



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 40 392 A1** 2005.04.07

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 40 392.2**

(22) Anmeldetag: **02.09.2003**

(43) Offenlegungstag: **07.04.2005**

(51) Int Cl.7: **C08G 18/42**

**C08G 18/48, C08L 75/04**

(71) Anmelder:

**Mnemoscience GmbH, 52531 Übach-Palenberg,  
DE**

(72) Erfinder:

**Lendlein, Andreas, 14167 Berlin, DE; Alteheld,  
Armin, 32657 Lemgo, DE**

(74) Vertreter:

**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &  
Schwanhäusser, 80538 München**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

**WO 99/42 528 A2**

**WO 99/42 147 A1**

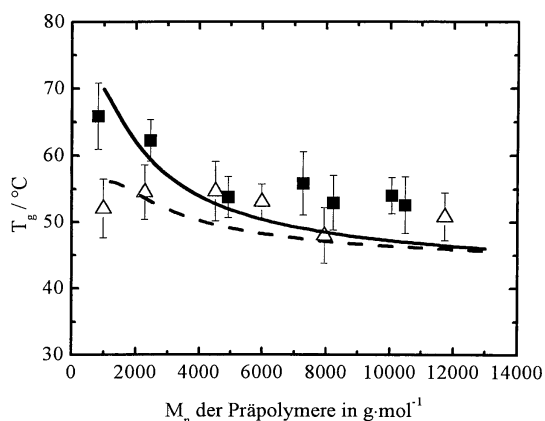
**WO 01/91 822 A1**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Amorphe Polyesterurethan-Netzwerke mit Form-Gedächtnis-Eigenschaften**

(57) Zusammenfassung: Um strukturelle Inhomogenitäten in den Netzwerken zu umgehen, wird in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung ein neues System amorpher Polymernetzwerke aus ein oder mehreren Segmenten mit Formgedächtniseigenschaften zur Verfügung gestellt. Die Netzwerke setzen sich bevorzugt aus bioabbaubaren und biokompatiblen Komponenten zusammen und eröffnen die Möglichkeit für den Einsatz im medizinischen Bereich. Der Systemcharakter der Materialien erlaubt eine gezielte Einstellung der thermischen und mechanischen Eigenschaften sowie des Abbauverhaltens. Die vorliegende Erfindung erlaubt insbesondere die Herstellung mehrphasiger amorpher Netzwerke.



## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft vernetzte, vorzugsweise biodegradierbare Polyesterurethane mit Formgedächtniseigenschaften.

### Stand der Technik

**[0002]** Biodegradierbare, kovalente Polymernetzwerke mit Formgedächtniseigenschaften werden zumeist durch freie radikalische Polymerisation von z.B. Makrodimethacrylaten erhalten. Dieses Herstellungsverfahren umfasst insgesamt drei Schritte: Synthese von Makrodiolen, Methacrylierung der Endgruppen, radikalische Vernetzung.

**[0003]** Der radikalische Reaktionsmechanismus unterliegt einem Zufallsprozeß, bei dem die mikroskopische Struktur der Vernetzungsstellen nur in geringem Maße gesteuert werden kann, so dass strukturelle Inhomogenitäten in den Netzwerken auftreten können. Weiterhin ist bei einer derartigen Kettenreaktion die Steuerung bzw. Kontrolle der Reaktion schwierig, so dass selbst bei sehr einheitlichen Ausgangsmaterialien im Netzwerk selber stark unterschiedliche Bereiche vorliegen können, z.B. Bereiche mit einer hohen Vernetzungsdichte und Bereiche mit einer geringeren Vernetzungsdichte. Dies beeinträchtigt jedoch in einigen Anwendungsbereichen den Einsatz derartiger Materialien. Gleichzeitig können solche Inhomogenitäten auch zu einer Variabilität der physikalischen Eigenschaften führen.

### Aufgabenstellung

**[0004]** Daher ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein neues Material und ein dazugehöriges Herstellungsverfahren abzugeben, mit denen die Nachteile des Standes der Technik überwunden werden können.

### Kurze Beschreibung der Erfindung

**[0005]** Die oben geschilderte Aufgabe wurde durch das Polyurethannetzwerk nach Anspruch 1 gelöst, sowie durch das Verfahren, definiert in Anspruch 10. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen angegeben.

### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

**[0006]** Um strukturelle Inhomogenitäten in den Netzwerken zu umgehen, wird in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung ein neues System amorpher Polymernetzwerke aus ein oder mehreren Segmenten mit Formgedächtniseigenschaften zur Verfügung gestellt. Die Netzwerke setzen sich bevorzugt aus bioabbaubaren und biokompatiblen Komponenten zusammen und eröffnen die Möglichkeit für den Einsatz im medizinischen Bereich. Der Systemcharakter der Materialien erlaubt eine gezielte Einstellung der thermischen und mechanischen Eigenschaften sowie des Abbauverhaltens. Die vorliegende Erfindung erlaubt insbesondere die Herstellung mehrphasiger amorpher Netzwerke.

**[0007]** Im Gegensatz zu den bereits entwickelten biodegradierbaren, kovalenten Polymernetzwerken mit Formgedächtniseigenschaften, die durch freie radikalische Polymerisation von z. B. Makrodimethacrylaten erhalten werden, wird in der vorliegenden Erfindung ein anderes Herstellungsverfahren angewendet, nämlich die Polyaddition. Insgesamt sind dabei nur zwei Syntheseschritte notwendig: Synthese von Makrotriolen bzw. -tetrolen und Polyaddition.

**[0008]** Die erfindungsgemäßen Netzwerke basieren auf sternförmigen Präpolymeren mit Hydroxy-Endgruppen, die durch bekannte Verfahren hergestellt werden. Diese Vorgehensweise ermöglicht die Herstellung von strukturell einheitlichen Netzwerken (insbesondere auch in größerem Maßstab). Durch die Herstellung ausgehend von multifunktionellen Präpolymeren kann eine sehr große Einheitlichkeit der Netzwerke gesichert werden, da durch die Anzahl der möglichen Kopplungsstellen und die Kettenlänge der Präpolymere die wesentlichen Parameter des Netzwerkes schon durch die vergleichsweise niedermolekularen Ausgangsverbindungen festgelegt werden können, was die Kontrolle vereinfacht. Gleichzeitig sind die Vernetzungsstellen selbst auch schon vorgeformt, was die Kontrolle weiter erleichtert.

**[0009]** Die erfindungsgemäßen Netzwerke umfassen multifunktionelle Bausteine (abgeleitet von den oben genannten Präpolymeren), bevorzugt tri- und/oder tetrafunktionelle Bausteine, die vor der Herstellung des Netzwerkes bevorzugt an den reaktiven Enden jeweils eine Hydroxyfunktionalität aufweisen, oder eine äquiva-

lente Gruppierung. Die Netzwerkherstellung erfolgt dann durch Umsetzung mit einem geeigneten Diisocyanat oder einer anderen geeigneten Verbindung, bevorzugt bei einem leichten Überschuss an Diisocyanat.

**[0010]** Die multifunktionellen Bausteine (Präpolymere) umfassen eine Zentraleinheit, die den späteren Vernetzungsstellen im Netzwerk entspricht. Diese Zentraleinheit ist bevorzugt abgeleitet von geeigneten niedermolekularen multifunktionellen Verbindungen, bevorzugt mit drei oder mehr Hydroxygruppen, insbesondere drei bis fünf und weiter bevorzugt drei oder vier Hydroxygruppen. Geeignete Beispiele sind Pentaerythritol und 1,1,1-tris(Hydroxymethyl)ethan. An diese Zentraleinheit sind eine entsprechende Anzahl an Präpolymerketten gebunden (entsprechend z.B. der Anzahl an Hydroxygruppen), wobei diese Ketten bevorzugt durch Esterbindungen verbundene Monomereinheiten umfassen und/oder durch Etherbindungen verbundene Monomereinheiten. Bevorzugte Beispiele sind Ketten auf Basis von Milchsäure, Caprolacton, Dioxanon, Glycolsäure und/oder Ethylen- oder Propylenglycol.

**[0011]** Bevorzugt sind hierbei insbesondere Ketten aus Milchsäure (D oder L oder DL), optional in Kombination mit einem der weiteren oben genannten Säurebausteine (als Blockcopolymer oder als statistische Copolymer, wobei statistische Copolymer bevorzugt sind). Alternativ umfassen die Ketten Segmente aus den Säurebausteinen (in den oben genannten möglichen Kombinationen), zusammen mit Segmenten aus den Etherbausteinen, wobei hier eine Kombination mit einem Polypropylenglycolsegment besonders bevorzugt ist. Bevorzugt weisen solche Bausteine in jeder Kette zwei Segmente auf, ein Polyestersegment und ein Polyethersegment (insbesondere Polypropylenglycol), wobei es bevorzugt ist, wenn das Polyethersegment an der Zentraleinheit vorgesehen ist, daran anhängend das Polyestersegment, so dass die Kettenenden durch das Polyestersegment geformt werden.

**[0012]** Die Präpolymere weisen üblicherweise ein Zahlenmittel des Molgewichts (bestimmt durch GPS) von 1000 bis 20000 g/mol auf, bevorzugt 2500 bis 15000 g/mol, insbesondere 5000 bis 12000 g/mol und weiter bevorzugt 8000 bis 11000 g/mol. Bei den Präpolymeren mit Segmenten aus Polyethereinheiten weisen die Segmente aus Polyethereinheiten bevorzugt ein Zahlenmittel des Molgewichts von 1000 bis 6000 auf und die daran gekoppelten Polyestersegmente ein Zahlenmittel des Molgewichts von 1000 bis 12000 g/mol, so dass diese Präpolymere insgesamt wieder ein Zahlenmittel des Molgewichts aufweisen, wie oben beschrieben.

**[0013]** Da derartige Präpolymere durch gut steuerbare Verfahren hergestellt werden können, weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Präpolymere bevorzugt eine relative große Einheitlichkeit (PD) auf, bevorzugt im Bereich von 1 bis 2, insbesondere 1 bis 1,5. Eine derartig gute Einheitlichkeit verleiht auch den erfindungsgemäßen Netzwerken eine gute Einheitlichkeit.

**[0014]** Es ist insbesondere bevorzugt, wenn die Präpolymere Milchsäureeinheiten aufweisen (Lactateinheiten). Sind noch weitere Säurebausteine vorhanden, so machen die Lactateinheiten bevorzugt den Großteil der Säureeinheiten im Polyestersegment aus. Für die anderen obengenannten Säurebausteine sind bevorzugte Anteile, neben Lactateinheiten wie folgt:  
Glycolat: 0 bis 55 Massen-%, bevorzugt 10 bis 30 Massen-%  
Caprolacton oder Dioxanon: 0 bis 45 Massen-%, bevorzugt 10 bis 25 Massen-%, insbesondere etwa 15 Massen-%

**[0015]** Die jeweiligen Anteile lassen sich einfach durch die Kontrolle der Menge an Monomer bei der Herstellung der Präpolymere einstellen.

**[0016]** Die wie oben beschrieben aufgebauten Präpolymere werden durch eine Polyadditionsreaktion zu den erfindungsgemäßen Netzwerken umgesetzt. Dabei ergibt die Umsetzung mit den Diisocyanaten eine Kettenverknüpfung an den Hydroxygruppen an den Enden der multifunktionellen Präpolymere, so dass die Ketten dann durch Diurethaneinheiten verbunden sind. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der einzelnen Segmente ergibt sich so ein Netzwerk, dass insbesondere im physiologischen Bereich bioabbaubar sein kann. Die Auswahl der Komponenten für die Präpolymere erlaubt weiterhin insbesondere auch die Herstellung von amorphen Netzwerken. Insbesondere der Einsatz von Milchsäure (bevorzugt DL-Form) und der Einsatz von ataktischem Polypropylenglycol erlaubt die Herstellung von vollständig amorphen Netzwerken.

**[0017]** Dabei kann durch den Anteil der einzelnen Monomere das Abbauverhalten gesteuert werden. Glycolateinheiten, Caprolactoneinheiten und Dioxanoneinheiten verzögern im Allgemeinen die Abbaureaktion.

**[0018]** Durch die Kettenlänge und den jeweiligen Anteil an Monomer kann darüber hinaus auch das mechanische Eigenschaftsprofil des Netzwerks gesteuert werden. Geringe Molmassen der Präpolymere führen übli-

cherweise zu Netzwerken mit hohen Vernetzungsdichten, die allerdings ggf. geringe mechanische Festigkeiten aufweisen. Dafür ist bei solchen Netzwerken die Quellfähigkeit beschränkt.

**[0019]** Der Einbau von Glycolateinheiten, Caprolactoneinheiten und/oder Dioxanoneinheiten erlaubt weiterhin eine Kontrolle der Übergangstemperatur und damit der Schalttemperatur für den Form-Gedächtnis-Effekt (der Form-Gedächtnis-Effekt ist im Stand der Technik bereits ausführlich beschrieben, in diesem Zusammenhang wird daher lediglich auf die bereits existierende Literatur, z.B. die weiteren Patentanmeldungen der Firma Mnemoscience verwiesen). Dadurch kann gezielt eine für eine Anwendung gewünschte Schalttemperatur eingestellt werden.

**[0020]** Die erfindungsgemäßen Präpolymere erlauben darüber hinaus auch die Herstellung von phasensegregierten Netzwerken, was für einige Anwendungsbereiche von Vorteil ist. Zur Herstellung solcher phasensegregierter Netzwerken bieten sich die folgenden Strategien an.

1. Erfindungsgemäße Präpolymere nur mit Polyestersegmenten werden in der Gegenwart von Polyethermakromonomeren mit ungesättigten Endgruppen mit Diisocyanat umgesetzt. Diese Polyethermakromonomere werden anschließend photochemisch vernetzt, was ein IPN ergibt.
2. Erfindungsgemäße Präpolymere, die sowohl Polyestersegmente als auch Polyethersegmente aufweisen werden mit Diisocyanat umgesetzt. Es ergibt sich ein Netzwerk, mit segregierten Phasen.
3. Erfindungsgemäße Präpolymere nur mit Polyestersegmenten werden mit Präpolymeren nur mit Polyethersegmenten mit Diisocyanat umgesetzt. Es ergibt sich ein Netzwerk, mit segregierten Phasen, wobei im Unterschied zu 2. Polyestersegmente und Polyethersegmente nicht in einem Präpolymer vorliegen sondern in getrennten Präpolymeren, verbunden durch Diurethaneinheiten.
4. Erfindungsgemäße Präpolymere nur mit Polyestersegmenten werden mit Diisocyanat umgesetzt. Das entstandene Netzwerk wird in der Gegenwart von Acrylatmonomeren gequollen und die dadurch eingelagerten Acrylatmonomere werden anschließend photochemisch zu einem Netzwerk vernetzt, was ein IPN ergibt.

**[0021]** Bevorzugte Molgewichte für die Makromonomere (1.) entsprechen den oben angegebenen Werten für das Polyethersegment im Präpolymer. Bevorzugt ist auch hier ein Polypropylenglycolsegment.

**[0022]** Bevorzugte Acrylatmonomere für Option 4 sind Ethylacrylat, Butylacrylat, Hexylacrylat und Hydroxyethylacrylat sowie die entsprechenden Methacrylate. Der Gesamtmassenanteil in den entstehenden IPN für diese Monomere beträgt bevorzugt 1 bis 35 Massen-%, stärker bevorzugt 8 bis 25 Massen-%. Hydroxyethylacrylat erlaubt insbesondere eine Einstellung der Hydrophilie des IPN.

**[0023]** Bevorzugte erfindungsgemäße Netzwerke sind wie folgt:

- Typ I: Polymernetzwerke aus Triolen oder Tetrolen und Diisocyanat,
- Typ II: Polymernetzwerke aus Triolen und Tetrolen und Diisocyanat,
- Typ III: Polymernetzwerke aus Triolen oder Tetrolen mit Diisocyanat und einem interpenetrierendem Netzwerk aus einem Makrodimethacrylat
- Typ IV: Sequentielle Interpenetrierende Polymernetzwerke aus einem Netzwerk aus Triolen oder Tetrolen mit Diisocyanat und anschließend polymerisierten niedermolekularen Acrylaten.

**[0024]** Die erfindungsgemäßen Netzwerke lassen sich auf allen Gebieten, wo biokompatible bzw. abbaubare Materialien zum Einsatz kommen können, einsetzen, z.B. im medizinischen Bereich.

**[0025]** Die erfindungsgemäßen Netzwerke können weitere Bestandteile aufweisen, wie Füllstoffe, biologisch aktive Stoffe, Farbstoffe, Diagnostika usw. Der Einsatz solchen zusätzlicher Bestandteile hängt vom jeweiligen Einsatzzweck ab.

#### Kurze Beschreibung der Figuren

**[0026]** Fig. A zeigt die Glasstemperatur der Polyurethan-Netzwerke (Typ I) mit Oligo[(rac-lactat)-co-glykolat Segmenten unterschiedlicher Segmentlängen.

**[0027]** Fig. B veranschaulicht das Rückstellverhalten (Formgedächtnis Effekt) eines zuvor gedehnten Netzwerks (Typ I) mit Oligo[(rac-lactat)-co-glykolat Segmenten im Aufheizprozeß.

**[0028]** Fig. C zeigt die Glasstemperatur der Polyurethan-Netzwerke (Typ I) mit Oligo(lactat-co-hydroxycaproat) bzw. Oligo(lactat-hydroxyethoxyacetat) Segmenten mit variablem Lactat-Gehalt

**[0029] Fig. D** veranschaulicht das Rückstellverhalten (Formgedächtnis Effekt) einiger Polyurethan Netzwerke (Typ I) aus **Fig. C** im Aufheizprozeß.

**[0030] Fig. E** stellt die thermischen Eigenschaften der Multiphasen-Polymernetzwerke (Typ I) mit Oligo(propylenglycol) und Oligo(lactat-co-glycolat)-segmenten dar.

**[0031] Fig. F** ist eine schematische Darstellung der Fixierung eines Prä-IPNs durch die Nachfolgende Vernetzung der zusätzlichen Komponente dar (Typ III).

**[0032] Fig. G** zeigt die Quellbarkeit eines IPNs (Typ IV) in Wasser mit variablem Anteil an 2-(Hydroxyethyl)acrylat

#### Herstellung der Netzwerke

**[0033]** Die erfindungsgemäßen Netzwerke können einfach durch Umsetzung der Präpolymere mit Diisocyanat in Lösung, z.B. in Dichloromethan, und anschließenden Trocknung erhalten werden (Typ I und II). Bei der Herstellung der IPN mit einem zweiten Netzwerk aus Acrylatmonomeren wird das erfindungsgemäße Netzwerk nach der Herstellung im Monomeren gequollen, worauf sich die Vernetzung der Monomere anschließt (Typ IV). Bei den IPN mit einem zweiten Netzwerk aus Polypropylenglycolmakromonomeren wird das erfindungsgemäße Netzwerk in der Gegenwart der Makromonomere hergestellt (in Lösung, wie oben beschrieben), die dann anschließend vernetzt werden (Typ III). Prinzipiell möglich ist auch eine Massenpolymerisation, d.h. Vernetzungsreaktionen ohne Einsatz eines Lösungsmittels. Diese Option ist insbesondere wertvoll im Hinblick auf eine Verarbeitung der erfindungsgemäßen Materialien im Spritzguss, da dabei die thermoplastische Ausgangsmaterialien geformt werden, worauf sich die Vernetzung in der gewünschten Form anschließt.

#### Ausführungsbeispiel

**[0034]** Die folgenden Beispiel illustrieren die vorliegende Erfindung

#### Kurzbezeichnungen der Oligomere und der Polymernetzwerke

#### Cooligomere des rac-Dilactids

**X-LY( $\mu_Y$ )-Z**

X	Initiator der ringöffnenden Polymerisation
E	Ethylenglykol
P	Pentaerythrit
T	1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan
L	rac-Lactat
Y	Comonomereinheiten
C	$\epsilon$ -Hydroxycaproat
D	$\beta$ -Hydroxyethoxyacetat
G	Glykolat
$\mu_Y$	Massenanteil des Comonomers Y nach $^1\text{H-NMR}$ bezogen auf die Gesamtmasse der Repetiereinheiten ohne Initiatorsegment in Mass.-%
Z	Gemäß der Einwaage der Reaktanden erwartetes Zahlenmittel der Molmasse der Oligomere in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ gerundet auf $1000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

#### Oligo(propylenglykol)

**F-PPG-Z**

F	Endgruppen
D	Diol
M	Dimethacrylat
T	Triol
PPG	Oligo(propylenglykol)
Z	Zahlenmittel der Molmasse der hydroxyfunktionellen Oligomere nach Herstellerangaben in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; Ausnahme M-PPG-560: hier ist Z das Zahlenmittel der Molmasse des Makrodimethacrylats nach Herstellerangaben in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Stern-{oligo(propylenglykol)-block-oligo[(rac-lactat)-co-glykolat]}trirole

**T-PPG-Z-b-LG-Z**

T-PPG	Durch Initiierung mit Glycerin dargestelltes, kommerziell erworbenes Oligo(propylenglykol)triol
Z	Zahlenmittel der Molmasse des eingesetzten Oligo(propylenglykol)triols nach Herstellerangaben in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
b	Blocksequenzstruktur
LG	Oligo[(rac-lactat)-co-glykolat]segment mit 15 Mass.-% Glykolat gemäß Einwaage
Z	Gemäß der Einwaage der Reaktanden erwartetes Zahlenmittel der Molmasse des Stern-{oligo(propylenglykol)-block-oligo[(rac-lactat)-co-glykolat]}triols in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Netzwerke (außer interpenetrierende Polymernetzwerke)

**[0035]** Es gelten die Bezeichnungen der eingesetzten Präpolymere mit dem Präfix N.

**[0036]** Eine Ausnahme bilden die Netzwerke, die durch Polyaddition von Mischungen aus Oligo(propylenglykol)triolen, Oligo[(rac-lactat)-co-glykolat]tetrolen und TMDI dargestellt werden. Hier gelten die folgenden Kurzbezeichnungen:

**N-T-PPG( $\mu_{\text{PPG}}$ )-Z-LG**

N	Netzwerk
T-PPG	Durch Initiierung mit Glycerin dargestelltes, kommerziell erworbenes Oligo(propylenglykol)triol
$\mu_{\text{PPG}}$	Eingesetzter Massenanteil des Oligo(propylenglykol)triols bezogen auf die Gesamtmasse der Präpolymere in Mass.-%
Z	Zahlenmittel der Molmasse des Oligo(propylenglykol)triols nach Herstellerangaben in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
LG	Oligo[(rac-lactat)-co-glykolat]tetrol P-LG(17)-10000

**[0037]** Weitere Ausnahme bilden die Netzwerke N-EA, N-BA und N-HEA. Hierbei handelt es sich um Netzwerke, die durch photochemisch initiierte Polymerisation von Ethylacrylat, Butylacrylat oder (2-Hydroxyethyl)acrylat erhalten werden. Den Acrylaten wird ein Volumen von 0,5 Vol.-% des Oligo(propylenglykol)dimethacrylats M-PPG-560 und der Photoinitiator 2,2'-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (10 mg/mL) zugegeben.

Interpenetrierende Polymernetzwerke

**N-LG-ipX-N-Y( $\mu_Y$ )-Z**

N-LG	Netzwerk aus N-P-LG(17)-10000 und TMDI
ip	Interpenetrierendes Polymernetzwerk
X	Anzahl der Schritte, in denen Quellung und Bestrahlung erfolgen (optional); bei X = 1 nicht explizit genannt

N-Y	Netzwerk aus Oligo(propylenglykol)dimethacrylat und der Komponente Y:
EA	Ethylacrylat
BA	Butylacrylat
HEA	(2-Hydroxyethyl)acrylat
M-PPG	Oligo(propylenglykol)dimethacrylat
$\mu_Y$	Anteil der Komponente Y in Mass.-%; bei in situ sequenziellen IPNs gemäß der Einwaage an Oligo(propylenglykol)dimethacrylat
Z	Molmasse des bei der Synthese des Makrodimethacrylats eingesetzten Oligo(propylenglykol)diols; bei Verwendung von M-PPG-560 nicht explizit genannt

**[0038]** Bei interpenetrierenden Systemen, deren Komponente Y unvernetzt vorliegt (Prä-IPNs), entfällt der Zusatz N vor dieser Komponente.

#### Präpolymere (Makrotriole und Makrotetrole)

**[0039]** Die Darstellung sternförmiger Präpolymere wie Oligo[(rac-lactat)-co-glykolat]triole oder -tetrole erfolgt durch die ringöffnende Copolymerisation von rac-Dilactid und Diglykolid in der Schmelze der Monomere mit hydroxyfunktionellen Initiatoren unter Zusatz des Katalysators Dibutylzinn(IV)oxid (DBTO). Dieser Syntheseweg hat sich in der Literatur zur Herstellung von linearen und verzweigten Oligomeren mit definierter Molmasse und Endgruppenfunktionalität als geeignet erwiesen (D. K. Han, J. A. Hubbell, *Macromolecules* 29, 5233 (1996); D. K. Han, J. A. Hubbell, *Macromolecules* 30, 6077 (1997); R. F. Storey, J. S. Wiggins, A. D. Puckett, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 32, 2345 (1994); S. H. Kim, Y.-K. Han, Y. H. Kim, S. I. Hong, *Makromol. Chem.* 193, 1623 (1992)). Als Initiatoren der ringöffnenden Polymerisation werden Ethylenglykol, 1,1,1-Tris(hydroxy-methyl)ethan bzw. Pentaerythrit eingesetzt.

**[0040]** Analog werden Oligo(lactat-co-hydroxycaproat)tetrole und Oligo(lactat-hydroxyethoxyacetat)tetrole sowie [Oligo(propylenglycol)-block-oligo(rac-lactat)-co-glykolat]triole hergestellt.

Tab. 1: Zusammensetzung und Molgewicht der Präpolymere Oligo[(rac-lactat)-co-glykolat]e.

**[0041]**  $\chi_G$  Molarer Anteil an Glycolateinheiten,  $\mu_G$  Massenanteil an Glycolateinheiten, zahlenmittlere Molmasse  $M_n$  und Polydispersität PD der nach  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ( $^1\text{H-NMR}$ ), Dampfdruckosmometrie (VPO) und Gelpermeationschromatographie (GPC). Der eingesetzte Massenanteil an Glykolat im Reaktionsansatz ist  $\mu_{G_R}$  und  $M_{\text{calc}}$  das aufgrund der Einwaage der Reaktanden erwartete Zahlenmittel der Molmasse.

Oligomer <sup>a)</sup>	$\mu_{G\_R}$	$\chi_G$ <sup>b)</sup>	$\mu_G$ <sup>b)</sup>	$M_{calc}$	$M_n$ <sup>b)</sup>	$M_n$	$M_n$	PD
					( <sup>1</sup> H-NMR)	(VPO)	(GPC)	(GPC)
	Mass.-%	mol-%	Mass.-%	$g \cdot mol^{-1}$	$g \cdot mol^{-1}$	$g \cdot mol^{-1}$	$g \cdot mol^{-1}$	
E-LG(15)-1000	15	18	15	1100	1100	n. b.	1200	1,56
E-LG(17)-2000	15	20	17	2100	2000	1800	2300	1,63
E-LG(15)-5000	15	18	15	5100	5000	n. b. <sup>c)</sup>	5600	1,44
E-LG(17)-7000	15	20	17	7100	6200	4200	5400	1,67
E-LG(16)-9000	15	19	16	9100	9500	5600	7900	1,60
E-LG(15)-12000	15	18	15	12000	12500	4400	6200	1,75
T-LG(17)-1000	15	20	17	1100	980	n. b. <sup>c)</sup>	970	1,49
T-LG(15)-2000	15	18	15	2100	2300	1900	2800	1,40
T-LG(17)-5000	15	20	17	5100	4500	3100	4400	1,43
T-LG(17)-7000	15	20	17	7100	6000	4200	7200	1,41
T-LG(16)-9000	15	19	16	9200	7900	7700	9600	1,42
T-LG(16)-10000	15	19	16	10100	9200	4700	6400	1,60
T-LG(18)-12000	15	21	18	12200	11700	6000	7600	1,64
P-LG(17)-1000	15	20	17	1100	820	1300	760	1,92
P-LG(18)-2000	15	21	18	2100	2500	n. b. <sup>c)</sup>	5400	1,11
P-LG(15)-5000	15	18	15	5100	4900	4000	7600	1,23
P-LG(15)-7000	15	18	15	7100	7300	4700	8000	1,30
P-LG(16)-9000	15	19	16	9100	8200	4200	6300	1,91
P-LG(17)-10000	15	18	17	10100	10500	5100	10800	1,60
P-LG(12)-12000	15	15	12	12100	10100	8700	14400	1,24
P-LG(0)-10000	0	0	0	10100	9200	6700	11100	1,21
P-LG(8)-10000	8	10	8	10100	11600	9200	13400	1,13
P-LG(13)-10000	10	16	13	10100	10500	9700	14000	1,27
P-LG(30)-10000	30	35	30	10100	10700	7400	9200	1,41
P-LG(48)-10000	50	53	48	10100	9700	6100	10800	1,36
P-LG(52)-10000	50	57	52	10100	9900	7800	12600	1,21

a) Erläuterung der Abkürzungen, s.o.

b) Der molare Anteil an Glykolateinheiten  $\chi_G$  wird anhand der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren berechnet und in Massenanteile  $\mu_G$  umgerechnet. Die Bestimmung der Zusammensetzung der Oligomere und die Berechnung von  $M_n$  nach <sup>1</sup>H-NMR sind in Kap. 12.2.1. beschrieben.

c) n. b.: nicht bestimmt

E = Ethylenglycol

P = Pentaerythrit

T = 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan

Tab. 1a:

**[0042]** Molarer  $\chi_D$  bzw. Massenanteil  $\mu_D$  an  $\beta$ -Hydroxyethoxyacetat, zahlenmittlere Molmasse  $M_n$  und Polydispersität PD der Oligo[(rac-lactat)-co-( $\beta$ -hydroxyethoxyacetat)]e nach <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (<sup>1</sup>H-NMR),



Dampfdruckosmometrie (VPO) und Gelpermeationschromatographie (GPC). Der eingesetzte Massenanteil an  $\beta$ -Hydroxyethoxyacetat ist  $\mu_{D,R}$  und  $M_{calc}$  die aufgrund der Einwaage der Reaktanden gemäß Gl. 4.2 erwartete zahlenmittlere Molmasse. Die Präpolymere werden durch Initiierung mit Pentaerythrit dargestellt.

Oligomer <sup>a)</sup>	$\mu_{D,R}$	$\chi_D$ <sup>b)</sup>	$\mu_D$ <sup>b)</sup>	$M_{calc}$	$M_n$ <sup>b)</sup> ( <sup>1</sup> H-NMR)	$M_n$ (VPO)	$M_n$ (GPC)	PD (GPC)
	Mass.-%	mol.-%	Mass.-%	$g \cdot mol^{-1}$	$g \cdot mol^{-1}$	$g \cdot mol^{-1}$	$g \cdot mol^{-1}$	
P-LD(12)-1000	15	9	12	1100	980	1200	1300	1,58
P-LD(15)-2000	15	11	15	2100	2600	1800	2900	1,39
P-LD(13)-5000	15	10	13	5200	5900	3300	7100	1,32
P-LD(13)-7000	15	10	13	7200	7300	3500	8700	1,32
P-LD(12)-10000	15	9	12	10100	9500	4100	12300	1,37
P-LD(8)-10000	10	6	8	10100	6500	3900	11200	1,26
P-LD(17)-10000	20	12	17	10100	6300	4100	12300	1,37
P-LD(20)-10000	20	15	20	10100	7200	n. b. <sup>c)</sup>	n. b. <sup>c)</sup>	n. b. <sup>c)</sup>
P-LD(25)-10000	30	19	25	10100	6900	4400	10900	1,29
P-LD(45)-10000	50	37	45	10100	10100	3200	11100	1,25
P-LD(65)-10000	70	56	65	10100	10000	2500	9400	1,21

a) s.o.

b) Der molare Anteil an  $\beta$ -Hydroxyethoxyacetateinheiten  $\chi_D$  wird durch Auswertung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren berechnet und in Massenanteile  $\mu_D$  umgerechnet. Die Bestimmung der Zusammensetzung der Oligomere und die Berechnung von  $M_n$  nach <sup>1</sup>H-NMR

c) n. b.: nicht bestimmt

Tab. 2b:

**[0043]** Massenanteil  $\mu_{PPG}$  an Oligo(propylenglykol), zahlenmittlere Molmasse  $M_n$  nach <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (<sup>1</sup>H-NMR) bzw. Gelpermeationschromatographie (GPC) und Polydispersität PD der Stem- $\{$ oligo(propylenglykol)-block-oligo[(rac-lactat)-co-glykolat] $\}$ triole und der Makroinitiatoren.  $M_{calc}$  ist das Zahlenmittel der Molmasse, das aufgrund der Einwaage der Reaktanden erwartet wird. Die zahlenmittlere Molmasse der Oligo[(rac-lactat)-co-glykolat]segmente ist  $M_{b,LG}$  und der Anteil an umgesetzten Endgruppen der Oligo(propylenglykol)triole  $D_p$ . Der eingesetzte Massenanteil an Oligo(propylenglykol) im Reaktionsansatz ist  $\mu_{PPC-R}$ .

Oligomer <sup>a)</sup>	$\mu_{\text{PPG-R}}$	$\mu_{\text{PPG}}^{\text{b)}$	$M_{\text{calc}}^{\text{c)}$	$M_n^{\text{b)}$	$M_n$	PD	$M_{\text{b-LG}}^{\text{b)}$	$D_p^{\text{b)}$
	Mass.-%	Mass.-%	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	(GPC)	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	%
				( <sup>1</sup> H-NMR)	(GPC)	(GPC)		
T-PPG-1000	100	100	1000	930	1200	1,03	-	0
T-PPG-1000- <i>b</i> -LG-2000	50	41	2000	2300	2700	1,09	440	95
T-PPG-1000- <i>b</i> -LG-4000	25	22	4000	4200	6000	2,35	1100	> 99
T-PPG-1000- <i>b</i> -LG-6000	17	14	6000	6500	6600	1,33	1900	> 99
T-PPG-1000- <i>b</i> -LG-9000	11	10	9000	9000	8500	1,34	2700	> 99
T-PPG-3000	100	100	3000	3400	3600	1,07	-	0
T-PPG-3000- <i>b</i> -LG-4000	75	82	4000	4200	6100	1,01	250	95
T-PPG-3000- <i>b</i> -LG-6000	50	54	6000	6500	11400	2,80	1000	98
T-PPG-3000- <i>b</i> -LG-9000	33	38	9000	9100	8700	1,41	1900	92
T-PPG-6000	100	100	6000	5600	7000	1,44	-	0
T-PPG-6000- <i>b</i> -LG-9000	67	60	9000	9300	13400	1,65	1300	86
T-PPG-6000- <i>b</i> -LG-12000	50	48	12000	11700	7600	2,56	2000	76

a) s.o.

b) Die Bestimmung von  $\mu_{\text{PPG}}$ ,  $D_p$  und  $M_n$  (<sup>1</sup>H-NMR) erfolgt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie.

c) Den Werten  $n_i$  und  $M_I$  liegt  $M_n$  der Makroinitiatoren nach Herstellerangaben zugrunde.

#### Netzwerke

**[0044]** Die Netzwerksynthese erfolgt durch Polyaddition der sternförmigen Makrotrirole und -tetrole mit einem aliphatischen Diisocyanat als bifunktionellem Kupplungsreagenz (Typ I). Dabei wird in Lösungen in Dichlormethan gearbeitet. Als Diisocyanat wird in Standardexperimenten z.B. ein Isomerengemisch aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexan-1,6-diisocyanat (TMDI) eingesetzt. Durch die Verwendung des Isomerengemischs soll eine mögliche Kristallisation von Diurethansegmenten verhindert werden. Geeignet sind auch andere Diisocyanate.

**[0045]** Alternativ können Mischungen aus verschiedenen Präpolymeren mit einem Diisocyanat umgesetzt werden, z.B. Oligo(rac-lactat)-co(glycolat)tetrol mit Oligo(propylenglycol)triol und TMDI (Typ II).

**[0046]** Für Netzwerke des Typs III wird eine andere Synthesestrategie angewandt. Hierbei wird eine Mischung aus einem Tetrol, einem Oligo(propylenglycol)dimethacrylat und TMDI hergestellt. Zuerst reagieren das Tetrol und das TMDI miteinander zu einem ersten Netzwerk (Prä-IPN). Anschließend wird die radikalische Vernetzung des Dimethacrylats durch UV-Bestrahlung initiiert, wodurch ein zweites Netzwerk entsteht (sequentielles IPN). Durch den Einsatz von Prä-IPNs kann die permanente Form der Formgedächtnismaterialien relativ einfach und schnell durch UV-Bestrahlung an spezielle Anforderungen und Geometrien angepasst werden (Fig. F).

**[0047]** Eine andere Synthesestrategie besteht darin, dass ein Polyurethan-Netzwerk des Typs I in einem Acrylat aufgequollen wird und anschließend eine radikalische Polymerisation mittels UV-Licht ausgelöst wird. Geeignet sind Ethyl-, Butyl-, Hexyl- oder (2-Hydroxyethyl)acrylat. Hierdurch erhält man IPN des Typs IV. Unabhängig vom eingesetzten Acrylat werden meistens zwei Glasübergänge beobachtet. Mit dem Einsatz von 2-(Hydroxyethyl)acrylat ist es möglich, die Hydrophilie des Materials einzustellen (Fig. G). Die Bandbreite medizinischer Anwendungen der vorgestellten Materialien wird durch diese Möglichkeit erweitert.

Tab.2:

**[0048]** Gelgehalt G und Quellungsgrad Q in Chloroform sowie Glasübergangstemperatur  $T_g$  nach DSC (2. Aufheizvorgang) von Netzwerken aus P-LG(17)-1000 bzw. P-LG(17)-10000 mit verschiedenen Diisocyanaten bzw. Isomerengemischen von Diisocyanaten (Typ I).

Diisocyanat	Isomere	$M_n$ (Präpolymer)	G	Q	$T_g$
		nach $^1\text{H-NMR}$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Mass.-%	Vol.-%	$^{\circ}\text{C}$
	-	820	100	n. b. <sup>d)</sup>	59
		10500	96 ± 1	490 ± 0	54
	⊕	820	n. b. <sup>d)</sup>	160 ± 40	66
a)		10500	98 ± 2	690 ± 70	53
	⊕	820	100	n. b. <sup>d)</sup>	72
b)		10500	98	470 ± 10	57
	⊕	820	99	n. b. <sup>d)</sup>	75
c)		10500	98	460 ± 10	57
	-	820	97 ± 1	n. b. <sup>d)</sup>	80
13		10500	100	480	57

a) Isomerengemisch aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexan-1,6-diisocyanat, b) *cis/trans*-Gemisch des Isophorondiisocyanats, c) *cis/trans*-Gemisch des 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat)s, d) n. b.: nicht bestimmt. Netzwerke aus P-LG(17)-1000 werden bei Quellung in Chloroform zerstört, daher ist eine Bestimmung von G und Q nur eingeschränkt möglich.

Tab. 2a:

**[0049]** Gelgehalt G und theoretische zahlenmittlere Molmasse  $M_{c\text{-ideal}}$  der Segmente von Netzwerken aus Oligo[(rac-lactat)-co-( $\beta$ -hydroxyethoxyacetat)]tetrolen und TMDI (Typ I). Die Werte für  $M_{c\text{-ideal}}$  werden mit der zahlenmittleren Molmasse der Oligomere nach  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie berechnet. Die zahlenmittlere Molmasse der freien elastischen Ketten  $M_{c\text{-affin}}$  bzw.  $M_{c\text{-Phantom}}$  wird anhand der Quellungsgrade Q in Chloroform auf Basis des affinen bzw. des Phantomnetzwerkmodells bestimmt.

Netzwerk <sup>a)</sup>	G	Q	M <sub>c-ideal</sub>	M <sub>c-affin</sub> <sup>b)</sup>	M <sub>c-Phantom</sub> <sup>b)</sup>
	Mass.-%	Vol.-%	g·mol <sup>-1</sup>	g·mol <sup>-1</sup>	g·mol <sup>-1</sup>
N-P-LD(12)-1000	100 <sup>c)</sup>	n. b. <sup>d)</sup>	700	n. b. <sup>d)</sup>	n. b. <sup>d)</sup>
N-P-LD(15)-3000	100	310	1500	1700	1100
N-P-LD(13)-5000	100	590	3200	7200	4200
N-P-LD(13)-7000	100	500 ± 10	3900	5000 ± 200	3000 ± 100
N-P-LD(12)-10000	92 ± 1	860 ± 50	5000	15400 ± 1600	8700 ± 1000
N-P-LD(8)-10000	98 ± 0	610	3400	7600	4500
N-P-LD(17)-10000	93 ± 1	820 ± 10	3400	14000 ± 300	8000 ± 200
N-P-LD(20)-10000	97 ± 1	560	3700	6400	3800
N-P-LD(25)-10000	91 ± 2	690 ± 30	3800	9900 ± 900	5700 ± 500
N-P-LD(45)-10000	93 ± 1	760 ± 30	5300	12000 ± 1000	6900 ± 500
N-P-LD(65)-10000	90	870 ± 80	5200	15800 ± 2900	8900 ± 1600

a) s.o.

b) Der Löslichkeitsparameter  $\delta_p$  wird nur unwesentlich durch den Gehalt an  $\beta$ -Hydroxyethoxyacetat beeinflusst. Für PPDO wird gemäß der Gruppenbeitragsmethode mit molaren Anziehungskonstanten nach *Small* ein Wert von 19,0 MPa<sup>0,5</sup> ermittelt, der dem Wert für PDLA entspricht. Alle Berechnungen erfolgen daher mit einem Wert für den Wechselwirkungsparameter  $\chi$  von 0,34. Die Dichte der amorphen Netzwerke  $\rho_p$  wird stets gleich 1,215 g·cm<sup>-3</sup> gesetzt

c) Die Bestimmung von G erfolgt durch Extraktion mit einem Gemisch aus Diethylether und Chloroform in einem Volumenverhältnis von etwa 1 : 1.

d) n. b.: nicht bestimmt. Netzwerke werden bei Quellung in Chloroform zerstört.

Tab. 3b:

[0050] Gelgehalt G und massenbezogener Quellungsgrad S in Chloroform von Netzwerken aus Stern-(oligo(propylenglykol)-block-oligo[(rac-lactat)-co-glykolat])trien und TMDI (Typ I).

Netzwerk <sup>a)</sup>	G	S
	Mass.-%	Mass.-%
N-T-PPG-1000	97 ± 2	n. b. <sup>b)</sup>
N-T-PPG-1000-b-LG-2000	97 ± 2	350 ± 10
N-T-PPG-1000-b-LG-4000	93 ± 4	870 ± 60
N-T-PPG-1000-b-LG-6000	94 ± 0	960 ± 10
N-T-PPG-1000-b-LG-9000	90 ± 1	1390 ± 130
N-T-PPG-3000	98 ± 1	700 ± 10
N-T-PPG-3000-b-LG-4000	94 ± 1	1330 ± 400
N-T-PPG-3000-b-LG-6000	73	3670
N-T-PPG-3000-b-LG-9000	58	3650 ± 780

a) s.o.

b) n. b.: nicht bestimmt, wird bei Quellen in Chloroform zerstört

Tab.2c:

**[0051]** Gelgehalt G und massenbezogener Quellungsgrad S in Chloroform, Massenanteil  $\mu_{\text{PPG-R}}$  an Oligo(propylenglykol) im Reaktionsansatz und mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelter Massenanteil  $\mu_{\text{PPG}}$  in Netzwerken aus P-LG(17)-10000, Oligo(propylenglykol)trien variierender Molmasse und TMDI (Typ II).

Netzwerk <sup>a)</sup>	$\mu_{\text{PPG-R}}$	$\mu_{\text{PPG}}$ <sup>b)</sup>	G	S
	Mass.-%	Mass.-%	Mass.-%	Mass.-%
N-P-LG(17)-10000	-	-	98 ± 2	830 ± 80
N-T-PPG(10)-1000-LG	10	n. b. <sup>c)</sup>	98 ± 8	680 ± 70
N-T-PPG(20)-1000-LG	20	10	91 ± 1	740 ± 20
N-T-PPG(30)-1000-LG	30	28	94 ± 1	720 ± 30
N-T-PPG(50)-1000-LG	50	39	94 ± 7	830 ± 130
N-T-PPG(70)-1000-LG	70	68	79 ± 3	1750 ± 70
N-T-PPG-1000	100	n. b. <sup>c)</sup>	97 ± 2	n. b. <sup>c)</sup>
N-T-PPG(10)-3000-LG	10	n. b. <sup>c)</sup>	96 ± 8	810 ± 40
N-T-PPG(20)-3000-LG	20	16	92 ± 1	770 ± 40
N-T-PPG(30)-3000-LG	30	28	92 ± 10	970 ± 20
N-T-PPG(50)-3000-LG	50	57	90 ± 12	1340 ± 90
N-T-PPG(70)-3000-LG	70	n. b. <sup>c)</sup>	67	2640
N-T-PPG-3000	100	n. b. <sup>c)</sup>	98 ± 1	700 ± 10

a) s.o.

b) Bestimmt mittels  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Untersuchungen nach Umsetzung der erhaltenen Netzwerke mit deuterierter Trifluoressigsäure).

c) n. b.: nicht bestimmt

Tab. 2d:

**[0052]** Massenbezogener Quellungsgrad S in Chloroform und Massenanteil  $\mu_{\text{PPG-R}}$  an Oligo(propylenglykol) im Reaktionsansatz von interpenetrierenden Polymernetzwerken aus P-LG(17)-10000, TMDI und M-PPG-560. Zum Vergleich wird zudem der massenbezogene Quellungsgrad des Netzwerks N-P-LG(17)-10000 gezeigt (Typ III).

IPN <sup>a)</sup>	$\mu_{\text{PPG-R}}$	S <sup>b)</sup>
	Mass.-%	Mass.-%
N-P-LG(17)-10000	0	830 ± 80
N-LG- <i>ip</i> -N-M-PPG(10)	10	690 ± 190
N-LG- <i>ip</i> -N-M-PPG(20)	20	630 ± 30
N-LG- <i>ip</i> -N-M-PPG(30)	30	640 ± 40
N-LG- <i>ip</i> -N-M-PPG(50)	50	540 ± 20

a) s.o.

b) IPNs brechen während der Quellung.

Tab. 2e:

**[0053]** Mechanische Eigenschaften von Netzwerksystemen bei 25°C, die durch Kupplung von Oligo[(rac-lactat)-co-glykolat]tetrolen mit TMDI und Oligo(propylenglykol)dimethacrylaten vor und nach erfolgter UV-Bestrahlung erhalten werden. E ist der E-Modul,  $\sigma_s$  die Streckspannung,  $\varepsilon_s$  die Streckgrenze,  $\sigma_b$  die Bruchspannung und  $\varepsilon_b$  die Bruchdehnung.

Netzwerk <sup>a)</sup>	E	$\sigma_s$	$\varepsilon_s$	$\sigma_b$	$\varepsilon_b$
	MPa	MPa	%	MPa	%
N-P-LG(17)-10000	340 ± 60	40,0 ± 5,0	8 ± 3	36,2 ± 5,9	250 ± 210
N-LG- <i>ip</i> -M-PPG(10)	115 ± 40	17,1 ± 3,2	24 ± 8	15,1 ± 3,2	370 ± 115
N-LG- <i>ip</i> -M-PPG(20)	20 ± 3	-	-	11,5 ± 3,4	660 ± 200
N-LG- <i>ip</i> -M-PPG(30)	15 ± 10	-	-	8,4 ± 1,3	635 ± 115
N-LG- <i>ip</i> -M-PPG(50)	1,5 ± 0,3	-	-	2,2 ± 0,2	500 ± 125
N-LG- <i>ip</i> -N-M-PPG(10)	350 ± 10	35,4 ± 1,7	13 ± 3	27,5 ± 3,2	260 ± 110
N-LG- <i>ip</i> -N-M-PPG(20)	415 ± 90	39,3 ± 1,3	10 ± 2	36,2 ± 2,9	230 ± 20
N-LG- <i>ip</i> -N-M-PPG(30)	270 ± 80	32,4 ± 3,5	17 ± 2	33,3 ± 6,8	225 ± 45
N-LG- <i>ip</i> -N-M-PPG(50)	150 ± 30	23,2 ± 4,6	24 ± 3	28,1 ± 3,5	105 ± 20
N-M-PPG-560	22 ± 7	-	-	3,1 ± 1,0	15 ± 5

a) s.o.

Tab 3:

**[0054]** Glasübergangstemperaturen  $T_{g1}$  und  $T_{g2}$  (DSC, 2. Aufheizvorgang bei einer Heizrate von 30 K·min<sup>-1</sup>) und Änderungen der isobaren Wärmekapazität  $\Delta C_{p1}$  und  $\Delta C_{p2}$  an den Glasübergängen von IPNs, die durch Quellung des Netzwerks N-P-LG(17)-10000 in Acrylatlösungen und anschließende Bestrahlung dargestellt werden (Typ IV). Zum Vergleich sind die thermischen Eigenschaften der Netzwerke N-EA, N-BA und N-HEA aufgeführt.

Netzwerk <sup>a)</sup>	T <sub>g1</sub>	ΔC <sub>p1</sub>	T <sub>g2</sub>	ΔC <sub>p2</sub>
	°C	J·K <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup>	°C	J·K <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup>
N-P-LG(17)-10000	- <sup>b)</sup>	- <sup>b)</sup>	61	0,50
N-LG- <i>ip</i> -N-EA(15)	- <sup>b)</sup>	- <sup>b)</sup>	56	0,34
N-LG- <i>ip</i> -N-EA(19)	- <sup>b)</sup>	- <sup>b)</sup>	56	0,39
N-LG- <i>ip</i> -N-EA(38)	0	0,02	56	0,16
N-LG- <i>ip</i> -N-EA(55)	1	0,12	45	0,04
N-EA	-7	0,40	- <sup>b)</sup>	- <sup>b)</sup>
N-LG- <i>ip</i> -N-BA(8)	- <sup>b)</sup>	- <sup>b)</sup>	62	0,39
N-LG- <i>ip</i> -N-BA(14)	- <sup>b)</sup>	- <sup>b)</sup>	58	0,35
N-LG- <i>ip</i> -N-BA(19)	- <sup>b)</sup>	- <sup>b)</sup>	57	0,37
N-LG- <i>ip</i> -N-BA(36)	-43	0,08	57	0,21
N-LG- <i>ip3</i> -N-BA(81)	-36	0,49	57	0,07
N-BA	-38	0,61	- <sup>b)</sup>	- <sup>b)</sup>
N-LG- <i>ip</i> -N-HEA(30)	-4	0,10	51	0,31
N-LG- <i>ip</i> -N-HEA(50)	-2	0,06	51	0,15
N-LG- <i>ip</i> -N-HEA(59)	2	0,11	51	0,13
N-LG- <i>ip</i> -N-HEA(61)	9	0,04	53	0,09
N-HEA	-1	0,31	- <sup>b)</sup>	- <sup>b)</sup>

a) s.o.

Bei dem Netzwerksystem N-LG-*ip2*-N-BA(56) wird kein thermischer Übergang detektiert.

b) Es wird kein zweiter Glasübergang detektiert.

#### Form-Gedächtnis Eigenschaften

Tab.4:

**[0055]** Dehnungsfixierungs-  $R_f(N)$ , Dehnungsrückstellungsverhältnis  $R_r(N)$  und E-Modul  $E(N)$  (70°C) im Zyklus N von Netzwerken aus Oligo[(rac-lactat)-co-glykolat]trioleolen bzw. -tetroleolen mit konstantem Glykolatgehalt und TMDI bei der angefahrenen Dehnung  $\epsilon_m$  im lagegeregelten, zyklischen thermomechanischen Experiment unter Standardbedingung.

Netzwerk <sup>a)</sup>	$\epsilon_m$	$R_f(1)$	$R_f(1)$	$R_f(2-5)$	$R_f(2-5)$	E(1)	E(2-5)
	%	%	%	%	%	MPa	MPa
N-T-LG(17)-5000	50 <sup>b)</sup>	91,3	98,5	94,6 ± 2,7	98,6 ± 0,9	2,04	1,68 ± 0,25
N-T-LG(17)-7000	100	94,3	> 99	94,3 ± 0,1	99,3 ± 0,4	1,00	0,71 ± 0,13
N-T-LG(16)-9000	100	95,5	> 99	91,2 ± 0,3	98,8 ± 0,5	0,89	0,69 ± 0,02
N-T-LG(18)-12000	100	91,8	97,3	91,7 ± 0,1	96,9 ± 0,4	0,70	0,35 ± 0,10
N-P-LG(15)-5000	50 <sup>b)</sup>	90,3	> 99	91,1 ± 2,4	96,4 ± 1,3	1,68	1,75 ± 0,12
N-P-LG(15)-7000	100	92,0	> 99	92,3 ± 0,1	> 99	1,63	1,60 ± 0,03
N-P-LG(16)-9000	100	95,8	> 99	96,8 ± 2,1	98,6 ± 1,6	0,53	0,52 ± 0,01
N-P-LG(17)-10000	100	96,5	92,6	95,0 ± 0,0	90,1 ± 0,9	2,03	1,70 ± 0,12
N-P-LG(12)-12000	100	92,8	94,8	94,6 ± 2,7	90,9 ± 3,5	1,18	0,78 ± 0,11

a) s.o.

b) Die Proben brechen bei einem Wert für  $\epsilon_m$  von 100%.

**[0056]** Die erfindungsgemäßen Beispiele demonstrieren, dass die Netzwerke der Erfindung Form-Gedächtnis-Materialien sind, die gezielt hergestellt werden können, wobei eine gute Kontrolle der Eigenschaften der Netzwerke möglich ist. Bevorzugte Netzwerke sind amorph und bioabbaubar und/oder phasensegregiert.

### Patentansprüche

1. Polymeres Netzwerk, erhältlich durch Umsetzung von hydroxytelechelischen Präpolymeren, wobei die Präpolymere Polyester- und/oder Polyethersegmente umfassen, mit Diocyanat.

2. Polymeres Netzwerk nach Anspruch 1, wobei die Präpolymere Einheiten aufweisen, abgeleitet von Milchsäure, Caprolacton, Dioxanon, Glycolsäure, Ethylenglycol und/oder Propylenglycol.

3. Polymeres Netzwerk nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Präpolymere ein Zahlenmittel des Molgewichts von 1000 bis 15000 g/mol aufweisen.

4. Polymeres Netzwerk nach einem der vorstehenden Ansprüche, umfassend ein zweites Netzwerk, das mit dem polymeren Netzwerk nicht kovalent verbunden ist sondern dieses nur durchdringt (IPN), wobei das zweite Netzwerk ein Netzwerk ist, abgeleitet von Acrylatmonomeren oder Polypropylenglycolmakromonomeren.

5. Polymeres Netzwerk nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Präpolymer Einheiten umfasst abgeleitet von Milchsäure und Glycolsäure, Milchsäure und Caprolacton, Milchsäure und Dioxanon oder Milchsäure und Propylenglycol.

6. Polymeres Netzwerk nach Anspruch 5, wobei das Präpolymer Einheiten umfasst, abgeleitet von Milchsäure und Propylenglycol und wobei diese Einheiten in blockartiger Verteilung vorliegen.

7. Polymeres Netzwerk nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Präpolymer eine Zentraleinheit aufweist, abgeleitet von einer tri- oder tetrafunktionellen Verbindung.

8. Polymeres Netzwerk nach Anspruch 7, wobei die tri- oder tetrafunktionelle Verbindung 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan oder Pentaerythritol ist.

9. Polymeres Netzwerk nach einem der vorstehenden Ansprüche, erhältlich durch Umsetzung von zwei oder drei unterschiedlichen Präpolymeren.

10. Verfahren zur Herstellung eines polymeren Netzwerks nach einem der Ansprüche 1 bis 9, umfassend die Umsetzung von hydroxytelechelischen Präpolymeren, wobei die Präpolymere Polyester- und/oder Poly-



thersegmente umfassen, mit Diisocyanat.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die Präpolymere Einheiten aufweisen, abgeleitet von Milchsäure, Caprolacton, Dioxanon, Glycolsäure, Ethylenglycol und/oder Propylenglycol.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, wobei die Präpolymere ein Zahlenmittel des Molgewichts von 1000 bis 15000 g/mol aufweisen.

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 10 bis 12, umfassend eine weitere Stufe der Herstellung eines zweiten Netzwerks, das mit dem polymeren Netzwerk nicht kovalent verbunden ist sondern dieses nur durchdringt (IPN), wobei das zweite Netzwerk ein Netzwerk ist, erhalten durch die Polymerisation von Acrylatmonomeren oder Polypropylenglycolmakromonomeren.

14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 10 bis 13, wobei das Präpolymer Einheiten umfasst abgeleitet von Milchsäure und Glycolsäure, Milchsäure und Caprolacton, Milchsäure und Dioxanon oder Milchsäure und Propylenglycol.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das Präpolymer Einheiten umfasst, abgeleitet von Milchsäure und Propylenglycol und wobei diese Einheiten in blockartiger Verteilung vorliegen.

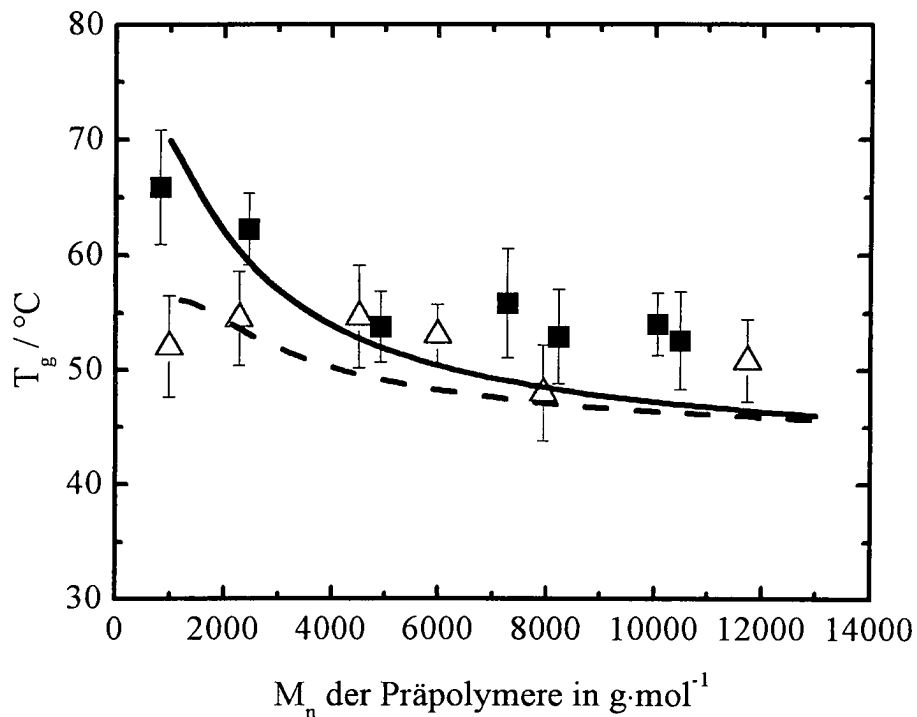
16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 10 bis 15, wobei das Präpolymer eine Zentraleinheit aufweist, abgeleitet von einer tri- oder tetrafunktionellen Verbindung.

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die tri- oder tetrafunktionelle Verbindung 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan oder Pentaerythritol ist.

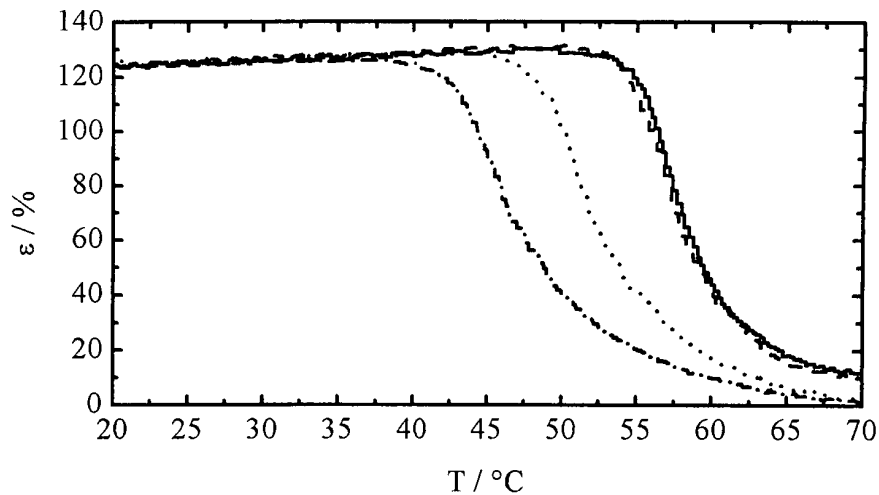
18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 10 bis 17, umfassend die Umsetzung von zwei oder drei unterschiedlichen Präpolymeren.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

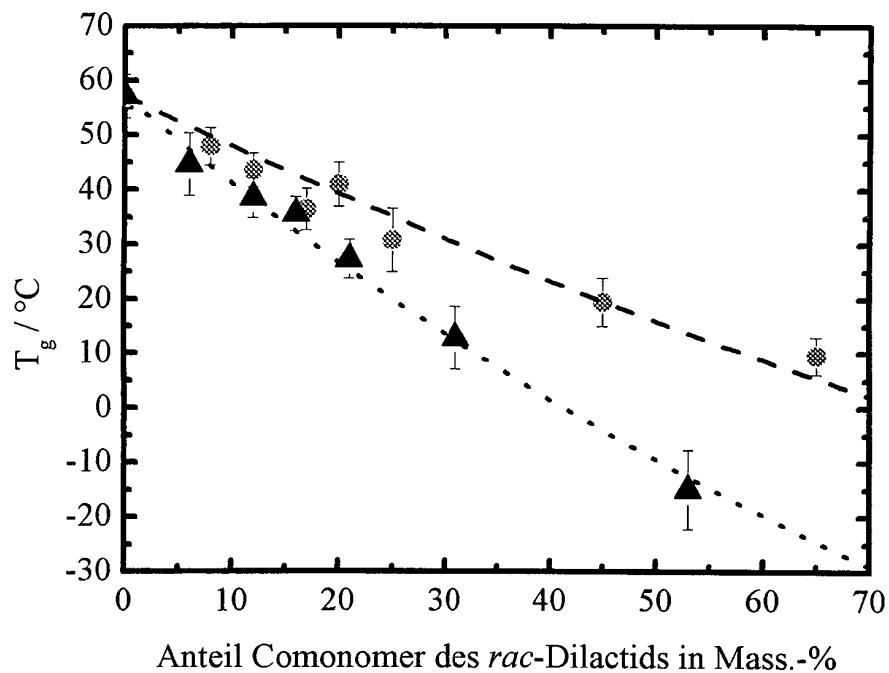
## Anhängende Zeichnungen



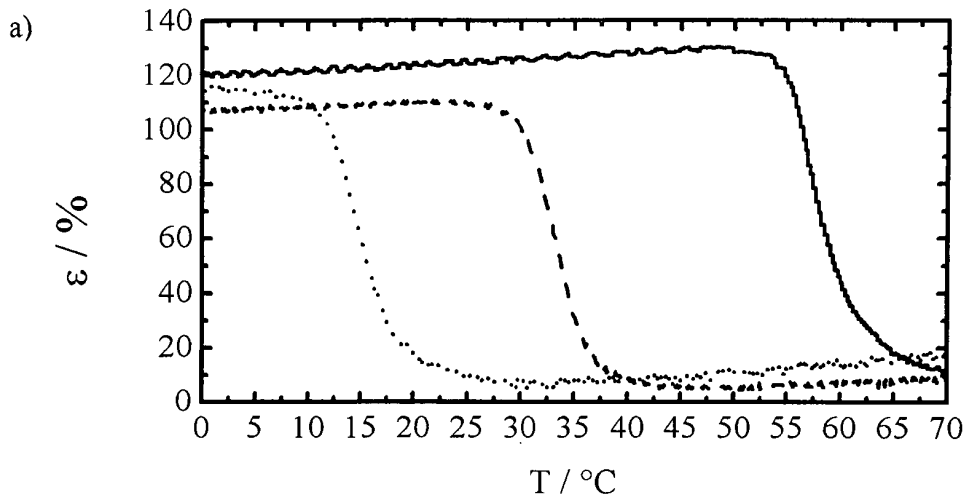
Figur A: Glasübergangstemperatur  $T_g$  (DSC, 2. Aufheizvorgang) der Netzwerke aus Oligo[(*rac*-lactat)-*co*-glykolat]triolen (▲) bzw. -tetrolen (■) gekuppelt mit TMDI (Typ I) in Abhängigkeit von  $M_n$  der Oligomere mit konstantem Anteil an Glykolat. Zudem sind die gemäß Gl. 4.14 berechneten Werte für  $T_g$  in Abhängigkeit von  $M_n$  der Makrotrirole (---) und -tetrole (-) dargestellt. Die Werte für  $T_g^\infty$  und  $K_o$  (Tab. 4.4) und für  $\rho_x$  gemäß Gl. 4.15 mit  $M_n$  der Präpolymere nach <sup>1</sup>H-NMR werden zugrunde gelegt. Die Bestimmung von  $K_x$  erfolgt durch eine Regressionsanalyse der experimentellen Werte. Die Balken geben die Breite des Temperaturintervalls am Glasübergang an.



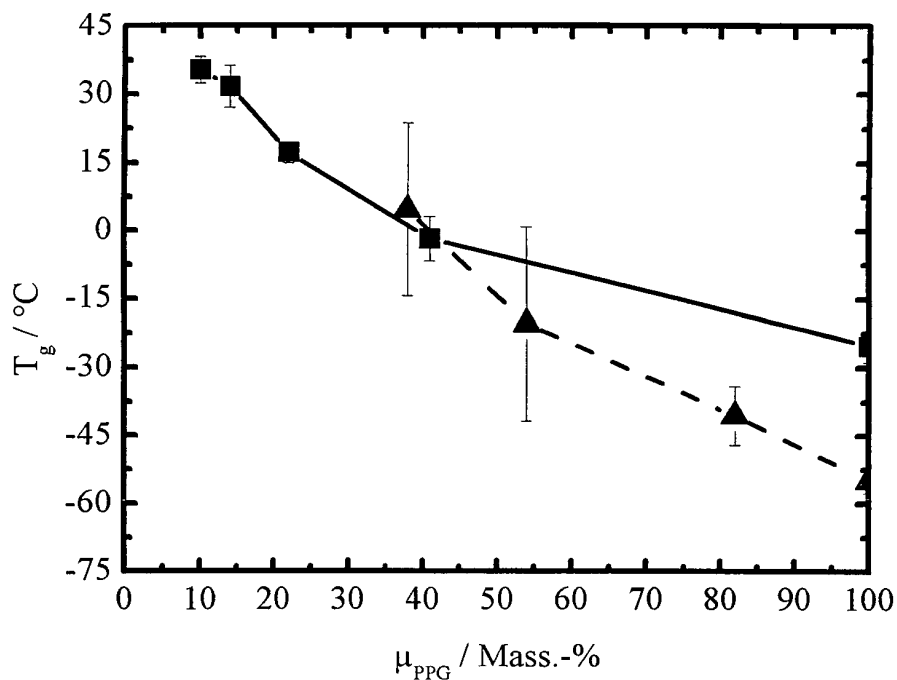
Figur B: a) Verlauf der Dehnung  $\varepsilon$  von Netzwerken aus Makrotetrolen mit variierendem Glykolatgehalt (Typ I) im Aufheizprozess der lagegeregelten, zyklischen thermomechanischen Zug-Dehnungsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur T. (-) N-P-LG(0)-10000, (---) N-P-LG(17)-10000, (...) N-P-LG(30)-10000, (-.-) N-P-LG(52)-10000.



Figur C: Glasübergangstemperatur  $T_g$  der Netzwerke aus Makrotetrolen und TMDI (Typ I) nach DSC (2. Aufheizvorgang) in Abhängigkeit vom Massenanteil an  $\beta$ -Hydroxyethoxyacetat (○) bzw.  $\varepsilon$ -Hydroxycaproat (▲) der Präpolymere ( $M_{\text{calc}} = 10100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und berechnete Werte für  $T_g$  in Abhängigkeit vom Comonomerverhältnis (... bzw. ---) gemäß einer nicht linearen Regressionsanalyse nach Gl. 4.9. Die Balken geben die Breite des Temperaturintervalls des Glasübergangs an.

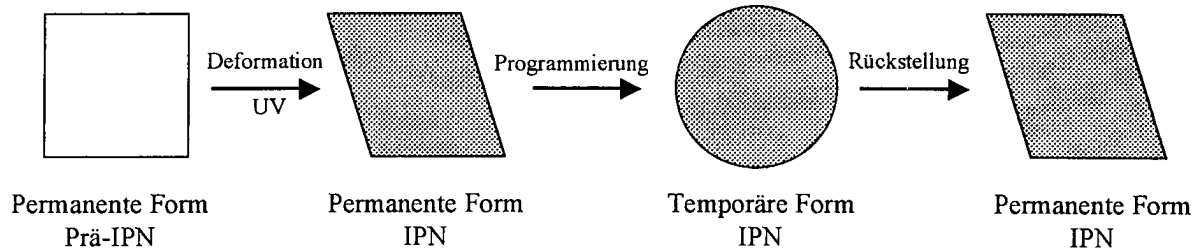


Figur D: a) Dehnung  $\varepsilon$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  der Netzwerke aus Makrotetrolen mit variierendem  $\varepsilon$ -Hydroxycaproatgehalt ( $M_{\text{calc}} = 10100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und TMDI (typ I) im Rückstellungsprozess der spannungsgeregelten, zyklischen thermomechanischen Zug-Dehnungsexperimente.  
 (-) N-P-LG(0)-10000, (---) N-P-LC(16)-10000, (...) N-P-LC(31)-10000.

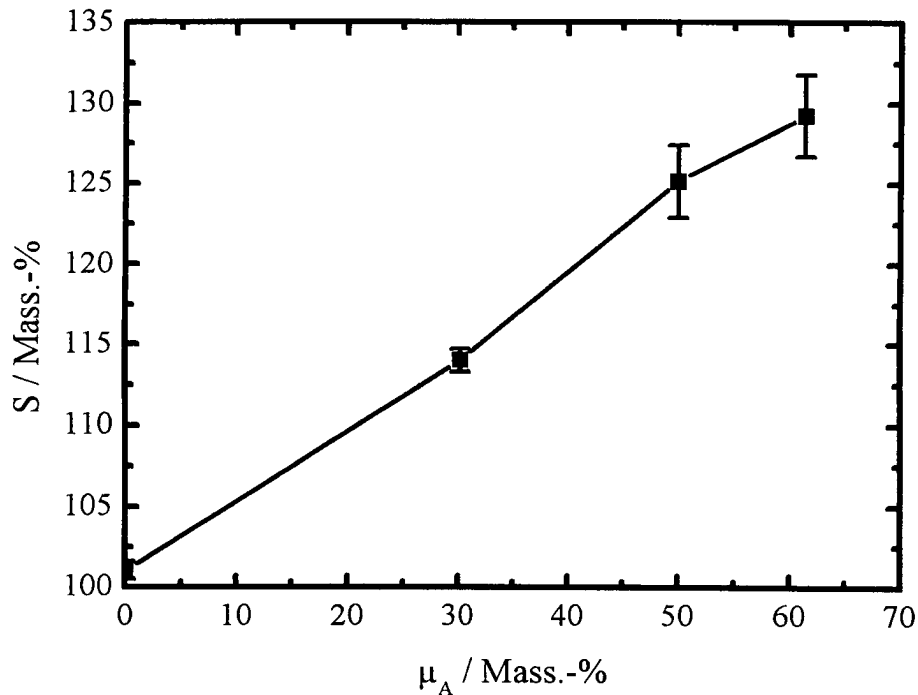


Figur E: Glasübergangstemperatur  $T_g$  (DSC, 2. Aufheizvorgang) von Netzwerken aus Stern-{oligo(propylenglykol)-block-oligo[(*rac*-lactat)-co-glykolat]}triolen und TMDI (Typ I) in Abhängigkeit vom Massenanteil an Oligo(propylenglykol)  $\mu_{\text{PPG}}$  der Präpolymere nach  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Die Balken geben die Breite des

Temperaturintervalls des Glasübergangs an. Makroinitiator: ■- T-PPG-1000 bzw. -  
▲- T-PPG-3000.



Figur F: Schematische Darstellung der Fixierung eines Prä-IPNs in der permanenten Form für das resultierende IPN (Typ III) und des Formgedächtniseffekts des IPNs.



Figur G: Massenbezogener Quellungsgrad  $S$  in Wasser von IPNs, die durch Quellung des Netzwerks N-P-LG(17)-10000 in Hydroxyethylacrylatlösung und anschließende UV-Bestrahlung erhalten werden (Typ IV) in Abhängigkeit vom Massenanteil  $\mu_A$  der Poly(acrylat)komponente im IPN.