

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 916 412**

51 Int. Cl.:

**C08F 299/04** (2006.01) **C08G 63/08** (2006.01)

**C08F 220/18** (2006.01)

**C08F 220/38** (2006.01)

**C08L 53/00** (2006.01)

**A61L 31/04** (2006.01)

**A61F 2/82** (2013.01)

**A61F 2/06** (2013.01)

**A61L 17/10** (2006.01)

**A61L 27/26** (2006.01)

**C08G 63/91** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.01.2018 PCT/KR2018/001190**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.10.2018 WO18186575**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2018 E 18781030 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2022 EP 3608346**

54 Título: **Polímero fotorreticulable con memoria de forma y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

**04.04.2017 KR 20170043732**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**30.06.2022**

73 Titular/es:

**UNIVERSITY-INDUSTRY FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY (100.0%)  
50, Yonsei-ro, Seodaemun-gu  
Seoul 03722, KR**

72 Inventor/es:

**SUNG, HAK-JOON y  
LEE, YUN KI**

74 Agente/Representante:

**ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María**

ES 2 916 412 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Polímero fotorreticulable con memoria de forma y procedimiento para su preparación

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un polímero con memoria de forma fotorreticulable y a un procedimiento de preparación del mismo.

10 Antecedentes

En los últimos años, la investigación en ingeniería de tejidos se ha convertido en centro de atención y se ha llevado a cabo fervientemente para desarrollar un órgano artificial capaz de reemplazar el papel de un órgano disfuncional enfermo y extraído, y similares. Las estructuras de bioimplantación preparadas con biomateriales se fabrican principalmente para reemplazar un tejido biológico perdido o actuar como un tejido, por lo que se ha prestado mucha atención a estas estructuras. En el pasado, se usaba silicona o metales, pero permanecían permanentemente en el cuerpo humano incluso después de que terminaran sus funciones, lo que provocaba inflamaciones u otras enfermedades. Por lo tanto, era necesaria una cirugía para retirar la silicona o los metales.

20 Para resolver los problemas anteriores, se han utilizado polímeros naturales o sintéticos, que tienen procesabilidad de moldeo, así como biocompatibilidad, biodegradabilidad y propiedades físicas y mecánicas adecuadas para el procesamiento.

25 Entre estos, los polímeros sintéticos tienen propiedades mecánicas superiores a los polímeros naturales y se les da fácilmente un grupo funcional y, por lo tanto, se han usado con más frecuencia en comparación con los polímeros naturales. Además, los polímeros sintéticos tienen la ventaja de que tienen una alta deformación elástica y precios bajos, y sus velocidades de biodegradación pueden ajustarse más fácilmente.

30 Por otro lado, los materiales poliméricos biodegradables naturales pueden incluir polipéptidos como colágeno, gelatina y similares, poliaminoácidos como ácido poli-L-glutámico, poli-L-lisina y similares, y polisacáridos como ácido alginico, quitina, y similares. Sin embargo, tales materiales poliméricos biodegradables naturales pueden no solo tener propiedades físicas limitadas, sino que también pueden tener varias limitaciones en términos de procesabilidad, productividad en masa y similares.

35 Por lo tanto, los polímeros sintéticos biocompatibles en lugar de los polímeros biodegradables se han investigado más activamente recientemente.

Más particularmente, los polímeros sintéticos incluyen poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA), poli(ácido láctico-co-glicólico) (PLGA), poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), y similares.

40 Entre estos, la poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) es un polímero biodegradable que es biocompatible y fue aprobado por la FDA de EE. UU. para aplicaciones biomédicas en las que puede ser fotorreticulado y deformado químicamente en polímeros con memoria de forma (shape-memory polymers, SMP).

45 Sin embargo, el PCL tiene un punto de fusión ( $T_m$ ) de 45 a 65°C, que es demasiado alto para ser aplicado a dispositivos de aplicación fisiológica (37°C) y similares. Por lo tanto, los polímeros con memoria de forma como la poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) tienen una capacidad clínica limitada para tratar los vasos sanguíneos y otros síntomas. Además, el uso de otros polímeros con memoria de forma con fines terapéuticos está limitado porque requiere funcionalización de metacrilatos o síntesis de monómeros.

50 En consecuencia, existe la necesidad de desarrollar un polímero con memoria de forma o un procedimiento para preparar un polímero con memoria de forma para tratar vasos sanguíneos, que sea relativamente no invasivo, no cause dolor y pueda aplicarse a bajo costo. Además, existe la necesidad de desarrollar un polímero con memoria de forma que pueda usarse para dispositivos médicos o materiales que tengan un punto de fusión adecuado para dispositivos de aplicación médica o fisiológica.

55 Zhao, Sanping et al. describe en: "Synthesis and Properties of Photopolymerized pH sensitive Hydrogels of Methacrylic Acid and Biodegradable PEG-b-PLC Macromer" (Iranian Polymer Journal, vol. 20, no. 4, 2011, páginas 329-340) un PEG-b-PCL biodegradable macrómero adecuado para sistemas inteligentes de administración de fármacos.

60 El documento CN 1 279 077 C se refiere a un material con memoria de forma a base de poli( $\epsilon$ -caprolactona), su preparación y procedimiento de aplicación adecuado para su uso en el campo médico.

Divulgación

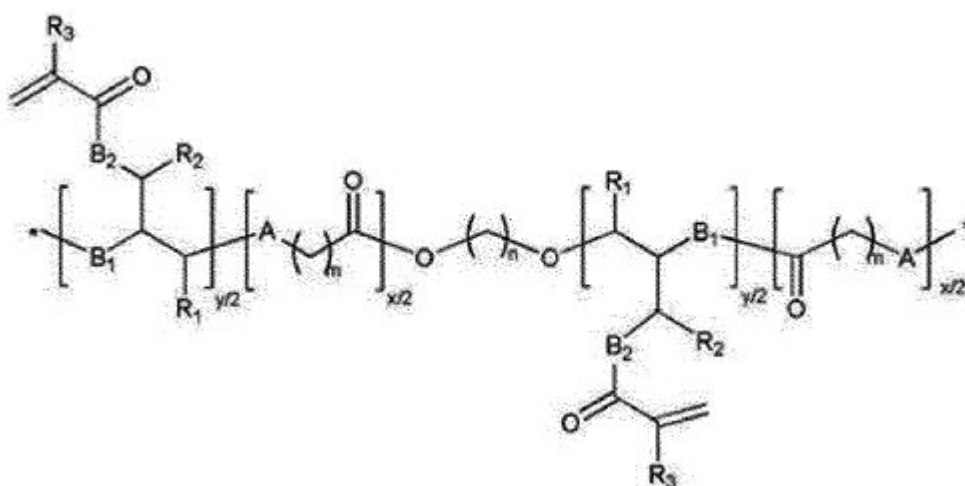
Problema técnico

5 La presente invención está diseñada para resolver los problemas del estado de la técnica y, por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un polímero con memoria de forma capaz de usarse para dispositivos médicos o materiales que tengan un punto de fusión adecuado para dispositivos de aplicación fisiológica o médica, y un procedimiento de preparación de los mismos.

10 Solución técnica

Para lograr el objeto anterior, según un aspecto de la presente invención, se proporciona un polímero con memoria de forma que tiene una estructura representada por la siguiente fórmula 1:

15 [Fórmula 1]



donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son cada uno independientemente hidrógeno (H) o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

20 m y n son cada uno independientemente un número entero en el rango de 1 a 20;

A, B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub> son cada uno independientemente oxígeno (O) o azufre (S); y

25 x e y representan cada uno un porcentaje molar (% en moles) de una unidad repetitiva;

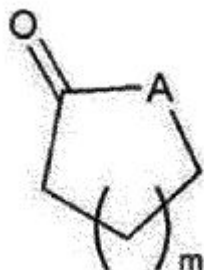
siempre que la suma de x e y sea 100, y x esté en un rango de 80 a 98.

30 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un material médico que utiliza el polímero con memoria de forma representado por la Fórmula 1.

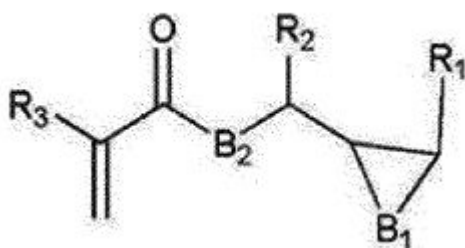
De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar un polímero con memoria de forma, donde el procedimiento incluye:

35 realizar una reacción de polimerización de una mezcla que incluye estructuras representadas por las Fórmulas 4 a 6 para preparar un polímero con memoria de forma:

[Fórmula 4]

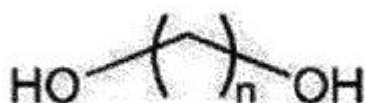


[Fórmula 5]



5

[Fórmula 6]



10

donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son cada uno independientemente hidrógeno (H) o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

15

m y n son cada uno independientemente un número entero en el rango de 1 a 20; y

A, B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub> son cada uno independientemente oxígeno (O) o azufre (S).

Efectos ventajosos

20

Un polímero con memoria de forma según una realización de la presente invención incluye un grupo funcional fotorreticulable y, por lo tanto, se puede proporcionar un polímero con memoria de forma que tiene un punto de fusión adecuado para dispositivos de aplicación médica o fisiológica.

25

En particular, un procedimiento para preparar un polímero con memoria de forma de acuerdo con una realización de la presente invención puede usar un catalizador para inducir la polimerización por apertura de anillo simultánea de dos monómeros (CL, GMA) durante la síntesis del polímero con memoria de forma y, por lo tanto, puede ser eficaz para reducir el tiempo de síntesis del polímero con memoria de forma.

30

Además, el procedimiento puede tener la ventaja de que los polímeros con memoria de forma que tienen varios puntos de fusión se pueden preparar fácilmente bajo el control de las cantidades de CL y GMA introducidos.

Descripción de los dibujos

35

FIG. 1 es un diagrama que muestra los resultados del espectro <sup>1</sup>H RMN y los análisis GPC de un polímero con memoria de forma preparado en el Ejemplo 1-1 de la presente invención (94% PCL-co- 6% PGMA).

FIG. 2 es un diagrama que muestra los resultados del análisis de espectro de <sup>1</sup>H NMR de un polímero con memoria de forma preparado en el Ejemplo 1-2 de la presente invención (92% PCL-co- 8% PGMA).

FIG. 3 es un diagrama que muestra los resultados del análisis del espectro de <sup>1</sup>H RMN de un polímero con memoria de forma preparado en los Ejemplos 1-3 de la presente invención (90% PCL-co-10% PGMA).

5 FIG. 4 es un diagrama que muestra los resultados del análisis de espectro de <sup>1</sup>H NMR de un polímero con memoria de forma preparado en el Ejemplo 1-4 de la presente invención (88% PCL-co- 12% PGMA).

FIG. 5 es un diagrama que muestra la comparación entre los fenómenos observados después de que los polímeros del Ejemplo 1-1 y el Ejemplo Comparativo 1 preparados en la presente invención se traten con rayos UV.

10 FIG. 6 es un gráfico que ilustra los análisis DSC de los polímeros del Ejemplo 1-1 y el Ejemplo Comparativo 1 preparados en la presente invención.

15 FIG. 7 es un gráfico que ilustra los análisis DSC de los polímeros del Ejemplo 1-1 y el Ejemplo Comparativo 1 preparados en la presente invención después de tratar los polímeros con rayos UV.

FIG. 8 es un gráfico que ilustra las características de los polímeros de los Ejemplos 2-1 a 2-4 y el Ejemplo Comparativo 2 preparados en la presente invención ((a) análisis DSC, (b) análisis GPC).

20 FIG. 9 es un diagrama que muestra un material en el que un polímero con memoria de forma deformado a baja temperatura se restaura al estado inicial en condiciones de temperatura de deformación ((a) estado inicial, (b) estado deformado a baja temperatura, y (c) estado restaurado).

Mejor modo

25 La presente invención puede modificarse en varias formas y tener varias realizaciones y, por lo tanto, las realizaciones particulares de la misma se ilustrarán en los dibujos y se describirán en la descripción detallada.

30 La terminología proporcionada en este documento se utiliza simplemente con el propósito de describir realizaciones particulares y no pretende limitar la presente invención. Las formas singulares "un", "una" y "el, la" también incluyen las formas plurales, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

35 Debe entenderse que los términos "comprende", "comprendiendo", "incluye" y/o "incluyendo", cuando se usan en este documento, especifican la presencia de características, números enteros, pasos, operaciones, elementos, componentes y/o combinaciones de los mismos, pero no excluyen la presencia o adición de una o más características, números enteros, pasos, operaciones, elementos, componentes y/o combinaciones de los mismos.

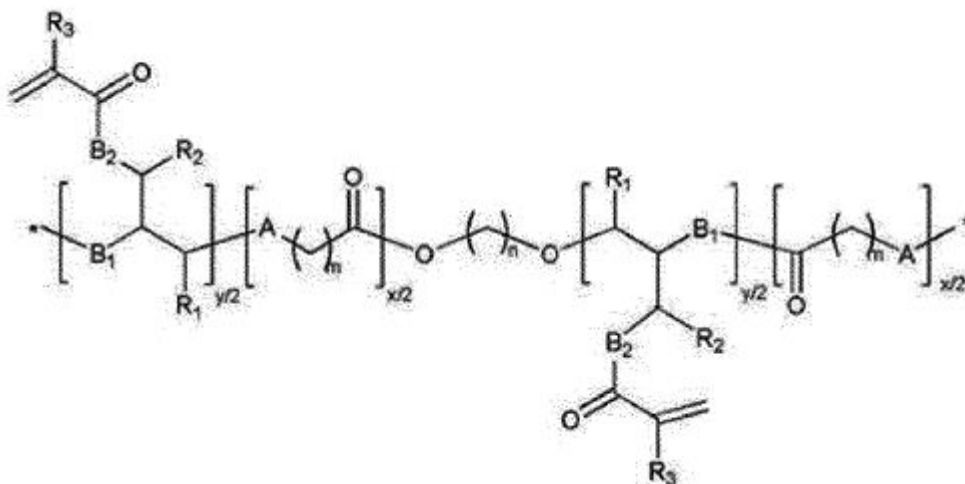
40 La presente invención se refiere a un polímero fotorreticulable con memoria de forma y, más en particular, a un polímero con memoria de forma que puede usarse para dispositivos médicos o materiales que tienen un punto de fusión adecuado para dispositivos de aplicación médica o fisiológica.

45 En la presente invención, el término "polímero con memoria de forma (SMP)" se refiere a un polímero que tiene la capacidad de volver a su estado original cuando cualquier objeto se coloca bajo las mismas condiciones determinadas (temperatura, luz, pH, humedad, etc.) que las condiciones iniciales, aunque el objeto se deforme por un impacto externo después de que el objeto se produzca bajo ciertas condiciones para tener una forma dada.

A continuación, la presente invención se describirá en detalle.

50 De acuerdo con una realización de la presente invención, se proporciona un polímero con memoria de forma que tiene una estructura representada por la siguiente Fórmula 1:

[Fórmula 1]



donde  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son cada uno independientemente hidrógeno (H) o un grupo alquilo ( $C_nH_{2n+1}$ -) que tiene de 1 a 6 átomos de carbono (C);

5

$m$  y  $n$  son cada uno independientemente un número entero en el rango de 1 a 20;

$A$ ,  $B_1$  y  $B_2$  son cada uno independientemente oxígeno (O) o azufre (S); y

10

$x$  e  $y$  representan cada uno un porcentaje molar (% en moles) de una unidad repetitiva;

siempre que la suma de  $x$  e  $y$  sea 100, y  $x$  esté en un rango de 80 a 98.

15

Específicamente, en la Fórmula 1,  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son cada uno independientemente hidrógeno (H) o un grupo metilo ( $CH_3$ -);

$m$  y  $n$  son cada uno independientemente un número entero en el rango de 3 a 12;

20

$A$ ,  $B_1$  y  $B_2$  son todos oxígeno (O); y

$x$  e  $y$  representan cada uno un porcentaje molar (% en moles) de una unidad repetitiva;

siempre que la suma de  $x$  e  $y$  sea 100, y  $x$  esté en un rango de 80 a 98.

25

Más específicamente, en la Fórmula 1,  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son cada uno independientemente hidrógeno (H);

$m$  y  $n$  son cada uno independientemente un número entero en el rango de 5 a 6;

30

$A$ ,  $B_1$  y  $B_2$  son cada uno independientemente oxígeno (O); y

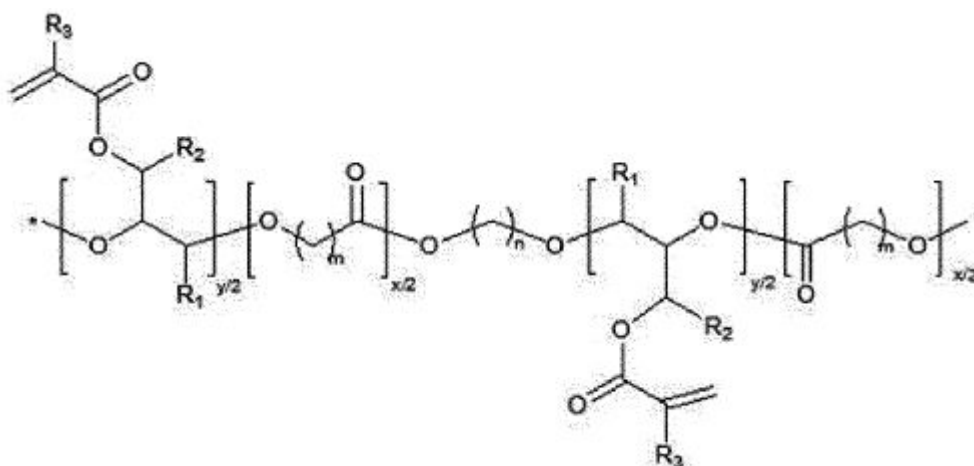
$x$  e  $y$  representan cada uno un porcentaje molar (% en moles) de una unidad repetitiva;

siempre que la suma de  $x$  e  $y$  sea 100, y  $x$  esté en un rango de 80 a 98.

35

Como ejemplo, el polímero con memoria de forma según la presente invención puede tener una estructura representada por la siguiente fórmula 2:

[Fórmula 2]



donde  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son cada uno independientemente hidrógeno (H) o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

5

$m$  y  $n$  son cada uno independientemente un número entero en el rango de 1 a 20; y

$x$  e  $y$  representan cada uno un porcentaje molar (% en moles) de una unidad repetitiva;

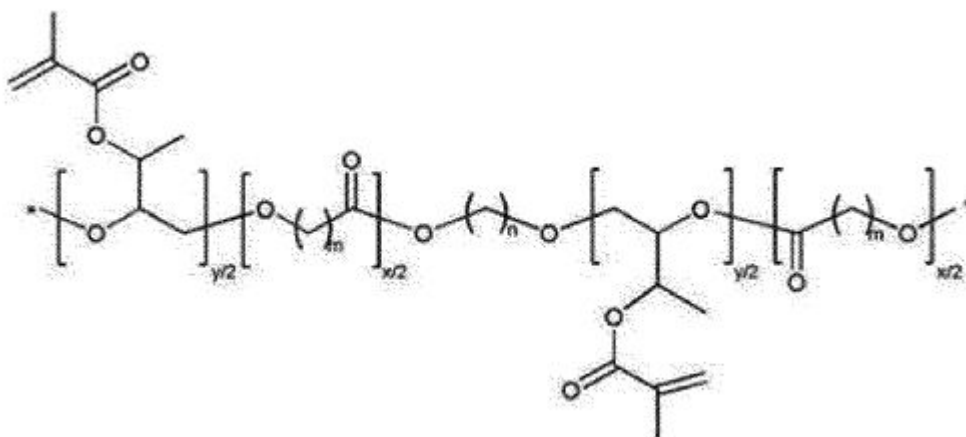
10

siempre que la suma de  $x$  e  $y$  sea 100, y  $x$  esté en un rango de 80 a 98.

Específicamente, la estructura de Fórmula 2 puede incluir una estructura representada por la siguiente Fórmula 3:

[Fórmula 3]

15



donde  $m$  y  $n$  son cada uno independientemente un número entero en el rango de 1 a 20; y

20

$x$  e  $y$  representa cada uno un porcentaje molar (% en moles) de una unidad repetitiva;

siempre que la suma de  $x$  e  $y$  sea 100, y  $x$  esté en un rango de 80 a 98.

El polímero con memoria de forma según la presente invención puede tener una estructura de copolímero en el que un monómero acrílico que contiene un grupo glicidilo se polimeriza con un monómero de  $\epsilon$ -caprolactona.

25

Por ejemplo, el polímero con memoria de forma puede tener una estructura de copolímero [PCL-co-PGMA] en el que se polimeriza metacrilato de glicidilo (GMA) con un monómero de  $\epsilon$ -caprolactona (CL).

En el polímero con memoria de forma antes mencionado de acuerdo con la presente invención, el orden de disposición del monómero de  $\epsilon$ -caprolactona y el monómero acrílico no está particularmente limitado, y el monómero de  $\epsilon$ -caprolactona y el monómero acrílico pueden disponerse de forma alterna, aleatoria o en forma de bloque.

30

Además, un grupo hidroxilo puede unirse a un extremo del copolímero que incluye la unidad representada por la fórmula 1, 2 o 3. Asimismo, el copolímero que tiene un grupo hidroxilo unido al extremo del mismo se puede preparar mediante polimerización utilizando un iniciador que tiene un grupo hidroxilo unido al extremo del mismo, y similares.

Mientras tanto, el grupo glicidilo incluido en el monómero acrílico puede ser un grupo funcional reticulable, y también puede ser un grupo funcional fotorreticulable o un grupo funcional reticulable térmicamente.

Mientras tanto, el punto de fusión y similares del polímero con memoria de forma de acuerdo con una realización de la presente invención se pueden ajustar dependiendo de las cantidades del monómero  $\epsilon$ -caprolactona y el monómero acrílico que contiene un grupo glicidilo, los cuales constituyen el polímero con memoria de forma según una realización de la presente invención.

Más específicamente, en las Fórmulas 1 a 3, cada uno de x e y representa un porcentaje molar (% en moles) de una unidad repetitiva, siempre que la suma de x e y sea 100, y x puede estar en un rango de 80 a 98 o 88 a 96.

Aquí, el término "porcentaje molar (% en moles)" puede referirse a una proporción de unidades repetidas x e y, y, en particular, puede referirse a una fracción molar (proporción). Como ejemplo, el porcentaje molar (% en moles) puede referirse a una fracción molar de unidades repetitivas de PCL y PGMA en PCL-co-PGMA.

Como referencia, cuando x es inferior a 80 en la Fórmula 1, el punto de fusión del polímero con memoria de forma disminuye a menos de 28 °C, lo que dificulta su aplicación en el cuerpo humano debido a la deformación de forma a temperatura ambiente. Por otro lado, cuando x es superior a 98, el punto de fusión del polímero con memoria de forma puede ser superior a 45°C incluso después de la fotorreticulación, lo que dificulta su aplicación en el cuerpo humano, que tiene una temperatura de cuerpo humano (37°C), debido a una mayor temperatura de transición de fase del polímero con memoria de forma para la restauración de la forma.

En consecuencia, el punto de fusión del polímero con memoria de forma puede estar en un rango de 30 a 49°C. En este caso, el polímero sintetizado puede someterse a fotorreticulación para reducir el punto de fusión.

Más específicamente, el polímero con memoria de forma después de la reacción de fotorreticulación puede tener un punto de fusión promedio de 28 a 45°C, 28 a 43°C o 28 a 42°C.

Como referencia, como se describe anteriormente, cuando el punto de fusión del polímero con memoria de forma es inferior a 28 °C, la deformación de forma en el material puede ocurrir a temperatura ambiente. Por lo tanto, el polímero con memoria de forma tiene limitaciones en la aplicación para dispositivos de aplicación fisiológica. Por otra parte, cuando el punto de fusión del polímero con memoria de forma es superior a 45°C, la tasa de recuperación de la deformación puede ser inferior o igual al 90%. Por lo tanto, pueden ocurrir problemas tales como una capacidad de memoria de forma degradada del material.

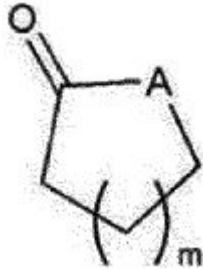
En particular, debido a que el polímero con memoria de forma según una realización de la presente invención presenta una tasa de recuperación de deformación del 90 % o más a una temperatura de 28 a 45 °C (incluida la temperatura corporal), el polímero con memoria de forma puede ser ampliamente aplicado a dispositivos de aplicación fisiológica o médica o materiales médicos.

Los materiales médicos pueden ser, pero no se limitan a los siguientes, un material para el trasplante de vasos sanguíneos. En este caso, el material para trasplante de vasos sanguíneos puede ser un soporte para trasplante de vasos sanguíneos o un stent para trasplante de vasos sanguíneos.

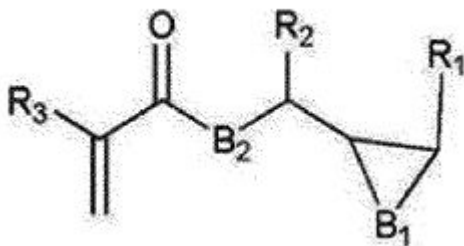
Además, los materiales médicos también pueden utilizarse para un soporte para anastomosis de vasos sanguíneos, un conducto para trasplante de vasos sanguíneos, un material para trasplante de dientes, un conducto para trasplante de órganos, una prótesis para inserción en el cuerpo humano, una prótesis para trasplante espinal, una sutura quirúrgica, una plataforma para la administración de fármacos (un portador) o un conducto nervioso. Mientras tanto, el conducto para el trasplante de órganos se refiere a un tubo de implante para la uretra, el esófago y similares.

Además, según una realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar un polímero con memoria de forma, que incluye realizar una reacción de polimerización de una mezcla que incluye estructuras representadas por las Fórmulas 4 a 6:

[Fórmula 4]



[Fórmula 5]



5

[Fórmula 6]



10

donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son cada uno independientemente hidrógeno (H) o un grupo alquilo (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>-) que tiene de 1 a 6 átomos de carbono (C);

15

m y n son cada uno independientemente un número entero en el rango de 1 a 20; y

A, B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub> son cada uno independientemente oxígeno (O) o azufre (S).

20

Como se ha descrito anteriormente, el polímero con memoria de forma según la presente invención puede tener una estructura de copolímero en el que un monómero acrílico que contiene un grupo glicídilo se polimeriza con un monómero de ε-caprolactona. Por ejemplo, el polímero con memoria de forma puede tener una estructura de copolímero [PCL-co-PGMA] en el que se polimeriza metacrilato de glicídilo (GMA) con un monómero de ε-caprolactona (CL).

25

En este caso, la estructura de la Fórmula 6 puede ser un iniciador utilizado para realizar una reacción en cadena. Como ejemplo, se puede usar 1,6-hexanodiol como iniciador. En particular, las estructuras de fórmulas 4 y 5 pueden polimerizarse por condensación con respecto a la estructura de fórmula 6 durante la reacción de polimerización, y pueden disponerse con respecto a la estructura de la Fórmula 6 de forma alterna, aleatoria o en bloques.

30

Como ejemplo, un procedimiento para preparar un polímero con memoria de forma que tiene una estructura de copolímero [PCL-co-PGMA] incluye: primero mezclar los monómeros, es decir, ε-caprolactona (CL) y metacrilato de glicídilo (GMA), en una proporción molar adecuada, añadiendo un compuesto catalizador a la mezcla resultante y permitiendo que la mezcla reaccione a una temperatura de reacción de 80 a 140°C.

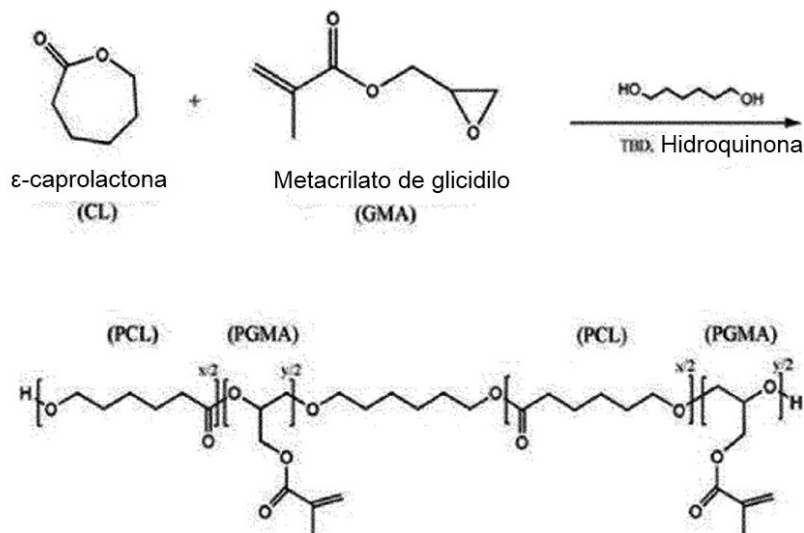
35

Luego, cuando se considera que la mezcla está térmicamente estabilizada, el polímero con memoria de forma se puede preparar agregando un iniciador, realizando una reacción de copolimerización, lavando un producto polimerizado, purificando el producto polimerizado por filtración y secando el producto polimerizado.

Como ejemplo, un mecanismo de polimerización del polímero con memoria de forma PCL-co-PGMA según una realización de la presente invención es el siguiente.

[Esquema de reacción 1]

5



Como se describió anteriormente, el procedimiento para preparar un polímero con memoria de forma según una realización de la presente invención incluye realizar una reacción de copolimerización de los monómeros, es decir,  $\epsilon$ -caprolactona (CL) y metacrilato de glicidilo (GMA).

10

Además, el catalizador puede ser 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), estaño (II) (2-etilhexanoato), trimetilopropano tris(3-mercaptopropionato) o succinato de zinc. Como ejemplo, el TBD se puede usar como catalizador debido a su posible alto rendimiento y pequeña cantidad.

15

La cantidad del catalizador usado no está limitada, pero puede usarse en una cantidad de 0,5 a 1 mol en contraste con los materiales de partida.

En particular, el 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) es un compuesto para inducir una polimerización por apertura de anillo simultánea de los dos monómeros (CL, GMA), y tiene un efecto de acortar un tiempo de síntesis del polímero con memoria de forma.

20

En un momento en el tiempo en el que casi no hay tasa de conversión de polimerización, es decir, durante la reacción inicial, se puede agregar un inhibidor de polimerización junto con un iniciador de HD antes de agregar el monómero GMA para suprimir una reacción entre los grupos acrílicos de GMA sensibles a temperatura

25

Además, el inhibidor de la polimerización sirve para suprimir una reacción exotérmica que se produce localmente al final de la polimerización y elimina los radicales residuales que no han reaccionado para terminar la reacción. En este caso, uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en hidroquinona (HQ), hidroquinona monometil éter, p-benzoquinona y fenotiazina pueden usarse como inhibidores de la polimerización, pero la presente invención no se limita a ellos.

30

En este caso, la preparación del polímero con memoria de forma puede incluir la preparación del polímero con memoria de forma a una temperatura de polimerización promedio de 80 a 140°C, o de 100 a 130°C. Más específicamente, cuando la síntesis del polímero se lleva a cabo a una temperatura inferior a 100 °C, es posible que no se produzca una reacción del catalizador. Por otro lado, cuando la síntesis del polímero se lleva a cabo a una temperatura superior a 130°C, la velocidad de reacción del catalizador puede degradarse.

35

Además, el procedimiento puede incluir además la inducción de una reacción de fotorreticulación en el polímero con memoria de forma polimerizado.

40

En particular, el punto de fusión puede reducirse aún más induciendo una reacción de fotorreticulación en el polímero con memoria de forma sintetizado. Como ejemplo, el punto de fusión puede reducirse a una temperatura de 28 a 45°C irradiando el polímero con rayos ultravioleta (UV) de 320 a 500 nm.

## 5 Modo de invención

De aquí en adelante, la presente invención se describirá con mayor detalle con referencia a los Ejemplos y Ejemplos Experimentales de la misma.

10 Sin embargo, debe entenderse que los siguientes Ejemplos y Ejemplos Experimentales son meramente ilustrativos de la presente invención en detalle y no pretenden limitar el alcance de la presente invención.

### Preparación Experimental

#### 15 1: Muestras y dispositivos

Se adquirieron de Sigma-Aldrich  $\epsilon$ -caprolactona (CL), hidroquinona (HQ), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), metacrilato de glicidilo (GMA), acetonitrilo, cloroformo, diclorometano, éter dietílico, 2, 2-dimetoxi-2-fenilacetofenona y 1,6-hexanodiol (HD).

20 Mientras tanto, el punto de fusión y el calor de fusión se midieron a partir de una masa de una muestra que oscilaba entre 5 y 10 mg en una bandeja de aluminio utilizando un equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) (disponible comercialmente de TA Instrument Inc.). Entonces, la velocidad de una lámpara era de 10°C/min, y se midió una vez a una temperatura que oscilaba entre -80°C y 100°C (incluyendo una temperatura constante durante 3 minutos).

Además, se midió el promedio numérico del peso molecular ( $M_n$ ) usando un equipo de cromatografía de permeación en gel (GPC) (disponible comercialmente de Shimadzu Scientific Instruments Inc.). En este caso, las columnas utilizadas fueron Shodex 802, 803 y 804, el solvente utilizado fue cloroformo y la velocidad de flujo medida fue de 1,0 ml/min.

Además, la reticulación UV del polímero se determinó utilizando un equipo de reticulación UV/rayos visibles (disponible comercialmente de Lumen Dynamics Group Inc.). En este caso, la intensidad de la lámpara utilizada fue de 14W/cm<sup>2</sup> y el tiempo de medición fue de 10 minutos.

## 35 EJEMPLOS

### Ejemplo 1: Síntesis de PCL-co- Polímero con memoria de forma PGMA

#### 40 1-1: Síntesis de 94% PCL-co-6% PGMA

Se usó la siguiente relación de entrada de reactivos de  $[CL]_o/[GMA]_o/[HD]_o/[TBD]_o/[HQ]_o = 90/10/1/1/0,5$  para sintetizar 94% PCL-co- 6%PGMA (ver Tabla 1).

#### 45 [Tabla 1]

	CL (mmol)	GMA (mmol)	HQ (mmol)	TBD (mmol)	HD (mmol)
Ejemplo 1-1	90	10	1	1	0,5

50 Primero, CL (90 mmol, 9,97 mL), HD (0,5 mmol, 60 mg) y HQ (1 mmol, 110 mg) se pusieron en un reactor de vidrio (250 mL) y se mezclaron, y luego GMA (10 mmol, 1,36 mg). mL se inyectó en el reactor de vidrio 10 minutos más tarde.

Luego, cuando se consideró que la temperatura interna del reactor de vidrio en el que se mezclaron los dos monómeros estaba térmicamente estabilizada, se disolvió TBD (1 mmol, 140 mg) en 1 ml de acetonitrilo como catalizador para inducir la polimerización simultánea por apertura de anillo. de CL y GMA. A continuación, la mezcla resultante se inyectó en el reactor de vidrio y se agitó a 110°C durante 2 horas. Todo el procedimiento se realizó bajo nitrógeno de alta pureza.

Después de la reacción, el producto de reacción se disolvió en 10 ml de cloroformo y se precipitó mientras se dejaba caer lentamente el producto de reacción en éter dietílico (400 ml). Luego, el precipitado se filtró a través de un filtro de papel y el solvente se eliminó usando un evaporador rotatorio. Luego, el precipitado se secó a presión reducida para sintetizar un polímero PCL-co-PGMA.

60

Luego, los componentes (la proporción de las unidades repetitivas PCL y PGMA a través de la proporción del número de átomos de hidrógeno en PCL y PGMA) del polímero sintetizado se midieron usando resonancia magnética nuclear  $^1\text{H}$  (RMN  $^1\text{H}$ ). Los resultados de la medición se muestran en la FIG. 1A.

Haciendo referencia a la Fig. 1A, el porcentaje de unidades repetitivas (%) de la proporción de unidades repetitivas PCL y PGMA (PCL:PGMA = 15:1) se calculó a través del análisis  $^1\text{H}$  NMR basado en la estructura química del polímero sintético. El 94%PCL-co-6%PGMA se confirmó en el caso del Ejemplo 1-1.

Además, con referencia a la Fig. 1B, el peso molecular del polímero PCL al 94 %-co-PGMA al 6 % (1-HD 0,5 mmol, 2-HD 0,25 mmol) se determinó mediante análisis GPC. Como resultado, se confirmó que el polímero tenía un peso molecular ( $M_w$ ) por debajo del nivel de  $M_w$  deseado de 10 kDa. Por tanto, el peso molecular ( $M_w$ ) de PCL-co-PGMA puede ajustarse fácilmente ajustando la cantidad de iniciador añadido.

1-2: Síntesis de 92% PCL-co-8% PGMA

Se usó la siguiente relación de entrada de reactivos de  $[\text{CL}]_0/[\text{GMA}]_0/[\text{HD}]_0/[\text{TBD}]_0/[\text{HQ}]_0 = 86/14/1,4/1/0,5$  para sintetizar 92% PCL-co- 8%PGMA (ver Tabla 2).

[Tabla 2]

	CL (mmol)	GMA (mmol)	HQ (mmol)	TBD (mmol)	HD (mmol)
Ejemplo 1-2	86	14	1,4	1	0,5

De aquí en adelante, la reacción de polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1-1.

Luego, los componentes (la relación de las unidades repetitivas PCL y PGMA a través de la relación del número de átomos de hidrógeno en PCL y PGMA) del polímero sintetizado se midieron usando resonancia magnética nuclear  $^1\text{H}$  (RMN  $^1\text{H}$ ). Los resultados de la medición se muestran en la FIG. 2.

Haciendo referencia a la Fig. 2, el porcentaje de unidades repetidas (%) de la proporción de unidades repetidas de PCL y PGMA (PCL:PGMA = 12:1) se calculó a través del análisis de RMN de  $^1\text{H}$ . Se confirmó que el porcentaje de unidades repetidas era 92 % PCL-co-8 % PGMA en el caso del Ejemplo 1-2.

1-3: Síntesis de 90% PCL-co-10% PGMA

Se usó la siguiente relación de entrada de reactivos de  $[\text{CL}]_0/[\text{GMA}]_0/[\text{HD}]_0/[\text{TBD}]_0/[\text{HQ}]_0 = 82/18/1,8/1/0,5$  para sintetizar 90% PCL-co- 10% PGMA (ver Tabla 3).

[Tabla 3]

	CL (mmol)	GMA (mmol)	HQ (mmol)	TBD (mmol)	HD (mmol)
Ejemplo 1-3	82	18	1,8	1	0,5

De aquí en adelante, la reacción de polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1-1.

Luego, los componentes (la relación de las unidades repetitivas PCL y PGMA a través de la relación del número de átomos de hidrógeno en PCL y PGMA) del polímero sintetizado se midieron usando resonancia magnética nuclear  $^1\text{H}$  (RMN  $^1\text{H}$ ). Los resultados de la medición se muestran en la FIG. 3.

Haciendo referencia a la Fig. 3, el porcentaje de unidades repetidas (%) de la proporción de unidades repetidas PCL y PGMA (PCL:PGMA = 9:1) se calculó a través del análisis  $^1\text{H}$  NMR. Se confirmó que el porcentaje de unidades repetidas era 90% PCL-co-10% PGMA en el caso del Ejemplo 1-3.

1-4: Síntesis de 88%PCL-co-12%PGMA

Se usó la siguiente relación de entrada de reactivos de  $[\text{CL}]_0/[\text{GMA}]_0/[\text{HD}]_0/[\text{TBD}]_0/[\text{HQ}]_0 = 78/22/2,2/1/0,5$  para sintetizar 88% PCL-co- 12% PGMA (ver Tabla 4).

[Tabla 4]

	CL (mmol)	GMA (mmol)	HQ (mmol)	TBD (mmol)	HD (mmol)
Ejemplo 1-4	78	22	2,2	1	0,5

De aquí en adelante, la reacción de polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1-1.

Luego, los componentes (la relación de las unidades repetitivas PCL y PGMA a través de la relación del número de átomos de hidrógeno en PCL y PGMA) del polímero sintetizado se midieron usando resonancia magnética nuclear  $^1\text{H}$  (RMN  $^1\text{H}$ ). Los resultados de la medición se muestran en la FIG. 4.

Haciendo referencia a la Fig. 4, el porcentaje de unidades repetidas (%) de la proporción de unidades repetidas PCL y PGMA (PCL:PGMA = 7:1) se calculó a través del análisis  $^1\text{H}$  NMR. Se confirmó que el porcentaje de unidades repetidas era 88% PCL-co-12% PGMA en el caso del Ejemplo 1-4.

Ejemplo 2: Síntesis de polímero con memoria de forma PCL-co-PGMA

Los polímeros se sintetizaron respectivamente en proporciones de entrada de reactivos de  $[\text{CL}]_0/[\text{GMA}]_0/[\text{HD}]_0/[\text{TBD}]_0/[\text{HQ}]_0$  como se describe a continuación (Ejemplos 2-1 a 2-4).

[Tabla 5]

	CL (mmol)	GMA (mmol)	HQ (mmol)	TBD (mmol)	HD (mmol)
Ejemplo 2-1	90	10	1	0,5	0,5
Ejemplo 2-2	86	14	1,4	0,5	0,5
Ejemplo 2-3	82	18	1,8	0,5	0,5
Ejemplo 2-4	78	22	2,2	0,5	0,5

Específicamente, en los Ejemplos 2-1 a 2-4, CL, HD y HQ se pusieron en un reactor de vidrio (250 ml) y luego se mezclaron. Después de 10 minutos, se inyectó GMA en el reactor de vidrio (ver Tabla 5).

Además, cuando se consideró que la temperatura interna del reactor de vidrio en el que se mezclaron los dos monómeros estaba térmicamente estabilizada, se disolvió TBD (1 mmol, 140 mg) en 1 ml de acetonitrilo como catalizador para inducir la polimerización por apertura de anillo simultánea de CL y GMA. A continuación, la mezcla resultante se inyectó en el reactor de vidrio y se agitó a  $110^\circ\text{C}$  durante 2 horas. De aquí en adelante, la reacción de polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1-1.

A continuación, los polímeros sintetizados en los Ejemplos 2-1 a 2-4 se irradiaron con rayos UV (320 a 500 nm) con una intensidad de  $14\text{ W/cm}^2$  durante 10 minutos para preparar un polímero con memoria de forma fotorreticulado.

<EJEMPLOS COMPARATIVOS>

Ejemplo Comparativo 1: Polimerización de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL)

La polimerización se llevó a cabo con la siguiente relación de entrada de reactivos de  $[\text{CL}]_0/[\text{HD}]_0/[\text{TBD}]_0 = 100/0,5/1$ .

Se pusieron CL (100 mmol, 9,97 mL) y HD (0,5 mmol, 60 mg) en un reactor de vidrio (250 mL) y se mezclaron (ver Tabla 6).

[Tabla 6]

	HD (mmol)	TBD (mmol)	HQ (mmol)	CL (mmol)	GMA (mmol)
Ejemplo comparativo 1	0,5	1	-	100	-

A continuación, cuando se consideró que la temperatura interna del reactor de vidrio en el que se mezclaron los dos monómeros estaba térmicamente estabilizada, se disolvió TBD (1 mmol, 140 mg) en 1 ml de acetonitrilo como catalizador para inducir la polimerización por apertura de anillo de CL. A continuación, la mezcla resultante se inyectó en el reactor de vidrio y se agitó a  $110^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. De aquí en adelante, la reacción de polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1-1.

Ejemplo Comparativo 2: Polimerización de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) - 2

La polimerización se llevó a cabo con la siguiente relación de entrada de reactivos de  $[\text{CL}]_0/[\text{HD}]_0/[\text{TBD}]_0 = 100/0,5/0,5$ .

Se pusieron CL (100 mmol, 9,97 ml) y HD (0,5 mmol, 60 mg) en un reactor de vidrio (250 ml) y se mezclaron (ver Tabla 7).

[Tabla 7]

	HD (mmol)	TBD (mmol)	HQ (mmol)	CL (mmol)	GMA (mmol)
Ejemplo comparativo 2	0,5	0,5	-	100	-

A continuación, cuando se consideró que la temperatura interna del reactor de vidrio en el que se mezclaron los dos monómeros estaba térmicamente estabilizada, se disolvió TBD (0,5 mmol, 70 mg) en 1 ml de acetonitrilo como catalizador para inducir la polimerización por apertura del anillo de CL. A continuación, la mezcla resultante se inyectó en el reactor de vidrio y se agitó a 110°C durante una hora. De aquí en adelante, la reacción de polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1.

<EJEMPLO EXPERIMENTAL>

Ejemplo experimental 1: Caracterización del polímero con memoria de forma preparado en el Ejemplo 1

1-1: Preparación de material polimérico con memoria de forma a través de reticulación UV

FIG. 5 es un diagrama que muestra la comparación entre los fenómenos observados después de que los polímeros sintetizados en el Ejemplo 1-1 y el Ejemplo Comparativo 1 se trataran con rayos UV.

Haciendo referencia a la Fig. 5, cada uno de los polímeros sintetizados en el Ejemplo 1-1 y el Ejemplo Comparativo 1 se mezcló con un fotoiniciador en una proporción de volumen de 10:1, y luego se colocaron 400 µL de la mezcla resultante en un recipiente de vidrio transparente.

Más específicamente, el 50 % en peso de cada uno de los polímeros sintetizados en el Ejemplo 1-1 y el Ejemplo Comparativo 1 se dispersó en diclorometano, y el 10 % en peso de un fotoiniciador se dispersó en diclorometano. Posteriormente, las soluciones dispersas se mezclaron en una relación de volumen de 10:1.

A continuación, el recipiente de vidrio se irradió con rayos UV (320 a 500 nm) con una intensidad de 14 W/cm<sup>2</sup> durante 10 minutos.

Luego, cada uno de los recipientes tratados con UV se invirtió.

Como resultado, se puede ver que el polímero preparado en el Ejemplo 1-1 se adhirió a la superficie inferior del recipiente de vidrio y, por lo tanto, se reticuló un gel debido a la reticulación entre los grupos acrílicos modificados durante el tratamiento UV. Por otro lado, se puede ver que el polímero del Ejemplo Comparativo 1 estaba en estado líquido y, por lo tanto, el estado del material no cambió.

Es decir, puede verse que el polímero sintetizado en el Ejemplo 1-1 era reticulable por irradiación con rayos UV.

1-2: análisis DSC-1

FIG. 6 y la Tabla 8 muestran los análisis DSC de los polímeros del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1, respectivamente.

Más específicamente, para analizar las propiedades físicas del polímero afectado por los componentes y las variables de diseño, las propiedades físicas se midieron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) ( $T_m$ ; temperatura de fusión,  $H_m$ ; entalpía de fusión,  $T_c$ ; temperatura de cristalización y  $H_c$ ; entalpía de cristalización).

[Tabla 8]

Polímero	$T_m$ (°C)	$H_m$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$H_c$ (J/g)
Ejemplo comparativo 1	52,41	78,85	24,13	79,49
Ejemplo 1	43,76	55,97	20,95	57,00

Haciendo referencia a la Fig. 6 y la Tabla 8, se puede ver que, en comparación con los puntos de fusión, el punto de fusión de la PCL-co-PGMA sintetizada en el Ejemplo 1 se redujo aún más, en comparación con cuando la PCL del Ejemplo Comparativo 1 se sintetizó sola.

1-3: análisis DSC-2

FIG. 7 y la Tabla 9 muestran los análisis DSC de los polímeros del Ejemplo 1-1 y el Ejemplo Comparativo 1, respectivamente, después de tratar los polímeros con rayos UV.

5 [Tabla 9]

Polímero	$XT_m$ (°C)	$H_m$ (J/g)	$XT_c$ (°C)	$H_c$ (J/g)
Ejemplo comparativo 1	52,05	67,17	23,17	65,17
Ejemplo 1	40,44	43,01	-1,73	26,32

10 Haciendo referencia a la Fig. 7 y la Tabla 9, puede verse que el punto de fusión de la PCL-co-PGMA sintetizada en el Ejemplo 1-1 se redujo aún más, en comparación con cuando la PCL del Ejemplo Comparativo 1 se sintetizó sola. En particular, se puede ver que, después de que el polímero sintetizado en el Ejemplo 1 se tratara con rayos UV, el punto de fusión del polímero fue de 40,44°C, que fue menor que cuando el polímero no se trató con rayos UV.

Ejemplo Experimental 2: Caracterización de los Ejemplos 2-1 a 2-5 y Ejemplo Comparativo 2

15 En el Ejemplo Experimental 2, se midieron los puntos de fusión de los polímeros sintetizados en los Ejemplos 2-1 a 2-4 y el Ejemplo Comparativo 2, y los polímeros con memoria de forma tratados con UV se sometieron a análisis DSC y GPC.

20 Los resultados se muestran en la Fig. 8 y se enumeran en la Tabla 10 a continuación (FIG. 8A: análisis DSC y FIG. 8B: análisis GPC).

[Tabla 10]

	x% PLC-y%PGMA	CL (mmol)	GMA (mmol)	HQ (mmol)	GMA (%)	$T_m$ (°C)	$XT_m$ (°C)
Ejemplo comparativo 2	100% PLC	100	-	-	-	52,4	53,7
Ejemplo 2-1	94%PLC – 6%PGMA	90	10	1	6,1	45,2	41,4
Ejemplo 2-2	92%PLC – 8%PGMA	86	14	1,4	8,1	40,4	39,3
Ejemplo 2-3	90%PLC – 10%PGMA	82	18	1,8	10,6	39,6	36,0
Ejemplo 2-4	88%PLC – 12%PGMA	78	22	2,2	12,0	35,6	28,4

25 Haciendo referencia a la Fig. 8 y la Tabla 10, puede verse que, cuando se compararon las características de los polímeros de los Ejemplos 2-1 a 2-4 y el Ejemplo Comparativo 2, los puntos de fusión de los polímeros con memoria de forma PCL-co-PGMA sintetizados en los Ejemplos 2-1 a 2-4 se redujeron aún más, en comparación con cuando la PCL se sintetizó sola en el caso del Ejemplo comparativo 2.

30 En particular, se puede ver que el punto de fusión se redujo con un contenido creciente de GMA. Además, se puede ver que el punto de fusión ( $XT_m$ ) del polímero después del tratamiento con UV se redujo aún más, en comparación con cuando el polímero no se trató con rayos UV.

35 Además, con referencia a la Fig. 8, los pesos moleculares de los polímeros se determinaron a través del análisis GPC. Como resultado, puede verse que los polímeros tenían un peso molecular ( $M_w$ ) por debajo del nivel de  $M_w$  deseado de 10 kDa. En particular, se puede ver que el peso molecular de los polímeros se redujo con un contenido creciente de GMA, lo que indica que el PGMA amorfo destruyó la cristalinidad de PCL para reducir la  $T_m$  y el % de cristalinidad.

Ejemplo experimental 3: restauración de polímero con memoria de forma

40 Las características de memoria de forma del polímero con memoria de forma sintetizado en el Ejemplo 1 se muestran en la FIG. 9 ((A) estado inicial, (B) estado deformado y (C) estado restaurado).

45 Más específicamente, puede verse que el material polimérico con memoria de forma sintetizado en el Ejemplo 1 se deformó desde el estado inicial cuando el material polimérico con memoria de forma se trató térmicamente a 60°C (FIG. 9B). Además, se puede ver que el material polimérico con memoria de forma se restauró al estado inicial cuando la temperatura se ajustó a una temperatura inicial de 35 a 40°C.

A continuación, se midió la tasa de recuperación de la deformación.

50 La tasa de recuperación de la deformación se determinó como sigue: el polímero se preparó en una película, la película se trató térmicamente a 60°C y la forma de la película se fijó durante 3 minutos. A continuación, el polímero se precipitó

en agua a una temperatura entre 35 y 40 °C teniendo en cuenta el punto de fusión del polímero para medir la longitud del polímero en un estado restaurado (parte superior de la figura 9B).

5 En otro aspecto, se puede ver que el material polimérico con memoria de forma sintetizado en el Ejemplo 1 se deformó desde el estado inicial cuando el material polimérico con memoria de forma se trató térmicamente a una temperatura de -20°C que es inferior o igual a la temperatura de cristalización (parte inferior de la figura 9B). Además, se puede ver que el material polimérico con memoria de forma se restauró al estado inicial cuando la temperatura se ajustó a una temperatura inicial de 35 a 40°C.

10 A continuación, se midió la tasa de recuperación de la deformación.

La tasa de recuperación de la deformación se definió mediante la Ecuación 1 a continuación y se puede utilizar como indicador del comportamiento de memoria de forma de una resina polimérica.

15 [Ecuación 1]

$$\text{Tasa de recuperación de la deformación } R_r = (l_e - l_r) / (l_e - l_o) \times 100$$

donde:

20

$l_o$ : una longitud inicial de una muestra;

$l_e$ : una longitud de una muestra deformada; y

25

$l_r$ : una longitud de la muestra después de la recuperación.

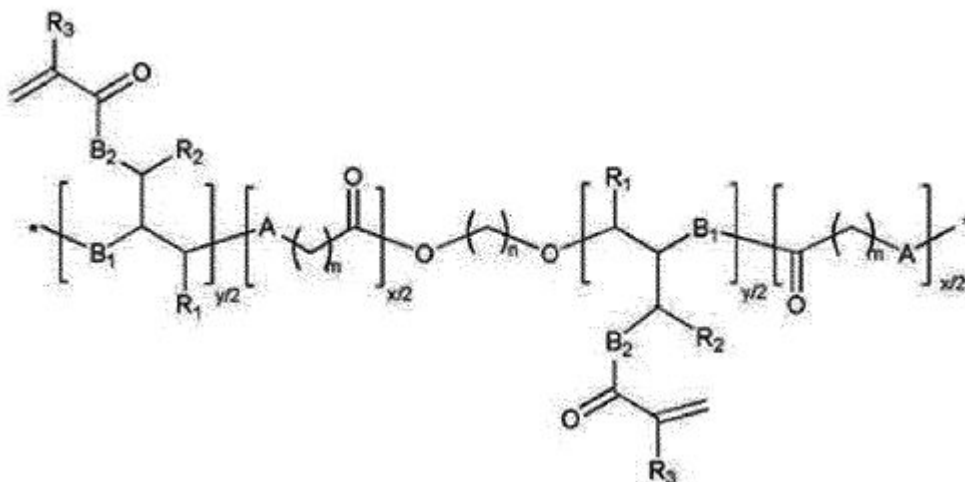
Por lo tanto, como la tasa de recuperación de la deformación del material polimérico con memoria de forma 90 % PCL-co-10 % PGMA tratado con rayos UV en el Ejemplo 1-3 fue mayor o igual al 90 %, se puede ver que la resiliencia es excelente, y que el material polimérico con memoria de forma es adecuado como biomaterial debido a su bajo punto de fusión.

30

REIVINDICACIONES

1. Un polímero con memoria de forma que tiene una estructura representada por la siguiente Fórmula 1:

[Fórmula 1]



donde  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son cada uno independientemente hidrógeno (H) o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

$m$  y  $n$  son cada uno independientemente un número entero en el rango de 1 a 20;

$A$ ,  $B_1$  y  $B_2$  son cada uno independientemente oxígeno (O) o azufre (S); y

$x$  e  $y$  representan cada uno un porcentaje molar (% en moles) de una unidad repetitiva;

siempre que la suma de  $x$  e  $y$  sea 100, y  $x$  esté en un rango de 80 a 98.

2. El polímero con memoria de forma de la reivindicación 1, donde, en la Fórmula 1,  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son cada uno independientemente hidrógeno (H) o un grupo metilo;

$m$  y  $n$  son cada uno independientemente un número en el rango de 3 y 12;

$A$ ,  $B_1$  y  $B_2$  son cada uno independientemente oxígeno (O) o azufre (S); y

$x$  e  $y$  representan cada uno un porcentaje molar (% en moles) de una unidad repetitiva;

siempre que la suma de  $x$  e  $y$  sea 100, y  $x$  esté en un rango de 80 a 98.

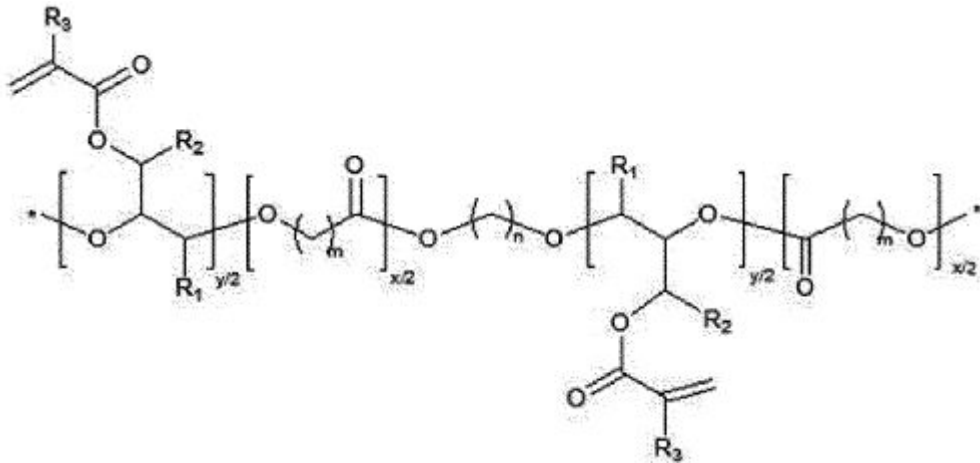
3. El polímero con memoria de forma de la reivindicación 1, que tiene un punto de fusión promedio de 30 a 49°C, medido como se describe en este documento.

4. El polímero con memoria de forma de la reivindicación 1, que tiene un punto de fusión medio de 28 a 45°C después de una reacción de fotorreticulación, medido como se describe en el presente documento.

5. El polímero con memoria de forma de la reivindicación 4, que tiene una tasa de recuperación de deformación del 90% o más a una temperatura promedio de 28 a 45°C después de la reacción de fotorreticulación, medida como se describe en este documento.

6. El polímero con memoria de forma de la reivindicación 1, donde la estructura representada por la Fórmula 1 comprende una estructura representada por la siguiente Fórmula 2:

[Fórmula 2]



donde  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son cada uno independientemente hidrógeno (H) o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 carbonos átomos;

$m$  y  $n$  son cada uno independientemente un número entero en el rango de 1 a 20;

$x$  e  $y$  representan cada uno un porcentaje molar (% en moles) de una unidad repetitiva; siempre que la suma de  $x$  e  $y$  sea 100, y  $x$  esté en un rango de 80 a 98.

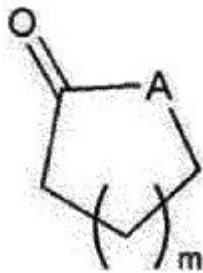
7. Un material médico que comprende el polímero con memoria de forma definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. El material médico de la reivindicación 7, donde el material médico es un soporte para trasplante de vasos sanguíneos, un stent para trasplante de vasos sanguíneos, un soporte para anastomosis de vasos sanguíneos, un conducto para trasplante de vasos sanguíneos, un material para trasplante de dientes, un conducto para trasplante de órganos, una prótesis para inserción en el cuerpo humano, una prótesis para trasplante espinal, una sutura quirúrgica, una plataforma para la administración de fármacos (es decir, un portador) o un conducto nervioso.

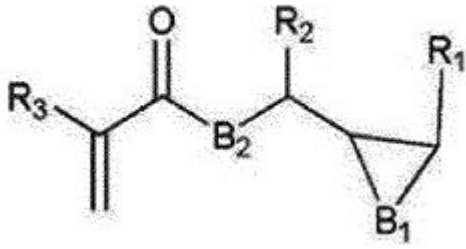
9. Un procedimiento para preparar un polímero con memoria de forma de la reivindicación 1, comprendiendo el procedimiento:

realizar una reacción de polimerización de una mezcla que comprende estructuras representadas por las Fórmulas 4 a 6 para preparar un polímero con memoria de forma:

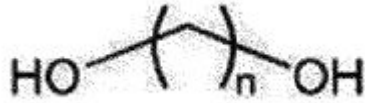
[Fórmula 4]



[Fórmula 5]



[Fórmula 6]



- 5 donde  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son cada uno independientemente hidrógeno (H) o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;
- 10 m y n son cada uno independientemente un número entero en el rango 1 a 20; y A,  $B_1$  y  $B_2$  son cada uno independientemente oxígeno (O) o azufre (S).
10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que la preparación del polímero con memoria de forma comprende:
- 15 realizar una reacción de polimerización por apertura de anillo de la estructura de Fórmula 4 y la estructura de Fórmula 5 en presencia de un catalizador, y donde catalizador es 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), (2-etilhexanoato) de estaño (II), tris(3-mercaptopropionato) de trimetilopropano o succinato de zinc.
11. El procedimiento de la reivindicación 9, que comprende, además:
- 20 inducir una reacción de fotorreticulación en el polímero con memoria de forma preparado.

Figura 1

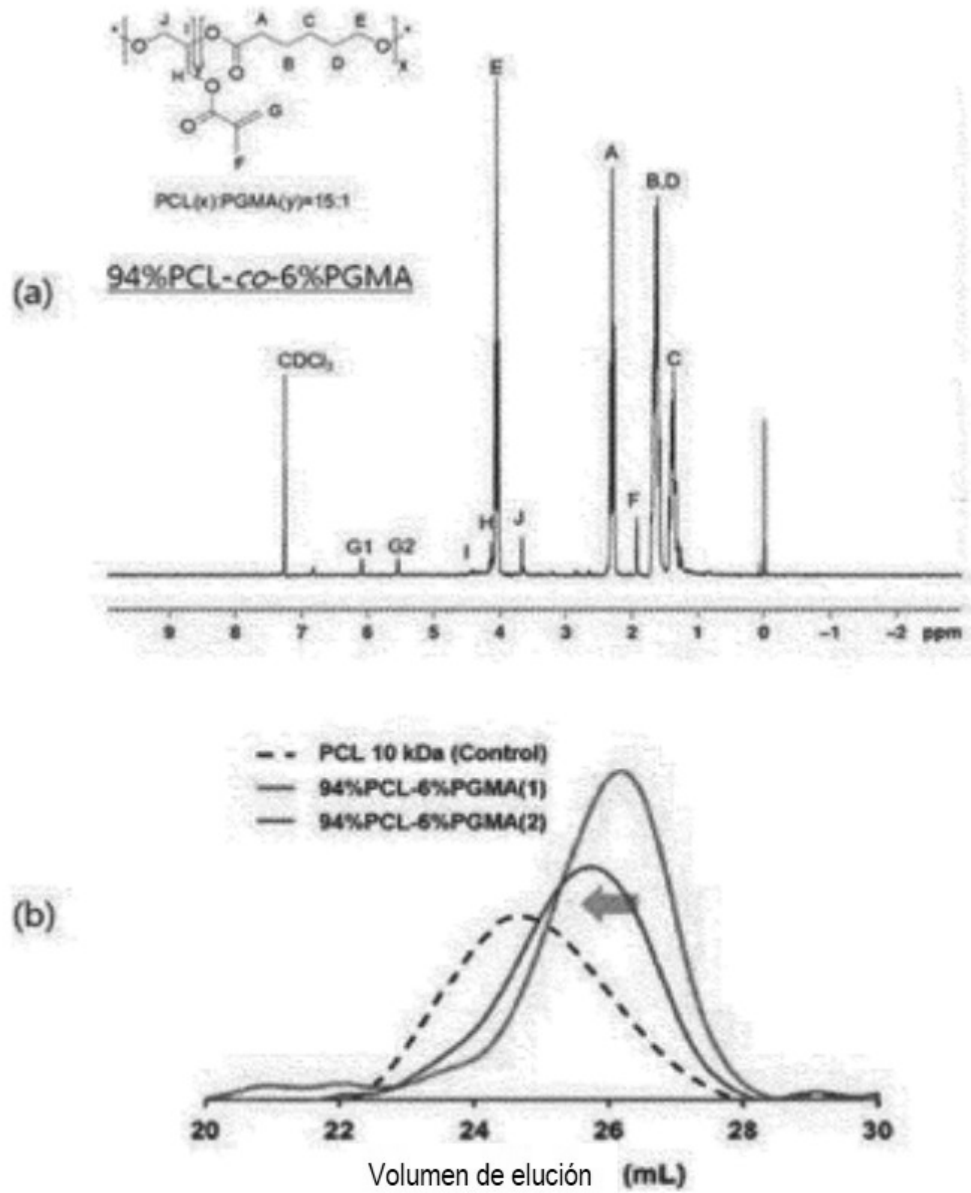


Figura 2

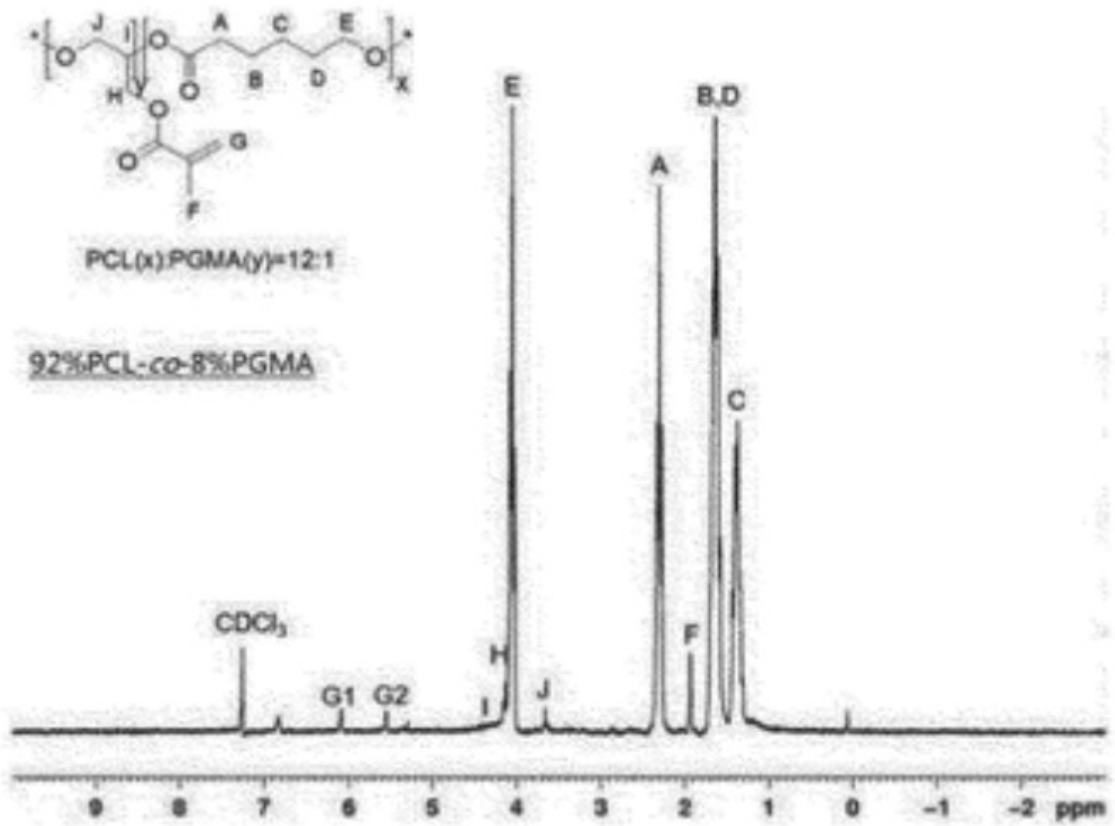


Figura 3

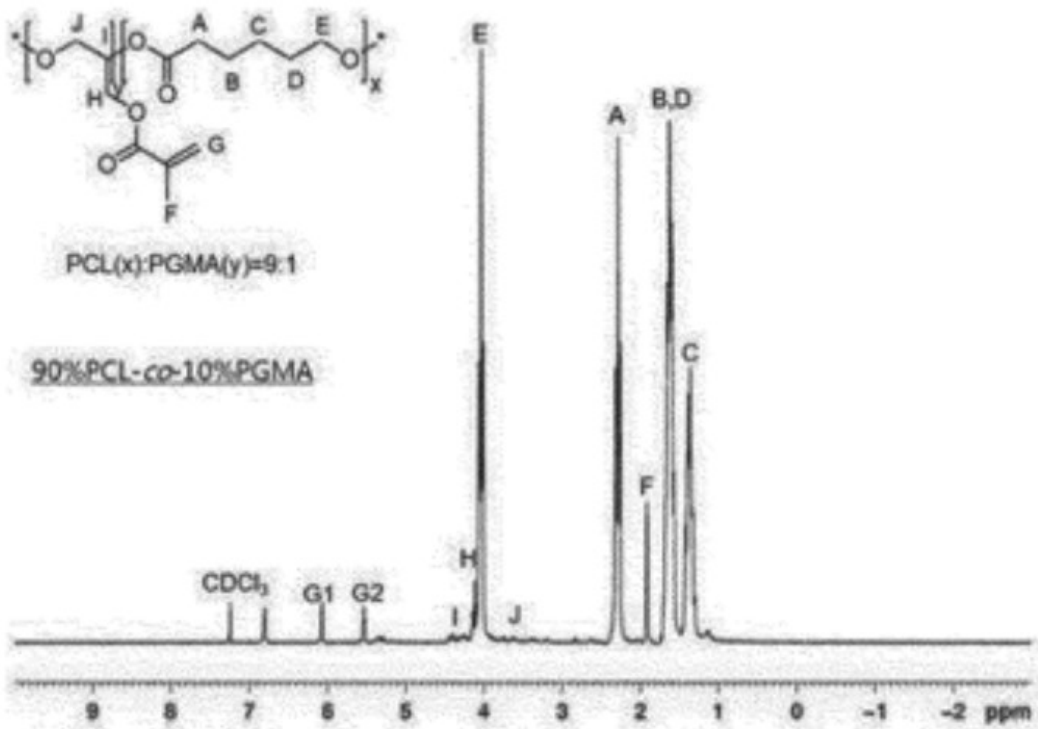


Figura 4

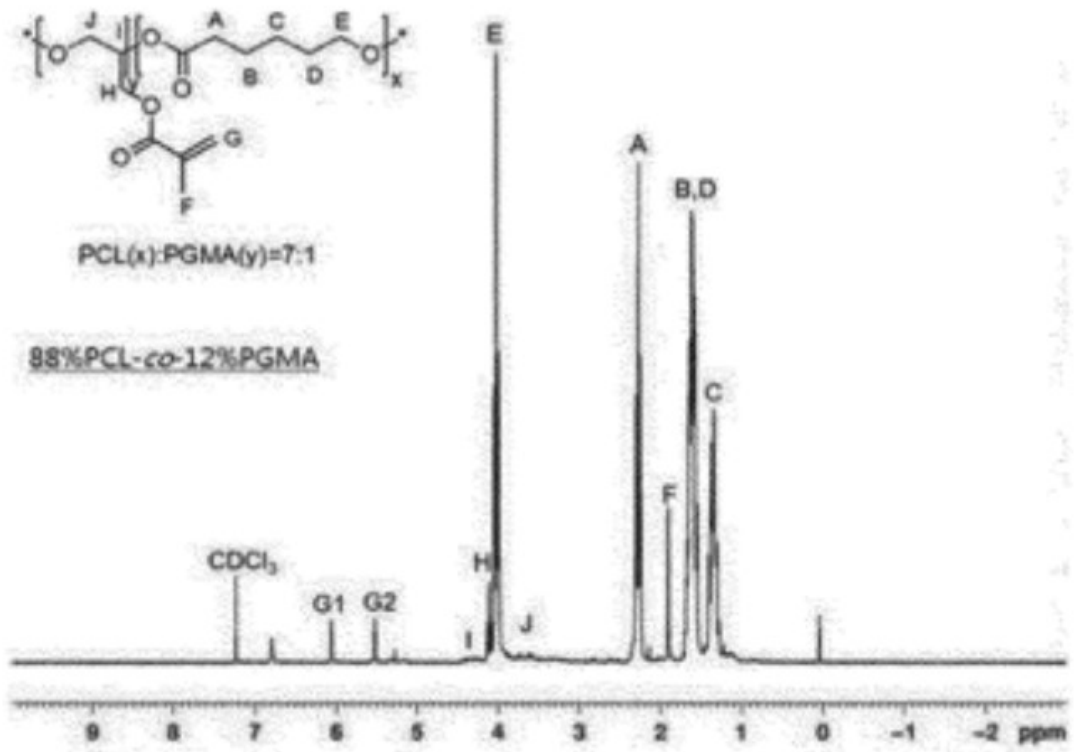


Figura 5

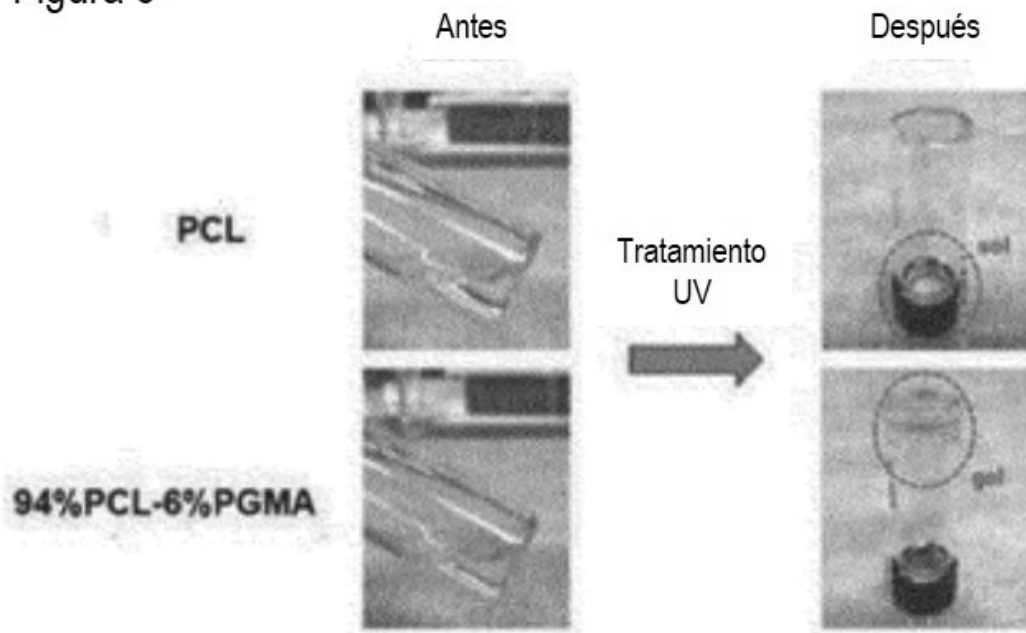


Figura 6

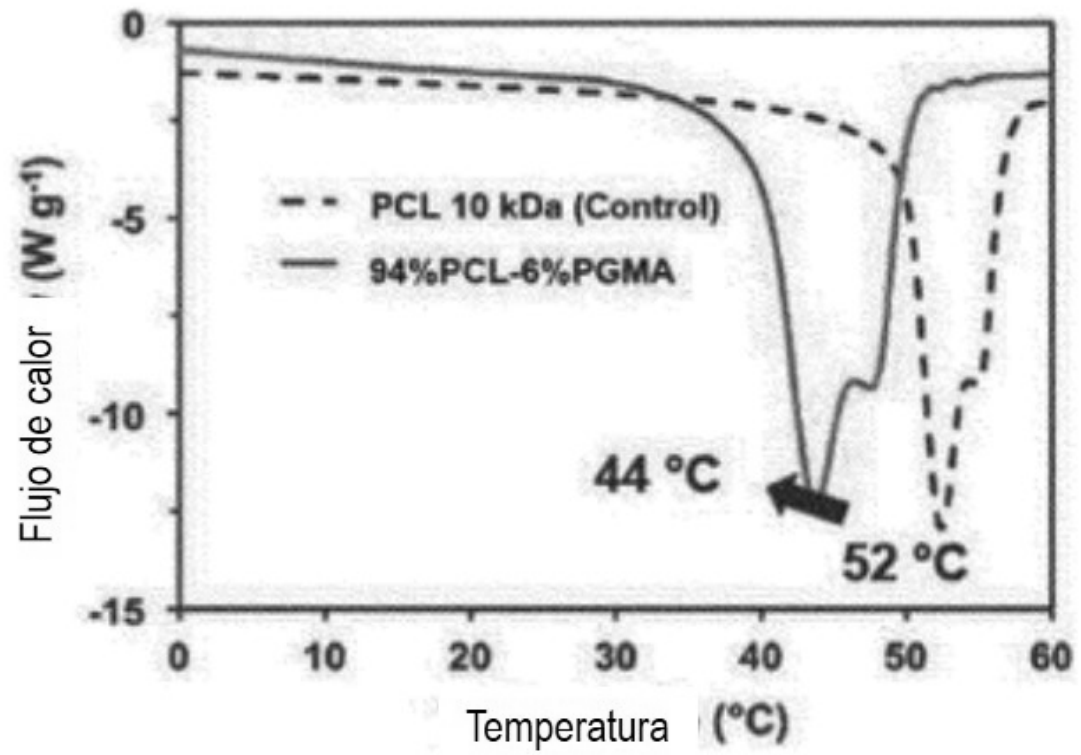


Figura 7

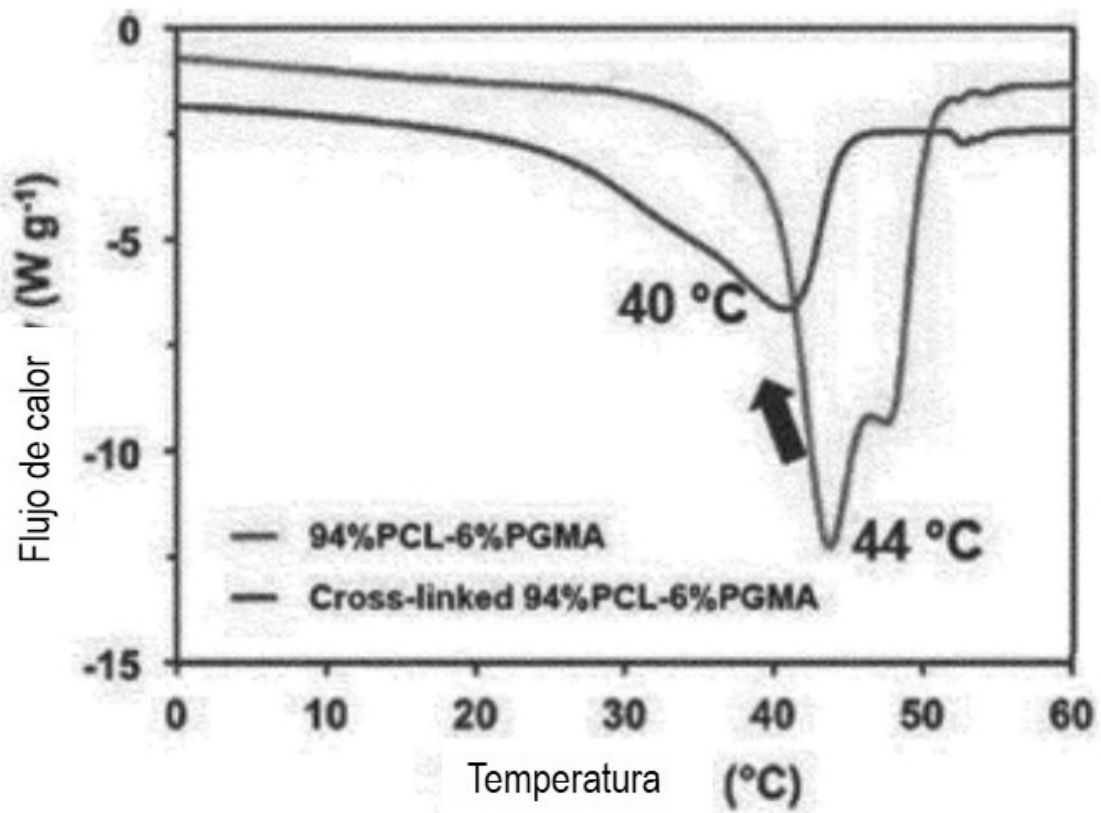


Figura 8

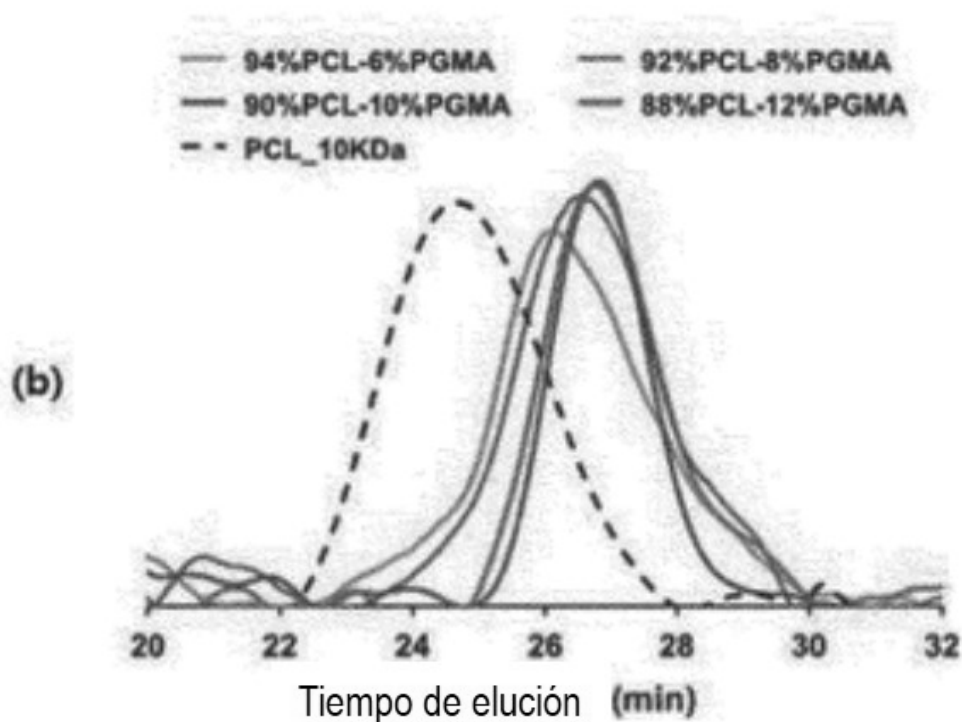
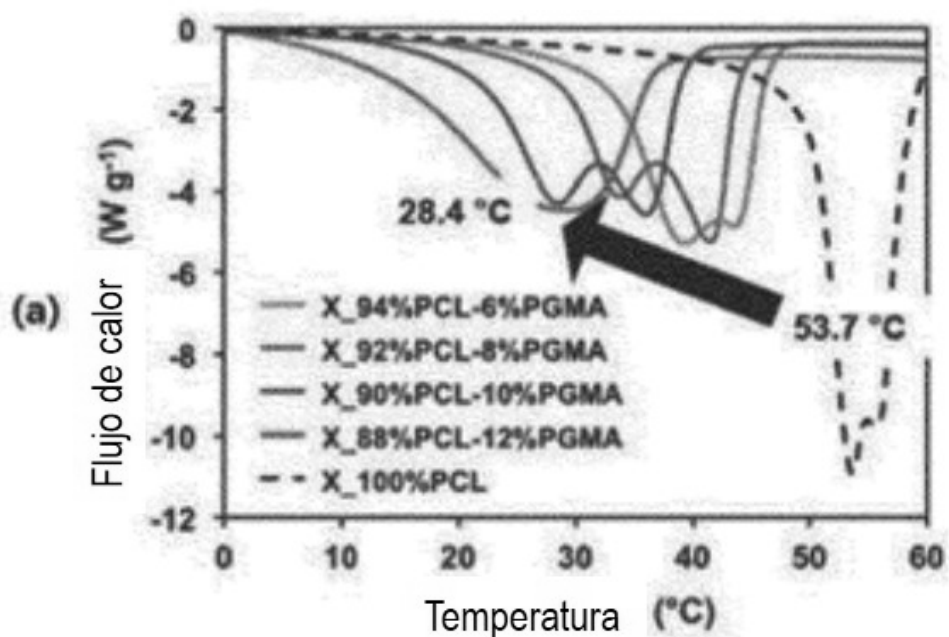


Figura 9

