

(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
21. Oktober 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/090042 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 87/00,
67/02, 67/04, C08G 18/42, 63/91, 63/08, C08L 53/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003066

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. März 2004 (23.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 16 573.8 10. April 2003 (10.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): MNEMOSCIENCE GMBH [DE/DE]; Carlstrasse
50, 52531 Uebach-Palenberg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LENDLEIN, Andreas
[DE/DE]; Sundgauerstrasse 142, 14167 Berlin (DE). RID-
DER, Ute [DE/DE]; Rüttscher Strasse 74, 52072 Aachen
(DE).

(74) Anwalt: HAMMER, Jens; Grünecker, Kinkeldey, Stock-
mair & Schwanhäusser, Maximilianstrasse 58, 80538
München (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, 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, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BLENDS WITH SHAPE MEMORY CHARACTERISTICS

(54) Bezeichnung: BLENDS MIT FORM-GEDÄCHTNIS-EIGENSCHAFTEN

(57) Abstract: The invention relates to a polymer blend with shape memory characteristics, comprising two different block copolymers, each of which contains a rigid segment and a flexible segment. The two different block copolymers contain an identical flexible segment and only differ in relation to the rigid segment.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polymermischung mit Form-Gedächtnis-Eigenschaft, umfassend zwei unterschiedliche Blockcopolymere jeweils enthaltend mindestens ein Hartsegment und mindestens ein Weichsegment, wobei die beiden unterschiedlichen Blockcopolymere das gleiche Weichsegment umfassen und sich lediglich im Hinblick auf das Hartsegment unterscheiden.



WO 2004/090042 A1

Blends mit Form-Gedächtnis-Eigenschaften

Die vorliegende Erfindung betrifft Blends mit Form-Gedächtnis-Eigenschaften, die vorzugsweise biologisch abbaubar sind, Blockcopolymeren, geeignet zur Herstellung solcher Blends, Verfahren zur Herstellung der Blockcopolymeren sowie zur Herstellung der Blends und Verwendungen der oben genannten Produkte.

STAND DER TECHNIK

Die Nachfrage nach maßgeschneiderten Hochleistungspolymeren mit einem breiten Eigenschaftsprofil nimmt stetig zu. Daher wird nach immer neuen Wegen gesucht, diese Polymere möglichst kostengünstig herzustellen. Eine Möglichkeit Polymere mit maßgeschneiderten Eigenschaften zu erhalten, liegt in der Synthese neuer Monomere und deren Polymerisation zu Homo- oder Copolymeren sowie der Entwicklung neuer Polymerisationsverfahren. Derartige Entwicklungen sind jedoch mit einem hohen Kosten- und Zeitaufwand verbunden, so dass diese nur rentabel sind, wenn die erforderlichen Eigenschaften nicht auf anderem Weg erzielt werden können und ein hoher Absatz für neu entwickelte Polymere zu erwarten ist.

Auf Grund der gestiegenen Anwendungsmengen von Kunststoffen in Wachstumsbereichen, scheint es ökonomisch sinnvoll, die neuen Anforderungen an Polymere durch Kombination vorhandener Polymere zu erreichen, bzw. neue, vergleichsweise einfache Polymere zu entwickeln, die in Kombination mit weiteren Polymeren ein gefordertes Anforderungsprofil erfüllen.

Wichtig bei der Herstellung von Polymermischungen ist jedoch, dass, insbesondere zum Erreichen eines einheitlichen und reproduzierbaren Eigenschaftsprofil, eine möglichst gute und einfache Durchmischung der verschiedenen Polymere in der Mischung (Blend) sichergestellt sein muss.

Eine wichtige Klasse an neuartigen Polymersystemen, die in letzter Zeit sehr viel Aufmerksamkeit erfahren haben, sind die sogenannten Form-Gedächtnis-Polymere (im folgenden auch SMP-Polymere oder SMP-Materialien), wobei es sich um Werkstoffe han-

delt, die durch einen externen Stimulus ihre äußere Form ändern können. Üblicherweise wird dabei durch eine Kombination aus der Polymormorphologie mit der Verarbeitungs- und Programmierungsmethode ein Form-Gedächtnis-Effekt (Shape Memory Effekt) ermöglicht. Dabei wird üblicherweise mittels konventioneller Verarbeitungsmethoden das Material durch Aufschmelzen über den höchsten thermischen Übergang T_{PERM} in die permanente Form gebracht. Der Grundstoff kann durch Aufheizen über die Schalltemperatur T_{TRANS} deformiert und in diesem Zustand, durch Abkühlen auf eine Temperatur von unterhalb T_{TRANS} fixiert werden. So erhält man temporäre Form. Dieser Vorgang wird Programmierung genannt (siehe Figur 1). Durch einen externen Stimulus, üblicherweise eine Temperaturänderung, kann die Wiederherstellung der permanenten Form erreicht werden. Handelt es sich bei dem Stimulus um eine Temperaturänderung, so spricht man von einem thermisch induzierten Form-Gedächtnis-Effekt (Figur 2).

Form-Gedächtnis-Polymere müssen über zwei separate Phasen mit unterschiedlichen Temperaturübergängen verfügen. Dabei bestimmt die Phase mit dem höchsten Temperaturübergang T_{PERM} die permanente Form und die Phase mit dem niedrigeren Temperaturübergang die sogenannte Schalttemperatur des Form-Gedächtnis-Effekts T_{TRANS} . In den letzten Jahren hat eine gezielte Entwicklung von Formgedächtnispolymeren begonnen. Zunehmend wird über lineare, phasensegregierte Multiblockcopolymere, meist Polyurethansysteme, unter dem Oberbegriff Form-Gedächtnis-Polymer berichtet. Diese Materialien, die üblicherweise elastisch sind, verfügen über eine Phase mit hoher Übergangstemperatur T_{PERM} (Hartsegment bildende Phase), die als physikalischer Vernetzer wirkt und die permanente Form bestimmt. Die physikalische Vernetzung erfolgt üblicherweise durch Kristallisation einzelner Polymersegmente oder durch Erstarrung amorpher Bereiche. Diese physikalische Vernetzung ist thermisch reversibel, oberhalb von T_{PERM} sind solche Materialien thermoplastisch verarbeitbar. Es handelt sich um thermoplastische Elastomere. Als Schaltsegment dient eine zweite Phase, die über eine niedrigere Übergangstemperatur verfügt. Dieser Übergang kann sowohl eine Glasübergangstemperatur (T_g) oder auch ein Schmelzübergang (T_m) sein. Im Fall der Blockcopolymere sind die beiden verschiedenen Phasen bildenden Segmente chemisch kovalent miteinander verknüpft.

Aus der WO 99/42147 sind verschiedene Form-Gedächtnis-Polymere bekannt. Diese Offenlegungsschrift beschreibt auch Mischungen aus zwei thermoplastischen SMP-Materialien. Eine ähnliche Offenbarung liegt auch in der WO 99/42528 vor.

Die JP-A-11-209595 beschreibt eine Polymerzusammensetzung, die bioabbaubar ist und schmelzformbar ist und Form-Gedächtnis-Eigenschaften aufweist. Diese Polymerzusammensetzung umfasst eine Polymermischung, hauptsächlich enthaltend Polylactid und Polyepsiloncaprolacton.

Die JP-A-2-123129 offenbart eine thermoplastische Zusammensetzung, die im geschmolzenen Zustand formbar ist und Form-Gedächtnis-Eigenschaft aufweist. Diese Zusammensetzung umfasst einen aromatischen Polyester und ein aliphatisches Polylacton.

Die EP-A-1000958 offenbart ein bioabbaubares Form-Gedächtnis-Material, basierend auf einem Lactidpolymer.

Aus der WO 01/07499 sind Form-Gedächtnis-Polyurethane bekannt, die auch in der Form von Mischungen eingesetzt werden können.

Die JP-A-04-342762 offenbart Form-Gedächtnis-Zusammensetzungen mit verbesserten Eigenschaften im Hinblick auf Färbung und Handhabbarkeit, wobei diese Zusammensetzungen mindestens ein Form-Gedächtnis-Polymer aufweisen.

In *Thermochimica Acta* 243(2), 253 (1994) werden zwei lösungsbasierende Form-Gedächtnis-Polymere untersucht. Dabei wurden auch Polymermischungen untersucht.

Der Nachteil der oben genannten bekannten Form-Gedächtnis-Materialien ist allerdings, dass auch bei Polymermischungen der Form-Gedächtnis-Effekt nur durch den Einsatz eines Polymeren mit Form-Gedächtnis-Eigenschaften sichergestellt werden kann. Solche speziellen Polymere erfordern jedoch einen großen Aufwand bei der Herstellung und es ist nicht sichergestellt, dass für ein Polymersystem bei allen denkbaren Mischungsverhältnissen tatsächlich ein Form-Gedächtnis-Effekt auftritt.

AUFGABE DER ERFINDUNG

Ausgehend von den oben dargestellten Nachteilen ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine Mischung mit Form-Gedächtnis-Eigenschaften anzugeben, wobei vorzugsweise die der Mischung zugrunde liegenden Polymere selbst keine Form-Gedächtnis-Materialien sein müssen. Darüber hinaus sollte die Mischung bevorzugt bio-abbaubar sein.

KURZE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Die oben genannte Aufgabe wird durch die Polymermischung nach Anspruch 1 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen angegeben. Darüber hinaus stellt die vorliegende Erfindung Blockcopolymere zur Verfügung, die zur Herstellung erfindungsgemäßer Mischungen geeignet sind, sowie Verfahren zur Herstellung der Mischung und der Blockcopolymere und Verwendungen der Blockcopolymere und der Mischungen. Bevorzugte Ausführungsformen dieser Aspekte der vorliegenden Erfindung sind in den jeweiligen Unteransprüchen angegeben.

KURZE BESCHREIBUNG DER FIGUREN

Figur 1 stellt schematisch den Form-Gedächtnis-Effekt dar. Figur 2 zeigt schematisch einen Temperatur induzierten Form-Gedächtnis-Effekt. Figur 3 zeigt schematisch eine Polymermischung in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung stellt also eine Mischung aus zwei unterschiedlichen Blockcopolymere zur Verfügung, wobei die Mischung Form-Gedächtnis-Eigenschaften zeigt. Die beiden Blockcopolymere umfassen jeweils mindestens ein Hartsegment und mindestens ein Weichsegment. Beide Segmente werden vorzugsweise aus der Gruppe der durch Esterbindungen verknüpften Segmente ausgewählt, wobei auch Esterethersegmente erfindungsgemäß bevorzugt sind. Bevorzugt sind die jeweiligen Segmente ausgewählt aus nicht aromatischen Segmenten und insbesondere bevorzugt zeigen die

erfindungsgemäß einzusetzenden Blockcopolymeren selbst keine Form-Gedächtnis-Eigenschaften, sondern lediglich die Mischung.

Die in der erfindungsgemäßen Mischung eingesetzten Blockcopolymeren sind vorzugsweise so ausgewählt, dass die jeweiligen Weichsegmente identisch sind, so dass sich die Blockcopolymeren lediglich im Hinblick auf die Hartsegmente unterscheiden. So lassen sich gute Mischbarkeit und zufriedenstellende Form-Gedächtnis-Eigenschaften sicherstellen.

Eine alternative Art der Sicherstellung einer guten Mischbarkeit (Verträglichkeit) der beiden Blockcopolymeren besteht darin, dass, bei Vorliegen auch unterschiedlicher Weichsegmente, die Gruppen in den Blockcopolymeren, die die unterschiedlichen Blöcke verbinden so ausgewählt sind, dass eine gute Mischbarkeit erreicht wird. Dies ist insbesondere bei Blockcopolymeren möglich, die durch Urethan-Segmente verbunden sind. Die Urethan-Segmente sichern die Mischbarkeit, so dass die Weichsegmente der beiden in der Mischung mindestens vorliegenden Blockcopolymeren auch verschieden voneinander sein können, was eine zusätzliche Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften ermöglicht.

Erfindungsgemäß sind die Hartsegmente ausgewählt unter Segmenten, die kristallin oder teilkristallin sind, während die Weichsegmente unter amorphen Segmenten ausgewählt sind.

Prinzipiell können sowohl das Hartsegment als auch das Weichsegment in der Form von Homopolymersegmenten vorliegen oder in der Form von Copolymersegmenten. Bevorzugt ist jedoch das Weichsegment ausgewählt unter Copolymersegmenten.

Prinzipiell können die beiden erfindungswesentlichen Blockcopolymeren in beliebigen Mischungsverhältnissen vorliegen, es hat sich jedoch gezeigt, dass zufriedenstellende Form-Gedächtnis-Eigenschaften erhalten werden, wenn die beiden Blockcopolymeren in der Mischung in einem Anteil von 10 : 1 bis 1 : 10 vorliegen.

Die in der erfindungsgemäßen Mischung einzusetzenden Blockcopolymeren werden insbesondere bevorzugt ausgewählt unter Blockcopolymeren, deren Hartsegmente ausge-

wählt werden unter Poly-p-dioxanon und Poly-epsilon-caprolacton und deren Weichsegmente ausgewählt werden unter Copoly-epsilon-caprolacton-glykolid und einem Polyester- oder Polyetherestersegment aus einer aliphatischen Dicarbonsäure und einem aliphatischen Diol, bevorzugt Polyalkylenadipinat.

Die einzelnen Segmente liegen bevorzugt in den Blockcopolymeren so vor, dass sie durch Urethanbindungen miteinander verknüpft sind. Derartige Blockcopolymeren lassen sich beispielsweise aus entsprechenden diolfunktionalisierten Makromonomeren (d. h. den Segmenten entsprechenden Vorläufersubstanzen) herstellen, wenn diese Makromonomere in der Form von Diolen vorliegen, so dass durch die Umsetzung mit einem Isocyanat ein Blockcopolymer mit Urethanbindungen erhalten werden kann. Prinzipiell kann dabei jedes übliche Isocyanat eingesetzt werden, bevorzugt ist jedoch das Isocyanat Trimethylhexamethylendiisocyanat.

Die Molgewichte der jeweiligen Blockcopolymeren sowie deren Polydispersitäten sind nicht kritisch, so lange hochpolymere Verbindungen vorliegen. Übliche Molgewichte liegen im Bereich von 7.500 bis 250.000 (Zahlenmittel des Molekulargewichts), wobei Molekulargewichte von 10.000 bis 150.000 und insbesondere von 20.000 bis 80.000 (Zahlenmittel des Molekulargewichts) bevorzugt sind. Die einzelnen Segmente innerhalb der Blockcopolymeren weisen dabei bevorzugt Molekulargewichte im Bereich von 1.000 bis 20.000 (Zahlenmittel der Segmente) und insbesondere im Bereich von 2.000 bis 10.000 (Zahlenmittel des Molekulargewichts) auf.

Die Polydispersitäten der Blockcopolymeren liegen bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 5, und insbesondere bevorzugt im Bereich von 2 bis 4, wobei diese Werte sich als nicht besonders kritisch für die Herstellung von Mischungen mit Form-Gedächtniseigenschaften erwiesen haben.

Weitere Ausführungen zu Molgewichten der Segmente und der Blockcopolymeren werden weiter unten noch einmal im Hinblick auf besonders bevorzugte Blockcopolymeren gemacht. Die dort angeführten Werte, die jeweils einzelne Blockcopolymeren betreffen, gelten auch entsprechend für die erfindungsgemäßen Mischungen.

Die erfindungsgemäßen Mischungen, in ihrer bevorzugten Ausgestaltung, d. h. insbesondere wenn nicht aromatische Estersegmente und/oder Esterethersegmente vorliegen, zeigen eine ausgezeichnete Bioverträglichkeit und Bioabbaubarkeit, so dass insbesondere ein Einsatz im medizinischen Bereich denkbar ist, beispielsweise in der Form von Implantatmaterial, im Bereich Tissue Engineering, als Nervengeweberegenerationsunterstützungsmaterial oder als Hautersatzmaterial.

Die erfindungsgemäßen Mischungen weisen darüber hinaus eine Übergangstemperatur für den Form-Gedächtnis-Effekt auf, die im Bereich der Körpertemperatur liegt, so dass auch aus diesem Grund die erfindungsgemäßen Materialien insbesondere geeignet zum Einsatz im medizinischen Bereich sind.

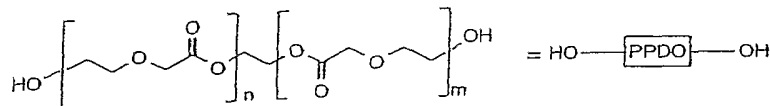
Die erfindungsgemäßen Mischungen können neben den erfindungswesentlichen Blockcopolymeren noch weitere Bestandteile aufweisen, die die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mischungen nicht nachteilig beeinflussen und im jeweiligen Einsatzbereich sinnvoll bzw. notwendig sind. Die hier angeführten zusätzlichen Bestandteile können auch bei einer Verwendung der erfindungsgemäßen Blockcopolymeren eingesetzt werden, je nach den Erfordernissen des Einsatzbereichs. Derartige zusätzliche Bestandteile sind z.B. medizinisch/pharmazeutisch wirksame Materialien, Additive zur weiteren Modifikation der physikalischen Eigenschaften oder Hilfsstoffe, wie Farbstoffe oder Füllstoffe usw.

Im folgenden werden einige bevorzugte spezielle Blockcopolymeren beschrieben, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischung geeignet sind.

Wie bereits oben ausgeführt, werden die Hartsegmente der erfindungsgemäßen Blockcopolymeren bevorzugt ausgewählt unter Poly-p-dioxanon und Poly-epsilon-caprolacton. Die Weichsegmente werden bevorzugt ausgewählt unter Copoly-epsilon-caprolacton-glykolid sowie einem Polyester- oder Polyetherestersegment aus einer aliphatischen Dicarbonsäure und einem aliphatischen Diol, bevorzugt Polyalkylenadipinat. Die Alkylenkomponente im Polyalkylenadipinat ist bevorzugt ausgewählt unter Ethylen, Butylen und Diethylen, so dass dieses Weichsegment erhalten werden kann durch die Umsetzung von Adipinsäure oder eines geeigneten Derivats davon mit den Diolen Ethylenglykol, Butylenglykol und Diethylenglykol. Die vorstehend genannten Diole können entweder einzeln oder auch in einer beliebigen Mischung eingesetzt werden.

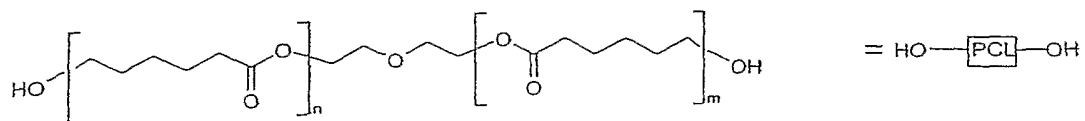
Hartsegment aus Poly-p-dioxanon

Das Hartsegment aus Poly-p-dioxanon, das erfindungsgemäß in den Blockcopolymeren eingesetzt werden kann, weist bevorzugt ein Molgewicht von 1.500 bis 5.000 auf, insbesondere bevorzugt von 2.500 bis 4.000. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform dieses Hartsegments weist die folgende schematische Formel auf, wobei n und m jeweils so gewählt sind, dass die oben genannten Molgewichte (Zahlenmittel) erreicht werden, wobei der jeweilige Anteil vom Herstellungsverfahren abhängt.



Hartsegment aus Poly-epsilon-caprolacton

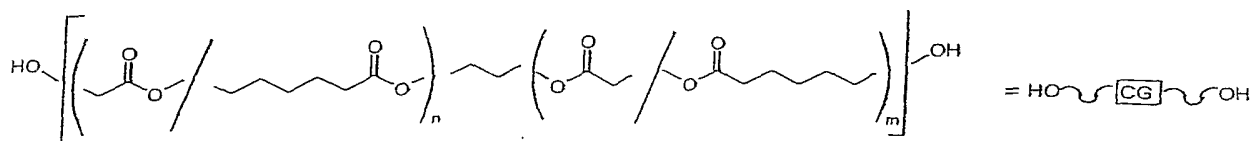
Ein weiteres erfindungsgemäß bevorzugtes Hartsegment ist ein Poly-epsilon-caprolacton, mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1.000 bis 20.000, bevorzugt 1.200 bis 12.000 und insbesondere bevorzugt 1.250 bis 10.000. Dieses Hartsegment weist, in Abhängigkeit vom Molekulargewicht, eine Schmelztemperatur von 35° bis 54° C auf. Dieses Hartsegment kann schematisch durch die folgende Formel dargestellt werden, wobei n und m wiederum die jeweiligen Anteile darstellen, notwendig zum Erreichen der oben genannten Molekulargewichte.



Beide Hartsegmente liegen bevorzugt, vor Herstellung des Blockcopolymers, in der Form von Diolen vor, so dass durch eine Umsetzung mit einem Isocyanat ein Polyurethan erhalten werden kann.

Weichsegment aus Poly-epsilon-caprolacton-glykolid

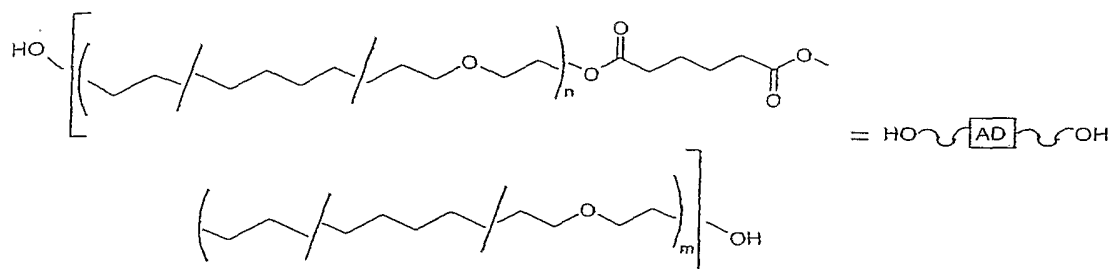
Dieses amorphe, nicht kristallisierbare Weichsegment hat bevorzugt ein Molekulargewicht von 1.000 bis 5.000 insbesondere bevorzugt von 2.000 bis 3.000 (Zahlenmittel des Molekulargewichts). Schematisch kann dieses Weichsegment durch die folgende Formel dargestellt werden, wobei insbesondere ein Poly-epsilon-caprolacton-ran-glykolid bevorzugt ist. Auch dieses Segment liegt bevorzugt vor der Herstellung der Blockcopolymere in der Form eines Diols vor, so dass durch die oben genannte Umsetzung mit einem Isocyanat eine Polyurethanerzeugung möglich ist.



Weichsegment aus Dicarbonsäure und Diol, bevorzugt Polyalkylenadipinat

Dieses Weichsegment umfasst ein Kondensationsprodukt aus einer aliphatischen Dicarbonsäure und einem aliphatischen Diol. Die Dicarbonsäurekomponente weist bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatome auf und kann neben den beiden Carboxylgruppen noch weitere Substituenten aufweisen, wie Halogenatome oder Hydroxylgruppen, oder eine Doppel- oder Dreifachbindung in der Kette, was eine spätere weitere Modifikation der Blockcopolymere ermöglichen könnte. Repräsentative Beispiele solcher Dicarbonsäuren, die einzeln oder in Kombination eingesetzt werden können, umfassen Adipinsäure, Glucarsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Pimelinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Acetylendicarbonsäure, wobei Adipinsäure bevorzugt ist. Die Diolkomponente umfasst bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatome und wird bevorzugt ausgewählt aus Glikolen mit gerader Kohlenstoffatomanzahl, insbesondere bevorzugt unter Ethylenglykol, Butylenglykol und Diethylenglykol. Diese Dirole liegen bevorzugt in Mischung vor, wobei eine Mischung aus den drei letztgenannten Diolen insbesondere bevorzugt ist.

Die besonders bevorzugte Ausführungsform dieses Weichsegments kann durch die folgende Formel dargestellt werden und ist ein Polyetherester aus Adipinsäure und den oben genannten Diolen. Auch dieses Weichsegment weist bevorzugt terminale Hydroxylgruppen auf, so dass durch eine Umsetzung mit einem Isocyanat eine Polyurethanbildung möglich ist. Dieses Segment hat bevorzugt ein Molekulargewicht von 500 bis 5.000, insbesondere bevorzugt von 1.000 bis 2.000 (Zahlenmittel des Molekulargewichts). Die Glasübergangstemperatur variiert dabei von ca. -61° bis -55° C mit steigender Molmasse. Kommerziell ist ein besonders bevorzugtes Weichsegment unter der Bezeichnung Diorez ® erhältlich (im folgenden PADOH), was ein Polyetheresterdiol aus Adipinsäure, Ethylenglykol, Butylenglykol und Diethylenglykol ist und durch die folgende schematische Formel dargestellt werden kann.



Die oben genannten Hart- und Weichsegmente lassen sich zu Blockcopolymeren verbinden, wobei bevorzugt ein Isocyanat, insbesondere bevorzugt Trimethylhexamethylen-diisocyanat (Isomerengemisch) verwendet wird. Die Reaktion kann in üblicher Art und Weise ablaufen, wobei allerdings auf eine äquimolare Ansatzmenge geachtet werden muss, insbesondere um ausreichende hohe Molekulargewichte zu erhalten.

Blockcopolymer

Die Benennung der Blockcopolymeren im folgenden basiert auf den nachstehend angegebenen Abkürzungen:

Hartsegmente

Poly-p-dioxanon:

PPDO

Poly-epsilon-caprolacton:

PCL

Weichsegmente

Poly-epsilon-caprolacton-glykolid:	CG
Polyalkylenadipinat:	AD

Die Blockcopolymeren aus PPDO und CG werden daher im folgenden PDCG, die Blockcopolymeren aus PPDO und AD werden im folgenden PDA genannt, die Blockcopolymeren aus PCL und AD werden im folgenden PCA genannt und die Blockcopolymeren aus PCL und CG werden im folgenden PCCG genannt. Diese Blockcopolymeren eignen sich insbesondere zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymermischungen, wobei insbesondere Mischungen aus PDA und PCA bevorzugt sind.

Diese vier Kombinationen an Hart- bzw. Weichsegmenten stellen die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren dar, wobei für diese Blockcopolymeren die oben angeführten allgemeinen Aussagen zu Polydispersitäten und Molekulargewichten gelten. Für die einzelnen Blockcopolymeren können jedoch noch speziellere bevorzugte Bereiche genannt werden.

PDCG: Polydispersitäten bevorzugt von 1,5 bis 5, stärker bevorzugt von 1,7 bis 4,5. Zahlenmittel des Molekulargewichts bevorzugt von 8.000 bis 60.000, stärker bevorzugt von 10.000 bis 50.000.

PCA: Polydispersitäten bevorzugt von 1,5 bis 8, stärker bevorzugt von 1,7 bis 4. Zahlenmittel des Molekulargewichts bevorzugt von 20.000 bis 150.000, stärker bevorzugt von 25.000 bis 110.000.

PDA: Polydispersität bevorzugt von 2 bis 4, stärker bevorzugt von 2,5 bis 3,6. Zahlenmittel des Molekulargewichts bevorzugt von 10.000 bis 50.000, stärker bevorzugt von 20.000 bis 35.000.

Bei den erfindungsgemäßen Blockcopolymeren liegt der Anteil an Hartsegment im Blockcopolymer bevorzugt im Bereich von 25 bis 75 Gew.-%, stärker bevorzugt im Bereich von 25 bis 60 Gew.-% für PDCG, im Bereich von 35 bis 70 Gew.-% für PDA und bevorzugt im Bereich von 30 bis 75 Gew.-% für PCA.

Die erfindungsgemäßen Blockcopolymere sind thermoplastische Materialien, die, obwohl sie selbst keine Form-Gedächtnis-Eigenschaften aufweisen, in Mischung miteinander überraschenderweise Form-Gedächtnis-Eigenschaften zeigen. Daneben sind die einzelnen Blockcopolymere aber bereits auf Grund ihrer Materialeigenschaften interessante und potentiell wertvolle Substanzen, insbesondere im Medizinbereich.

Die erfindungsgemäßen Blockcopolymere weisen eine gute Gewebeverträglichkeit auf und sind in physiologischer Umgebung abbaubar, wobei keine toxischen Abbauprodukte entstehen. Die thermoplastische Verarbeitbarkeit ermöglicht es weiterhin, die Materialien zu Fäden zu verspinnen, die gegebenenfalls anschließend verstrickt werden können. Zum einen erhält man somit Filamente, die beispielsweise als Nahtmaterial von Interesse sind, andererseits dreidimensionale Gerüste, die als Träger im Bereich Tissue Engineering von Interesse sind.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Blockcopolymere jedoch zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen, die Form-Gedächtnis-Eigenschaften aufweisen. Dabei werden die jeweiligen Blockcopolymere in Übereinstimmung mit den oben genannten Kriterien ausgewählt. Die Mischungen zeigen dann einen Form-Gedächtnis-Effekt, der wie folgt erklärbar ist.

Die erfindungsgemäße Mischung umfasst zwei Blockcopolymere, die sich im Hinblick auf die Hartsegmente unterscheiden aber im Hinblick auf die Weichsegmente identisch sind. Die Schmelztemperatur eines Hartsegments bildet den höchsten thermischen Übergang und liegt über der Gebrauchstemperatur, während der Glasübergang des amorphen Weichsegments unterhalb dieser Temperatur liegt. Unterhalb des Schmelzbereichs des erstgenannten Hartsegments liegen mindestens zwei Phasen vor. Kristalline Domänen des Hartsegments beeinflussen die mechanische Festigkeit, während kautschuk-elastische Bereiche des amorphen Weichsegments die Elastizität bestimmen. Somit vereinen die erfindungsgemäßen Mischungen gute elastische Eigenschaften mit guter mechanischer Festigkeit.

Die permanente Form der Polymermischung zweier Blockcopolymere, die im folgenden A und B genannt werden (Figur 3), resultiert aus der thermisch reversiblen Vernetzung

der Hartsegment bildenden Phase im Blockcopolymer A. Diese Phase zeichnet sich durch einen Schmelzübergang oberhalb der Schalttemperatur aus. Die Fixierung der temporären Form erfolgt durch die Kristallisation eines Schaltsegments, das die Hartsegment bildende Phase im Blockcopolymer B bildet. Der Schmelzübergang dieses Segments bestimmt T_{TRANS} für den Form-Gedächtnis-Übergang. Das nicht kristallisierbare Weichsegment der Blockcopolymeren bildet in den Polymermischungen eine dritte, kautschukelastische Phase (Weichphase) und wird aus dem gleichen amorphen Segment gebildet. Dieses amorphe Segment trägt zum einen zur Mischbarkeit der Blockcopolymeren und zum anderen zur Elastizität der Polymermischungen bei. Schematisch ist dieses Konzept in Figur 3 dargestellt.

Die die beiden Phasen bildenden Segmente, die die temporäre und permanente Form bestimmen, sind nicht kovalent miteinander verknüpft, da sie zu zwei unterschiedlichen Blockcopolymeren gehören. Eine Steuerung der Form-Gedächtnis-Eigenschaften sowie der mechanischen Eigenschaften kann durch Variation der Anteile der eingesetzten Multiblockcopolymeren in der Mischung erzielt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymermischungen kann in einer dem Fachmann bekannten Art und Weise erfolgen. Bevorzugt sind hier jedoch die Mischung im Extruder (Extrusionsvermischung) und die Mischung in gelöstem Zustand, wobei besonders gut durchmischte Polymermischungen erhalten werden können. Im Hinblick auf die Handhabbarkeit ist jedoch die Extrusionsvermischung bevorzugt, insbesondere da hierbei auch größere Mengen an Polymer verarbeitet werden können, ohne dass auf potentiell risikobehaftete Lösungsmittel zurückgegriffen werden muss.

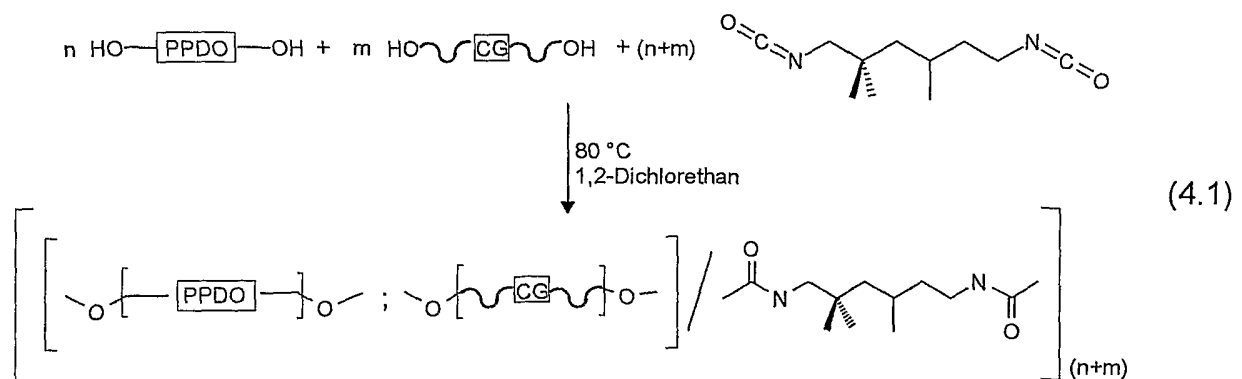
Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter.

BEISPIELE

Eine Gruppe potentiell biokompatibler, abbaubarer Materialien stellen Polymere aus den Makrodiolen PPDO und *ran*-CG dar. Die Homo-/Copolymere, die aus den gleichen Monomeren aufgebaut sind, sind als biokompatibel bekannt und werden bereits für medizinische Anwendungen eingesetzt. Als strukturelles Konzept dient das Modell der phasenseparierten Multiblockcopolymeren mit einem teilkristallinen Hartsegment (PPDO), dessen Schmelztemperatur T_m höher als die Gebrauchstemperatur T_{use} ist, und einem amorphen Weichsegment (*ran*-CG) mit einer tiefen Glasübergangstemperatur T_g . Das kristallisierbare Diol beeinflusst die Festigkeit, und das nicht kristallisierbare, amorphe Diol bestimmt die Elastizität und die Eigenschaften des Polymers bei tiefen Temperaturen.

Synthese und Zusammensetzung der Multiblockcopolymeren

Zur Synthese von Multiblockcopolymeren des Typs PDCG aus den Makrodiolen PPDO ($M_n = 2800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und *ran*-CG ($M_n = 2500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) bietet sich die Umsetzung mit einem Diisocyanat als Verknüpfungseinheit an (Gl. 4.1).



Um einen hohen Umsatz zu erzielen, muss auf den Einsatz von äquimolaren Anteilen der Edukte bezogen auf die Endgruppen geachtet werden. Für die Synthese des PDCG wird als Verknüpfungseinheit das aliphatische Isomerengemisch aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethyldiisocyanat (TMDI) ausgewählt, da einerseits die Bildung von kristallinen Urethansegmenten verhindert wird und andererseits aliphati-

sche Amine als Abbauprodukte eine geringere Toxizität aufweisen als aromatische Amine.

Die Umsetzung muss unter Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt werden, da die Isocyanate mit Wasser zu Aminen reagieren, die zur unerwünschten Bildung von Harnstoffderivaten führen. Bei hoher Temperatur können Urethangruppen mit einem Isocyanat zu Allophanat und Harnstoffgruppen zu Biuret weiter reagieren. Diese Nebenreaktionen verändern die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches durch den Verlust der Äquimolarität, was zu niedrigeren Reaktionsumsätzen führt.

Um den Einfluss des Hartsegmentanteils im Produkt auf die thermischen und mechanischen Eigenschaften sowie die hydrolytische Abbaugeschwindigkeit zu untersuchen, werden die Konzentrationen der Makrodiole bei der Synthese der Polymere variiert.

Die Zusammensetzung der hergestellten Polymere (Tab. 0.1) wird mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und die Molmasse mittels GPC ermittelt.

Tab. 0.1: Molmassen M_n und M_w , Polydispersität PD, bestimmt mittels GPC (vgl. Kap.), und Zusammensetzung der PDCG-Polymere, bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

Polymer	$\frac{M_n}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{M_w}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$	PD	$\frac{\text{PPDO}}{\text{Gew.} - \%}$	$\frac{\text{ran} - \text{CG}}{\text{Gew.} - \%}$	$\frac{\text{TMDI}}{\text{Gew.} - \%}$
PDCG(28)	21000	48400	2,30	28	64	8
PDCG(30)	19700	89300	4,53	30	59	11
PDCG(43)	26800	74600	2,78	43	50	7
PDCG(52)	11300	42400	3,75	52	40	8
PDCG(55)	45900	78200	1,70	55	35	10

Der ermittelte Anteil an Hartsegment variiert zwischen 28 Gew.-% und 55 Gew.-% und entspricht in etwa dem Anteil des eingesetzten PPDO im jeweiligen Reaktionsansatz. Es werden mittlere Molmassen M_w von $42000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bis $89000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erreicht. Die teilweise erhöhten Werte der Polydispersität (bis 4,53) weisen auf Nebenreaktionen hin, die zur Verzweigung des Polymers führen.

Eine weitere Gruppe biokompatibler, abbaubarer Multiblockcopolymerer stellen Multiblockcopolymerer aus PPDO und PADOH dar. An die Synthese und Zusammensetzung der Polymerer schließen sich die Vorstellung der thermischen und mechanischen Eigenschaften an. Abschließend werden die Ergebnisse des hydrolytischen Abbaus dieses Polymersystems vorgestellt.

Synthese und Zusammensetzung der Polymerer

Für dieses Polymersystem wird PPDO mit einer Molmasse M_n von $2800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ als teilkristallines Hartsegment und ein Poly(alkylenglykoladipat)diol (PADOH, Diorez[®], IV) als amorphes Weichsegment eingesetzt, als Verknüpfungseinheit findet TMDI als Isomerengemisch Verwendung. Poly(alkylenglykoladipat)diol besteht aus einer Kombination von Adipinsäure und den Diolen Ethylenglykol, Butylenglykol und Diethylenglykol und ist als biokompatibel und degradierbar beschrieben. Die verwendeten mittleren Molmassen M_n des eingesetzten PADOH betragen $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PADOH1000) bzw. $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PADOH2000).

Die Synthese der PDA-Polymerer verläuft analog der oben beschriebenen Synthese der PDCG-Polymerer. Im Hinblick auf kommerzielle Anwendungen und eine damit verbundene thermoplastische Verarbeitung ist es wichtig, die Polymerer in größeren Mengen synthetisieren zu können. Dies konnte in Ansätzen bis 800 g realisiert werden.

Die mittels GPC bestimmten mittleren Molmassen der hergestellten Polymerer und die mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmte Zusammensetzung dieser Polymerer, die PADOH mit einer Molmasse M_n von $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PADOH1000) enthalten, sind in Tab. 0.2 aufgeführt.

Tab. 0.2: Molmassen M_n und M_w und Polydispersität PD, bestimmt mittels GPC (vgl. Kap.), und Zusammensetzung, bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, der PDA-Polymer-Ansätze bis 800 g Produkt, die PADOH1000 als amorphes Weichsegment enthalten.

Polymer	$\frac{M_n}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{M_w}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$	PD	$\frac{\text{PPDO}}{\text{Gew.} - \%}$	$\frac{\text{PADOH}}{\text{Gew.} - \%}$	$\frac{\text{TMDI}}{\text{Gew.} - \%}$
PDA(42,1)	32500	96600	2,97	42	45	13
PDA(50,1)	25000	66300	2,65	50	37	13
PDA(64,1)	23900	80200	3,36	64	24	12

Die erzielten Werte für M_w liegen zwischen $66000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $97000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei einer Polydispersität zwischen 2,65 und 3,36. Der Gewichtsanteil des teilkristallinen Hartsegments beträgt 42 Gew.-%, 50 Gew.-% und 64 Gew.-%, der TMDI-Anteil liegt bei 13 Gew.-%. Bei den vorgestellten Ansätzen entspricht der Anteil an Hartsegment im resultierenden Polymer in etwa dem eingewogenem Anteil.

Zur Untersuchung des Einflusses der Kettenlänge des Weichsegments auf die thermischen und mechanischen Eigenschaften der Polymere werden zwei Polymere mit PADOH mit einer Molmasse M_n von $2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (PADOH2000) synthetisiert. Die erzielten Molmassen und Zusammensetzungen sind in Tab. 0.3 dargestellt.

Tab. 0.3: Molmassen M_n und M_w , Polydispersität PD, bestimmt mittels GPC, und Zusammensetzung der PDA-Polymere, bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, mit PADOH2000 als amorphem Weichsegment.

Polymer	$\frac{M_n}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{M_w}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$	PD	$\frac{\text{PPDO}}{\text{Gew.} - \%}$	$\frac{\text{PADOH}}{\text{Gew.} - \%}$	$\frac{\text{TMDI}}{\text{Gew.} - \%}$
PDA(42,2)	25900	77100	2,98	42	49	9
PDA(66,2)	23100	82200	3,56	66	25	9

Die erhaltenen Werte für M_w liegen zwischen $77100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $82200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, die Polydispersität beträgt zwischen 2,98 und 3,56. Der Anteil an teilkristallinem Hartsegment liegt zwischen 42 Gew.-% bzw. 66 Gew.-% bei einem Anteil an TMDI von 9 Gew.-%. Die erhaltenen Anteile an Hartsegment im Polymer entsprechen im Rahmen der Fehlergrenzen den eingewogenen Verhältnissen.

Ein weiteres untersuchtes System sind Multiblockcopolymere aus Caprolacton und Alkylenglykaladipat. Als teilkristallines Hartsegment wird für dieses Polymersystem PCL mit verschiedenen Molmassen M_n von $1250 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $10000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ eingesetzt. Als amorphes Weichsegment wird PADOH verwendet und als Verknüpfungseinheit findet TMDI Verwendung. Die Molmasse M_n des Weichsegments beträgt $1000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die Synthese der PCA-Multiblockcopolymere verläuft analog zu den bisher vorgestellten Synthesen der PDCG-Polymere und der PDA-Polymere. Die Molmassen werden mittels GPC bestimmt und erreichen für M_w Werte von $48800 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ bis $177600 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Zusammensetzung der Polymere wird mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt (Tab. 0.).

Tab. 0.4: Molmassen M_n , M_w , Polydispersität PD bestimmt mittels GPC (vgl. Kap.) und Zusammensetzung der PCA-Polymere, bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, die PADOH1000 als amorphes Weichsegment und PCL unterschiedlicher Molmasse als Hartsegment enthalten.

Polymer	$\frac{M_{n\text{PCL}}}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{M_n}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{M_w}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$	PD	$\frac{\text{PCL}}{\text{Gew.} - \%}$	$\frac{\text{PADOH}}{\text{Gew.} - \%}$	$\frac{\text{TMDI}}{\text{Gew.} - \%}$
PCA(51,1250,1)	1250	27900	48800	1,75	51	33	16
PCA(32,2,1)	2000	30500	64900	2,13	32	52	16
PCA(50,2,1)	2000	36900	96600	2,62	50	34	16
PCA(72,2,1)	2000	47400	177600	6,75	72	14	14
PCA(51,10,1)	10000	54100	143900	2,66	51	38	11
PCA(52,10,1)	10000	45200	99400	2,13	52	36	12
PCA(59,10,1)	10000	46400	82100	1,77	59	31	10
PCA(72,10,1)	10000	31800	100700	3,17	72	20	8

Die Polydispersität der Materialien liegt zwischen 1,75 und 6,75 und steigt mit zunehmender Molmasse. Der Anteil an teilkristallinem Segment reicht für eingesetztes PCL2000 von 32 Gew.-% bis 72 Gew.-%, während für eingesetztes PCL10000 ein Anteil von 51 Gew.-% bis 72 Gew.-% vorliegt. Für PCL1250, die niedrigste verwendete Molmasse des PCL, wird lediglich ein Polymer mit 51 Gew.-% teilkristallinen Segmenten synthetisiert, da dieses Material sehr wachsartig ist und für weitere Untersuchungen nicht geeignet erscheint. Alle Materialien werden in Ansätzen bis 100 g hergestellt. Im Hinblick auf eine kommerzielle Anwendung und eine damit verbundene thermoplastische Verarbeitung werden aus diesem System zwei Polymere, mit PCL2000 und PADOH1000 als Standarddiolen, ausgewählt und in Ansätzen bis 600 g synthetisiert. Die Zusammensetzung und erzielten Molmassen der resultierenden Materialien sind in beschrieben. Die in diesen Makroansätzen erzielten Werte für M_w sind höher als für die Mikroansätze und liegen bei $360000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ bis $375000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Tab. 0.5: Molmassen M_n und M_w , Polydispersität PD bestimmt mittels GPC (vgl. Kap.) und Zusammensetzung der PCA-Polymer-Makroansätze mit PADOH1000 als amorphem Weichsegment und PCL2000 als teilkristallinem Hartsegment bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

Polymer	$\frac{M_n}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{M_w}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$	PD	$\frac{\text{PCL}}{\text{Gew.} - \%}$	$\frac{\text{PADOH}}{\text{Gew.} - \%}$	$\frac{\text{TMDI}}{\text{Gew.} - \%}$
PCA(47,2,1)	102900	375200	3,65	47	38	15
PCA(68,2,1)	96700	359100	3,71	68	20	12

Der Gewichtsanteil an teilkristallinem Segment liegt bei 47 Gew.-% bzw. 68 Gew.-% mit einem PADOH1000-Anteil von 38 Gew.-% bzw. 20 Gew.-%, was etwa dem eingesetzten Verhältnis entspricht. Zur Untersuchung des Einflusses der Molmasse des Weichsegments werden Materialien mit PADOH2000 als Weichsegment und PCL2000 als teilkristallinem Segment in Mikroansätzen hergestellt (Tab. 0.).

Tab. 0.6: Molmassen M_n und M_w , Polydispersität PD bestimmt mittels GPC (vgl. Kap.) und Zusammensetzung der PCA-Polymere bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie mit PADOH2000 als amorphem Weichsegment und PCL2000 als teilkristallinem Hartsegment.

Polymer	$\frac{M_n}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{M_w}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$	PD	$\frac{\text{PCL}}{\text{Gew.} - \%}$	$\frac{\text{PADOH}}{\text{Gew.} - \%}$	$\frac{\text{TMDI}}{\text{Gew.} - \%}$
PCA(48,2,2)	88600	279200	3,15	48	42	10
PCA(69,2,2)	62700	164100	2,62	69	21	10

Die erzielten Molmassen M_w liegen zwischen $164000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $280000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei einer Polydispersität von 2,62 bis 3,15. Der erzielte Gewichtsanteil an PCL liegt bei 48 Gew.-% bzw. 69 Gew.-% mit einem PADOH2000-Anteil von 41 Gew.-% bzw. 21 Gew.-%. Das erzielte Verhältnis der Dirole in den erhaltenen Polymeren entspricht etwa den eingesetzten Anteilen.

Polymermischungen

Hier werden Polymermischungen beschrieben, die einen thermisch induzierten Formgedächtniseffekt aufweisen. Dazu werden die oben beschriebenen Multiblockcopolymeren (PDA- und PCA-Polymeren) in unterschiedlichen Gewichtsanteilen miteinander gemischt. Dabei dient das in den PDA-Polymeren enthaltene kristallisierbare Segment PPDO als Hartsegment bildende Phase und die in den PCA-Polymeren enthaltenen kristallisierbaren PCL-Blöcke (M_n 2000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) als Schaltsegment bildende Phase. Das in beiden Polymeren enthaltene dritte amorphe PADOH-Segment trägt zur Entropie-Elastizität der Polymermischungen bei. Im Gegensatz zu den als Formgedächtnispolymeren beschriebenen phasenseparierten Multiblockcopolymeren sind die beiden phasenbildenden Segmente in den Polymermischungen nicht kovalent miteinander verknüpft, da sie zu unterschiedlichen Multiblockcopolymeren gehören. Eine physikalische Verknüpfung kann über die dritte Phase, die amorphe PADOH-Phase erfolgen.

Es werden zwei Verfahren zur Herstellung der Polymermischungen vorgestellt. Dabei handelt es sich einerseits um die Copräzipitation aus Lösung und andererseits um die Coextrusion.

Herstellung binärer Polymermischungen aus Lösung

Zunächst werden die Eigenschaften der Polymermischungen vorgestellt, die aus Lösung der Polymere PDA und PCA aus den Makroansätzen hergestellt werden. Dabei soll zunächst auf die Herstellung und Bestimmung der Zusammensetzung, dann auf die thermischen und mechanischen Eigenschaften, anschließend auf die Formgedächtniseigenschaften eingegangen werden.

Herstellung binärer Polymermischungen aus Lösung und Bestimmung der Zusammensetzung

Zur Herstellung der Polymermischungen aus Lösung stehen drei PDA-Polymeren und zwei PCA-Polymeren mit PADOH1000 als amorphem Weichsegment zur Verfügung, von denen jeweils zwei miteinander zu binären Polymermischungen verarbeitet wer-

den. Dadurch sind sechs verschiedene Mischungsreihen zugänglich, die in Tab. 0. aufgeführt werden.

Tab. 0.7: Übersicht über die möglichen binären Polymermischungen: Die einzelnen Mischungsreihen werden entsprechend den eingesetzten Multi-blockcopolymeren benannt, mit PML: „Polymermischung aus Lösung“.

	PCA(47,2,1)	PCA(68,2,1)
PDA(42,1)	PML42/47	PML42/68
PDA(50,1)	PML50/47	PML50/68
PDA(64,1)	PML64/47	PML64/68

Die Gewichtsverhältnisse der Polymermischungen variieren von 10:1 über 6:1, 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 bis zu 1:4 Einwaage PDA-Polymer : Einwaage PCA-Polymer. Die Zusammensetzung der so hergestellten binären Polymermischungen wird mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt und mit der entsprechenden Einwaage verglichen. Die Zusammensetzung wird bestimmt, um eventuelle Verluste eines Polymers bei dem Lösungs- und dem anschließenden Fällungsschritt ausschließen zu können.

In ist ein Vergleich der entsprechenden Zusammensetzungen der binären Polymermischungen aus Lösung dargestellt. Die einzelnen Diagramme der Mischungsreihen sind nach dem Polymer aufgeteilt, welches das Makrodiol PPDO als teilkristallines Segment enthält: Diagramm A gibt die Polymermischungen wieder, die PDA(42) als eine Komponente enthalten, Diagramm B gibt die Polymermischungen wieder, die PDA(50) enthalten und Diagramm C stellt die Polymermischungen dar, die PDA(64) enthalten. Da jede PDA-Komponente mit zwei PCA-Polymeren gemischt wurde, sind in jedem Diagramm vier Mischungslinien aufgetragen, wobei zwei Linien der Zusammensetzung nach Einwaage und zwei Linien der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelten Zusammensetzung entsprechen.

Formgedächtniseigenschaften der Polymermischungen aus Lösung

In diesem Kapitel werden die Formgedächtniseigenschaften der hergestellten Polymermischungen aus Lösung untersucht. Bei diesem System wird die permanente Form durch die Kristallite der PPDO-Segmente bestimmt, die als physikalische Vernetzungsstellen wirken. Als Schaltsegment bildende Phase dienen die PCL-Segmente, die eine Fixierung der temporären Form durch eine Kristallisation der Segmente ermöglichen. Der Unterschied zu den schon beschriebenen Polyetheresterurethanen mit Formgedächtniseffekt besteht zum einen darin, dass diese beiden phasenbildenden Segmente in den Polymermischungen nicht kovalent miteinander verknüpft sind, und zum anderen in der Anwesenheit einer dritten Komponente, dem amorphen PADOH. Diese trägt zur Entropie-Elastizität der Polymermischungen bei. In Abb. ist der Formgedächtniseffekt in den Polymermischungen schematisch dargestellt. Dabei ist die Dehnung des Materials oberhalb T_{trans} möglich, da die PCL-Segmente amorph vorliegen und beweglich sind. Bei der Dehnung werden sie orientiert und bei Abkühlen unter T_{trans} kristallisieren diese Segmente, und die temporäre Form wird fixiert. Bei erneuter Erhöhung der Temperatur werden die Kristallite der PCL-Segmente wieder aufgeschmolzen und die Ketten nehmen eine geknäulte Konformation an. Die Probe kehrt in ihre permanente Form zurück (siehe Figur 3).

Die Formgedächtniseigenschaften der Polymermischungen werden mittels zyklischer thermomechanischer Experimente untersucht. Dabei wird insbesondere der Einfluss der Zusammensetzung der Polymermischungen auf die Formgedächtniseigenschaften gezeigt.

Dehnungsgeregelte thermomechanische Testmethode

Die Untersuchung der Formgedächtniseigenschaften erfolgt durch dehnungsgeregelte zyklische thermomechanische Experimente. Dabei wird die Probe bei einer Temperatur oberhalb der Schaltsegmentübergangstemperatur (T_h) auf eine vorgegebene maximale Dehnung (ϵ_m) verstreckt und eine bestimmte Zeit gehalten (t_{ha}). Anschließend wird das Material bei konstanter Dehnung mit der Abkühlrate β_c auf

eine Temperatur unterhalb der Schaltsegmentübergangstemperatur (T_l) abgekühlt. Dieser Zustand wird eine Zeit gehalten (t_l), um den verstreckten Zustand zu fixieren. Anschließend wird die Probe entspannt, die Klemmen der Materialprüfmaschine werden wieder in die Ausgangsposition gebracht. Durch Erwärmen der Probe auf T_h und Halten über einen Zeitraum t_{hb} wird die permanente Form der Probe wieder hergestellt; damit ist ein Zyklus abgeschlossen und kann von vorne beginnen. In Abb. 1 ist der typische Verlauf für ein dehnungsgeregeltes, zyklisches, thermomechanisches Zug-Dehnungsexperiment schematisch dargestellt.

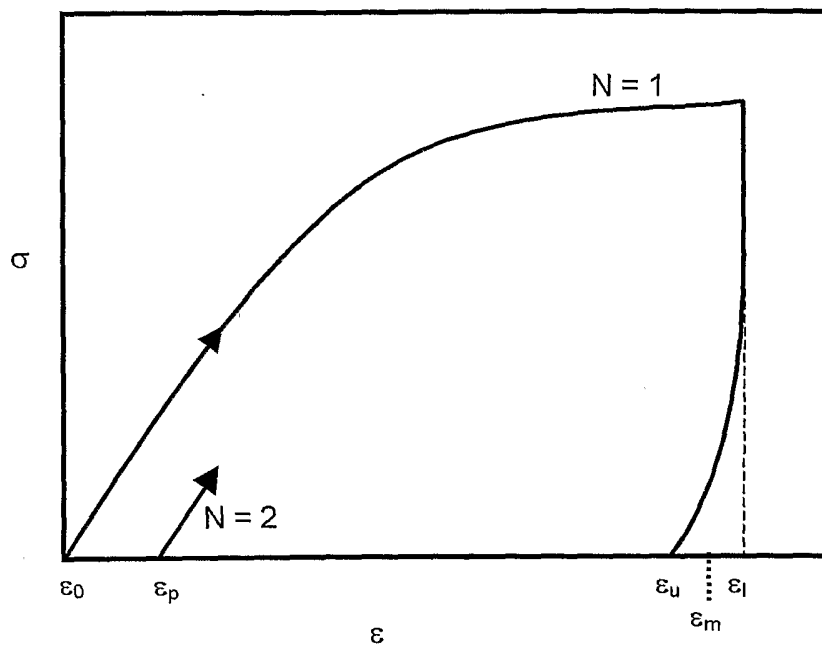


Abb..1: Schematische Darstellung eines dehnungsgeregelten zyklischen thermomechanischen Zug-Dehnungsexperimentes. Die Fixierung der Probe findet bei maximaler Dehnung ϵ_m bei T_l statt, die Wiederherstellung der Form im entspannten Zustand bei T_h .

Aus diesen Zyklen können wichtige Größen zur Quantifizierung der Formgedächtniseigenschaften ermittelt werden. So stellt der durch den Abkühlprozess fixierte Anteil der maximalen Dehnung ϵ_u das Maß für die Fixierung im Zyklus N dar. Das Dehnungsfixierungsverhältnis R_f (engl. *strain fixity rate*) lässt sich aus dem Verhältnis der Dehnung ϵ_u der gedehnten, fixierten Probe und der realen maximalen Dehnung ϵ_l bestimmen:

$$R_r(N) = \frac{\varepsilon_u(N)}{\varepsilon_l(N)} \cdot 100$$

Das Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r (engl. *strain recovery rate*) des Zyklus N wird aus der Dehnung ε_l und ε_p im Zyklus N und der Dehnung ε_p der Probe im folgenden Zyklus berechnet. Dabei gilt für die Berechnung von $R_r(1)$, dass $\varepsilon_p(N-1)$ gleich null gesetzt wird.

$$R_r(N) = \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_p(N)}{\varepsilon_l - \varepsilon_p(N-1)} \cdot 100$$

In Abb. 2 ist das Messprogramm des dehnungsgeregelten Zyklus schematisch dargestellt. Die gepunkteten Linien machen einen Wechsel der Temperatur von T_h zu T_l deutlich. Die vertikale Linie (- - -) beschreibt das Ende des ersten Zyklus. Daran schließt sich der nachfolgende Zyklus an.

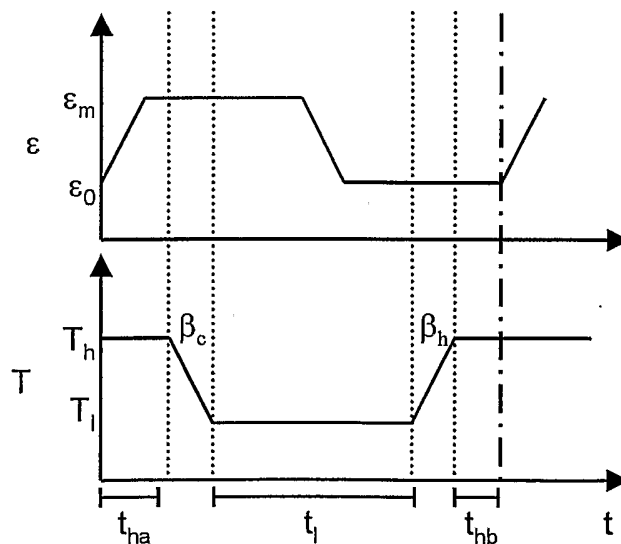


Abb.2: Schematische Darstellung des Prinzips des dehnungsgeregelten thermomechanischen Zyklus. Die Änderung der Temperatur von T_h zu T_l bzw. T_l zu T_h ist mit einer gepunkteten Linie (.....) angedeutet. Die letzte vertikale Linie (- - -) kennzeichnet das Ende des ersten Zyklus.

Die Standardparameter für den durchgeführten dehnungsgeregelten Zyklus sind, Kap. zu entnehmen. Die Haltezeiten bei $T > T_{trans}$ und $T < T_{trans}$ betragen 15 min. Es werden

jeweils fünf Zyklen gemessen. Weitere Beobachtungen, die aus dem dehnungsgeregelten Zyklus zugänglich werden, sind das Relaxationsverhalten der Probe und die Änderung der Spannung bei Fixierung des Materials.

Einfluss der Zusammensetzung

Die Untersuchung der Formgedächtniseigenschaften in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der binären Polymermischung aus Lösung wird bei den Materialien untersucht, die bei $T > T_{\text{trans}}$ eine Dehnung von 100 % zulassen. Betrachtet man die mechanischen Eigenschaften bei 50°C, so können die Polymermischungen, die PDA(64) enthalten, nicht untersucht werden, da deren Dehnbarkeit nicht ausreichend hoch ist. Abb. 3 stellt den typischen Verlauf eines Standardexperiments am Beispiel der Polymermischung PDA(50)/PCA(47)[22/28] dar. Gezeigt sind die Zyklen $N = 1$ und die nachfolgenden Zyklen $N = 2$ bis 5.

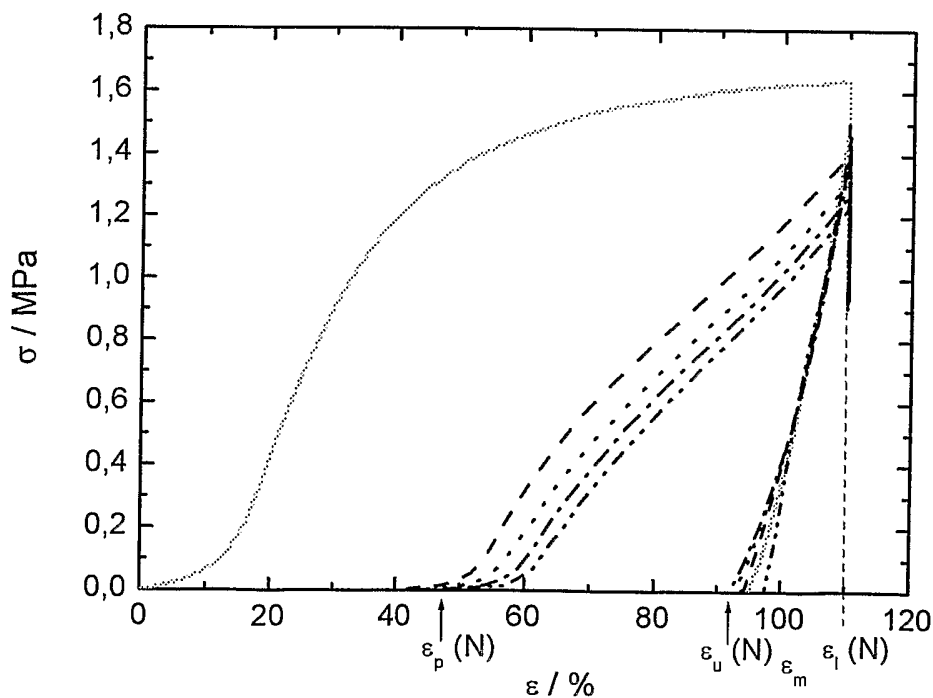


Abb. 3: Darstellung eines dehnungsgeregelten zyklischen thermomechanischen Zug-Dehnungsexperiments am Beispiel der Polymermischung PDA(50)/PCA(47)[22/28] bei $T_h = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_l = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\varepsilon_m = 100 \%$.

Die erreichte reale Dehnung ε_r liegt für alle Zyklen etwas oberhalb von ε_m . Auffällig ist, dass das Dehnungsrückstellungsverhältnis im ersten Zyklus nur etwa 64 % erreicht. Dies ist durch ein Fließen der amorphen Segmente oder durch plastische Verformung des Hartsegmentes zu erklären. Die Kurven der nachfolgenden Zyklen erreichen Werte für R_r von mehr als 90 %. Dies zeigt, dass ein hohes Dehnungsrückstellungsverhältnis nur dann möglich ist, wenn das Material schon einmal verstreckt wurde. Weiterhin kann während $T > T_{\text{trans}}$ bei konstanter Dehnung und dem anschließenden Abkühlprozess eine Änderung der Spannung beobachtet werden. Zunächst nimmt diese ab, um anschließend wieder anzusteigen. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 4 in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Zusätzlich wird der Verlauf der Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

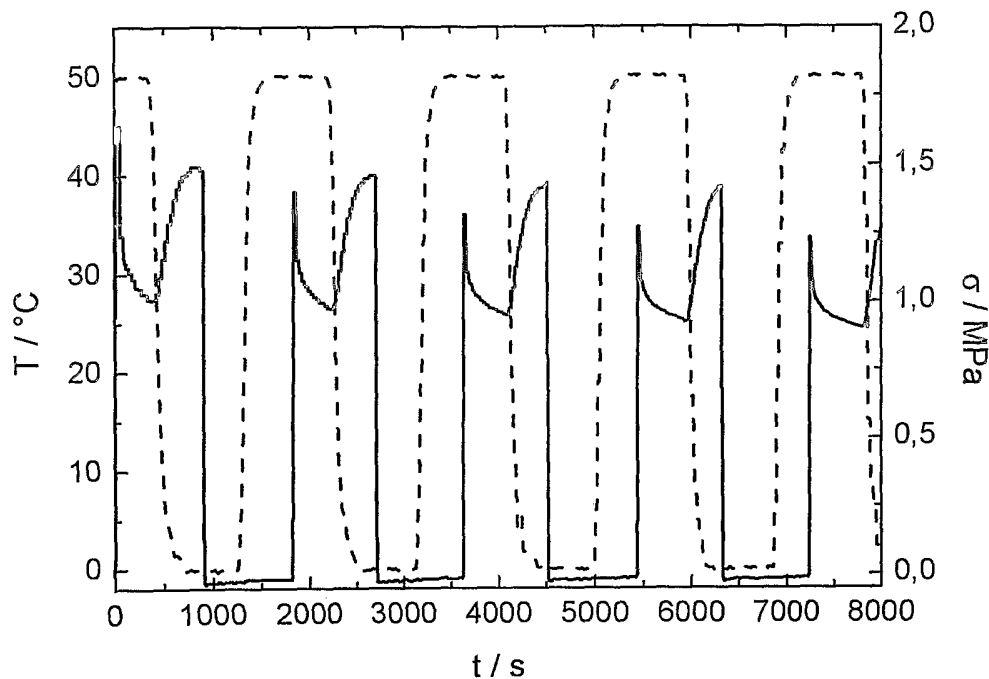


Abb. 4: Temperatur T (---) und Spannung σ (-) in Abhängigkeit von der Zeit während eines dehnungsgeregelten zyklischen thermomechanischen Zyklus am Beispiel der Polymermischung PDA(50)/PCA(47)[22/28].

Der Abfall der Spannung bei gleichbleibender Dehnung bei $T > T_{\text{trans}}$ ist auf eine Spannungsrelaxation zurückzuführen. Beim Abkühlen auf $T < T_{\text{trans}}$ steigt die Spannung wieder an. Dies wird auf die Kristallisation der das Schaltsegment bildenden Phase zurückgeführt.

In Tab. sind die experimentell erhaltenen Resultate aus den dehnungsgeregelten, thermomechanischen Zyklen zu finden. Dabei geben die Werte $R_r(1-5)$ den Mittelwert aus allen Zyklen ($N = 1-5$), und $R_r(2-4)$ den Mittelwert aus den Zyklen $N = 2$ bis $N = 4$ an. Alle Zyklen werden mit einer maximalen Dehnung ϵ_m von 100 % durchgeführt.

Tab. 8: Formgedächtniseigenschaften der binären Polymermischungen aus Lösung in dehnungsgeregelten, zyklischen thermomechanischen Zug-Dehnungsexperimenten (vgl. Kap.). $R_r(1-5)$ ist das durchschnittliche Dehnungsfixierungsverhältnis aus den Zyklen 1 bis 5, $R_r(1)$, bzw. $R_r(2)$ ist das Dehnungsrückstellungsverhältnis im 1. bzw. 2. Zyklus, $R_r(2-4)$ ist das gemittelte Dehnungsrückstellungsverhältnis aus den Zyklen 2 bis 4.

Polymermischung	$\frac{\varepsilon_m}{\%}$	$\frac{R_r(1-5)}{\%}$	$\frac{R_r(1)}{\%}$	$\frac{R_r(2)}{\%}$	$\frac{R_r(2-4)}{\%}$
PDA(42)/PCA(47)[19/24]	100	81,9 ± 0,8	80,3	97,1	97,3 ± 0,2
PDA(42)/PCA(47)[26/16]	100	68,1 ± 0,3	73,9	96,3	98,1 ± 1,6
PDA(42)/PCA(47)[28/14]	100	66,9 ± 1,0	84,7	96,8	98,9 ± 2,0
PDA(42)/PCA(68)[13/48]	100	93,7 ± 0,5	76,6	94,5	97,4 ± 3,9
PDA(42)/PCA(68)[18/37]	100	92,2 ± 0,3	73,3	96,6	98,6 ± 3,6
PDA(42)/PCA(68)[27/25]	100	84,5 ± 0,3	72,8	97,2	98,2 ± 0,9
PDA(42)/PCA(68)[28/16]	100	72,8 ± 0,3	76,8	95,9	97,2 ± 1,6
PDA(50)/PCA(47)[20/31]	100	89,9 ± 1,6	62,1	87,7	90,6 ± 2,8
PDA(50)/PCA(47)[22/28]	100	85,4 ± 2,1	63,8	95,1	95,1 ± 3,0
PDA(50)/PCA(47)[29/20]	100	80,9 ± 0,3	55,0	91,0	94,6 ± 3,2
PDA(50)/PCA(47)[43/11]	100	77,8 ± 2,9	63,8	92,0	95,1 ± 3,0
PDA(50)/PCA(68)[18/45]	100	96,3 ± 0,8	58,6	95,7	94,6 ± 3,3
PDA(50)/PCA(68)[28/32]	100	90,8 ± 0,6	55,3	94,4	94,0 ± 1,5
PDA(50)/PCA(68)[35/23]	100	86,4 ± 1,1	57,1	91,8	96,5 ± 5,4
PDA(50)/PCA(68)[40/15]	100	79,7 ± 2,0	66,0	104,5	101,9 ± 12,1

Das Dehnungsfixierungsverhältnis der Proben steigt mit zunehmendem Anteil an Schaltsegment bildender Phase und liegt zwischen 67 % und 97 %.

Die Zunahme von R_f mit steigendem Schaltsegmentgehalt ist dadurch bedingt, dass während des Abkühlens der Probe die Bildung der Kristallite zur Fixierung der temporären Form in zunehmendem Maß erfolgen kann. Bei einem höheren Anteil an Schaltsegment bestimmenden Blöcken ist eine höhere Kristallinität zu erwarten, so dass eine stärkere physikalische Vernetzung erfolgen kann und die temporäre Form besser fixiert wird.

R_f liegt für den ersten Zyklus zwischen 55 % und 85 % und nimmt im zweiten Zyklus Werte von über 88 % an. Der Anstieg von R_f nach dem ersten Zyklus ist vermutlich durch eine plastische Verformung der Segmente begründet. Es finden Relaxationsprozesse statt, bei denen physikalische Vernetzungsstellen gelöst werden und sich Kristallite der Hartsegment bildenden Phase in Richtung der einwirkenden Kraft orientieren. Erst nach ein- bis mehrmaliger Verstreckung sind die Proben in einem Gleichgewicht und die Werte für $R_f(2-4)$ nähern sich einem konstanten Wert von über 90 % an.

Es ist zu erwarten, dass R_f mit steigendem PPDO-Gehalt zunimmt, da die permanente Form des Materials durch die physikalischen Vernetzungsstellen des Hartsegments gebildet wird. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist fast kein Einfluss des PPDO-Gehalts auf R_f zu erkennen. So liegen die Werte für R_f der Polymermischung PML42/68 bei etwa 98 %, während für die weiteren Mischungsreihen ein leichter Anstieg von R_f zu beobachten ist.

Für eine kommerzielle Herstellung von Polymermischungen bietet sich die Verarbeitung der Multiblockcopolymeren zu Polymermischungen durch Extrusion an. Daher werden in diesem Abschnitt die Eigenschaften der binären Polymermischungen vorgestellt, die mittels Extrusion hergestellt werden. Dabei wird zunächst die Herstellung und Zusammensetzung erläutert, dann werden die thermischen Eigenschaften dargestellt, und im Anschluss an die mechanischen Eigenschaften werden die Formgedächtniseigenschaften untersucht.

Herstellung binärer Polymermischungen mittels Extrusion und Bestimmung der Zusammensetzung

Um die Polymere mittels Extrusion zu Mischungen verarbeiten zu können, werden zunächst die Flocken der reinen Multiblockcopolymere (PDA und PCA) extrudiert und der erhaltene Strang zu Granulat zerkleinert. Die Granulate der Multiblockcopolymere können dann in den gewählten Verhältnissen eingewogen und anschließend zu Polymermischungen extrudiert werden. Der erhaltene Strang der Polymermischung wird zur Gewährleistung einer homogenen Durchmischung erneut zu Granulat zerkleinert und ein zweites mal extrudiert.

Um die gleichmäßige Verteilung der einzelnen Komponenten zu überprüfen, wird die Zusammensetzung im resultierenden Strang in Abhängigkeit von der Verweilzeit im Extruder während der zweiten Extrusion untersucht. Dazu wird exemplarisch eine Polymermischung ausgewählt und der Strang in Abschnitte unterteilt. Diese Abschnitte werden mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. Der extrudierte Strang einer Polymermischung PDA(42)/PCA(68)[23/40] wird in gleichmäßige Abschnitte von 70 cm Länge unterteilt, und jedes Teilstück (T0 – T9) wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht (Abb. 5).

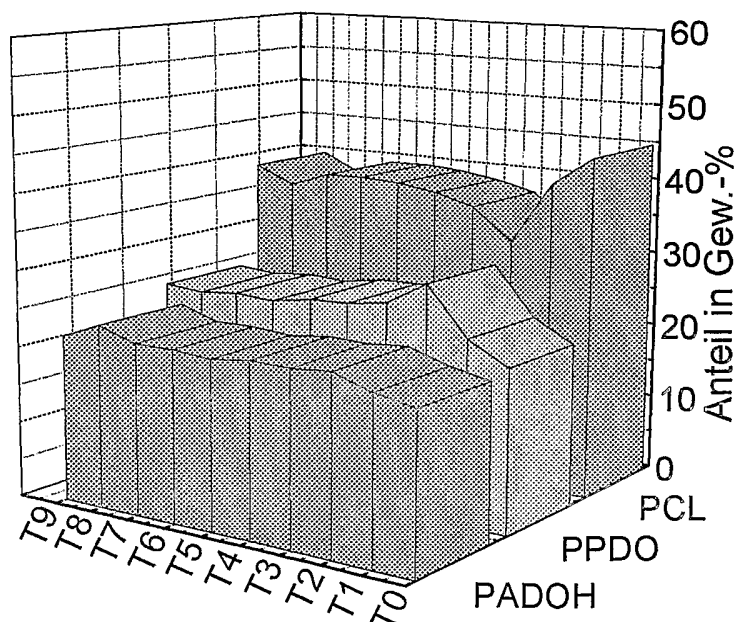


Abb. 5: Zusammensetzung der extrudierten Polymermischung PDA(42)/PCA(68)[23/40] in Abhängigkeit von der Verweilzeit im Extruder während der zweiten Extrusion. T0 gibt die Zusammensetzung zu Beginn der 2. Extrusion wieder, T1 bis T8 beschreiben die Zusammensetzungen des Strangs in einem Abstand von 70 cm und T9 gibt die Zusammensetzung des Endes des letzten Strangstückes wieder.

Zu Beginn der zweiten Extrusion schwanken die Anteile an PPDO und PCL. Der Anteil an PCL liegt zunächst hoch (45 Gew.-%) und sinkt auf 39 Gew.-% ab. Der Anteil an PPDO steigt von 21 Gew.-% auf 25 Gew.-%. Der Anteil an PADOH ändert sich von Beginn an nicht, nach dem Teilstück T4 nehmen auch die Anteile an PPDO und PCL konstante Werte an. Für die weitergehenden thermischen und mechanischen Charakterisierungen der Polymermischungen werden daher Teilstücke aus der Mitte des extrudierten Stranges gewählt.

Als Grundlage für die Auswahl der Zusammensetzungen der möglichen Polymermischungen dienen die Ergebnisse der binären Polymermischungen, die aus Lösung erhalten wurden. Aus der Vielzahl der möglichen Polymermischungen werden diejenigen ausgewählt, die eine Quantifizierung der Formgedächtniseigenschaften zulassen. Zusätzlich werden drei Mischungen aus dem Polymer PDA(64) in Kombination mit PCA(68) hergestellt. Die hergestellten Kombinationen sind in Tab. aufgeführt.

Tab. 9: Übersicht über die extrudierten binären Polymermischungen. Die einzelnen Mischungssysteme werden entsprechend der eingesetzten Multiblockcopolymeren benannt, mit PME: „Polymermischung mittels Extrusion“.

	PCA(47,2,1)	PCA(68,2,1)
PDA(42,1)	PME42/47	PME42/68
PDA(50,1)	PME50/47	PME50/68
PDA(64,1)	-	PME64/68

Die eingewogenen Verhältnisse der Polymergranulate variieren von 4:1 über 2:1, 1:1 und 1:2 Einwaage PDA-Polymer : Einwaage PCA-Polymer.

Formgedächtniseigenschaften der extrudierten Polymermischungen

In diesem Abschnitt werden die Formgedächtniseigenschaften der extrudierten Polymermischungen untersucht. Dabei werden zunächst die Ergebnisse der schon beschriebenen dehnungsgeregelten Standardzyklen diskutiert. Anschließend wird ein weiteres zyklisches, thermomechanisches Experiment vorgestellt, das es erlaubt, die Übergangstemperatur des Formgedächtniseffekts zu ermitteln. Der Mechanismus des Formgedächtniseffekts in diesem Polymersystem entspricht dem in Kap. erläuterten Mechanismus.

Einfluss der Zusammensetzung der extrudierten Polymermischungen auf die Formgedächtniseigenschaften

Die dehnungsgeregelten Standardzyklen werden mit den in oben angegebenen Parametern durchgeführt. Abb. gibt den typischen Verlauf eines dehnungsgeregelten, zyklischen, thermomechanischen Experiments für die extrudierte Polymermischung PDA(50)/PCA(68)[30/27] wieder.

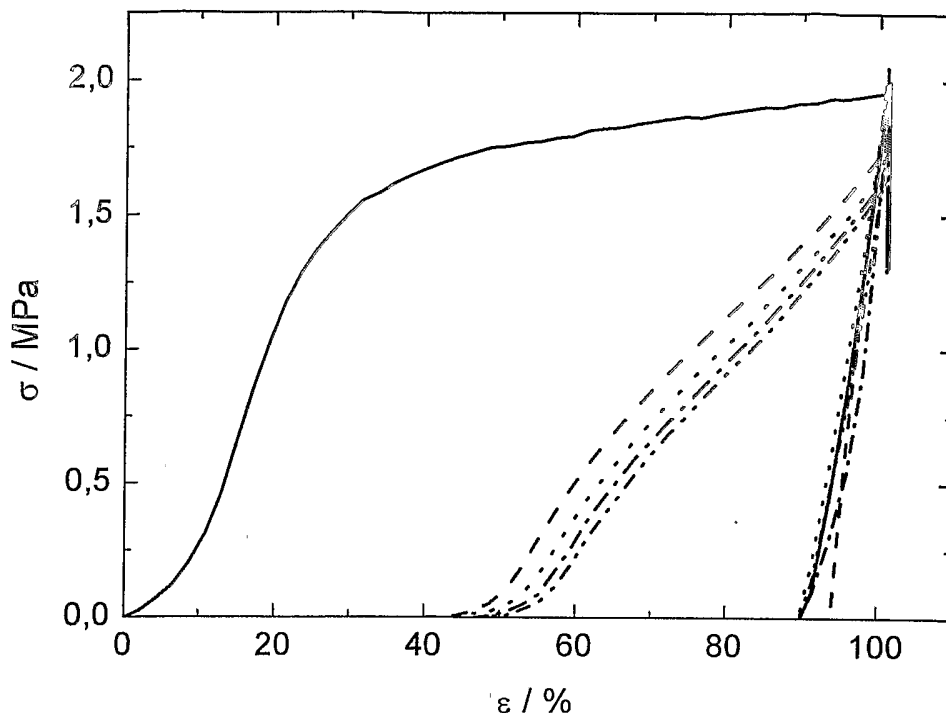


Abb. 6: Darstellung eines dehnungsgeregelten, zyklischen, thermomechanischen Zug-Dehnungsexperimentes am Beispiel der extrudierten Polymermischung PDA(50)/PCA(68)[30/27] mit $T_h = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_l = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\epsilon_m = 100 \text{ } \%$.

Das Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r des ersten Zyklus beträgt etwa 60 %. Erst danach beträgt der Wert für R_r 90 %. Analog zu dem in Kap. gezeigten Versuch, befindet sich die Probe erst nach dem ersten Verstrecken im Gleichgewicht, was durch eine plastische Verformung des Hartsegments verursacht wird. Die physikalischen Vernetzungsstellen werden durch Relaxationsprozesse gelöst und die Kristallite der Hartsegment bildenden Phase orientieren sich in Richtung der auf sie einwirkenden Kraft. Das Dehnungsfixierungsverhältnis R_f liegt ab dem ersten Zyklus bei etwa 90 %. In Tab. sind die experimentell erhaltenen Resultate aus den dehnungsgeregelten, zyklischen, thermomechanischen Zyklen der extrudierten Polymermischungen zu finden. $R_f(1-5)$ gibt den Mittelwert aus allen Zyklen ($N = 1-5$), und $R_r(2-4)$ den Mittelwert aus den Zyklen $N = 2$ bis $N = 4$ an. Alle Zyklen werden mit einer maximalen Dehnung ϵ_m von 100 % durchgeführt.

Tab. 10: Formgedächtniseigenschaften der binären, extrudierten Polymermischungen im dehnungsgeregelten thermomechanischen Standardexperiment (vgl. Kap.). $R_r(1-5)$ ist das durchschnittliche Dehnungsfixierungsverhältnis aus den Zyklen 1 bis 5, $R_r(1)$, bzw. $R_r(2)$ ist das Dehnungsrückstellungsverhältnis im 1. bzw. 2. Zyklus, $R_r(2-4)$ ist das gemittelte Dehnungsrückstellungsverhältnis aus den Zyklen $N = 2$ bis $N = 4$.

Polymermischung	$\frac{\varepsilon_m}{\%}$	$\frac{R_r(1-5)}{\%}$	$\frac{R_r(1)}{\%}$	$\frac{R_r(2)}{\%}$	$\frac{R_r(2-4)}{\%}$
PDA(42)/PCA(47)[17/27]	100	86,6 ± 0,5	63,8	91,7	95,2 ± 2,8
PDA(42)/PCA(47)[24/18]	100	75,8 ± 3,1	67,7	93,9	95,1 ± 1,3
PDA(42)/PCA(47)[26/16]	100	73,2 ± 2,7	70,1	92,8	95,2 ± 2,1
PDA(42)/PCA(68)[13/46]	100	98,4 ± 0,4	59,5	82,2	84,0 ± 3,1
PDA(42)/PCA(68)[17/42]	100	95,7 ± 0,3	58,9	90,1	92,4 ± 2,0
PDA(42)/PCA(68)[23/29]	100	89,8 ± 1,2	68,2	92,2	96,1 ± 3,5
PDA(42)/PCA(68)[29/19]	100	87,4 ± 0,3	63,9	94,5	96,6 ± 3,0
PDA(50)/PCA(47)[28/23]	100	86,3 ± 5,1	62,5	96,2	96,6 ± 0,9
PDA(50)/PCA(47)[29/21]	100	79,6 ± 0,6	71,5	97,3	98,7 ± 3,6
PDA(50)/PCA(47)[37/14]	100	73,8 ± 5,4	67,7	93,9	95,8 ± 3,5
PDA(50)/PCA(68)[10/49]	100	99,1 ± 1,2	58,6	83,4	88,9 ± 4,8
PDA(50)/PCA(68)[23/40]	100	92,9 ± 0,1	61,6	93,6	95,0 ± 1,7
PDA(50)/PCA(68)[30/27]	100	89,7 ± 1,8	60,0	94,2	96,0 ± 2,3
PDA(50)/PCA(68)[37/17]	100	78,4 ± 2,8	64,4	94,1	97,6 ± 2,5

R_r des ersten Zyklus $R_r(1)$ liegt für alle Polymermischungen unterhalb des Dehnungsrückstellungsverhältnisses des zweiten Zyklus $R_r(2)$. R_r für den ersten Zyklus liegt zwischen 59 % und 70 %, das für den zweiten zwischen 82 % und 95 %. Die Werte von R_r steigen innerhalb einer Mischungsreihe mit steigendem Hartsegmentanteil an.

Die leichte Zunahme von R_r innerhalb der einzelnen Mischungsreihen bestätigt, dass das Hartsegment die permanente Form des Materials bestimmt. Je größer der Anteil an Hartsegment ist, desto höher ist der Anteil an physikalischen Vernetzungsstellen und damit die Wiederherstellung des Materials.

Das Dehnungsfixierungsverhältnis der Materialien sollte vom Anteil an Schaltsegment abhängen; je höher dieser Anteil ist, desto besser sollte die Fixierung der temporären Form möglich sein.

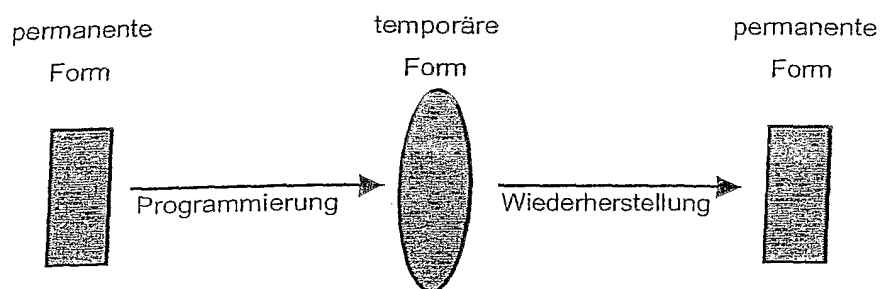
Erwartungsgemäß nimmt R_f mit steigendem Anteil an Schaltsegment bildenden Blöcken von 73 % auf 99 % zu. Die Fixierung der temporären Form findet durch die Kristallisation des Schaltsegments während des Abkühlvorgangs statt. Je größer der Schaltsegmentgehalt ist, desto höher ist die zu erwartende Kristallinität, die eine physikalische Vernetzung des Materials bewirkt. So wird die Fixierung der temporären Form verbessert.

Patentansprüche

1. Polymermischung mit Form-Gedächtnis-Eigenschaft umfassend zwei unterschiedliche Blockcopolymere jeweils enthaltend mindestens ein Hartsegment und mindestens ein Weichsegment, wobei die beiden unterschiedlichen Blockcopolymere das gleiche Weichsegment umfassen und sich lediglich im Hinblick auf das Hartsegment unterscheiden.
2. Polymermischung nach Anspruch 1, wobei die Hart- und Weichsegmente ausgewählt sind unter Polyestersegmenten und Polyetherestersegmenten.
3. Polymermischung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Hart- und Weichsegmente durch Urethanbindungen miteinander verknüpft sind.
4. Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Hart- und Weichsegmente nicht aromatisch sind.
5. Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Weichsegment ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Copoly-epsilon-caprolacton-glykolid und Polyalkylenadipinat.
6. Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Hartsegment ausgewählt ist unter Poly-p-dioxanon und Poly-epsilon-caprolacton.
7. Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die beiden Blockcopolymere selbst keine Form-Gedächtnis-Eigenschaften aufweisen.
8. Verfahren zur Herstellung einer Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die beiden Blockcopolymere entweder in Lösung miteinander vermischt werden, worauf die Mischung entweder durch Lösungsmittelverdampfung oder durch Ausfällung erhalten wird, oder wobei die beiden Blockcopolymere in der Schmelze gemischt werden, bevorzugt unter Einsatz eines Extruders.

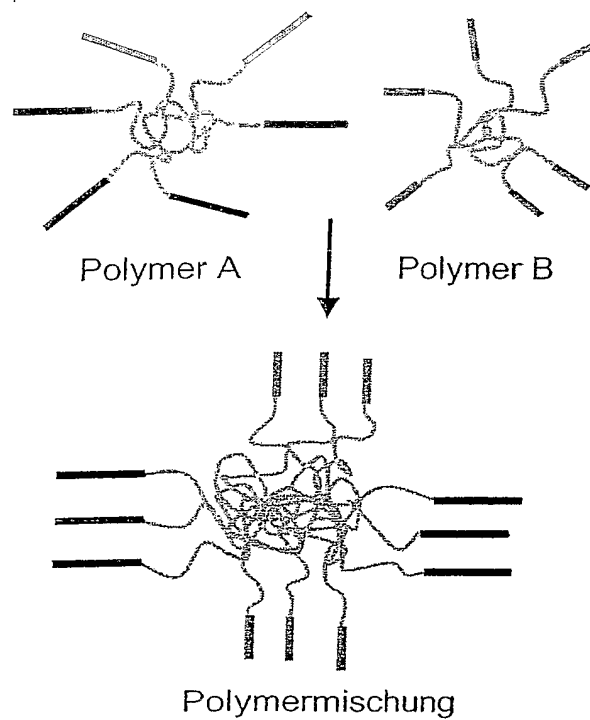
9. Blockcopolymer, umfassend mindestens ein Hartsegment und mindestens ein Weichsegment, wobei das Hartsegment ausgewählt ist unter Poly-bpdioxanon und Poly-epsilon-caprolacton und wobei das Weichsegment ausgewählt ist unter Copoly-epsilon-caprolacton-glykolid und Polyalkylenadipinat.
10. Verfahren zur Herstellung eines Blockcopolymer nach Anspruch 9, umfassend das Bereitstellen von Vorläufersubstanzen für das Hartsegment bzw. das Weichsegment, bevorzugt in der Form von Diolen, und Umsetzen der Vorläufersubstanzen unter Bildung eines Polymeren, bevorzugt unter Einsatz eines Diisocyanats zur Verbindung der einzelnen Segmente durch Urethanbindungen.
11. Verwendung von zwei unterschiedlichen Copolymeren nach Anspruch 9 zur Herstellung von Polymermischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
12. Polymermischung mit Form-Gedächtnis-Eigenschaft, umfassend zwei unterschiedliche Blockcopolymeren, jeweils enthaltend mindestens ein Hartsegment und mindestens ein Weichsegment, wobei die Segmente der jeweiligen Blockcopolymeren durch Urethansegmente miteinander verbunden sind.

Figur 1



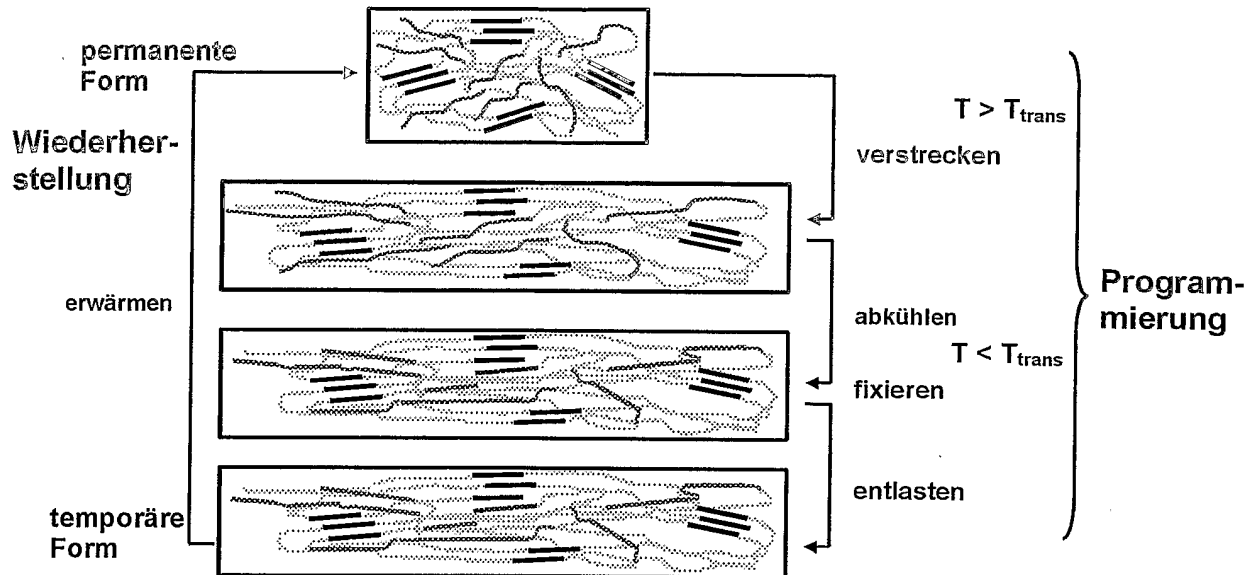
Schematische Darstellung des Formgedächtniseffekts. Ein Polymermaterial wird durch Programmierung aus der permanenten in die temporäre Form überführt. Durch einen externen Stimulus wird die permanente Form wieder hergestellt.

Figur 2



Schematische Darstellung der Polymermischungen mit thermisch induziertem Formgedächtniseffekt. Polymer A wird gebildet aus einem amorphen Weichsegment (—) und einem teilkristallinen Hartsegment (—) mit der Schmelztemperatur T_{m1} , Polymer B enthält das gleiche amorphe Weichsegment (—) und ein teilkristallines Hartsegment (—) mit $T_{m2} < T_{m1}$, das im Formgedächtniseffekt als Schaltsegment dient.

Figur 3



Schematische Darstellung des Formgedächtniseffekts der Polymermischungen; die Übergangstemperatur T_{trans} ist die Schmelztemperatur T_m des teilkristallinen Schaltsegmentes. Bei Temperaturen über T_{trans} sind die Segmente weich und flexibel (—) und das Material kann elastisch verformt werden. Wird die Temperatur unter T_{trans} abgesenkt, so werden diese Segmente teilkristallin und steif (—), die temporäre Form des Materials wird fixiert. Zur permanenten physikalischen Vernetzung dient (—), dessen T_m oberhalb von T_{trans} liegt. Die dritte Komponente, (—) trägt zur Elastizität der Materialien bei.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/003066

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L87/00 C08L67/02 C08L67/04 C08G18/42 C08G63/91 C08G63/08 C08L53/00				
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) IPC 7 C08G C08L				
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, PAJ, COMPENDEX				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	US 5 665 831 A (UHLSCHMID GEORG K ET AL) 9 September 1997 (1997-09-09) column 14 - column 15; claims; examples	9,10		
X	EP 0 344 912 A (MINNESOTA MINING & MFG) 6 December 1989 (1989-12-06) examples 8,9 page 2, line 36 - line 45 page 3, line 43 - line 44	9,10		
A	DATABASE COMPENDEX 'Online! ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; May 1996 (1996-05), NEUENSCHWANDER P ET AL: "Cell- and tissue-compatible implant materials/synthesis" XP002288361 Database accession no. EIX97043434106 abstract ---	9,10		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.				
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
° Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> *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 </td> <td style="width: 50%; border: none;"> *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. *Z* document member of the same patent family </td> </tr> </table>			*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. *Z* document member of the same patent family
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. *Z* document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search <p style="text-align: center;">14 July 2004</p>	Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center;">29/07/2004</p>			
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <p style="text-align: center;">Masson, P</p>			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/003066

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& TRANS ANNU MEET SOC BIOMATER INT BIOMATER SYMP; TRANSACTIONS OF THE ANNUAL MEETING OF THE SOCIETY FOR BIOMATERIALS IN CONJUNCTION WITH THE INTERNATIONAL BIOMATERIALS SYMPOSIUM 1996 SOC FOR BIOMATERIALS, ST. LOUIS PARK, MN, USA, vol. 2, 1996, page 403, -----	
T	OHKI T ET AL: "Mechanical and shape memory behavior of composites with shape memory polymer" COMPOSITES PART A: APPLIED SCIENCE AND MANUFACTURING, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., AMSTERDAM, NL, vol. 35, no. 9, September 2004 (2004-09), pages 1065-1073, XP004515337 ISSN: 1359-835X the whole document -----	
X	US 6 388 043 B1 (LENDLEIN ANDREAS ET AL) 14 May 2002 (2002-05-14) cited in the application column 2, line 66 - column 4, line 24 -----	1,8
A	column 10, line 47 - column 11, line 27; examples -----	2-7,9-12
A	US 5 506 300 A (RIFFLE JUDY S ET AL) 9 April 1996 (1996-04-09) column 1, line 57 - line 66 column 2, line 57 - column 3, line 47 column 5, line 6 - line 19 claims; examples -----	1-8,11, 12
A	US 5 446 109 A (ITO TAKASHI ET AL) 29 August 1995 (1995-08-29) column 13, line 1 - column 14, line 67; claims -----	1-8,11, 12
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200268 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 2002-633362 XP002288362 & KR 2002 014 054 A (ULSAN IND EDUCATION FOUND) 25 February 2002 (2002-02-25) abstract -----	1-8,11, 12
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199233 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1992-273010 XP002288363 & JP 04 185772 A (TORAY IND INC) 2 July 1992 (1992-07-02) abstract -----	1-8,11, 12
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/003066

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199044 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A28, AN 1990-332285 XP002288364 & JP 02 239930 A (TORAY IND INC) 21 September 1990 (1990-09-21) abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	<p>1-8, 11, 12</p>
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198835 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 1988-246781 XP002288365 & JP 63 179956 A (ASAHI CHEM IND CO LTD) 23 July 1988 (1988-07-23) abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	<p>1-8, 11, 12</p>
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199044 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1990-332399 XP002288366 & JP 02 240135 A (TORAY IND INC) 25 September 1990 (1990-09-25) abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	<p>1-8, 11, 12</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003066

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 5665831	A	09-09-1997	AT 196486 T	15-10-2000
			DE 59508729 D1	26-10-2000
			EP 0696605 A1	14-02-1996
			JP 3126637 B2	22-01-2001
			JP 8059811 A	05-03-1996
EP 0344912	A	06-12-1989	AU 621612 B2	19-03-1992
			AU 3385189 A	07-12-1989
			BR 8902511 A	16-01-1990
			DE 68924197 D1	19-10-1995
			DE 68924197 T2	09-05-1996
			DK 264089 A	03-12-1989
			EP 0344912 A2	06-12-1989
			ES 2076958 T3	16-11-1995
			JP 2029483 A	31-01-1990
			KR 146048 B1	17-08-1998
			MX 170029 B	04-08-1993
			NO 891754 A	04-12-1989
			US 5137984 A	11-08-1992
			US 6388043	B1
AU 758800 B2	27-03-2003			
AU 3308499 A	06-09-1999			
BR 9908339 A	02-10-2001			
CA 2316945 A1	26-08-1999			
EP 1062278 A2	27-12-2000			
HU 0102138 A2	28-09-2001			
JP 2002504585 T	12-02-2002			
PL 342996 A1	16-07-2001			
TR 200002451 T2	21-03-2001			
WO 9942528 A2	26-08-1999			
US 5506300	A	09-04-1996	US 5814705 A	29-09-1998
			AT 124072 T	15-07-1995
			AU 5302086 A	29-07-1986
			DE 3650342 D1	27-07-1995
			EP 0211851 A1	04-03-1987
			EP 0422693 A2	17-04-1991
			JP 62501778 T	16-07-1987
			WO 8603980 A1	17-07-1986
US 5446109	A	29-08-1995	JP 3333604 B2	15-10-2002
			JP 7126320 A	16-05-1995
			JP 3412227 B2	03-06-2003
			JP 7173282 A	11-07-1995
			US 5691412 A	25-11-1997
KR 2002014054	A	25-02-2002	NONE	
JP 4185772	A	02-07-1992	NONE	
JP 2239930	A	21-09-1990	NONE	
JP 63179956	A	23-07-1988	JP 2057353 C	23-05-1996
			JP 7084552 B	13-09-1995
JP 2240135	A	25-09-1990	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/003066

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7	C08L87/00 C08G63/08	C08L67/02 C08L53/00
	C08L67/04	C08G18/42
C08G63/91		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7 C08G C08L		
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, PAJ, COMPENDEX		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 665 831 A (UHLSCHMID GEORG K ET AL) 9. September 1997 (1997-09-09) Spalte 14 - Spalte 15; Ansprüche; Beispiele	9,10
X	----- EP 0 344 912 A (MINNESOTA MINING & MFG) 6. Dezember 1989 (1989-12-06) Beispiele 8,9 Seite 2, Zeile 36 - Zeile 45 Seite 3, Zeile 43 - Zeile 44 ----- -/--	9,10
<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	
14. Juli 2004	29/07/2004	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Masson, P	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE COMPENDEX 'Online! ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; Mai 1996 (1996-05), NEUENSCHWANDER P ET AL: "Cell- and tissue-compatible implant materials/synthesis" XP002288361 Database accession no. EIX97043434106 Zusammenfassung & TRANS ANNU MEET SOC BIOMATER INT BIOMATER SYMP; TRANSACTIONS OF THE ANNUAL MEETING OF THE SOCIETY FOR BIOMATERIALS IN CONJUNCTION WITH THE INTERNATIONAL BIOMATERIALS SYMPOSIUM 1996 SOC FOR BIOMATERIALS, ST. LOUIS PARK, MN, USA, Bd. 2, 1996, Seite 403,</p>	9,10
T	<p>OHKI T ET AL: "Mechanical and shape memory behavior of composites with shape memory polymer" COMPOSITES PART A: APPLIED SCIENCE AND MANUFACTURING, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., AMSTERDAM, NL, Bd. 35, Nr. 9, September 2004 (2004-09), Seiten 1065-1073, XP004515337 ISSN: 1359-835X das ganze Dokument</p>	
X	<p>US 6 388 043 B1 (LENDLEIN ANDREAS ET AL) 14. Mai 2002 (2002-05-14) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 66 - Spalte 4, Zeile 24</p>	1,8
A	<p>Spalte 10, Zeile 47 - Spalte 11, Zeile 27; Beispiele</p>	2-7,9-12
A	<p>US 5 506 300 A (RIFFLE JUDY S ET AL) 9. April 1996 (1996-04-09) Spalte 1, Zeile 57 - Zeile 66 Spalte 2, Zeile 57 - Spalte 3, Zeile 47 Spalte 5, Zeile 6 - Zeile 19 Ansprüche; Beispiele</p>	1-8,11, 12
A	<p>US 5 446 109 A (ITO TAKASHI ET AL) 29. August 1995 (1995-08-29) Spalte 13, Zeile 1 - Spalte 14, Zeile 67; Ansprüche</p>	1-8,11, 12
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200268 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 2002-633362 XP002288362 & KR 2002 014 054 A (ULSAN IND EDUCATION FOUND) 25. Februar 2002 (2002-02-25) Zusammenfassung</p>	1-8,11, 12

-/--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/003066

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199233 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1992-273010 XP002288363 & JP 04 185772 A (TORAY IND INC) 2. Juli 1992 (1992-07-02) Zusammenfassung -----</p>	1-8,11, 12
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199044 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A28, AN 1990-332285 XP002288364 & JP 02 239930 A (TORAY IND INC) 21. September 1990 (1990-09-21) Zusammenfassung -----</p>	1-8,11, 12
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198835 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 1988-246781 XP002288365 & JP 63 179956 A (ASAHI CHEM IND CO LTD) 23. Juli 1988 (1988-07-23) Zusammenfassung -----</p>	1-8,11, 12
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199044 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1990-332399 XP002288366 & JP 02 240135 A (TORAY IND INC) 25. September 1990 (1990-09-25) Zusammenfassung -----</p>	1-8,11, 12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003066

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5665831	A	09-09-1997	AT 196486 T	15-10-2000
			DE 59508729 D1	26-10-2000
			EP 0696605 A1	14-02-1996
			JP 3126637 B2	22-01-2001
			JP 8059811 A	05-03-1996
EP 0344912	A	06-12-1989	AU 621612 B2	19-03-1992
			AU 3385189 A	07-12-1989
			BR 8902511 A	16-01-1990
			DE 68924197 D1	19-10-1995
			DE 68924197 T2	09-05-1996
			DK 264089 A	03-12-1989
			EP 0344912 A2	06-12-1989
			ES 2076958 T3	16-11-1995
			JP 2029483 A	31-01-1990
			KR 146048 B1	17-08-1998
			MX 170029 B	04-08-1993
			NO 891754 A	04-12-1989
			US 5137984 A	11-08-1992
			US 6388043	B1
AU 758800 B2	27-03-2003			
AU 3308499 A	06-09-1999			
BR 9908339 A	02-10-2001			
CA 2316945 A1	26-08-1999			
EP 1062278 A2	27-12-2000			
HU 0102138 A2	28-09-2001			
JP 2002504585 T	12-02-2002			
PL 342996 A1	16-07-2001			
TR 200002451 T2	21-03-2001			
WO 9942528 A2	26-08-1999			
US 5506300	A	09-04-1996	US 5814705 A	29-09-1998
			AT 124072 T	15-07-1995
			AU 5302086 A	29-07-1986
			DE 3650342 D1	27-07-1995
			EP 0211851 A1	04-03-1987
			EP 0422693 A2	17-04-1991
			JP 62501778 T	16-07-1987
			WO 8603980 A1	17-07-1986
US 5446109	A	29-08-1995	JP 3333604 B2	15-10-2002
			JP 7126320 A	16-05-1995
			JP 3412227 B2	03-06-2003
			JP 7173282 A	11-07-1995
			US 5691412 A	25-11-1997
KR 2002014054	A	25-02-2002	KEINE	
JP 4185772	A	02-07-1992	KEINE	
JP 2239930	A	21-09-1990	KEINE	
JP 63179956	A	23-07-1988	JP 2057353 C	23-05-1996
			JP 7084552 B	13-09-1995
JP 2240135	A	25-09-1990	KEINE	