

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 301 214
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 88109418.9

51

Int. Cl.4: **D06M 15/00 , D06M 15/564 ,
D06M 15/263**

22

Anmeldetag: 14.06.88

30

Priorität: **24.06.87 DE 3720762
07.08.87 DE 3726268**

71

Anmelder: **BAYER AG**

D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.02.89 Patentblatt 89/05

Anmelder: **Karl Otto Braun KG
Postfach 40
D-6759 Wolfstein(DE)**

84

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

72

Erfinder: **Richter, Roland, Dr.
Roggendorfstrasse 53
D-5000 Köln 80(DE)**
Erfinder: **Mayer, Wolfram, Dr.
Auf dem Heidchen 17
D-5068 Odenthal-Glöbusch(DE)**
Erfinder: **Langen, Günter, Dr.
Am Herrenacker 7
D-6759 Wolfstein(DE)**
Erfinder: **Leyser, Willy, Dipl.-Ing.
Oberes Schleidchen 13
D-6799 Bedesbach(DE)**

54

Textiles Flächengebilde mit Reaktivharz.

57

Textile Flächengebilde mit Reaktivharz bestehen aus Fasern eines Elastizitätsmoduls von 200 bis 2500 daN/mm² und weisen vor der Aushärtung eine Dehnbarkeit in Längsrichtung von mehr als 10 % auf. Die mit Reaktivharz beschichteten oder imprägnierten textilen Flächengebilde können als Konstruktionsmaterialien, insbesondere als Stützverbände in der Medizin oder für technische Vorrichtungen, verwendet werden.

EP 0 301 214 A2

Textiles Flächengebilde mit Reaktivharz

Die Erfindung betrifft Konstruktionsmaterialien, insbesondere für medizinische Stützverbände oder technische Vorrichtungen, die außer einer Querelastizität noch eine Längselastizität aufweisen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihrer Verwendung.

Die erfindungsgemäßen Konstruktionsmaterialien bestehen im allgemeinen aus einer Trägerschicht, die mit einem Reaktivharz beschichtet und/oder imprägniert ist.

Im allgemeinen können die erfindungsgemäßen Konstruktionsmaterialien zur Versteifung, Formgebung und Abdichtung im medizinischen oder technischen Bereich verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Konstruktionsmaterialien können aber auch zur Herstellung von Behältern, Filtern, von Rohren, zum Verbinden von Konstruktionselementen, zur Fabrikation von dekorativen oder künstlerischen Artikeln, zu Versteifungszwecken oder als Füll- bzw. Dichtungsmaterial für Fugen und Hohlräume eingesetzt werden.

Konstruktionsmaterialien, die aus einem flexiblen Träger bestehen, der mit einem wasserhärtenden Reaktivharz beschichtet oder getränkt ist, sind bereits bekannt. Beispielsweise sei die DE-A 23 57 931 genannt, in der Konstruktionsmaterialien aus flexiblen Trägern, wie Gewirken, Geweben oder Vliesen, beschrieben werden, die mit wasserhärtenden Reaktivharzen, wie Isocyanaten oder durch Isocyanatgruppen modifizierte Präpolymere, beschichtet oder getränkt sind. Um die Festigkeit dieser Konstruktionsmaterialien zu erhöhen, wurden Trägermaterialien aus Glasfasern verwendet (US 45 02 479). Diese bekannten Trägermaterialien sind jedoch nur in der Querrichtung dehnbar, in der Längsrichtung jedoch praktisch starr, um damit eine höhere Stabilität zu erreichen (US 45 02 479, Spalte 3, Zeile 45 bis 47).

Nachteilig an den nur in Querrichtung dehnbaren Trägermaterialien ist das Auftreten von Falten bei der Anbringung des Materials auf einem ungleichmäßigen Untergrund mit konischen Erhebungen bzw. variablen Radien, z.B. einem menschlichen Bein.

In der US 46 09 578 werden als Träger für Konstruktionsmaterialien Raschel- und Trikotgewirke aus Glasfasern genannt, die in einer bestimmten Wirkweise verarbeitet sind. Diese Träger weisen außer der Querdehnung eine Längsdehnung von wenigstens 22 bis 25 % auf. Die Längsdehnung ist bei diesen Gewirken aufgrund einer bestimmten Legart bei der Maschenbildung und der hohen Rückstellkräfte der Glasfasern (Elastizitätsmodul 7000 bis 9000 [daN/mm²]) gegeben.

Konstruktionsmaterialien auf Basis von Glasfasern, wie sie in der US 46 09 578 beschrieben werden, haben den Nachteil der schlechten Röntgentransparenz. Auch bilden sie an den Bruchstellen scharfe Kanten aus, die zu Verletzungen führen. Nachteilig ist außerdem das Auftreten von Glasstaub bei der Herstellung und dem Abnehmen des Konstruktionsmaterials.

Konstruktionsmaterialien wie sie in der US 46 09 578 beschrieben werden, lassen sich nicht mit anderen Fasern als Glasfasern herstellen. Andere Fasern als Glasfasern weisen wesentlich geringere Elastizitätsmodule auf, so daß man keine Träger mit vergleichbarer Längs- und Querdehnung erhält.

Es wurden textile Flächengebilde gefunden, welche mit einem wasserhärtenden Reaktivharz imprägniert und/oder beschichtet sind, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus organischen Fasern mit einem Elastizitätsmodul von 200 bis 2500 daN/mm² bestehen und vor der Aushärtung eine Dehnbarkeit in Längsrichtung von mehr als 10 % aufweisen.

Überraschenderweise weisen die erfindungsgemäßen Flächengebilde außer einer Dehnung in Querrichtung auch eine in Längsrichtung auf.

Die Längsrichtung bedeutet in der Regel die Verarbeitungsrichtung des Textils, also beispielsweise in Richtung der Kette oder der Maschenstäbe.

Querrichtung bedeutet in der Regel senkrecht zur Verarbeitungsrichtung des Textils, also in Richtung von Schuß oder Maschenreihe.

Die erfindungsgemäßen Flächengebilde können in verschiedenen geometrischen Formen vorliegen. Bevorzugt liegen sie in Bandform vor, wobei die lange Seite des Bandes der Verarbeitungsrichtung des Textils entspricht.

Organische Fasern für die erfindungsgemäßen Flächengebilde können Naturfasern oder Chemiefasern sein.

Als Naturfasern seien besonders Fasern von Pflanzenhaaren, wie Baumwolle, Bastfasern, wie Hanf und Jute und Hartfasern, wie Sisal, genannt. Insbesondere bevorzugt werden Baumwollfasern.

Als Chemiefasern seien besonders Fasern aus synthetischen Polymeren genannt. Beispielsweise seien Polymerisatfasern, wie Polyethylen-, Polypropylen-, Polychlorid- (z.B. Polyvinylchlorid und Polyvinylidenchlorid), Polyacryl- und Vinylat-Fasern, Polykondensatfasern, wie Polyamid-, Polyester- und Polyharnstofffasern, und Polyadditionsfasern, wie Spandex oder Elasthanfasern, genannt.

Es ist auch möglich, Viskosefasern einzusetzen.

Es ist auch möglich, Elastodienfäden (Gummifäden) einzusetzen.

Bevorzugte Synthesefasern sind Fasern aus Polyestern, Polyamiden und Polyacrylnitrilen.

Es ist selbstverständlich auch möglich, Flächengebilde aus verschiedenen Fasern einzusetzen.

5 Insbesondere bevorzugt werden Flächengebilde aus Polyester- und/oder Polyamid- und/oder Baumwollfasern.

Die Fasern für die erfindungsgemäßen Flächengebilde sind an sich bekannt (Synthesefasern, Seiten 3 bis 10 und 153 bis 221 (1981), Verlag Chemie, Weinheim).

10 Das vorzugsweise in Längsrichtung eingearbeitete Fadensystem ermöglicht nach einem Schrumpfprozeß die elastische Dehnung in Längsrichtung. Im Falle der Verwendung von Fäden aus natürlichen Fasern werden hochgedrehte Garne bzw. Zwirne aus Stapelfasergarnen mit einem Drehungskoeffizienten α zwischen 120 und 600 bevorzugt, so daß durch die hohe Drehung ein großes Torsionsmoment und damit eine Krümmung gegeben ist. Der Drehungskoeffizient α errechnet sich nach

15

$$\alpha = T \sqrt{\frac{\text{TEX}}{1000}},$$

20 wobei T die Anzahl der Drehungen je m Garn bzw. Zwirn bedeutet und TEX die längerbezogene Garnmasse in g je 1000 m Garn. Um ein unerwünschtes Drehen des textilen Flächengebildes zu vermeiden, werden bevorzugt die Fäden mit wechselnder Drehungsrichtung (im Uhrzeigersinn: S-Drehung, Gegen-Uhrzeigersinn: Z-Drehung) in alternierender Folge, z.B. ein Faden S - 1 Faden Z oder 2 Fäden S - 2 Fäden Z, eingearbeitet.

25 Als dauerelastische Fäden können sowohl Fäden aus Naturgummi (Elastodien) als auch synthetische Polyurethan-Elastomere (Elasthan) verwendet werden.

Als Chemiefasern werden zur Erreichung der Längendehnbarkeit polyfile texturierte Filamentgarne aus Polyester, Polyamid etc. eingesetzt.

30 Die elastischen Eigenschaften dieser Garne beruhen auf der im Verlauf des Texturierungsprozesses erhaltenen permanenten Kräuselung und Torsion der Fäden, die durch die thermoplastischen Eigenschaften der Materialien erreicht wird. Es können alle Typen von Texturierungsfäden verwendet werden, wie z.B. HE-Garne (hochelastische Kräuselgarne), Set-Garne, HB-Garne (Hochbauschgarne).

35 Das in Längsrichtung eingearbeitete Fadensystem wird durch Verbindungsfäden zusammengehalten, wobei sowohl Stapelfasergarne bzw. Zwirne aus natürlichen Fasern als auch Stapelfasergarne bzw. polyfile Filamentgarne (Glattgarn) aus Chemiefasern verwendet werden können. Die Festigkeit dieser Garne wird durch den Elastizitätsmodul (E-Modul) charakterisiert.

40 Die Fasern für die erfindungsgemäßen Flächengebilde weisen einen Elastizitätsmodul (E-Modul) in Längsrichtung von 200 bis 2500, bevorzugt von 400 bis 2000, daN/mm² auf. Der Elastizitätsmodul kann nach an sich bekannten Verfahren bestimmt werden (Synthesefasern, Seiten 63 bis 68 (1981), Verlag Chemie, Weinheim).

45 Die erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde weisen im allgemeinen vor Aushärtung des Reaktivharzes eine Dehnbarkeit in Längsrichtung von mehr als 10, bevorzugt von 15 bis 200 %, insbesondere bevorzugt von 15 bis 80 %, auf. Unter der Dehnbarkeit in Längsrichtung versteht man die Längenveränderung gegenüber dem voll entspannten Flächengebilde, die erreicht wird, wenn das textile Flächengebilde in Längsrichtung pro cm Breite mit 10 N belastet wird. Solche Messungen können beispielsweise nach DIN 61 632 (April 1985) durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Flächengebilde weisen im allgemeinen vor Aushärtung des Reaktivharzes eine Dehnbarkeit in Querrichtung von 20 bis 300 %, bevorzugt von 40 bis 200 %, auf.

50 Die erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde weisen im allgemeinen ein Gewicht pro Quadratmeter von 40 bis 300 g, bevorzugt von 100 bis 200 g, auf.

Erfindungsgemäß werden besonders textile Flächengebilde aus Fasern von synthetischen Polymeren bevorzugt. Im Fall der Verwendung von Pflanzenfasern werden Mischtextilien bevorzugt, wobei man in Längsrichtung eine Faser aus einem synthetischen Polymer und in Querrichtung eine Pflanzenfaser verwendet.

55 Bevorzugt als erfindungsgemäße Flächengebilde werden Textilien aus Fasern von synthetischen Polymeren oder Mischtextilien von synthetischen Polymeren in Längsrichtung und Pflanzenfasern in Querrichtung, deren Längendehnung durch einen Schrumpfungsprozeß eingestellt wurde.

Der Schrumpfprozeß setzt nach Aktivierung des textilen Flächengebildes bzw. der darin enthaltenen

Garne ein, wobei die Aktivierung z.B. mit Hilfe von folgenden Methoden erreicht werden kann:

a) thermische Behandlung mit Heißluft im Temperaturbereich 80 - 250 °C,

b) thermische Behandlung mit Wasserdampf bzw. überhitztem Wasserdampf im Temperaturbereich 100 - 180 °C,

5 c) Naßbehandlung des textilen Flächengebildes unter Verwendung von geeigneten Flüssigkeitsmedien, z.B. Wasser, Alkohol gegebenenfalls in Gegenwart von Hilfsmitteln (z.B. Tenside).

Insbesondere bevorzugt werden hier textile Flächengebilde, die in Längsrichtung polyfile, texturierte Filamentfäden aus Chemiefasern wie Polyester-, Polyamid-, Polyacrylnitrilfasern enthalten, die thermisch geschrumpft wurden und die in Querrichtung aus Naturfasern oder Chemiefasern mit einem Elastizitätsmodul von 400 bis 2000 daN/mm², bevorzugt aus Fasern aus hochfesten Polyethylenterephthalaten mit einem Elastizitätsmodul von 900 bis 2000 daN/mm², bestehen.

Die Verarbeitungsformen der erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde können Gewebe, Gewirke, Gestricke oder Vliese sein. Bevorzugt seien Gewirke wie Kettengewirke, Raschelgewirke und Trikotgewirke genannt. Insbesondere bevorzugt werden Raschelgewirke.

15 Wasserhärtende Reaktivharze sind bevorzugt Harze auf Polyurethan- oder Polyvinylharz-Basis.

Als wasserhärtende Polyurethane kommen erfindungsgemäß alle an sich bekannten organischen Polyisocyanate in Frage, d.h. beliebige Verbindungen bzw. Gemische von Verbindungen, die pro Molekül mindestens zwei organisch gebundene Isocyanatgruppen aufweisen. Hierzu gehören sowohl niedermolekulare Polyisocyanate mit einem unter 400 liegendem Molekulargewicht als auch Modifizierungsprodukte derartiger niedermolekularer Polyisocyanate mit einem aus der Funktionalität und dem Gehalt an funktionellen Gruppen berechenbaren, z.B. 400 bis 10.000, vorzugsweise 600 bis 8.000, und insbesondere 800 bis 5.000, betragenden Molekulargewicht. Geeignete niedermolekulare Polyisocyanate sind beispielsweise solche der Formel



25 in der

n = 2 bis 4, vorzugsweise 2 bis 3,

und

Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen,

einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen,

30 einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15, vorzugsweise 6 bis 13 C-Atomen,

oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 13 C-Atomen, bedeuten.

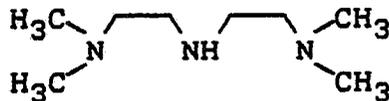
Geeignete derartige niedermolekulare Polyisocyanate sind z.B. Hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, 2,4- und 2,6-Hexahydro-
35 toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylendiisocyanat, Perhydro-2,4- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthyl-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat oder Polyphenyl-polymethylenpolyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten werden.

Geeignete höhermolekulare Polyisocyanate sind Modifizierungsprodukte derartiger einfacher Polyisocyanate, d.h. Polyisocyanate mit z.B. Isocyanurat-, Carbodiimid-, Allophanat-, Biuret- oder Uretdion-Strukturereinheiten, wie sie nach an sich bekannten Verfahren des Standes der Technik aus den beispielhaft
45 genannten einfachen Polyisocyanaten der oben genannten allgemeinen Formel hergestellt werden können. Unter den höhermolekularen, modifizierten Polyisocyanaten sind insbesondere die aus der Polyurethanchemie bekannten Prepolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen des Molekulargewichtsbereichs 400 bis 10.000, vorzugsweise 600 bis 8.000 und insbesondere 800 bis 5.000, von Interesse. Diese Verbindungen werden in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an einfachen Polyisocyanaten der beispielhaft genannten Art mit organischen Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber
50 Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen, insbesondere organischen Polyhydroxyverbindungen hergestellt. Geeignete derartige Polyhydroxyverbindungen sind sowohl einfache mehrwertige Alkohole wie z.B. Ethylenglykol, Trimethylolpropan, Propandiol-1,2 oder Butandiol-1,2, insbesondere jedoch höhermolekulare Polyetherpolyole und/oder Polyesterpolyole der aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Art mit
55 Molekulargewichten von 600 bis 8.000, vorzugsweise 800 bis 4.000, die mindestens zwei, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise aber 2 bis 4 primäre und/oder sekundäre Hydroxylgruppen aufweisen. Selbstverständlich können auch solche NCO-Prepolymere eingesetzt werden, die beispielsweise aus niedermolekularen Polyisocyanaten der beispielhaft genannten Art und weniger bevorzugten Verbindungen mit gegenüber

Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen wie z.B. Polythioetherpolyolen, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyacetalen, Polyhydroxypolycarbonaten, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyesteramiden oder Hydroxylgruppen aufweisenden Copolymerisaten olefinisch ungesättigter Verbindungen erhalten worden sind. Zur Herstellung der NCO-Prepolymeren geeignete Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, sind beispielsweise die in US-PS 4 218 543, Kolonne 7, Zeile 29 bis Kolonne 9, Zeile 25 beispielhaft offenbarten Verbindungen. Bei der Herstellung der NCO-Prepolymeren werden diese Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen mit einfachen Polyisocyanaten der oben beispielhaft genannten Art unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von >1 zur Umsetzung gebracht. Die NCO-Prepolymeren weisen im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 2,5 bis 30, vorzugsweise 6 bis 25 Gew.-% auf. Hieraus geht bereits hervor, daß im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter "NCO-Prepolymeren" bzw. unter "Prepolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen" sowohl die Umsetzungsprodukte als solche als auch ihre Gemische mit überschüssigen Mengen an nicht umgesetzten Ausgangspolyisocyanaten, die oft auch als "Semiprepolymer" bezeichnet werden, zu verstehen sind.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Polyisocyanatkomponenten sind die in der Polyurethanchemie üblichen technischen Polyisocyanate, d.h. Hexamethylendiisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat, abgekürzt: IPDI), 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, dessen Gemische mit den entsprechenden 2,4'- und 2,2'-Isomeren, Polyisocyanatgemische der Diphenylmethanreihe wie sie durch Phosgenierung von Anilin/Formaldehyd-Kondensaten in an sich bekannter Weise gewonnen werden können, die Biuret- oder Isocyanuratgruppen aufweisenden Modifizierungsprodukte dieser technischen Polyisocyanate und insbesondere NCO-Prepolymere der genannten Art auf Basis dieser technischen Polyisocyanate einerseits und der beispielhaft genannten einfachen Polyolen und/oder Polyetherpolyolen und/oder Polyesterpolyolen andererseits, sowie beliebige Gemische derartiger Polyisocyanate. Isocyanate mit aromatisch gebundenen NCO-Gruppen sind erfindungsgemäß bevorzugt. Eine erfindungsgemäß besonders bevorzugte Polyisocyanatkomponente stellt teilweise carbodiimidisiertes Diisocyanatodiphenylmethan dar, welches infolge Anlage von monomerem Diisocyanat an die Carbodiimid-Struktur auch Uretonimgruppen aufweist.

Die wasserhärtenden Polyurethane können an sich bekannte Katalysatoren enthalten. Insbesondere können dies tert. Amine sein, die die Isocyanat/Wasser-Reaktion und nicht eine Selbstreaktion (Trimerisierung, Allophanatisierung) katalysieren (DE-A 23 57 931). Als Beispiele seien genannt tert. aminhaltige Polyether (DE-A 26 51 089), niedermolekulare tert. Amine, wie



oder Dimorpholindietylether oder Bis-(2,6-dimethylmorpholino)-diethylether (WO 86/01397. Der Gehalt an Katalysator bezogen auf den tert.-Stickstoff beträgt im allgemeinen 0,05 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf das Polymerharz.

Wasserhärtende Polyvinylharze können beispielsweise Vinylverbindungen sein, die aus einem hydrophilen Prepolymer mit mehr als einer polymerisierbaren Vinylgruppe bestehen, in der ein fester, unlöslicher Vinyl-Redox Katalysator eingelagert ist, dessen einer Bestandteil von einer wasserlöslichen bzw. wasser-durchlässigen Hülle umkapselt ist. Ein solcher Redox Katalysator ist beispielsweise Natriumhydrogensulfit/Kupfer(II)sulfat, bei dem beispielsweise das Kupfersulfat mit Poly-2-hydroxyethylmethylacrylat verkapselt ist.

Polyvinylharze werden beispielsweise in der EP-A 01 36 021 beschrieben. Bevorzugt werden wasserhärtende Polyurethane.

Die wasserhärtenden Kunststoffharze können an sich bekannte Zusatzmittel enthalten, wie z.B. Verlaufshilfsmittel, Thixotropiermittel, Entschäumer und Gleitmittel.

Weiterhin können die Kunststoffharze eingefärbt sein oder, falls erwünscht, UV-Stabilisatoren enthalten.

Als Zusatzmittel seien beispielsweise genannt: Polydimethylsiloxane, Calciumsilikate vom Aerosil-Typ, Polywachse (Polyethylenglykole), UV-Stabilisatoren vom Ionol-Type (DE-A 29 21 163), Farbpigmente, wie Ruß, Eisenoxide, Titandioxide oder Phthalocyanine.

Die insbesondere für Polyurethan-Prepolymere geeigneten Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band 7, Polyurethane, Seiten 100 bis 109 (1983) beschrieben. Sie werden im allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 5% (bezogen auf das Harz) zugesetzt.

Es wurde auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde mit einem

wasserhärtenden Reaktivharz gefunden, das durch gekennzeichnet ist, daß man aus organischen Fasern mit einem Elastizitätsmodul im Bereich von 200 bis 2500 daN/mm² das Textil herstellt, eine Dehnbarkeit in Längsrichtung von mehr als 10 % einstellt, dann mit dem wasserhärtenden Kunststoffharz imprägniert und/oder beschichtet.

5 Die Herstellung des Textils, also des Gewebes oder des Gewirkes, kann in an sich bekannter Weise erfolgen.

Die Einstellung der Dehnbarkeit in Längsrichtung kann bevorzugt durch eine thermische Schrumpfung oder eine Naßbehandlung erfolgen. Die Durchführung der thermischen Schrumpfung ist an sich bekannt und kann entweder im Trockenofen mit Warmluft und in Spezialöfen mit überhitztem Wasserdampf
10 durchgeführt werden. Die Verweildauer des zu schrumpfenden Materials beträgt im allgemeinen 0,1 bis 60 Minuten, bevorzugt 0,5 bis 5 Minuten, in dem erwärmten Bereich.

Die erfindungsgemäßen Flächengebilde können besonders bevorzugt für Stützverbände im medizinischen und veterinärmedizinischen Bereich, verwendet werden. Sie weisen einen hervorragenden Anlegekomfort auf, was sich darin zeigt, daß sowohl menschliche wie tierische Extremitäten an schwierigen Stellen
15 wie Knie, Ellenbogen oder Ferse faltenfrei umwickelt werden können.

Ähnliches gilt für andere Anwendungsbereiche bei denen man Formteile, die gebogen oder verwinkelt sind, faltenfrei umwickeln kann.

Gegenüber den bekannten Bandagen aus Glasfasern haben die erfindungsgemäßen Flächengebilde bei überlegener Festigkeit, den Vorteil eines leichteren Gewichtes. Hinzu kommt das sie keine scharfen Kanten ausbilden, rückstandfrei verbrennen und bei der Abnahme mit einer Säge und bei der Verarbeitung keinen Glasstaub bilden. Ein besonderer Vorteil ist die erhöhte Röntgentransparenz. Im Vergleich zu Bandagen aus Glasfasern brechen die erfindungsgemäßen Flächengebilde selbst bei starker Deformation nicht.
20

Die erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde, die mit einem wasserhärtenden Kunststoffharz imprägniert und/oder beschichtet sind, werden im allgemeinen unter Ausschluß von Feuchtigkeit gelagert.
25

Beispiel 1 (wasserhärtende Kunststoffharze)

Die textilen Trägermaterialien (Beispiel 2) werden mit nachstehend aufgeführten Harzen beschichtet.
30

Prepolymer I

100 Tle. eines technischen Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanates, erhalten durch Phosgenierung
35 eines Anilin-Formaldehyd-Kondensates ($\eta_{25^\circ\text{C}} = 200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$; NCO-Gehalt = 31 %), (Roh-MDI), werden mit 32,2 Teilen propoxyliertem Triethanolamin (OH-Zahl = 150 mg KOH/g) zu einem Prepolymer mit 20,0 % NCO-Gehalt und einer Viskosität von $\eta_{25^\circ\text{C}} = 20.000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ umgesetzt. Katalysatorgehalt = 0,30 % tert. Aminstickstoff.

40 Prepolymer II

660,0 Tle. Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan, welches carbodiimidisierte Anteile enthält (NCO-Gehalt = 29 %), werden mit 3400 Tlen. propoxyliertem Triethanolamin (OH-Zahl = 150 mg KOH/g) zu einem
45 Prepolymer umgesetzt. Ferner werden zugesetzt 1 Teil eines Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität $\eta_{25^\circ\text{C}}$ von 11,24 mPa.s und 15 Tle. eines handelsüblichen UV-Stabilisators (ein Cyanalkylindolderivat). Das Prepolymer hat nach der Abreaktion eine Viskosität $\eta_{25^\circ\text{C}}$ von 23 000 mPa.s und einen Isocyanatgehalt von 13,5 %; es enthält 0,45 % tert. Stickstoff.

50 Prepolymer III

In einen Rührkessel werden 6,48 kg Isocyanat (Bis(4-isocyanatophenyl)-methan, welches carbodiimidisierte Anteile enthält, vorgelegt. Dann werden 7,8 g eines Polydimethylsiloxans mit $\eta_{25^\circ\text{C}} = 30\,000 \text{ g/mol}$
55 und 4,9 g Benzoylchlorid sowie danach 1,93 kg eines durch Propoxylierung von Propylenglykol hergestellten Polyethers (OH-Zahl 112 mg KOH/g), 1,29 kg eines durch Propoxylierung von Glycerin hergestellten

Polyesters (OH-Zahl 250 mg KOH/g) und 190 g Dimorpholinodiethylether zugegeben. Nach 30 Minuten erreicht die Reaktionstemperatur 45 ° C, nach 1 Stunde ist das Temperaturmaximum von 48 ° C erreicht. 500 g eines Polydimethylsiloxans mit $\eta_{25}^{\circ} \text{C} = 100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ werden zugesetzt und untergerührt. Die Viskosität des fertigen Prepolymers $\eta_{25}^{\circ} \text{C}$ beträgt 15 700 mPa.s, der Isocyanatgehalt 12,9 %.

5

Prepolymer IV

100 Tle. eines technischen Polyphenyl-polymethylenpolyisocyanats, erhalten durch Phosgenierung eines Anilin-Formaldehyd-Kondensates ($\eta_{25}^{\circ} \text{C}$: 200 mPa.s; NCO-Gehalt: 31 % (Roh-MDI) werden mit 32,2 Teilen ethoxyliertem Triethanolamin (OH-Zahl = 149 mg KOH/g) zu einem Prepolymer mit 18,9 % NCO-Gehalt und einer Viskosität von $\eta_{25}^{\circ} \text{C}$: 28000 mPa.s umgesetzt. Katalysatorgehalt: 0,3 % tert. Aminstickstoff.

15

Beispiel 2 (Trägermaterialien)

Die Kenndaten des verwendeten textilen Trägermaterials sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

Textile Trägermaterialien									
Trägermaterial	Zusammensetzung* Gesamttyp/%	Breite cm	Längendehnung %	g/m ²	Querdehnung %	Maschenreihe 10 cm	Maschenstäbe 10 cm		
A	PES-TEX/PES-HF 27:73	8,6	37,5 %	115	80	56	49		
B	PES-TEXS/PES-HF 45:55	7,5	35,0 %	155	68	54	44		
C	PES-TEXS/PES-GL 59:41	7,6	13 %	142	80	60	59		
D	PES-TEXS/PES-NS 38:62	7,5	24 %	244	74	50	59		
E	PES-TEXS/PES-HF 49:51	7,5	25 %	193	70	50	59		
F	PES-TEXS/PES-HF 42:58	7,5	25 %	230	48	50	59		
G	PES-TEX/BW 51:49	7,7	53 %	102	84	72	57		
H	PA1/PES-MF 31:69	7,9	18 %	172	60	55	57		
I	PES-TEX/PES-MF 19:81	9,0	16 %	170	45	50	59		
K	PA2/BW 46:54	7,9	26 %	79	74	53	58		
L	PES-TEX/PES-HF 31:69	11,0	62 %	118	90	51	49		
M	PES-TEXS/PES-ST 55:45	10,8	47 %	140	64	58	78		
V1 (Vergleich)	Glasfaser (US-PS 46 09 578)	7,5	19 %	291	66	56	51		
V2 (Vergleich)	BW (EP-PS 90 289)	7,5	0	64	310	35	60		

*) Bemerkung: Die genaue Charakterisierung der Garntypen ergibt sich aus Tabelle 2. Sämtliche Angaben beziehen sich auf das Rohmaterial.

Tabelle 2

Charakterisierung der Garntypen	
PES-TEXS:	167 dtex, f 30 x 2, polyfines texturiertes Polyesterfilamentgarn HE-Garn, K = 62 %)
PES-TEX:	167 dtex, f 30 x 1, polyfiles texturiertes Polyesterfilamentgarn (HE-Garn, K = 60%)
PES-HF:	550 dtex, f 96 VZ 60, polyfiles, hochfestes Polyesterfilamentgarn normal schrumpfend, E = 1650 daN/mm ²
PES-GL:	167 dtex, f 32 x 2, polyfiles Polyesterfilamentgarn
PES-NS:	830 dtex, f 200, polyfiles, hochfestes Polyesterfilamentgarn, normal schrumpfend E = 1170 daN/mm ²
PES-MF:	550 dtex, f 96, polyfiles, hochfestes Polyesterfilamentgarn, schrumpfarm, E = 980 daN/mm ²
PES-ST:	45 tex x 1, normales Polyester Spinnfasergarn (Stapelfaser)
PA 1:	110 dtex, f 34 x 2, polyfiles texturierte Polyamidfilamentgarn (HE-Garn, K = 61%).
PA 2:	78 dtex, f 17 x 2, polyfiles texturiertes Polyamidfilamentgarn (HE-Garn, K = 66%).
K: Kennkräuselung (DIN 53 840)	
E: Elastizitätsmodul	

Das Trägermaterial wird zur Erzielung einer optimalen Längendehnung thermisch geschrumpft, z.B. 5 Minuten bei 110 °C mit Wasserdampf oder 10 Minuten bei 135 °C mit Heißluft im Trockenschrank. Falls erforderlich wird zu dem eigentlichen Verarbeitungsschritt nochmals bei 110 ° bis 190 °C getrocknet, um Reste von Feuchtigkeit vollständig zu entfernen. Die Beschichtung mit den Prepolymeren I bis IV erfolgt in einer trockenen Kabine, deren relative Feuchte durch einen Taupunkt des Wassers von unterhalb -20 °C gekennzeichnet ist. Die Beschichtung mit Harz wird so durchgeführt, daß man das Gewicht der gewünschten Länge des Textilen Gewirkebandes ermittelt (z.B. 3 m oder 4 yard) und dann die für eine ausreichende Verklebung erforderliche Menge des Prepolymers berechnet und auf das Gewirkeband aufbringt. Diese Beschichtung kann in der Weise erfolgen, daß das Prepolymer in einem geeigneten inerten Lösungsmittel (beispielsweise Methylenchlorid oder Aceton) aufgelöst wird, das Gewirkeband damit getränkt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt wird. Weiterhin kann das Harz aber auch über geeignete Walzenimprägnierwerke oder Schlitsdüsen aufgebracht werden. Solche Imprägniereinrichtung sind z.B. in der US-PS 4 502 479 und der US-PS 4 427 002 beschrieben. Die Höhe des Harzgehaltes richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck. Für den Einsatz als synthetische Stützverbände beträgt die Höhe des Harzgehaltes 35 bis 65 %, während für technische Verwendung als Isolierung oder Abdichtung eine vollständige Tränkung aller Maschenöffnungen erwünscht sein kann (Auftragsmenge von mehr als 65 %) (Auftragsmenge bezogen auf Gesamtgewicht). Die auf Länge geschnittenen beschichteten Bänder werden dann im entspannten Zustand aufgerollt und in einer wasserdampfundurchlässigen Folie versiegelt. Zur Herstellung der in den nachfolgenden Beispielen aufgeführten Probekörper, wird der Folienbeutel geöffnet und die Rolle in Wasser getaucht. Danach wird die tropfnasse Rolle in einem Arbeitsgang zu dem gewünschten Formkörper gewickelt. Die Verarbeitungszeit des erfindungsgemäß bevorzugten Polyurethan-Prepolymeren beträgt ca. 2 bis 8 Minuten. Die Längendehnung des nicht gehärteten beschichteten Bandes ist in der Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

3,66 m des Vergleichsmaterials V1 mit einem Gewicht von 79,9 g werden mit 51,1 g Prepolymer II in der oben angegebenen Art beschichtet, aufgerollt und verpackt.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

3,00 m des Vergleichsmaterials V2 mit einem Gewicht von 14,4 g werden mit 22,3 g Prepolymer I in der oben angegebenen Art beschichtet, aufgerollt und verpackt.

5

Beispiele 5 bis 18

10

Analog zu 1 und 2 werden folgende Bänder hergestellt und verpackt					
Bsp.	Trägermaterial	Länge des Bandes	Gewicht des Bandes	Prepolymer	Gewicht des Prepolymeren
5	A	3,00 m	24,6 g	II	34,4 g
6	B	3,00 m	35,7 g	II	42,8 g
7	C	3,00 m	39,7 g	II	55,6 g
8	D	3,00 m	56,0 g	II	56,0 g
9	E	3,00 m	44,2 g	II	53,0 g
10	F	3,00 m	52,0 g	II	57,2 g
11	G	3,00 m	23,3 g	I	34,9 g
12	H	3,66 m	47,2 g	II	42,4 g
13	I	3,00 m	48,4 g	II	53,2 g
14	K	3,00 m	15,6 g	I	23,7 g
15	A	3,66 m	32,6 g	III	48,9 g
16	A	3,66 m	31,8 g	IV	44,5 g
17	L	3,66 m	43,9 g	III	65,9 g
18	M	3,66 m	54,8 g	III	82,2 g

15

20

25

30 Beispiel 19

Es werden 6 Probekörper gewickelt, die einen Innendurchmesser von 76 mm besitzen und aus 10 Lagen bestehen, die bündig übereinander angeordnet sind. Zur Bestimmung der Bruchfestigkeit werden die Probekörper 24 Stunden bei 40 °C und danach 3 Stunden bei 21 °C aufbewahrt. Danach werden sie in einer Druck-Dehnungs-Maschine (Typ Zwick Nr. 1484) zwischen zwei Platten in radialer Richtung (parallel zur Zylinderachse) zerdrückt, wobei maximale Kraft F und die dazugehörige Deformationsstrecke festgehalten werden (Vorschubgeschwindigkeit 50 mm/Min).

35

40

Ergebnisse:		
Probekörper aus Beispiel*	F _{Max} [N]	Deformationsweg [mm]
3	1300	15
4	377	18
12	840	60
11	833	50
13	1310	20
14	258	16

45

50

*) überschüssiges Band wird verworfen.

55

Beispiel 20

Es werden 6 Probekörper gewickelt, die einen Innendurchmesser von 45 mm besitzen und aus 7 Lagen bestehen, die bündig übereinander angeordnet sind. Zur Bestimmung der Bruchfestigkeit werden sie analog zu Beispiel 19 in einer Druck-Dehnungs-Maschine zu 20 % deformiert (9 mm). Die erforderliche Kraft F wird festgelegt.

10

15

Ergebnisse:	
Probekörper aus Bsp.	bemessene Kraft F [N] bei 20% Deformation
3	1050
4	180
7	1010
8	960
9	900
10	1120

20

Beispiel 21

Es werden 5 Prüfkörper gewickelt, die einen Innendurchmesser von 76 mm besitzen und aus 8 Lagen bestehen, die bündig übereinander angeordnet sind. Zur Bestimmung der Bruchfestigkeit werden sie analog zu Beispiel 19 in einer Druck-Dehnungs-Maschine deformiert, wobei hier sowohl die Kraft bei 20 % und 50 % Deformation gemessen wurde.

30

35

40

Ergebnisse:		
Probekörper aus Bsp.	Gemessene Kraft F [N]	
	bei 20% Deform.	bei 50% Deform.
3	892	1052
4	185	264
5	236	447
6	404	587
12	370	770

45

50

Beispiele 19, 20 und 21 verdeutlichen, daß längendehnbare textile Trägermaterialien die aus hochfesten Polyesterfasern bestehen bezüglich der Bruchfestigkeit auf dem Niveau der Glasfaserbänder liegen, obwohl sie vorteilhafterweise gewichtsmäßig ca. 1/2 bis 1/3 und bezüglich des E-Moduls sogar ca. 1/7 tiefer liegen. Somit sind längendehnbare textile Trägermaterialien durchaus in der Lage, längendehnbare Glasfaser-Trägermaterialien zu ersetzen, da sie neben ihren guten Bruchfestigkeitseigenschaften bedingt durch die Längendehnbarkeit auch eine gleich gutes Anlegeverhalten besitzen, jedoch Nachteile wie schlechte Röntgentransparenz, Scharfkantigkeit und den gefährlichen Glasstaub nicht aufweisen.

Beispiel 22

Analog zu Beispiel 19 werden 2 Prüfkörper gewickelt und die Bruchfestigkeit bei 20 % und 50 % Deformation bestimmt.

55

5

10

Ergebnisse:		
Probekörper aus Bsp.	Gemessene Kraft F [N]	
	bei 20% Deform.	bei 50% Deform.
15	220	349
16	223	376
17	280	435
18	163	175 (gebrochen)

15

Das Beispiel zeigt, daß die Bruchfestigkeit unabhängig vom Harztyp ist (Probekörper aus Bsp. 15 und 16). Weiterhin, daß hochfeste polyfile Polyesterfasern den normalen Polyester-Spinnfasern (Stapelgarnen) deutlich überlegen sind (Probekörper aus Bsp. 17 und 18).

Ansprüche

20

1. Textile Flächengebilde, welche mit einem wasserhärtenden Kunststoffharz imprägniert und/oder beschichtet sind, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus organischen Fasern mit einem Elastizitätsmodul von 200 bis 2500 daN/mm² bestehen und vor der Aushärtung eine Dehnbarkeit in Längsrichtung von mehr als 10 % aufweisen.

25

2. Textile Flächengebilde nach den Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Fasern mit einem Elastizitätsmodul im Bereich von 400 bis 2000 daN/mm² bestehen.

3. Textile Flächengebilde nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie vor der Aushärtung eine Dehnbarkeit in Längsrichtung von 15 bis 200 % aufweisen.

4. Textile Flächengebilde nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie vor der Aushärtung eine Dehnbarkeit in Längsrichtung von 15 bis 80 % aufweisen.

30

5. Textiles Flächengebilde nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Dehnbarkeit in Querrichtung von 20 bis 300 % aufweisen.

6. Textile Flächengebilde nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Quadratmetergewicht von 40 bis 300 g aufweisen.

35

7. Textile Flächengebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Polyester- und/oder Polyamid- und/oder Baumwollfasern besteht.

8. Textile Flächengebilde nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserhärtendes Kunststoffharz ein Polyurethan- oder ein Polyvinylharz eingesetzt wird.

40

9. Verfahren zur Herstellung von textilen Flächengebilden mit einem wasserhärtenden Reaktivharz, dadurch gekennzeichnet, daß man aus organischen Fasern mit einem Elastizitätsmodul im Bereich von 200 bis 2500 daN/mm² das Textil herstellt, eine Dehnbarkeit in Längsrichtung von mehr als 10 % einstellt, dann mit dem wasserhärtenden Kunststoffharz imprägniert und/oder beschichtet.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dehnbarkeit des Textils in Längsrichtung durch thermische Schrumpfung und/oder Naßschrumpfung einstellt.

45

11. Verfahren nach den Ansprüchen 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die thermische Schrumpfung im Temperaturbereich von 80 bis 250 °C durchführt.

12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Naßschrumpfung durch Eintauchen und/oder Imprägnierung des Flächengebildes in ein flüssiges Medium gegebenenfalls in Gegenwart von Hilfsmitteln durchführt.

50

13. Verwendung von textilen Flächengebilden, welche mit einem wasserhärtenden Kunststoffharz imprägniert und/oder beschichtet sind, die aus organischen Fasern mit einem Elastizitätsmodul von 200 bis 2500 daN/mm² bestehen und vor der Aushärtung eine Dehnbarkeit in Längsrichtung von mehr als 10 % aufweisen als Konstruktionsmaterial.

14. Verwendung nach Anspruch 13 als orthopädische Stützverbände.

55

15. Verwendung nach Anspruch 13 als Formungsmaterial für technische Vorrichtungen.

16. Verwendung nach Anspruch 13 als Isoliermaterial.