

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Februar 2009 (12.02.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/019118 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 18/40 (2006.01) C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)

(74) Anwälte: REINSTÄDLER, Diane usw.; Wallstrasse
58/59, 10179 Berlin (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/059394

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Juli 2008 (17.07.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 037 063.8 3. August 2007 (03.08.2007) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): GKSS-FORSCHUNGSZENTRUM GEESTHACHT GMBH [DE/DE]; Max-Planck-Strasse 1, 21502 Geesthacht (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BODEN, Jens [DE/DE]; Schamweberstrasse 19, 12459 Berlin (DE). HANNEMANN, Monique [DE/DE]; Kleiststrasse 5a, 14513 Teltow (DE). ZIERKE, Michael [DE/DE]; Habichthorst 9, 14478 Potsdam (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING A MULTIBLOCK COPOLYMER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES MULTIBLOCKCOPOLYMERS

(57) Abstract: The invention relates to a process for preparing a multiblock copolymer which is composed of at least two different oligoester, oligoether and/or oligoetherester blocks, comprising the steps of: (a) providing at least two different a,w-functionalized macromonomers from the group of the oligoesters, oligoethers and/or oligoetheresters, (b) coupling the a,w-functionalized macromonomers by reacting with an aliphatic diisocyanate as a coupling reagent, preferably with HDI, in a high-boiling halogen-free solvent or solvent mixture and (c) working up the multiblock copolymer from the reaction mixture, especially by a combined precipitation/freezing-drying process, wherein, in a first step, the multiblock copolymer is precipitated by lowering the temperature and, in a second step, the solvent or solvent mixture is drawn off.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Multiblockcopolymer, das aus zumindest zwei unterschiedlichen Oligoester-, Oligoether- und/oder Oligoetherester- Blöcken zusammengesetzt ist, mit den Schritten: (a) Bereitstellen von zumindest zwei unterschiedlichen, α,ω -funktionalisierten Makromonomeren der Gruppe der Oligoester, Oligoether und/oder Oligoetherester, (b) Kupplung der α,ω -funktionalisierten Makromonomere durch Umsetzung mit einem aliphatischen Diisocyanat als Kupplungsreagenz, vorzugsweise mit HDI, in einem hochsiedenden, halogenfreien Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und (c) Aufarbeitung des Multiblockcopolymer aus dem Reaktionsgemisch, insbesondere durch ein kombiniertes Fällungs-Gefrier-trocknungsverfahren, wobei in einem ersten Schritt die Fällung des Multiblockcopolymer durch Temperaturabsenkung erfolgt und in einem zweiten Schritt das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch abgezogen wird.

WO 2009/019118 A1

Verfahren zur Herstellung eines Multiblockcopolymer

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Multiblockcopolymer das aus zumindest zwei unterschiedlichen Oligoester-, Oligoether- und/oder Oligoetherester-Blöcken zusammengesetzt ist. Dabei weist das Multiblockcopolymer vorzugsweise Formgedächtniseigenschaften auf, das heißt es ist in der Lage, nach einer entsprechenden Programmierung einer permanenten Form zumindest eine temporäre Form im "Formgedächtnis" zu speichern und wiederherzustellen.

Im Stand der Technik sind so genannte Formgedächtnispolymere oder SMPs (shape memory polymers) bekannt, die bei Induktion durch einen geeigneten Stimulus einen Formübergang von einer temporären Form in eine permanente Form entsprechend einer vorherigen Programmierung zeigen. Am häufigsten ist dieser Formgedächtniseffekt thermisch stimuliert, das heißt, bei Erwärmung des Polymermaterials über die definierte Schalttemperatur findet die durch Entropieelastizität angetriebene Rückstellung statt. Formgedächtnispolymere sind in der Regel Polymernetzwerke, bei denen chemische (kovalente) oder physikalische (nicht kovalente) Vernetzungsstellen die permanente Form bestimmen. Die Programmierung erfolgt, indem oberhalb der Übergangstemperatur einer von einem Schaltsegment gebildeten Phase (=Schaltphase) das Polymermaterial deformiert und anschließend unter Aufrechterhaltung der Deformationskräfte unter diese Temperatur abgekühlt wird, um die temporäre Form zu fixieren. Erneute Erwärmung oberhalb der Schalttemperatur führt zu einem Phasenübergang und Wiederherstellung der ursprünglichen permanenten Form. (Da die Schalttemperatur T_{sw} im Gegensatz zur Übergangstemperatur T_{trans} von der mechanischen Bewegung abhängt, welche die makroskopische Formveränderung definiert, können beide Temperaturen geringfügig voneinander abweichen.)

Formgedächtnispolymere sind häufig Multiblockcopolymer, die zumeist aus zwei thermodynamisch unverträglichen Segmenten (Makromonomeren A und B) aufgebaut sind. Dabei müssen die Blöcke A und B jeweils ein Mindestmolekulargewicht und einen Mindestanteil aufweisen, so dass eine Phasenseparation der Blöcke im Polymer gewährleistet ist. Multiblockcopolymer bilden physikalische Vernetzungsstellen aus. Die dafür verantwortliche

Phase wird als Hartsegment bezeichnet und verfügt über die höchste thermische Übergangstemperatur im System. Die Phase mit der nächst niedrigeren thermischen Übergangstemperatur ist die das Schaltsegment bestimmende Phase und ist für das Schalten des thermisch induzierten Formgedächtniseffekts mit der Schalttemperatur, die im Wesentlichen ihrer Übergangstemperatur entspricht, verantwortlich.

Die chemische Struktur von Multiblockcopolymeren ist im Allgemeinen durch eine statistische Abfolge der Makromonomere A und B gekennzeichnet. Demgegenüber werden (streng) alternierende Multiblockcopolymeren unterschieden, die durch eine wechselweise Abfolge der Blöcke A und B gekennzeichnet sind und demzufolge die Struktur $-(AB)_n-$ aufweisen.

Multiblockcopolymeren werden durch Polyaddition oder Polykondensation der Makromonomere A und B hergestellt.

Von Teng et al. (J. Polymer Sci. 42, 2004, 5045-53) ist ein Multiblockcopolymer bekannt, das aus Poly-(ϵ -caprolacton)- und Poly-(L-lactid)-Blöcken aufgebaut ist. Das Polymer wird aus dem PCL-Diisocyanat (α,ω -Makrodiisocyanat) und dem PLLA-Diol (α,ω -Makrodiol) hergestellt. Die Kupplungsreaktion der endgruppenfunktionalisierten Makromonomere erfolgt aus der Schmelze.

In US 6,388,043 B1 (EP 1 062 278 A) und US 6,160,084 B (EP 156 487 A) werden Blockcopolymeren beschrieben, die aus zumindest zwei unterschiedlichen Segmenten (Blöcken) aufgebaut sind und zumindest zwei temporäre Formen in ihrem "Formgedächtnis" speichern können. Im speziellen Ausführungsbeispiel werden PDS-Makromonomere (Copolymer aus p-Dioxan-2-on- und Ethylenglycol-Monomeren) und Poly-(ϵ -caprolacton)-Makromonomere (PCL) miteinander verknüpft. Die Kupplungsreaktion zur Herstellung der Multiblockcopolymeren erfolgt durch Reaktion der beidseitig endfunktionalisierten Makromonomere, nämlich der α,ω -Makrodiolen, mit einem niedermolekularen Diisocyanat als Kupplungsreagenz, nämlich dem Strukturisomerengemisch 2,2(4),4-Trimethylhexan-1,6-diisocyanat (TMDI), in 1,2-Dichlorethan bei 80 °C, über Urethanbindungen ($-\text{NH}-\text{CO}_2-$). Die Aufarbeitung des PDS/PCL-Multiblockcopolymeren erfolgt durch Fällung mit Hexan.

Ein analoges Verfahren zur Herstellung eines PCL/PPDO-Multiblockcopolymeres mit Poly(ϵ -caprolacton)- und Poly(p-dioxanon)-Segmenten aus den entsprechenden Diolen unter Verwendung von TMDI als Kupplungsreagenz in Dichlorethan ist aus WO 03/088818 A1 bekannt.

DE 102 17 350 C1 beschreibt ein analoges Verfahren zur Herstellung von PCL/PPDL-Multiblockcopolymeren mit Poly(ϵ -caprolacton)- und Poly(pentadecalacton)-Segmenten unter Verwendung von TMDI in Dichlorethan.

Aus DE 103 16 573 A1 sind Multiblockcopolymeren bekannt, die aus PPDO oder PCL als Weichsegment und Poly(ϵ -caprolacton-glycolid) (CG) oder Poly(alkylenadipinat) (AD) als Hartsegment zusammengesetzt sind. Die Multiblockcopolymeren werden aus den entsprechenden Makrodiolen mit TMDI als Verknüpfungseinheit in Dichlorethan hergestellt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die bekannten Herstellungsverfahren für AB-Multiblockcopolymeren, insbesondere vom hydrolytisch abbaubaren Polyetherestertyp, zu- meist durch Kupplung der α,ω -Makrodiole mit zahlenmittleren Molekulargewichten unterhalb von 10.000 g/mol mit dem Isomergemisch 2,2(4),4-Trimethylhexan-1,6-diisocyanat (TMDI) in 1,2-Dichlorethan erfolgt. Dabei finden die Synthesen bislang lediglich im Labormaßstab mit Produktmengen von wenigen 100 g statt. Die bekannten Verfahren sind mit verschiedenen Problemen behaftet und nicht geeignet, ohne Weiteres in einen größeren Produktionsmaßstab übertragen zu werden, etwa in den Kleintechnikmaßstab. Nachteilig sind zunächst die langen Reaktionszeiten der Kupplungsreaktion der Makromonomere aufgrund der Verwendung chlorierter Lösungsmittel und mäßig reaktiver Diisocyanate als Kupplungsreagenz. Selbst unter Verwendung von Zinn-organischen Katalysatoren zur Katalyse können die Reaktionszeiten bis zum vollständigen Umsatz mehrere Wochen betragen. Infolge der langen Reaktionszeiten treten sehr hohe Polydispersitäten (Verhältnis der gewichtsmittleren zu den zahlenmittleren Molekulargewichten) der Produktpolymeren auf mit Werten oberhalb von 10. Zudem wächst der Einfluss unerwünschter Nebenreaktionen, insbesondere von Vernetzungen, die das Material unbrauchbar für seine Weiterverarbeitung aus der Lösung oder Schmelze werden lassen. Im Fall von Poly(p-dioxanon)-basierten Multiblockcopolymeren kann es verstärkt zu einer Depolymerisation der PPDO-Blöcke und damit zum Auftreten von p-Dioxanon im Produkt kommen. All dies führt zu Ausschlussquoten von bis zu 70 %, das heißt die

Produkte von zwei von drei Ansätzen genügen nicht den Mindestanforderungen. Diese Probleme nehmen mit zunehmenden Molekulargewichten der Produktpolymere zu, weshalb bisher in der Regel nur zahlenmittlere Molekulargewichte M_n unterhalb von 30.000 g/mol realisiert wurden, obwohl höhere Gewichte aufgrund günstigerer Materialeigenschaften, insbesondere hinsichtlich des Formgedächtniseffekts, grundsätzlich wünschenswert sind.

Zudem birgt der Einsatz der aggressiven chlorierten Lösungsmittel eine erhöhtes Korrosionsproblem an den Anlageteilen und erfordert die Verwendung von widerstandsfähigen medienberührenden Materialien, wie Glas, Keramik oder PTFE, was eine Übertragung des Verfahrens in größere Maßstäbe, etwa Kleintechnikummaßstäben, erschwert. Zudem sind halogenierte Lösungsmittel mit einem erheblichen Gefährdungspotential für Sicherheit und Gesundheit behaftet, insbesondere bei einem Scale-up. Um das Korrosionsproblem und die Gefährdung in Grenzen zu halten, sind hohe Investitionskosten in entsprechend korrosionsbeständige und sichere Anlagen erforderlich.

Schließlich erfordert die im Stand der Technik angewendete Aufarbeitungsmethode des Fällens aus der stark verdünnten Polymerlösung den Einsatz sehr großer Mengen des Fällmittels und auch großer Gefäße, was ebenfalls einer Maßstabsvergrößerung entgegensteht. Beispielsweise bewegen sich die für eine Produktmenge von 1 kg Polymerfeststoff erforderlichen Fällmittelmengen im Kubikmeterbereich und erfordern als Behälter 2-3 t-Mischer.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Multiblockcopolymeren insbesondere auf Basis hydrolytisch abbaubarer Polyetherestermaterialien zur Verfügung stellen, das die Synthese von hochmolekularen Polymeren mit Formgedächtniseigenschaften bei Verringerung der Ausschussquote erlaubt. Das Verfahren soll insbesondere auch eine Maßstabsvergrößerung (Scale-up) in den Kleintechnikummaßstab zulassen.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines hydrolytisch abbaubaren Multiblockcopolymers, das aus zumindest zwei unterschiedlichen Oligoester-, Oligoether- und/oder Oligoetherester-Blöcken zusammengesetzt ist, umfasst die Schritte:

- a) Bereitstellen von zumindest zwei unterschiedlichen, α,ω -funktionalisierten Makromonomeren der Gruppe der Oligoester, Oligoether und/oder Oligoetherester, insbesondere von α,ω -Makrodiolen,
- b) Kupplung der α,ω -funktionalisierten Makromonomere durch Umsetzung mit einem aliphatischen Diisocyanat als Kupplungsreagenz in einem hochsiedenden, halogenfreien Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und
- c) Aufarbeitung des Multiblockcopolymers aus dem Reaktionsgemisch, wobei in einem ersten Schritt die Fällung des Multiblockcopolymers durch Temperaturabsenkung erfolgt und in einem zweiten Schritt das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch abgezogen wird.

Durch den Einsatz halogenfreier hochsiedender Lösungsmittel für die Durchführung der Kupplung der beiden Makromonomere wird zunächst erreicht, dass die gesundheitsgefährdenden Potentiale der im Stand der Technik verwendeten chlorierten Lösungsmittel weitgehend ausgeschaltet werden. Zudem weisen halogenfreie Lösungsmittel ein wesentlich geringeres Korrosionspotential auf, so dass Anlagen zum Einsatz kommen können, die im Labor- und Kleintechnikummaßstab üblich sind. Selbstverständlich müssen die gewählten Lösungsmittel eine gute Löslichkeit für die eingesetzten Makromonomere sowie das Produktpolymer aufweisen. Als geeignet haben sich beispielsweise Lösungsmittel, wie 1,3-Dioxolan, 1,4-Dioxan, Toluol, Dimethylcarbonat (Kohlensäuredimethylester), Diethylcarbonat (Kohlensäurediethylester) oder Mischungen von diesen erwiesen. Als hochsiedend werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische verstanden, die einen Siedepunkt von mindestens 90 °C aufweisen. Dies gestattet die Durchführung der Kupplungsreaktion bei Temperaturen oberhalb von 80 °C, insbesondere bei 85 °C, wodurch eine entsprechende Beschleunigung der Reaktion erzielt werden kann. Bevorzugt werden Lösungsmittel oder deren Gemische eingesetzt, die einen Siedepunkt von mindestens 100 °C aufweisen. Es wurde zudem überraschend gefunden, dass halogenfreie Lösungsmittel gegenüber halogenierten Lösungsmitteln, wie etwa 1,2-Dichlorethan, zu einer Beschleunigung der Reaktion führen. Hierdurch können unerwünschte Nebenreaktionen vermieden und geringe Polydispersitäten erzielt werden. Zudem ist im Gegensatz zu halogenhaltigen Lösungsmitteln, insbesondere chlorhaltigen Lösungsmitteln, eine Abspaltung von Chlor oder Phosgen ausgeschlossen, welche ebenfalls zu unerwünschten Nebenreaktionen, beispielsweise infolge von Peroxidbildung, führen.

Zur weiteren Beschleunigung der Kupplungsreaktion werden möglichst solche Diisocyanate als Kupplungsreagenz eingesetzt, die eine hohe Reaktivität aufweisen. Insbesondere wird ein aliphatisches Diisocyanat eingesetzt, das aus der Gruppe gewählt ist, umfassend 1,6-Hexandiisocyanat (Hexamethylendiisocyanat, HDI), 2,2,4-Trimethylhexan-1,6-diisocyanat, 2,4,4-Trimethylhexan-1,6-diisocyanat oder einem Gemisch von diesen. Von den genannten Diisocyanaten wird vorzugsweise 1,6-Hexandiisocyanat (HDI) verwendet, das gegenüber TMDI eine unerwartete Reaktivitätssteigerung der Kupplungsreaktion der funktionalisierten Makromonomere zeigt, die sich in einer höheren Raum-Zeit-Ausbeute und damit in deutlich kürzeren Reaktionszeiten widerspiegelt. So wurde in einem Versuchsansatz mit HDI nach einer Reaktionsdauer von nur 3 Tagen der gleiche Umsatz wie nach etwa 8 Wochen mit TMDI bei ansonsten identischen molekularen Parametern festgestellt. Durch die wesentlich kürzeren Reaktionszeiten bei Verwendung von HDI konnte die Ausschlussquote aufgrund des verringerten Auftretens von Nebenreaktionen gegenüber TMDI von 70 % (nach 8 Wochen) auf unterhalb 1 % (nach 3 Tagen) gesenkt werden (vgl. Ausführungsbeispiele). Ein weiterer Vorteil von HDI gegenüber anderen Kupplungsreagenzien ist, dass seine Bioverträglichkeit im Produktpolymer aufgrund des Fehlens von aromatischen Strukturen im HDI-Molekül. Dieser Aspekt ist insbesondere für biologische oder medizinische Anwendungen des Multiblockcopolymers von Interesse.

Durch Verwendung von reaktiven Isocyanaten, insbesondere von 1,6-Hexandiisocyanat (HDI), in Kombination von hochsiedenden, halogenfreien Lösungsmitteln kann die Reaktionszeit des Kupplungsschrittes somit auf wenige Tage reduziert werden.

Erfindungsgemäß erfolgt die Aufbereitung des Produktpolymers aus dem Reaktionsgemisch durch ein kombiniertes Fällungs-Gefriertrocknungsverfahren, wobei in einem ersten Schritt die Fällung des Multiblockcopolymers durch Temperaturabsenkung erfolgt und in einem zweiten Schritt das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch abgezogen wird. Vorzugsweise wird hierzu die (noch heiße) Reaktionslösung in eine Vorlage bei sehr tiefen Temperaturen eingebracht, insbesondere in eine Vorlage aus kostengünstigem flüssigen Stickstoff, wobei es zu einem schlagartigen Ausfallen und Gefrieren des Produktpolymers kommt, das insbesondere als feines Granulat anfällt. Dabei wird bevorzugt ein intensives Rühren in der Stickstoffvorlage vorgenommen, wodurch eine besonders feine Granulation des Multiblockcopolymers erzielt wird. Anschließend wird das gefrorene Granu-

lat/Lösungsmittelgemisch einem Unterdruck ausgesetzt, so dass das Lösungsmittel abgezogen wird. Vorzugsweise erfolgt dieser Schritt bei so niedrigen Temperaturen, dass das Lösungsmittel sublimiert, das heißt direkt vom festen (gefrorenen) Aggregatzustand in den gasförmigen übergeht. Gegenüber der im Stand der Technik üblichen Fällung des Polymers durch Zugabe von großen Mengen geeigneter Lösungsmittel ("Nichtlösungsmittel") als Fällungsmittel, in denen das Produktpolymer nicht löslich ist, beispielsweise Hexan, werden im erfindungsgemäßen Verfahren die erforderlichen Lösungsmittelmengen deutlich reduziert. Bevorzugt wird die Aufarbeitung sogar ganz ohne Zusatz eines Fällungsmittels durchgeführt.

Nach einer leicht abgewandelten Vorgehensweise erfolgt die Fällung des Multiblockcopolymer, indem der zunächst noch heißen Reaktionslösung ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch "im Unterschuss" zugegeben wird, in welchem das Polymer weitgehend unlöslich ist, wobei die eingesetzte Menge jedoch deutlich unterhalb der im Stand der Technik üblichen Mengen liegt. Dabei kommt es aufgrund der angehobenen Temperatur jedoch noch nicht zu einem vollständigen Ausfallen des Polymers, sondern in der Regel nur zu einer leichten Trübung der Reaktionslösung, das heißt zur Bildung einer Suspension. Als geeignete Fällungsmittel (Nichtlösungsmittel) haben sich in diesem Zusammenhang beispielsweise n-Butylacetat, tert.-Butylacetat, Dibutylether oder Methanol erwiesen. Nachfolgend wird – wie oben beschrieben – die eigentliche Fällung durch Temperaturabsenkung vorgenommen. Die zuvor geschilderte Vorgehensweise ist insbesondere dann von Vorteil, wenn das anschließende Abziehen des Lösungsmittels nicht durchgehend im gefrorenen Zustand durchgeführt werden kann oder soll, da das zugegebene Nichtlösungsmittel ein Zusammenkleben des geschmolzenen Granulats verhindert und somit eine feinkörnige Verteilung des Multiblockcopolymer erhalten werden kann.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, dass aufgrund der kürzeren Reaktionsdauer und der damit verbundenen Minderung von unerwünschten Nebenreaktionen grundsätzlich Multiblockcopolymer mit höheren Molekulargewichten gegenüber dem Stand der Technik dargestellt werden können. Dabei werden bevorzugt Polymere mit zahlenmittleren Molekulargewichten M_n von mindestens 30.000 g/mol, vorzugsweise von mindestens 35.000 g/mol, hergestellt. Vorzugsweise kommen Makromonomere

zum Einsatz, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von höchstens 10.000 g/mol aufweisen.

Bevorzugte Makromonomere sind aus der Gruppe gewählt, umfassend Poly(p-dioxanon) (PPDO), Poly(pentadecalacton) (PPDL), Poly(ϵ -caprolacton) (PCL), Poly(D,L-Lactid), Poly(L-Lactid), Poly(glycolsäure) und Poly(ethylenglycol).

Eine weitere Beschleunigung des Verfahrens kann durch die Durchführung der Kupplungsreaktion in Gegenwart eines geeigneten Zinn-organischen Katalysators erzielt werden, insbesondere von Dibutylzinndilaurat oder anderen.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der übrigen Ansprüche.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen für vorteilhafte Durchführungen des Verfahrens näher erläutert.

Beispiel 1: Herstellung eines HDI-gekuppelten PPDO/PCL-Multiblockcopolymers

500 g Poly(p-dioxanon)-diol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 5.000 g/mol (PPDO 5k) und 500 g Poly(ϵ -caprolacton)-diol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2.000 g/mol (PCL 2k, CAPA[®] 2205) beides in fester Form (Pulver bzw. Wachs) sowie 1,5 l 1,3-Dioxolan und 1,5 l Toluol (beides zuvor mindestens 24 h über einem frisch geglühten Molsieb 4 Å bei Raumtemperatur getrocknet) wurden in einen 4l-Glasreaktor (Rettberg) mit flachem Boden und Temperiermantel bei 85 °C Badtemperatur des Thermostaten gefüllt. Der Reaktor war ausgestattet mit einem Wendelrührer (1/2 beba Handmischer Typ B050 aus Edelstahl), einem Rührmotor (Heidolph), einem Umwälzkühler (15 °C, Julabo), einem Umwälzthermostat (85 °C, Julabo MW, MC 4 oder MC 6), einem Intensivkühler aus Glas (SCHOTT), sowie einer Gleitringdichtung (HWS) mit Doppelkardanwelle. Durch vorsichtiges Anheben der Rührgeschwindigkeit von 0 auf 150 U/min bei 85 °C Badtemperatur wurden die Makrodiole gelöst. Nach dem Lösen der Makrodiole erfolgt die Zugabe von 150 μ l Dibutylzinndilaurat und nach weiteren 15 min die Zugabe von ca. 55 ml Hexamethylen-diisocyanat HDI (100 % d. Th.). Die Zugabe von HDI markiert den Beginn der Reaktion.

Für die Verfolgung der Reaktion im Wege der In-Prozess-Kontrolle wurden regelmäßig Probenmengen von 0,5 g entnommen, um mittels Einfach-Bestimmung die Molekulargewichtsverteilung und den qualitativen NCO-Gehalt zu verfolgen. Es wurde mittels FTIR-Spektrometrie bei $\nu = 2270 \text{ cm}^{-1}$ (NCO-Bande) kontrolliert, ob noch Rest-NCO des HDI vorhanden war. Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgte mittels GPC. Dabei wurden folgende Zielwerte für die Molekulargewichte als Kriterien für den Reaktionsabbruch vorgegeben:

Unterer Grenzwert M_n : $\geq 30.000 \text{ g/mol}$

Unterer Grenzwert M_w : $\geq 130.000 \text{ g/mol}$

Unterer Grenzwert M_p : $\geq 70.000 \text{ g/mol}$

Optimalwert M_n : $\geq 35.000 \text{ g/mol}$

Optimalwert M_w : $\geq 150.000 \text{ g/mol}$

Optimalwert M_p : $\geq 85.000 \text{ g/mol}$

Falls die Grenzwerte der Molekulargewichte noch nicht erreicht waren, gleichzeitig jedoch kein NCO im FTIR mehr nachweisbar war, wurden weitere Mengen HDI, typischerweise in der Reihenfolge 10 ml, 5 ml und 1 ml mittels einer Einmal-Spritze zudosiert.

Die Reaktion wurde bei Überschreiten mindestens eines der oben genannten Molekulargewichtsgrenzwerte beendet (hier nach genau 3 Tagen), indem bei $85 \text{ }^\circ\text{C}$ Badtemperatur die Reaktionslösung mit ca. 0,5 g 1,8-Octandiol und 1,5 l n-Butylacetat versetzt und für ca. 2 h bei $85 \text{ }^\circ\text{C}$ gut vermischt wurde, wobei eine milchige Trübung der heißen Reaktionslösung auftrat, das heißt die Ausfällung des Polymerproduktes einsetzte. Das 1,8-Octandiol diente dabei der Abreaktion von eventuell noch nicht umgesetzten Isocyanatgruppen.

Anschließend wurde die Suspension ebenfalls bei $85 \text{ }^\circ\text{C}$ über eine (ventillose) Taumelkolben-Dosierpumpe aus dem Reaktionsgefäß in einen mit flüssigem Stickstoff befüllten 5-Liter-Kunststoffbecher aus PP gepumpt. Die Polymerlösung sollte dabei eine Konsistenz aufweisen, die bei der gewählten Dosiergeschwindigkeit (0,2 – 0,5 l/min) ein Eintropfen der Lösung in das Fällmittel erlaubt. In dem flüssigen Stickstoff fand dann die quantitative Ausfällung des Polymers statt, das sogleich als gefrorenes Granulat anfiel und durch intensives Rühren mit einem Lack-Disperser (IKA) zusätzlich zerkleinert wurde. Das anfallende Granulat wurde von dem flüssigen Stickstoff durch Abdekanntieren getrennt und

auf einem Filtersack aus PP-Vlies abtropfen gelassen. Anschließend wurde das gefrorene Granulat in Fotoschalen aus PP in einem Gefriertrocknungsprozess bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Nach der erfolgten Trocknung wurde die Gesamtausbeute durch Wägung ermittelt. Ferner wurden Proben für die Analytik und die Charakterisierung mittels DSC und Zug-Dehnungs-Messungen entnommen.

Beispiel 2: Herstellung eines TMDI-gekuppelten PPDO/PCL-Multiblockcopolymers

Es wurde ein PPDO/PCL-Multiblockcopolymer entsprechend der unter Beispiel 1 beschriebenen Reaktionsführung hergestellt, wobei jedoch als Kupplungsreagenz TMDI statt HDI unter ansonsten identischen molekularen Parametern eingesetzt wurde. Die Reaktionsdauer betrug etwa 8 Wochen, bis die oben genannten Molekulargewichtskriterien erfüllt waren und die Kupplungsreaktion abgebrochen wurde.

Beispiel 3: Herstellung eines HDI-gekuppelten PPDL/PCL-Multiblockcopolymers

Unter Einsatz von 400 g Poly(pentadecalacton)-diol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 3.000 g/mol (PPDL 3k) und 600 g Poly(ϵ -caprolacton)-diol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 3.000 g/mol (PCL 3k, CAPA[®] 2304) wurde ein PPDL/PCL-Multiblockcopolymer entsprechend der unter Beispiel 1 beschriebenen Reaktionsführung unter Verwendung von HDI als Kupplungsreagenz hergestellt. Die Reaktionsdauer betrug 3 Tage, bis die oben genannten Molekulargewichtskriterien erfüllt waren und die Kupplungsreaktion abgebrochen wurde.

Beispiel 4: Herstellung eines TMDI-gekuppelten PPDL/PCL-Multiblockcopolymers

Es wurde ein PPDL/PCL-Multiblockcopolymer entsprechend Beispiel 3 hergestellt, wobei jedoch als Kupplungsreagenz TMDI statt HDI als Kupplungsreagenz unter ansonsten identischen molekularen Parametern eingesetzt wurde. Die Reaktionsdauer betrug etwa 8 Wochen, bis die oben genannten Molekulargewichtskriterien erfüllt waren und die Kupplungsreaktion abgebrochen wurde.

Chemische, thermische und mechanische Eigenschaften der Multiblockcopolymeren

In den folgenden Tabellen sind molekulare, thermische und mechanische Eigenschaften der PPDO/PCL–Multiblockcopolymeren aufgeführt, die gemäß den Beispielen 1 und 2 durch Kupplung mit 1,6-Hexandiisocyanat (Hexamethylendiisocyanat, HDI) (Tabelle 1) bzw. mit 2,2(4),4-Trimethylhexan-1,6-Diisocyanat (TMDI) (Tabelle 2) hergestellt wurden, sowie der PPDL/PCL–Multiblockcopolymeren, die gemäß den Beispielen 3 und 4, die durch Kupplung mit HDI bzw. TMDI hergestellt wurden (Tabelle 3) hergestellt wurden. Die molekularen, thermischen und mechanischen Eigenschaften der Polymeren erfüllen die Voraussetzungen für eine Funktionalisierung der Multiblockcopolymeren als Formgedächtnismaterialien. Es wurde insbesondere gezeigt, dass sehr hohe Molekulargewichte bei relativ niedrigen Polydispersitäten PD erzielt wurden.

Aufgrund der deutlich kürzeren Reaktionszeiten der Reaktionsansätze mit HDI als Kupplungsreagenz gegenüber der Reaktionsansätze mit TMDI (3 Tage in Beispielen 1 und 3 gegenüber 8 Wochen in Beispielen 2 und 4), lag die Ausschussquote aufgrund des verstärkten Auftretens von Nebenreaktionen bei den TMDI-Ansätzen bei etwa 70 % gegenüber weniger als 1 % bei den HDI -Ansätzen. Die in den Tabellen aufgeführten Produktpolymeren waren jeweils das Ergebnis von Ansätzen, die den Qualitätsmindestanforderungen entsprachen.

Tabelle 1: HDI-gekoppelte PPDO/PCL–Multiblockcopolymeren

PPDO/PCL – HDI (50/50) (Chargennummer)	LP 172	LP 173	LP 198	LP 199	LP 200	Mittelwert
Molekulargewicht $M_n / M_w / M_p$ [kg/mol]	41/393/105	36/265/98	68/783/109	63/601/109	63/376/105	54/488/105
PD = M_w / M_n	9,5	7,5	11,9	9,5	6,0	8,9
Schmelztemperatur- (en) DSC [°C]	40/94	39/94	37/89	37/89	38/91	–
Glasübergangstem- peratur(en) DSC	-54/-16	-55/-16	-56	-56	-56	–

[°C]						
Kristallisationstemperatur DSC [°C]	-5	-3	-17	-16	-14	–
Zugfestigkeit σ_{\max} bei RT [MPa]	28	19	31	30	30	28
Bruchdehnung ϵ_{\max} bei RT [%]	836	715	763	951	876	828
E-Modul bei RT [MPa]	133	205	77	90	87	118

Tabelle 2: TMDI-gekuppelte PPDO/PCL–Multiblockcopolymerer

PPDO/PCL-TMDI 50/50 (Chargennummer)	LP 101	LP 102	LP 103	LP 104	LP 099	Mittelwert
Molekulargewicht $M_n / M_w / M_p$ [kg/mol]	32/113/69	29/111/69	29/115/69	27/104/65	54/160/70	34/121/68
PD = M_w / M_n	3,5	3,8	4,0	3,8	3,0	3,6
Schmelztemperatur(en) DSC [°C]	33/95	33/96	32/96	32/96	95	–
Glasübergangstemperatur(en) DSC [°C]	33/95	-54/-16	n. b.	-50/-17	-55/-17	–
Kristallisationstemperatur DSC [°C]	-16	-17	-18	-15	-12	–
Zugfestigkeit σ_{\max} bei RT [MPa]	13	16	14	16	24	17

Bruchdehnung ϵ_{\max} bei RT [%]	606	639	670	631	682	646
E-Modul bei RT [MPa]	54	66	44	87	40	58

Tabelle 3: TMDI- und HDI-gekuppelte PPDL/PCL–Multiblockcopolymerer

PPDL/PCL 40/60 (Chargennummer)	LP 86 (TMDI)	LP 165 (HDI)	LP 189 (HDI)	LP 190 (HDI)	LP 193 (HDI)	Mittelwert (HDI)
Molekulargewicht $M_n / M_w / M_p$ [kg/mol]	59/130/106	225/756 /332	110/603/13 8	100/508/ 133	105/474/1 86	135/585/1 86
$PD = M_w / M_n$	2,2	3,4	5,5	5,1	4,5	4,6
Schmelztempera- tur(en) DSC [°C]	43/82	52/79	47/85	48/83	46/85	–
Glasübergangstem- peratur(en) DSC [°C]	-55	-56	n.b.	-56	-54	–
Zugfestigkeit σ_{\max} bei RT [MPa]	23	19	16	17	26	20
Bruchdehnung ϵ_{\max} bei RT [%]	950	618	1080	1154	1243	1024
E-Modul bei RT [MPa]	55	87	70	92	184	108

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Multiblockcopolymers, das aus zumindest zwei unterschiedlichen Oligoester-, Oligoether- und/oder Oligoetherester-Blöcken zusammengesetzt ist, mit den Schritten:
 - (a) Bereitstellen von zumindest zwei unterschiedlichen, α,ω -funktionalisierten Makromonomeren der Gruppe der Oligoester, Oligoether und/oder Oligoetherester,
 - (b) Kupplung der α,ω -funktionalisierten Makromonomere durch Umsetzung mit einem aliphatischen Diisocyanat als Kupplungsreagenz in einem hochsiedenden, halogenfreien Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und
 - (c) Aufarbeitung des Multiblockcopolymers aus dem Reaktionsgemisch durch ein kombiniertes Fällungs-Gefriertrocknungsverfahren, wobei in einem ersten Schritt die Fällung des Multiblockcopolymers durch Temperaturabsenkung erfolgt und in einem zweiten Schritt das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch abgezogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch einen Siedepunkt von mindestens 90 °C, vorzugsweise von mindestens 100 °C, aufweist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel 1,3-Dioxolan, 1,4-Dioxan, Toluol, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat oder eine Mischung von diesen verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das aliphatische Diisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend 1,6-Hexandiisocyanat (HDI), 2,2,4-Trimethylhexan-1,6-diisocyanat, 2,4,4-Trimethylhexan-1,6-diisocyanat oder einem Gemisch von diesen, vorzugsweise 1,6-Hexandiisocyanat.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Temperaturabsenkung die Reaktionslösung in eine Vorlage aus flüssigem Stickstoff geleitet wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Abziehen durch Sublimation des gefrorenen Lösungsmittels unter Unterdruck erfolgt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktionslösung vor der Temperaturabsenkung ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch im Unterschuss zugegeben wird, in welchem das Polymer weitgehend unlöslich ist.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Multiblockcopolymer ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von mindestens 30.000 g/mol, insbesondere von mindestens 35.000 g/mol, aufweist.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Makromonomere gewählt sind aus der Gruppe umfassend Poly(p-dioxanon) (PPDO), Poly(pentadecalacton) (PPDL), Poly(ϵ -caprolacton) (PCL)), Poly(D,L-Lactid), Poly(L-Lactid), Poly(glycolsäure) und Poly(ethylenglycol).
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Makromonomere ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von höchstens 10.000 g/mol aufweisen.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass
die Kupplungsreaktion in Gegenwart eines Zinn-organischen Katalysators,
insbesondere von Dibutylzinndilaurat, durchgeführt wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
als α,ω -funktionalisierten Makromonomeren α,ω -Makrodiole eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/059394

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G18/40 C08G18/42 C08G18/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	TENG C ET AL: "Synthesis and characterization of poly(L-lactic acid)-poly(epsilon caprolactone) multiblock copolymers by melt polycondensation" 1 January 2004 (2004-01-01), JOURNAL OF POLYMER SCIENCE - PART A - POLYMER CHEMISTRY, WILEY & SONS, HOBOKEN, NJ, US, PAGE(S) 5045 - 5053 , XP002458623 ISSN: 0887-624X cited in the application the whole document ----- -/--	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents :
- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 15 Oktober 2008	Date of mailing of the international search report 24/10/2008
----------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Heidenhain, Frank
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2008/059394

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MIN C ET AL: "BIODEGRADABLE SHAPE-MEMORY POLYMER-POLYLACTIDE-CO-POLY(GLYCOLIDE-CO-CAPROLACTONE) MULTIBLOCK COPOLYMER" 1 August 2005 (2005-08-01), POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, WILEY & SONS, BOGNOR REGIS, GB, PAGE(S) 608 - 615 , XP001239616 ISSN: 1042-7147 the whole document	1-12
A	WO 99/42528 A (MNEMOSCIENCE GMBH [DE]; LANGER ROBERT S [US]) 26 August 1999 (1999-08-26) page 31, line 6 - page 32, line 10 table 2 claims 1,14,31	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/059394

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9942528	A	26-08-1999	
		AT 327287 T	15-06-2006
		AU 758800 B2	27-03-2003
		AU 3308499 A	06-09-1999
		BR 9908339 A	02-10-2001
		CA 2316945 A1	26-08-1999
		DE 69931474 T2	10-05-2007
		DK 1062278 T3	25-09-2006
		EP 1062278 A2	27-12-2000
		ES 2265186 T3	01-02-2007
		HU 0102138 A2	28-09-2001
		JP 3732404 B2	05-01-2006
		JP 2002504585 T	12-02-2002
		PL 342996 A1	16-07-2001
		TR 200002451 T2	21-03-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/059394

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/40 C08G18/42 C08G18/48		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	TENG C ET AL: "Synthesis and characterization of poly(L-lactic acid)-poly(epsilon caprolactone) multiblock copolymers by melt polycondensation" 1. Januar 2004 (2004-01-01), JOURNAL OF POLYMER SCIENCE - PART A - POLYMER CHEMISTRY, WILEY & SONS, HOBOKEN, NJ, US, PAGE(S) 5045 - 5053 , XP002458623 ISSN: 0887-624X in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument.	1-12

-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
15. Oktober 2008	24/10/2008	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Heidenhain, Frank	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/059394

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>MIN C ET AL: "BIODEGRADABLE SHAPE-MEMORY POLYMER-POLYLACTIDE-CO-POLY(GLYCOLIDE-CO-CAPROLACTONE) MULTIBLOCK COPOLYMER" 1. August 2005 (2005-08-01), POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, WILEY & SONS, BOGNOR REGIS, GB, PAGE(S) 608 - 615 , XPO01239616 ISSN: 1042-7147 das ganze Dokument</p>	1-12
A	<p>WO 99/42528 A (MNEMOSCIENCE GMBH [DE]; LANGER ROBERT S [US]) 26. August 1999 (1999-08-26) Seite 31, Zeile 6 - Seite 32, Zeile 10 Tabelle 2 Ansprüche 1,14,31</p>	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/059394

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9942528	A	26-08-1999	AT 327287 T 15-06-2006
			AU 758800 B2 27-03-2003
			AU 3308499 A 06-09-1999
			BR 9908339 A 02-10-2001
			CA 2316945 A1 26-08-1999
			DE 69931474 T2 10-05-2007
			DK 1062278 T3 25-09-2006
			EP 1062278 A2 27-12-2000
			ES 2265186 T3 01-02-2007
			HU 0102138 A2 28-09-2001
			JP 3732404 B2 05-01-2006
			JP 2002504585 T 12-02-2002
			PL 342996 A1 16-07-2001
			TR 200002451 T2 21-03-2001