7 г/10 мин, и называется "PCL-7".

Древесный материал, если особо не указано, представляет собой стандартную еловую щепу, произведенную на финском лесопильном заводе. В некоторых примерах использовались древесные частицы других пород дерева. Щепу, в частности еловую щепу, иногда использовали в виде просеянной фракции со средним размером элементов 1-2,5 мм.

Пример 1

Влияние усиливающего компонента на механические свойства изучали с помощью испытания на 3-точечный изгиб. Прочность на изгиб и модули композитов измеряли с помощью универсальной испытательной установки Instron 4411. В качестве контроля использовали чистый PCL без какого-либо усиления.

Тестируемые образцы (размером 55×10,5×5,5 мм) готовили путем смешения в постоянном соотношении древесной щепы разного размера (30 мас.%) и гомополимера эpsilon-поликапролактона (70 мас.%) и прессования в тефлоновую форму, плавления и формования образцов до достижения однородного распределения компонентов. Образцы тестировали при постоянной поперечной скорости 10 мм/мин. Усилия на 3-точечный изгиб представлены графически на фиг. 1, и удельный модуль упругости Юнга представлен на фиг. 2.

На фиг. 1 отчетливо наблюдается усиливающий эффект древесных частиц, влияющий на прочность на изгиб композитов. Для чистого полимера PCL (CAPA 6800) напряжение при растяжении при пределе текучести составляет 19 МПа, но после добавления 30 мас.% отличающихся по размеру древесных частиц к полимеру значения напряжения увеличивались более чем на 20% с достижением значения ~27 МПа в лучшем случае. Различия в значении удельного модуля для чистого PCL и представленных в настоящей заявке композитов были еще больше (фиг. 2). Чистый PCL имел значение удельного модуля ~400 МПа, и соответствующее значение для композита, усиленного древесным материалом, частицы которого имели средний объем 10 мм³, было немного выше 1500 МПа. В худшем случае значение модуля композита, усиленного с помощью малых древесных частиц, все еще в два раза превышало значение для чистого PCL гомополимера.

Пример 2

Плотность образцов, полученных согласно примеру 1, в ходе механического исследования измеряли путем определения размера стандартных образцов и их взвешивания. Плотности композитов графически представлены на фиг. 3. Очевидно, что композиты согласно настоящему изобретению имеют значительно меньшую плотность, чем поликапролактон, и поэтому подходят для наложения легковесной шины.

Как упомянуто выше, в публикации международной заявки WO 94/03211 описан композиционный материал на основе поликапролактона, измельченной миндальной скорлупы и древесной муки. Известный материал имеет некоторые недостатки, такие как высокая плотность, составляющая 1,1 кг/дм³ или даже больше, из-за малых размеров частиц материала наполнителя [древесный материал, менее чем 600 микрон (600 мкм)].

Пример 3

Композиционный материал, полученный согласно примеру 3, формовали с получением пластины, подходящей для производства отливки для поддержки пальца ("шины для пальца").

Приблизительно 5 г композиционного материала наносили на пластину при 100°C и позволяли ему охлаждаться. Композит снова нагревали до 70°C и еще теплый и формуемый (при температуре выше 65°C) композит отливки обрабатывали с помощью валика с формированием пластины толщиной приблизительно 2 мм. Размер полученной пластины композита составлял 35×60 мм.

На фиг. 4 показано применение шины для пальца. На верхнем рисунке изображен поврежденный (молоткообразный) указательный палец 2, который имеет разрыв мышцы-разгибателя. Очевидно, что пластину композита 1 можно нанести непосредственно на дорзальную сторону молоткообразного пальца 2. Пластины композита можно придать форму в соответствии с формой пальца таким образом, чтобы ладонная часть пальца оставалась открытой. При охлаждении композит шины затвердевает. Охлаждение ускоряли с помощью влажной ткани. После охлаждения обычный бандаж (полосы 3a и 3b) можно добавить для иммобилизации нуждающегося в лечении пальца.

При удалении композита отливки 1 наблюдается гладкая внутренняя поверхность шины, не имеющая складок или других неровностей, вызывающих раздражение кожи.

Пример 4

Данный пример описывает получение многократно формуемой отливки на запястье 11, имеющей общую форму, показанную на фиг. 5.

Приблизительно 100 г композиционного материала, приготовленного согласно примеру 1, наносили на металлическую пластину и прокладочную бумагу при 100°C и позволяли охлаждаться. Композит повторно нагревали до 70°C и еще теплый и формуемый композит отливки обрабатывали с получением толстой пластины толщиной приблизительно 6 мм. Избыток еще теплого материала обрезали ножницами. Край отреза аккуратно формовали вручную для сглаживания острых краев. Размер полученной пластины композита составлял 12×25 см.

Пластины композита наносили прямо на смещенное запястье. Пластины композита оставляли открытой на медиальной стороне запястья. Запястье держали смещенным до затвердевания повязки.

Полуоткрытую повязку на запястье можно легко удалить и формовать заново в случае воображаемой клинической необходимости исправления полученного смещения костей запястья. Отливки для запястья могут повторно размягчаться в печи, нагретой до 70°C, или на водяной бане и заново наноситься в правильном положении на запястье.

Пример 5

Данный пример описывает процесс производства анатомической отливки на голеностоп и его применение.

200 г материала композита, изготовленного согласно примеру 2, наносили на прокладочную бумагу при 100°C и позволяли охлаждаться. Композит повторно нагревали до 70°C в горячей печи с получением толстой пластины толщиной приблизительно 8 мм. Еще теплую пластину композита размером 15×40 см обрезали ножницами до получения анатомической формы. Особый участок, за который медицинскому персоналу необходимо придерживать ногу во время перемещения голеностопа, оставляли частично открытым. Также отрезали дополнительные полоски, чтобы позже прикрепить их на переднюю сторону отливки. Край отреза аккуратно формовали вручную для сглаживания острых краев.

На фиг. 6 показана общая форма полученной пластины отливки. Номер позиции 21 обозначает пластину отливки, и номера 22-24 обозначают складные полоски.

На фиг. 7a и 7b показано возможное повторное формование пластины композита 21 при нанесении непосредственно на ногу во время перемещения голеностопа после повреждения.

Таким образом, во время применения необходимо держать ногу в перемещенном состоянии до тех пор, пока повязка не затвердеет. Пока материал еще мягкий, отрезанные полоски 22 и 23 складываются по линиям сгиба 25 и 26 и прижимаются мягко на переднюю сторону композиционной отливки. Отрезанную полосу 24 можно подобным образом загнуть и оформить путем укладки ее боковых частей вдоль линий сгиба 27 и 28. Материал не прилипает, но он хорошо закрепляется сам за себя, пока является формуемым, то есть при температуре выше 65°C.

Пример 6

Приведенный пример иллюстрирует, как исследование адгезии согласно тесту на отрыв показывает относительную прочность прикрепления данной повязки/бандажа к поверхности (материалу и текстуре) композита шины. Расплавленный WPC материал может считаться клеящимся материалом, приклеивающимся при надавливании. Согласно исследованию марлеву повязку придавливали с помощью стальной заготовки к поверхности расплавленного композита в течение 30 с и оставляли охлаждаться до комнатной температуры (RT). После затвердевания композита марлю отслаивали от субстрата под углом 180° при постоянной скорости отрыва с использованием устройства для механического тестирования. Измерения осуществляли согласно модифицированному стандарту SFS-EN 1939 (стандартный способ исследования адгезии в тесте на отрыв приклеивающийся при нажатии пленки).

Пластину композита (ширина×длина×толщина = 60×~90×~3,5 мм) помещали в печь и позволяли находиться при температуре 65°C в течение 30 мин. После процедуры нагревания пластину композита удаляли из печи с последующим придавливанием полоски эластичной марлевой повязки (ширина 50 мм, длина ~250 мм, толщина 0,6 мм) к пластине композита с использованием массы 3,3 кг (0,09 бар). Марлю укладывали дважды на пластину композита так, чтобы область (размером: ширина×длина×толщина = 60×20×3,1 мм) была свободна. Через 30 с давящую заготовку удаляли и систему композит/марля позволяли охлаждаться до комнатной температуры. После охлаждения систему помещали в устройство для тестирования Instron. Свободный конец полосы соединяли с тянущим рычагом и пластину композита устанавливали горизонтально на подставке под углом ~180°, который не менялся во время отрыва пленки от поверхности композита (фиг. 8). Скорость отрывания была постоянной и составляла 50 мм/мин. Получали значения усилий на отрыв как функцию расстояния. Процесс отрыва заканчивали по достижении последних 20 мм испытываемого образца.

Как можно видеть на фиг. 8, композит, изготовленный из PCL-7 и малых древесных частиц с массовым отношением 60:40 (размер частиц между 0-0,8 мм), имел нулевую адгезионную силу (материал имел такие же свойства, как материал, представленный в публикации международной заявки WO 94/03211). После замены древесных частиц на большие (размер частиц между 1-5 мм) выявляли адгезионную силу в диапазоне от 1 до 50 Н. Указанная сила является достаточной для адгезии биндажа к поверхности с тем, чтобы избежать его скольжения при наложении шины пациенту. Когда большие древесные частицы комбинировали с поликапролактоном с высокой молекулярной массой в массовом отношении 70:30, достигалась адгезионная сила 23 Н.

Размер древесных частиц в композитах, содержащих более 40 мас.% древесного материала, имеет существенное влияние на адгезивные свойства композита. Например, композит, состоящий на 40 мас.% из древесной пыли и на 60 мас.% из CAPA 6500, обладает крайне гладкой поверхностью, подобной картону, без каких-либо адгезивных свойств. После замены древесных частиц на более длинные наблюдалась минимальная адгезия, достаточная для стабильного удержания материала повязки во время процедуры наложения шины по окружности.

Необходимо отметить, что сам PCL-7 имеет адгезионную силу, равную 197 Н. Адгезия очень сильная, и марлевая повязка не может вручную отделяться от образца полимера.

Пример 7

Массу материала размягчали до рабочей температуры 65°C в алюминиевом стакане (глубина по меньшей мере на 15 мм больше ожидаемой глубины проникновения). Стакан помещали на поверхность "ступени" аппарата для исследования проникновения (фиг. 9) и подводили иглу для контакта с поверхностью образца. Показания шкалы подводили до нуля и иглу выпускали ровно в течение 5 с. Показания шкалы записывали. Процедуру повторяли трижды.

Проникновение определяется по шкале индикатора, имеющей 0-400 делений, каждое из которых отражало проникновение на 0,1 мм. Материалы, представленные на фигурах, представляют собой PCL-3 (поликапролактоновый гомополимер, имеющий MFI 3 г/10 мин/2,16 кг/заготовка, 160°C); PCL-40 (поликапролактоновый гомополимер, имеющий MFI 40 г/10 мин/2,16 кг/заготовка 160°C); PCL-3/s-40% (композит, состоящий из поликапролактона MFI =3 и еловой стружки с массовой долей, равной 40); PCL-3/s-50% (композит, состоящий из поликапролактона MFI =3 и еловой стружки с массовой долей, равной 50).

На фиг. 9 показана глубина проникновения иглы для PCL гомополимеров и древесно-пластиковых композитов. Эксперименты осуществляли с помощью универсального ручного пенетрометра.

Примеры и конкретные варианты реализации изобретения не ограничивают настоящее изобретение. Специалисту в данной области техники очевидно, что возможны различные применения и модификации материала композита, представленного в настоящей заявке, в пределах объема настоящего изобретения. В частности, возможно добавление дополнительных слоев к материалу композита, например, слоя тканого материала для его непосредственного контакта с кожей пациента для создания комфорта или слоя, содержащего химическую композицию, которая при активации приводит к автоматическому нагреву материала композита до достижения формуемого состояния, таким образом, исключая необходимость в применении дополнительных способов нагревания.

Композиционные материалы согласно настоящему изобретению имеют средние значения проникновения между 15 и 50. Значение зависит от массовой доли древесного материала в композите. Чем больше древесного материала, тем меньше значение. Когда массовая доля древесного материала в композите составляет между 15 и 50, композиты выдерживают достаточное сжатие во время их нанесения и становится возможным избежать образования разрывов и вмятин во время нанесения.

Пример 8

Результаты исследования температуры поверхности дают основную информацию о температуре поверхности композита после завершения процедуры нагревания испытываемого образца в печи. Для имитации процесса охлаждения пластину композита при реальном нанесении испытываемого образца нагревали до 65°C и помещали непосредственно на кожу бедра и позволяли достичь равновесной температуры. За процессом охлаждения пластины следили с помощью инфракрасного (IR) термометра в форме писто-

лета. Подобное исследование также осуществляли путем нанесения нагретого испытуемого образца на материал, имеющий низкую теплопроводность (подложка Astro Turf®), который размещался на кабинетном столе при температуре окружающей среды (22°C), и позволяли образцу достигать равновесной температуры.

Композит испытуемого образца (10 см×40 см×4 мм) помещали в нагревательное устройство собственного производства и нагревали до 65°C. После завершения процесса нагревания образец удаляли из печи и помещали либо на кожу бедра, либо на подложку (Astro Turf®), покрытую прокладочной бумагой. За температурой охлаждения поверхности композита шины следили с помощью инфракрасного (IR) термометра в форме пистолета (Tamo Distance Thermo).

Охлаждение композита шины согласно настоящему изобретению при помещении его на подложку, имеющую низкую теплопроводность, отражает ситуацию, когда шина имеет минимальное время достижения температуры, равной температуре окружающей среды. На основе полученных результатов процесс охлаждения может быть разделен на три фазы. 1) Фаза быстрого охлаждения, когда температура тестируемого образца снижается от исходной температуры ~65 до 38°C в течение 5 мин. 2) Фаза устойчивого состояния, когда температура испытуемого образца сохраняется при 38°C в течение 5 мин. 3) Фаза медленного охлаждения, когда температура испытуемого образца медленно приближается к температуре, равной температуре окружающей среды в течение 50 мин.

Охлаждение композита шины согласно настоящему изобретению при помещении его непосредственно на кожу бедра отражает ситуацию, когда шина имеет минимальное время достижения температуры, равной температуре конечности ~31°C без использования дополнительных способов охлаждения (например, охлаждающего распыления). В целом, температурное поведение испытуемого образца совпало с данными, представленным в предыдущем эксперименте. Единственное отличие заключалось в более быстрых фазах быстрого охлаждения и медленного охлаждения. Температура испытуемого образца снижалась от ~67 до 38°C в течение 3 мин. 2) Фаза устойчивого состояния при 39°C длилась в течение 5 мин. 3) Фаза медленного охлаждения, когда температура испытуемого образца медленно приближалась к температуре, равной температуре окружающей среды, длилась в течение 30 мин.

Пример 9

Самоподдерживающий тест/тест полного затвердевания дает информацию об изменениях пластичности композита испытуемого образца в процессе его охлаждения от 65°C до равновесной температуры. Пластичность испытуемого образца тестировали вручную, при этом загибали одну сторону образца и позволяли ей свободно опускаться. Пластичность терялась, когда сторона образца пластины переставала опускаться полностью. Регистрировали время достижения указанного состояния. С этого момента формуемость композита была ограничена. Самоподдерживающий тест осуществляли при двух разных температурах окружающей среды (температуре кожи и комнатной температуре), как показано в исследовании температуры поверхности. На изолированной модели эксперимента (с покрытием) пластичность утрачивалась через 5 мин. После достижения указанного момента испытуемый образец сохранял частичную эластичность в течение дополнительных 5 мин с последующим конечным затвердеванием в течение 1 ч.

На экспериментальной модели на коже (бедро) пластичность утрачивалась через 3 мин. После достижения этого момента испытуемый образец сохранял частичную эластичность в течение дополнительных 5 мин с последующим конечным затвердеванием в течение получаса.

Через 15 мин после охлаждения композит приобретал достаточную несущую способность (80-90% от максимального значения). С указанного момента времени никакие изменения формы композита невозможны

Пример 10

Анализ изменения объема полимера проводили для термопластичного полимера, используемого в примере 1. Как видно из кривых теплового расширения (фиг. 12), эффект переохлаждения полимера отвечает за требуемую формуемость нагретой до температуры 40°C системы для наложения шины. Способность к формовке полимера восстанавливается только после повторного нагревания полимера до 65°C.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Заготовка для ортопедической шины в форме линейной структуры, имеющей ширину, длину и толщину, выполненная из композиционного материала, имеющего первый компонент, образованный полимером, и второй компонент, образованный усиливающим материалом, причем

первый компонент включает биodeградируемый термопластичный полимер, выбранный из группы, включающей поликапролактон, полилактид, полигликолид, сополимер молочной и гликолевой кислот и их смеси, и

второй компонент включает древесный материал, полученный из пластинчатых или гранулообразных древесных частиц, причем указанные частицы получены из сырьевого материала, включающего

древесные частицы, щепу или гранулы лиственных и хвойных древесных пород, имеющие размер более 0,6 и до 3,0 мм, причем

композиционный материал является формуемым при температуре от 50 до 120°C.

2. Заготовка по п.1, отличающаяся тем, что она выполнена в форме прямоугольной пластины, имеющей ширину от 10 до 500 мм, длину от 10 до 1000 мм и толщину от 1,5 до 10 мм, и содержит от 30 до 90 мас.ч. термопластичного полимера, представляющего собой поликапролактоновый гомополимер или смесь поликапролактоновых гомополимеров, имеющих молекулярную массу от 80,000 до 200,000 г/моль, и от 70 до 10 мас.ч. древесного материала, представляющего собой древесные гранулы, имеющие средний размер частиц от более 0,6 до 3,0 мм, причем гранулы распределены в поликапролактоновом гомополимере, и композиционный материал является формуемым при температуре от 50 до 70°C и жестким при температуре окружающей среды.

3. Заготовка по п.1, отличающаяся тем, что линейная структура имеет форму пластины, листа, ленты или пленки, причем пластинчатые древесные частицы предпочтительно ориентированы вдоль оси, параллельной длине линейной структуры.

4. Заготовка по любому из пп.1-3, отличающаяся тем, что линейная структура имеет форму прямоугольной пластины, имеющей толщину от 1 до 50 мм, предпочтительно от 1,5 до 30 мм, в частности от 1,5 до 20 мм.

5. Заготовка по любому из пп.1-4, отличающаяся тем, что древесный материал, полученный из пластинчатых древесных частиц, составляет по меньшей мере 10%, предпочтительно от 20 до 100%, в частности от 30 до 100% от общей массы второго компонента.

6. Заготовка по любому из пп.1-5, включающая от 5 до 99 мас.ч., в частности от 40 до 99 мас.ч., предпочтительно от 40 до 80 мас.ч. термопластичного полимера и

от 1 до 95 мас.ч., в частности от 1 до 60 мас.ч., предпочтительно от 20 до 60 мас.ч. древесного материала, причем масса древесного материала рассчитана на основе сухой массы древесного материала.

7. Заготовка по любому из пп.1-6, отличающаяся тем, что первый компонент образует матрицу композиционного материала, в которой диспергирован второй компонент.

8. Заготовка по любому из пп.1-7, отличающаяся тем, что термопластичный полимер выбран из группы, включающей эpsilon-капролактоновые гомополимеры, смеси эpsilon-капролактоновых гомополимеров и биodeградируемых термопластичных гомополимеров, содержащие 5-99 мас.%, в частности от 40 до 99 мас.% эpsilon-капролактонового гомополимера, и 1-95 мас.%, в частности от 1 до 60 мас.% биodeградируемого термопластичного полимера.

9. Заготовка по любому из пп.1-8, отличающаяся тем, что первый компонент дополнительно содержит термопластичные полимеры, представляющие собой сополимеры, образованные звеньями из эpsilon-капролактоновых мономеров и звеньями из молочной и гликолевой кислот, содержащие от 5 до 99 мас.%, в частности от 40 до 99 мас.% звеньев из эpsilon-капролактоновых мономеров, и от 1 до 95 мас.%, в частности от 1 до 60 мас.% звеньев из молочной или гликолевой кислоты.

10. Заготовка по любому из пп.1-9, включающая первый полимерный компонент, имеющий среднюю молекулярную массу от 60,000 до 500,000 г/моль, в частности от 80,000 до 250,000 г/моль, предпочтительно от 100,000 до 200,000 г/моль.

11. Заготовка по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что плотность композиционного материала по меньшей мере на 5% меньше плотности эpsilon-капролактонового гомополимера.

12. Заготовка по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что сгибающее усилие при 3-точечном изгибе композиционного материала по меньшей мере на 5% выше сгибающего усилия для эpsilon-капролактонового гомополимера.

13. Заготовка по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что значение модуля Юнга в испытаниях на 3-точечный изгиб композиционного материала по меньшей мере на 10% выше, чем для эpsilon-капролактонового гомополимера.

14. Заготовка по любому из пп.1-13, отличающаяся тем, что пластинчатые древесные частицы имеют средний размер в наименьшем измерении по меньшей мере 0,5 мм, предпочтительно по меньшей мере 0,7 мм, в частности от 1 до 40 мм, предпочтительно от 1,2 до 20 мм, предпочтительно от 1,5 до 10 мм, наиболее предпочтительно от 1 до 5 мм.

15. Заготовка по любому из пп.1-14, отличающаяся тем, что отдельная древесная частица имеет размер по меньшей мере в двух измерениях больше 1 мм и в одном измерении размер больше 0,1 мм, причем средний объем древесной частицы составляет по меньшей мере 1 мм³.

16. Заготовка по любому из пп.1-15, дополнительно включающая материал в виде частиц, волокнистый материал или их комбинацию в качестве усиливающего компонента, причем указанный компонент составляет от 1 до 15% от массы второго компонента.

17. Заготовка по любому из пп.1-16, которая обладает способностью к формованию в форме шины для пальца, отливки на запястье или отливки на голеностоп, локтевой сустав, плечо или колено путем

нагревания материала заготовки до температуры в диапазоне от 50 до 70°C и последующего охлаждения материала.

18. Заготовка по любому из пп.1-16, которую можно комбинировать с тканью, нетканым материалом, прокладочным материалом, карманами и креплениями, формирующими ортез или защитную прокладку, например, защитным щитком на голень.

19. Заготовка по любому из пп.1-18, отличающаяся тем, что композиционный материал является жестким при температуре менее 50°C, в частности при температуре окружающей среды, и до температуры по меньшей мере 45°C.

20. Набор, включающий заготовку по любому из пп.1-19 и герметичную упаковку.

21. Набор по п.20, отличающийся тем, что упаковка включает инструкцию по применению.

22. Способ формования композиционного материала для обеспечения плотного прилегания к части тела млекопитающего, включающий

обеспечение, по существу, прямоугольной и плоской заготовки, выполненной из композиционного материала, по любому из пп.1-19, включающего первый компонент, образованный полимером, и второй компонент, образованный усиливающим материалом, при этом

первый компонент включает биodeградируемый термопластичный полимер, выбранный из группы, включающей поликапролактон, полилактид, полигликолид, сополимер молочной и гликолевой кислот и их смеси, и

второй компонент включает древесный материал, полученный из пластинчатых или гранулообразных древесных частиц, причем указанные частицы получены из сырьевого материала, включающего древесные частицы, щепу или гранулы лиственных и хвойных древесных пород, имеющие размер более 0,6 и до 3,0 мм,

причем композиционный материал является формуемым при температуре от 50 до 120°C,

нагревание заготовки до температуры в диапазоне от 50 до 70°C для приведения материала заготовки в состояние, подходящее для формования вручную,

нанесения заготовки на целевую часть тела таким образом, чтобы заготовка приняла форму целевой части, и

охлаждение заготовки до температуры менее 45°C для придания материалу заготовки жесткости.

23. Способ по п.22, отличающийся тем, что заготовку нагревают в контактном нагревательном приборе, бесконтактном нагревательном приборе, печи или инфракрасном нагревательном приборе.

24. Способ по п.22 или 23, отличающийся тем, что заготовку требуемой формы вырезают перед ее нагреванием.

25. Способ по п.22 или 23, отличающийся тем, что заготовку активно охлаждают с помощью охлаждающего покрытия, охлаждающего распыления, путем слабого наддува воздуха или с помощью другого способа, приводящего к усилению теплоотвода с поверхности заготовки.

26. Способ формования съемного экзоскелетного устройства на части тела человека или животного, включающий следующие этапы:

формование композиционного материала с получением заготовки по любому из пп.1-19 требуемой линейной формы,

нагревание заготовки, имеющей линейную форму, в нагревательном устройстве до температуры, достаточно высокой для размягчения композиционного материала заготовки, но не настолько высокой, чтобы нанести вред коже человека или животного,

размещение заготовки с размягченным композиционным материалом на требуемой части тела человека или животного таким образом, чтобы она подходила по форме к требуемому трехмерному экзоскелетному контуру наружного скелета,

охлаждение заготовки, сформованной в соответствии с формой трехмерного экзоскелетного контура, до температуры, равной температуре окружающей среды, таким образом, чтобы сформованное устройство имело такую же жесткость, что и заготовка линейной формы до нагревания,

причем указанный композиционный материал получают из гомогенной смеси первого компонента, образованного полимером, и второго компонента, образованного усиливающим материалом, причем

первый компонент включает биodeградируемый термопластичный полимер, выбранный из группы, включающей поликапролактон, полилактид, полигликолид, сополимер молочной кислоты и гликолевой кислоты и их смеси, и

второй компонент включает древесный материал, полученный из пластинчатых или гранулообразных древесных частиц, причем указанные частицы получены из сырьевого материала, включающего древесные частицы, щепу или гранулы лиственных и хвойных древесных пород, имеющие размер более 0,6 и до 3,0 мм, причем большая часть древесного материала состоит из древесных частиц, больших по размеру, чем частицы порошка,

причем композиционный материал является формуемым при температуре от 50 до 120°C.

27. Способ по п.26, отличающийся тем, что в первый момент времени производят композиционный материал, во второй момент времени композиционный материал формируют с получением заготовки тре-

буемой линейной формы и в третий момент времени сформованной заготовке с нагретым композиционным материалом, имеющей линейную форму, придают требуемую форму трехмерного экзоскелетного контура, при этом второй момент времени, по существу, ближе к первому моменту времени, чем к третьему моменту времени.

28. Способ по п.26 или 27, отличающийся тем, что композиционный материал формуют с получением заготовки требуемой линейной формы во время его производства с помощью способа, выбранного из резки лазером, гидроабразивной резки, механической резки, тиснения и экструдирования.

29. Способ по любому из пп.26-28, отличающийся тем, что в первый момент времени производят композиционный материал, во второй момент времени композиционный материал формуют до получения заготовки требуемой линейной формы и в третий момент заготовке придают требуемую форму трехмерного экзоскелетного контура, при этом второй момент времени, по существу, ближе к третьему моменту времени, чем к первому моменту времени.

30. Способ по п.29, отличающийся тем, что композиционный материал формуют до получения требуемой линейной формы заготовки путем нарезки вручную композиционного материала.

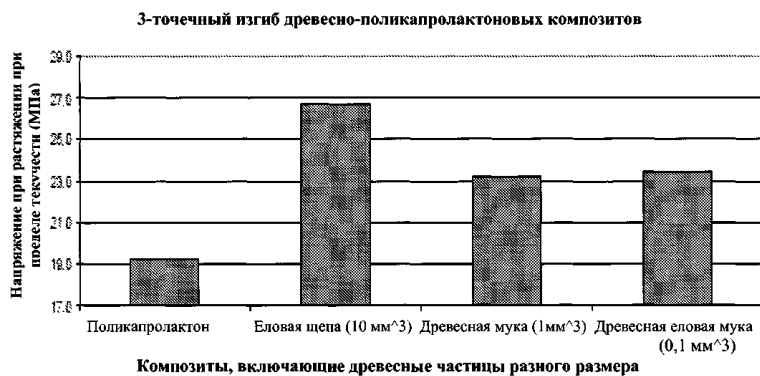
31. Способ по любому из пп.26-30, включающий дополнительный этап, который осуществляют до охлаждения нагретой заготовки, закрепление экзоскелетного устройства на целевую часть тела с использованием адгезионных свойств нагретого композиционного материала.

32. Способ по любому из пп.26-31, отличающийся тем, что охлаждение сформованного экзоскелетного устройства осуществляют с помощью одного или более из следующих способов: снижение температуры устройства в условиях окружающей среды, распыление на устройство жидкости или газа более низкой температуры, чем температура устройства, или помещение на поверхность устройства твердой массы более низкой температуры, чем температура окружающей среды.

33. Способ по любому из пп.26-32, отличающийся тем, что большинство указанных древесных частиц, имеющих размер больше, чем порошок, являются гранулообразными или пластинчатыми частицами и составляют более 70% древесного материала, причем древесный материал составляет более 70% второго компонента.

34. Способ по любому из пп.26-33, отличающийся тем, что древесный материал состоит, по существу, из гранулообразных частиц, имеющих кубическую форму с размером больше чем 0,6 и до 3,0 мм, в частности от 1 до 2,5 мм.

35. Способ по любому из пп.26-34, отличающийся тем, что предназначен для иммобилизации части тела.

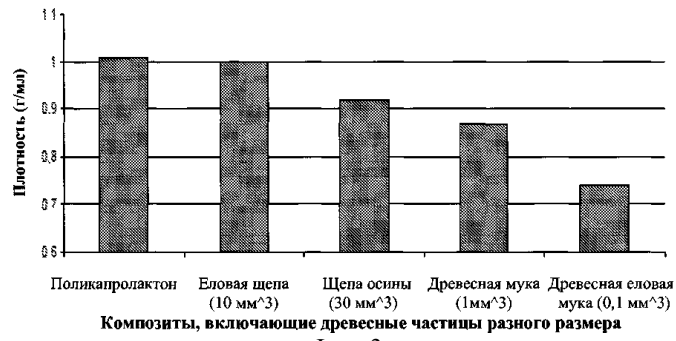


Фиг. 1

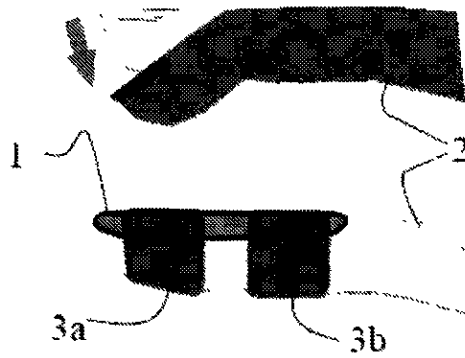


Фиг. 2

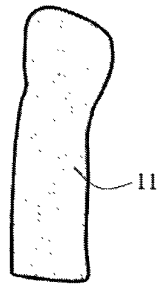
Плотность материала WPC (древесно-полимерного композита)



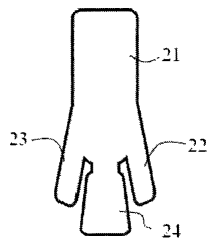
Фиг. 3



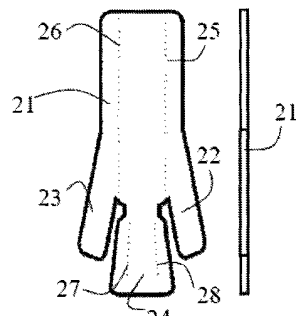
Фиг. 4



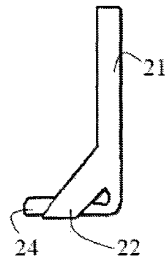
Фиг. 5



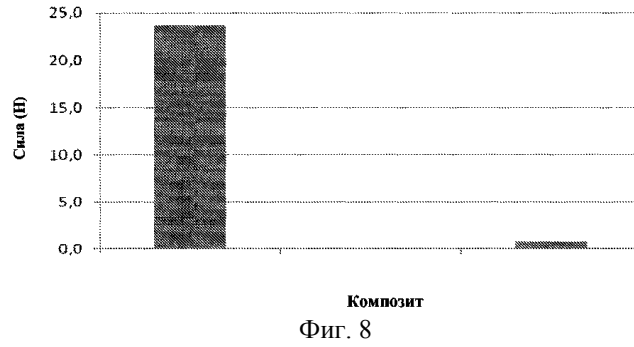
Фиг. 6



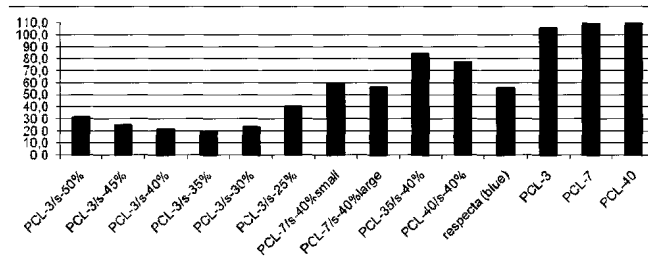
Фиг. 7а



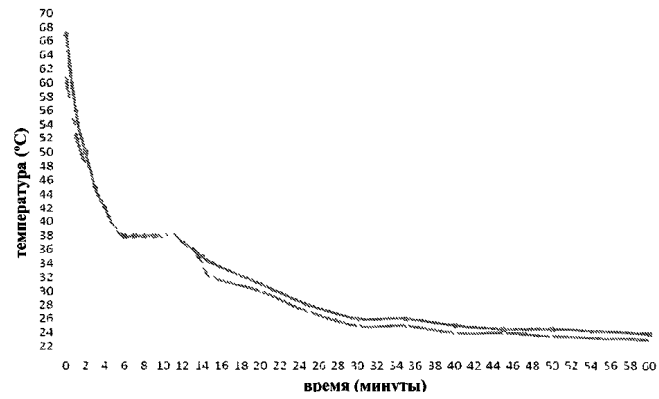
Фиг. 7b



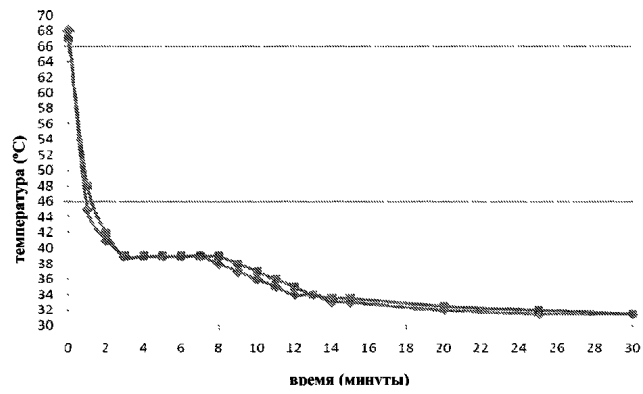
Фиг. 8



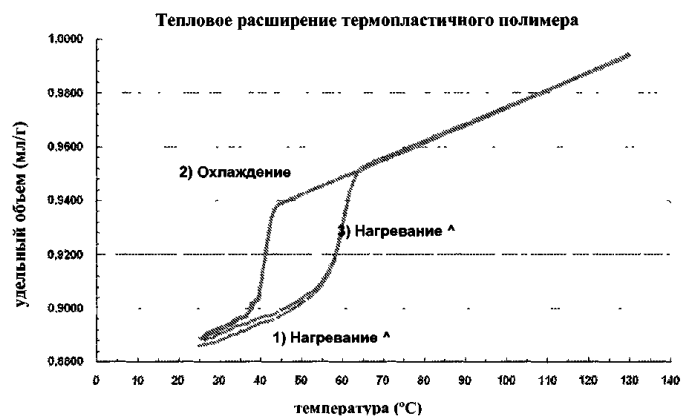
Фиг. 9



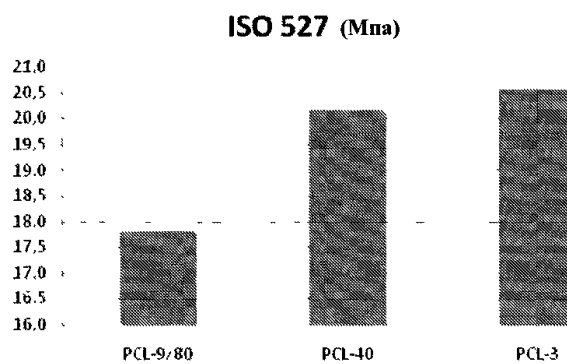
Фиг. 10



Фиг. 11



Фиг. 12



Фиг. 13

