



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 631**

51 Int. Cl.:
C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/61 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03808193 .1**
96 Fecha de presentación : **10.10.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1554328**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.07.2005**

54 Título: **Polímeros con memoria de forma basados en poliuretanos termoplásticos semicristalinos que contienen segmentos duros nanoestructurados.**

30 Prioridad: **11.10.2002 US 418023 P**
18.10.2002 US 419506 P
29.04.2003 US 466401 P
18.07.2003 US 488323 P
18.07.2003 US 488590 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.05.2011

73 Titular/es: **The University of Connecticut**
263 Farmington Avenue
Farmington, Connecticut 06030-6400, US

72 Inventor/es: **Mather, Patrick, T.;**
Ge, Qing y
Liu, Changdeng

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 359 631 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímeros con memoria de forma basados en poliuretanos termoplásticos semicristalinos que contienen segmentos duros nanoestructurados

Referencia relacionada con solicitudes afines

- 5 Esta solicitud reivindica prioridad de las solicitudes provisionales núms. de serie 60/418,023 presentada el 11 de octubre de 2002, 60/466,401 presentada el 29 de abril de 2003; 60/419,506 presentada el 18 de octubre de 2002; 60/488,590 presentada el 18 de julio de 2003 y 60/488,323 presentada el 18 de julio de 2003.

Campo técnico

- 10 La presente invención se refiere a polímeros con memoria de forma y de modo más específico a poliuretanos termoplásticos con una secuencia alternante de segmentos duros y blandos en donde se usa un silsesquioxano diol oligomérico poliédrico nanoestructurado como alargador de la cadena para formar un segmento duro cristalino, y también se refiere a métodos para la preparación de estos poliuretanos termoplásticos y a sus aplicaciones.

Antecedentes de la invención

- 15 Los materiales con memoria de forma se caracterizan por la capacidad de transformarse desde una forma provisional congelada a una forma permanente cuando existe un estímulo ambiental desencadenante, tal como calor, luz o vapor. Usado creativamente, este fenómeno puede ser aprovechado para una amplia gama de aplicaciones. Si bien las aleaciones con memoria de forma (SMA, por sus siglas en inglés) y los polímeros con memoria de forma (SPM, por sus siglas en inglés) presentan propiedades de memoria de forma similares por estimulación térmica, sus mecanismos de acción son bastante diferentes. Las ventajas de las SMA incluyen rápida recuperación de la deformación (en el transcurso de 1 segundo), potencial adiestramiento de memoria reversible bimodal y superelasticidad aparente debida dentro de la fase austenita a baja temperatura. En cambio, los polímeros presentan intrínsecamente efectos de memoria de forma derivados de sus cadenas constituyentes considerablemente enrolladas que son colectivamente extensibles mediante trabajo mecánico y esta energía se puede almacenar indefinidamente, lo que se conoce como "fijación de forma," enfriando por debajo de T_g o T_m . Las muestras poliméricas pueden más tarde realizar trabajo mecánico y retornar a un estado libre de tensión cuando se calientan por encima de la temperatura crítica, movilizandolas para recuperar la entropía de su estado enrollado. En comparación con las SMA, los SMP estimulados térmicamente tienen las siguientes ventajas: (i) grandes deformaciones recuperables por encima de varios cientos por ciento de deformación; (ii) ajuste fácil de la temperatura de transición a través de la variación de la química de los polímeros; y (iii) facilidad de procesamiento a bajo coste.

- Se han sintetizado y caracterizado previamente SMP térmicamente estimulados con diferentes propiedades termomecánicas para funcionar en diversas aplicaciones, por ejemplo, como dispositivos médicos y actuadores mecánicos. Los materiales abarcan una amplia gama de módulos de temperatura ambiente, desde materiales vítreos rígidos con módulos de almacenamiento de varios GPa hasta cauchos compatibles con módulos tan bajos como decenas de MPa. Por otra parte, los módulos de contracción (elásticos) se han ajustado en el intervalo $0,5 < E < 10$ MPa, según lo prescrito por la aplicación final. Un ejemplo de ello es policicloocteno (PCO) químicamente reticulado, un caucho semicristalino rígido que es deformado elásticamente por encima de T_m a una forma temporal que se fija por la cristalización. Se consigue recuperación rápida y completa de deformaciones graves por inmersión en agua caliente. Estos SMP se han descrito en la solicitud de patente provisional de EEUU nº de serie 60/419,506 presentada el 18 de octubre de 2002 titulada "Chemically Crosslinked Polycyclooctene", cuya prioridad se reivindica. En WO 03/093341, titulada "Castable Shape Memory Polymers", se describen SMP más rígidos que ofrecen temperaturas críticas y módulo elástico ajustables que usan un copolímero al azar termoendurecible hecho de dos monómeros vinílicos que proporcionan T_g controlada y procesamiento de tipo vaciado. Estos copolímeros se reticularon con un monómero vinílico difuncional (agente reticulante), de manera que la concentración de agente reticulante controlaba el módulo elástico y con ello el potencial de trabajo durante la recuperación. Además de sus efectos de memoria de forma, estos materiales también son vaciables, lo que permite vaciar formas más complejas. Además, son ópticamente transparentes, lo que los hace útiles para aplicaciones adicionales.

- El uso de reticulación química en ambos casos limita los tipos de procesamiento posibles y establece para siempre la forma de equilibrio en el punto de formación de la red. Por lo tanto, las combinaciones de un polímero semicristalino con polímeros amorfos también han sido intensamente investigados debido a sus atractivas propiedades cristalinas y mecánicas. Para las combinaciones que son miscibles a nivel molecular, se produce una sola transición vítrea, sin extenderse, un aspecto importante para la memoria de forma. Adicionalmente, en tales combinaciones miscibles la cristalinidad en el equilibrio (que controla el módulo de la meseta entre T_g y T_m cuando se realiza la fijación de forma) también cambia drásticamente y sistemáticamente con la composición de las combinaciones. Ello proporciona una ruta simple hacia plásticos con memoria de forma alternativos; i.e. SMP con módulo relativamente alto en el estado fijado a temperatura ambiente, que tienen una transición ajustable y aguda, y

la forma permanente se puede remodelar repetidamente por encima de ciertas temperaturas de reblandecimiento. Estas combinaciones SMP han sido descritas en la solicitud de patente provisional de EE.UU. n° de serie 60/466,401 presentada el 29 de abril de 2003 y titulada "Blends of Amorphous and Semicrystalline Polymers with Shape Memory Properties" de la cual se reivindica prioridad.

- 5 Los polímeros termoplásticos semicristalinos separados por microfases que presentan dos transiciones de reblandecimiento agudas $T_{m2} > T_{m1} >$ temperatura ambiente, donde la diferencia de los dos puntos de reblandecimiento es al menos 20 °C, también son buenos candidatos para memoria de forma, ofreciendo la ventaja de ser procesados en estado fundido por encima de T_{m2} , y de recuperar repetidas veces la forma de equilibrio al relajar la tensión en estado fluido. Ejemplos antiguos representativos de estos polímeros en esta clase de SMP son
- 10 poliuretanos convencionales cuyos dominios blandos son vítreos o semicristalinos con bajo punto de reblandecimiento (pero por encima de la T_{crit}) y cuyos dominios duros presentan un punto de reblandecimiento más elevado, sólo superado durante el procesamiento.

- Otro sistema separado por microfases es uno descrito por Fu et al, en Polymer, vol. 42 (2001), páginas 599-611. Sin embargo, la incorporación de un silsesquioxano oligomérico poliédrico (POSS) en una sola de las dos fases en este
- 15 sistema no habrá alterado la temperatura de activación térmica del material compuesto en general, que se habrá mantenido esencialmente como la de la fase sin POSS.

Objetos de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar polímeros con memoria de forma que comprenden poliuretanos híbridos.

- 20 Es otro objeto de la invención proporcionar polímeros con memoria de forma que tienen un módulo medio y ajustable en el estado fijado a temperatura ambiente, con una transición ajustable y aguda, cuya forma permanente puede ser remodelada en repetidas ocasiones por encima de una cierta temperatura de reblandecimiento.

- Es otro objeto de la invención proporcionar SMP híbridos de poliuretano que acrediten temperaturas de transición aguda y ajustable, rigidez regulable por encima de sus temperaturas de transición y capacidad de procesamiento
- 25 térmico por encima del punto de reblandecimiento de los dominios de POSS.

Es otro objeto de la invención proporcionar SMP híbridos de poliuretano que poseen efecto excelente de recuperación de la forma a la temperatura de recuperación y en donde la fuerza de retracción es ajustable de acuerdo con la composición del POSS.

- Aún otro objeto de la invención es proporcionar poliuretanos híbridos que son biocompatibles y pueden ser
- 30 utilizados como dispositivos médicos e implantes.

Otro objeto de la invención es un método para la síntesis de tales poliuretanos híbridos.

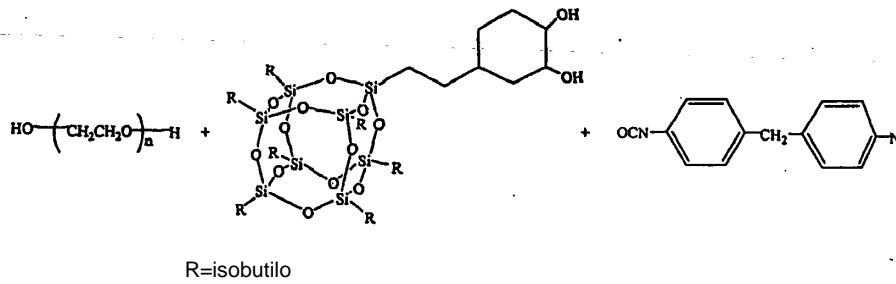
Compendio

- En términos generales la invención proporciona un método para producir SMP de poliuretanos híbridos por reacción
- 35 de (A) un polioli, (b) un alargador de la cadena que es un POSS terminado en dihidroxilo y (C) un diisocianato, en donde POSS representa un silsesquioxano diol poliédrico y en donde el polímero con memoria de forma presenta una activación térmica de 30 a 60 °C. El polioli (A) puede ser polietilenglicol (PEG), policaprolactona (PCL), policicloocteno (PCO), trans-1,4-butadieno, trans-isopreno, polinorborno diol y copolímero de polimetacrilato, el
- 40 alargador de cadena (B) puede ser TMP ciclopentildioli-POSS, TMP ciclohexildioli-POSS, TMP isobutildioli-POSS, trans-ciclohexanodioli-ciclohexano POSS, o trans-ciclohexanodioliisobutil POSS, y el diisocianato (C) puede ser seleccionado de un gran número de diisocianatos y preferiblemente es diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI). Otros diisocianatos (C) que son adecuados para uso en la síntesis de SMP a base de poliuretanos híbridos incluyen: 2,4-diisocianato de tolueno (TDI), 2,6-diisocianato de tolueno, 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), y diisocianato de 4,4'-difenilmetano hidrogenado (H12MDI).

- El polioli puede ser semicristalino y preferiblemente se selecciona de polietilenglicol (PEG), policaprolactona (PCL), policicloocteno (PCO), trans-1,4-butadieno, trans-isopreno o puede ser amorfo, por ejemplo con una T_g en el
- 45 intervalo de 20°C-80°C, en cuyo caso puede ser un copolímero de polinorborno diol y/o polimetacrilato.

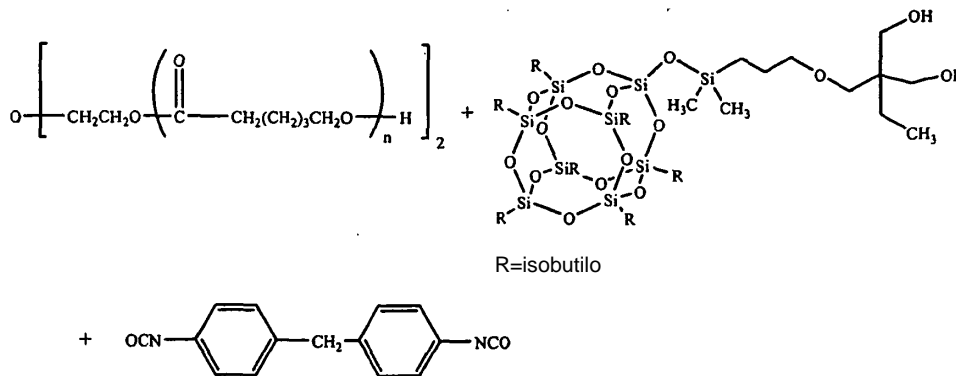
El método para producir SMP de poliuretanos híbridos y los nuevos poliuretanos híbridos preparados de ese modo se ilustran por los siguientes esquemas de reacción no limitantes.

Esquema 1



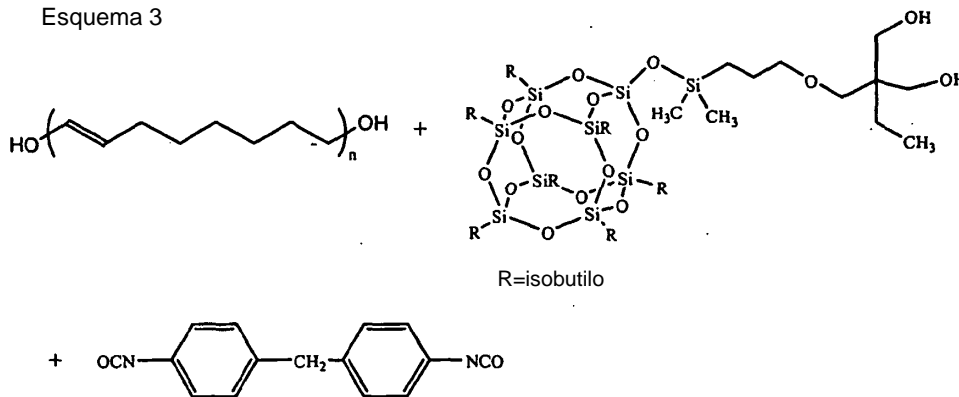
Este esquema muestra un ejemplo de síntesis de TPU usando polietilen glicol como polioli, trans-ciclohexanodiol isobutil POSS como alargador de cadena para reaccionar con diisocianato de 4,4'-difeníl metileno en tolueno.

Esquema 2



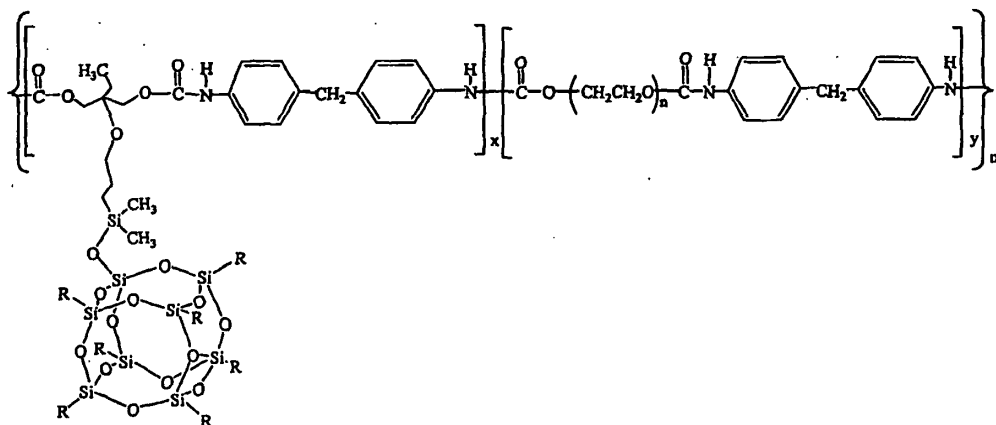
- 5 Este esquema muestra un ejemplo de síntesis de TPU usando policaprolactona diol como polioli, TMP Isobutildiol-POSS como alargador de cadena para reaccionar con diisocianato de 4,4' difeníl metileno.

Esquema 3



Este esquema muestra un ejemplo de síntesis de TPU usando polícicloocteno diol como polioli, TMP Isobutildiol-POSS como alargador de cadena para reaccionar con diisocianato de 4,4' difeníl metileno.

- 10 Lo siguiente es una fórmula general para los TPU basados en POSS que incorporan PEG diol, preparados de forma análoga a la del Esquema 1 pero usando un Isobutildiol-POSS diferente. Los polímeros permiten una variación sistemática en la razón X/Y (1 a 20), el grado poliólico de polimerización ($1 < n < 1000$), y el grado total de polimerización, $2 < m < 100$.



Los poliuretanos híbridos de la invención demuestran temperaturas de transición agudas y ajustables, rigidez regulable por encima de sus temperaturas de transición, y procesabilidad térmica por encima del punto de reblandecimiento de los dominios de POSS. Los poliuretanos híbridos también presentan excelente efecto de recuperación de forma a la temperatura de recuperación y una fuerza de retracción que es regulable de acuerdo con la composición del POSS. También poseen una propiedad única que es diferente de la de otros polímeros con memoria de forma y es que ahora se ha encontrado (en la realización de PEG) que la recuperación se puede activar con humedad (líquido o vapor) además de con calor. Para el mecanismo de activación térmica, es importante el intervalo de 30°C a 60°C en función de la proporción de los componentes usados y (muy importante) del tratamiento térmico para producir cristalinidad en el estado estacionario (equilibrio). La recuperación puede finalizar en cuestión de segundos cuando se calienta 20 °C por encima de la temperatura de transición. Las ventajas adicionales de los materiales incluyen que los materiales son rígidos a temperatura ambiente, los polímeros generalmente son biocompatibles y en algunos casos biodegradables y se pueden usar como dispositivos e implantes médicos. Los productos también se pueden teñir de cualquier color o hacerlos radio-opacos a radiografías de rayos d según los requisitos de la aplicación.

Cualquiera de los polímeros de poliuretano híbridos mencionados anteriormente, se puede cargar, por ejemplo con nanopartículas de nitrato de boro, sílice, dióxido de titanio, arcilla montmorillonita, Kevlar, fibras cortadas, nitrato de aluminio, subcarbonato de bario y subcarbonato de bismuto. Se puede usar, por ejemplo, arcilla y sílice para incrementar el módulo del plástico. Se pueden usar, por ejemplo, agentes dispersantes y/o agentes compatibilizantes para mejorar el mezclado entre polímeros y el mezclado de polímeros con cargas. Los agentes dispersantes y/o compatibilizantes incluyen, por ejemplo, ACRAWAX® (etilen-bis-estearamida), poliuretanos y ELVALOY® (polietileno con funcionalidad acrílica). Los polímeros se pueden reticular por aplicación de radiación tal como rayos e, UV, gamma, rayos x o por técnicas de reticulación química activada con calor. Las técnicas de radiación tienen la ventaja de que el polímero normalmente no tiene que calentarse demasiado para producir reticulación. Si se usan rayos e, una exposición de aproximadamente 200-300, por ejemplo 250 kGy, normalmente proporciona suficiente reticulación.

Breve descripción de los dibujos

La FIGURA 1 ilustra gráficamente la curva de DMA para el poliuretano termoplástico basado en TMP BOSS (TPU) con razón molar PEG : POSS de 1:6, 1:4 respectivamente;

La FIGURA 2 ilustra gráficamente los resultados de DSC para el TPU basado en TMP POSS con diferentes razones molares PEG: POSS;

la FIGURA 3 ilustra el equipo usado para medir tensión-deformación; y

la FIGURA 4 ilustra gráficamente la curva de tensión-deformación del TPU basado en TMP POSS (PEG: POSS = 1,6).

Descripción detallada

Se sintetizaron poliuretanos termoplásticos de diferentes composiciones por la técnica de polimerización por condensación en una etapa, usando el esquema indicado más arriba. Se usó tolueno como disolvente y dilaurato de

dibutil estaño como catalizador. La reacción se mantuvo a 90°C bajo nitrógeno durante 2 horas y después se enfrió a temperatura ambiente y se precipitó en hexano. El producto se secó a fondo y se disolvió en tolueno para hacer una solución al 10% en peso. Los pesos moleculares y las distribuciones de peso molecular de esta serie de muestras obtenidas por la cromatografía de exclusión de tamaño se resumen en la Tabla 1.

5 Tabla 1. Pesos moleculares y distribuciones de peso molecular de poliuretanos basados en POS que tienen bloques poliólicos (PEG) con una longitud de 10000 g/mol

Muestra	M_n (g/mol)	M_w/M_n
PEG:POSS =1:3	47.400	1,42
PEG:POSS =1:4	48.800	1,44
PEG:POSS =1:6	54.000	1,54
PEG:POSS =1:8	49.200	1,30

10 Las muestras de poliuretanos con diferentes composiciones se caracterizaron por calorimetría diferencial de barrido (TA Instruments DSC2920). Todas las muestras se caracterizaron en las mismas condiciones: Se realizaron dos barridos para cada muestra con ritmos de calentamiento y enfriamiento de 10°C/min (Figura 2). Se observó que esta serie de poliuretanos presentan dos puntos de reblandecimiento, uno en el intervalo $45 < T_{m1} < 50$ °C que corresponde a una temperatura de reblandecimiento del bloque PEG "blando". La otra transición de reblandecimiento aparece en el intervalo $110 < T_{m2} < 130$ °C, que corresponde al reblandecimiento de una fase de segmento duro reforzada con POSS. Se observa que la temperatura de reblandecimiento del segmento blando se desplaza a valores más bajos con un ensanchamiento del pico de reblandecimiento mientras que la temperatura de reblandecimiento del segmento duro se desplaza a valores más altos con una agudización del pico de reblandecimiento cuando la razón en moles de poliol/alargador de cadena disminuye. Este resultado se puede explicar debido a que como la razón PEG :POSS decrece, el copolímero de bloques resultante tendrá menos contenido de PEG en su conjunto, lo que afectará directamente al tamaño y la perfección de la cristalización de los bloques de PEG. Por lo tanto, la temperatura de reblandecimiento se mueve hacia valores más bajos y el pico se ensancha. Por el contrario, el contenido de POSS aumentará en los copolímeros de bloques, lo que proporciona una agregación más clara de segmentos duros para formar cristales más grandes y más perfectos. Por lo tanto, la temperatura de reblandecimiento del segmento duro se desplaza hacia valores más altos mientras el pico se agudiza (Figura 2).

25 Las películas secadas de los poliuretanos formados se cortaron en tiras finas para los ensayos de fijación de forma provisional y recuperación subsiguiente, o memoria de forma. Por ejemplo, una muestra primero se calentó en la fase caliente a 65°C, que está bastante por encima de la primera temperatura de transición pero es una temperatura suficientemente baja para evitar reblandecimiento de la red elástica de la fase rica en POSS. Después se estiró hasta un cierto grado de alargamiento y se enfrió a la temperatura ambiente. La forma deformada se fijó a temperatura ambiente. Finalmente, la forma deformada se calentó de nuevo en placa caliente a 65°C y se observó que la muestra recuperó su longitud original completamente y en pocos segundos. Se observó un fenómeno similar cuando se usó agua como estímulo para la recuperación de forma, salvo en que la muestra experimentó una hinchazón secundaria para formar un hidrogel fuerte.

Los poliuretanos híbridos de la invención se pueden usar para las siguientes aplicaciones.

- 35 a. Stents, parches y otros implantes para el cuidado de la salud humana.
- b. Instrumentos quirúrgicos que requieren formas regulables pero alta rigidez.
- c. Instrumentos estructurales de forma arbitrariamente regulable, incluyendo objetos de cuidado personal (vajillas, cepillos, etc.) y mangos de herramientas.
- d. Plásticos que se auto-reparan.
- 40 e. Dispositivos médicos (un panel dentado se repara calentando o plastificando con disolvente).
- f. Matrices para administración de fármacos.
- g. Hidrogeles superabsorbentes termoplásticos (no reticulados) de alta resistencia.
- h. Modificadores reológicos acuosos para pinturas, detergentes y productos de cuidado personal.

- i. Material de impresión para moldeo, duplicados, creación rápida de prototipos, odontología e impresión de figuras.
- j. Juguetes.
- k. Realces reversibles para almacenar información.
- 5 l. Sensores de temperatura y humedad.
- m. Válvulas de seguridad.
- n. Cintas o sellos termorretráctiles.
- o. Acoplamientos y elementos de fijación controlados por calor.
- p. Accionadores de fuerza grande, deformación grande.
- 10 q. Revestimientos, adhesivos.
- r. Textiles, ropa.

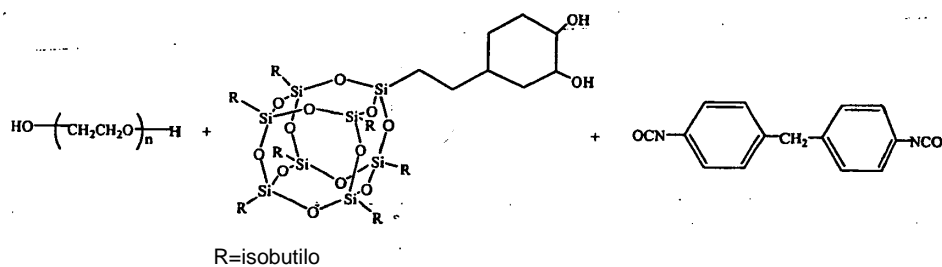
Los polímeros con memoria de forma de la invención son particularmente adecuados como biomateriales debido a su baja trombogenicidad, alta biocompatibilidad, así como propiedades mecánicas únicas. De acuerdo con la invención, los poliuretanos con memoria de forma se formularon de manera que la temperatura de reblandecimiento de un segmento disminuyera dentro de un intervalo de temperatura útil para aplicaciones biomédicas: 37°C-50°C.

La presente invención proporciona un polímero con memoria de forma ventajoso que incluye polímeros con memoria de forma a base de poliuretano termoplástico formados haciendo reaccionar, en una etapa, un polioliol, un alargador de cadena POSS y un diisocianato, que tiene un módulo medio y regulable en el estado fijado a temperatura ambiente, que tiene una transición aguda regulable, cuya forma permanente se puede remodelar repetidas veces por encima de una cierta temperatura de reblandecimiento.

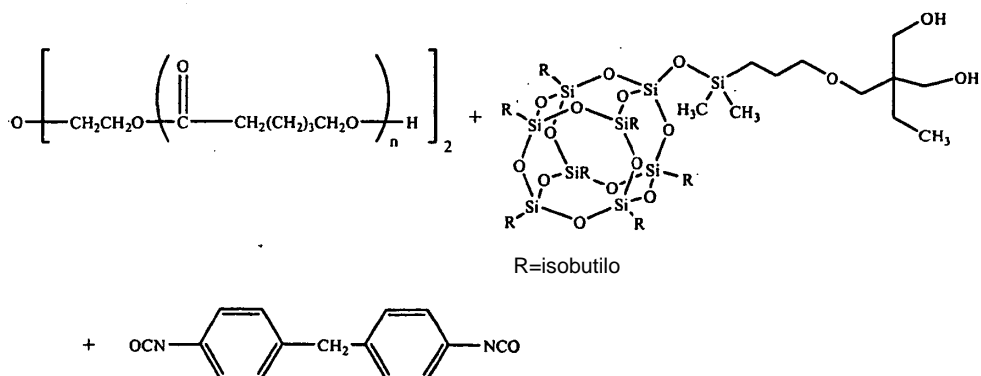
Aunque los polímeros y las metodologías de procesamiento de la presente invención han sido descritas con referencia a realizaciones ilustrativas específicas de los mismos, la presente invención no se limita a dichas realizaciones ilustrativas. En vez de ello, como será evidente para los expertos en la técnica, las descripciones de la presente descripción son susceptibles de muchas realizaciones y/o aplicaciones, sin apartarse del alcance de la presente invención. En realidad, se contemplan modificaciones y/o cambios en la selección de polímeros específicos, razones de polímeros, condiciones de procesamiento y aplicaciones de uso final, y tales modificaciones y / o cambios están incluidos dentro del alcance de la presente invención expuesto en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

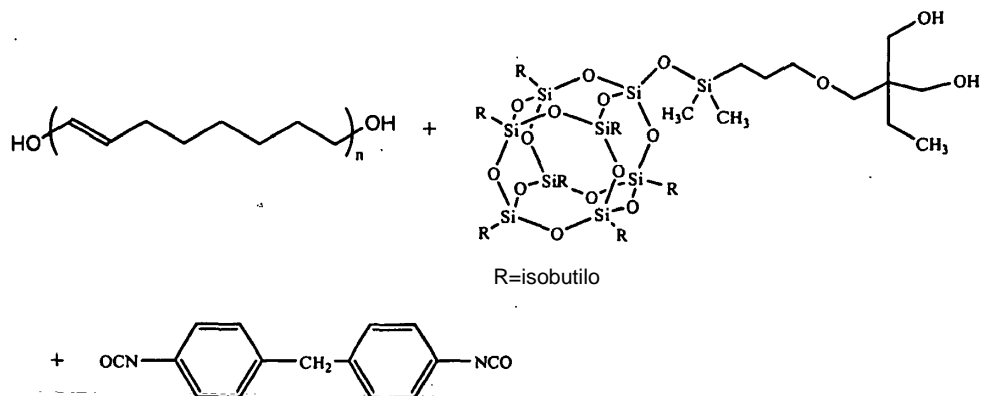
1. Un método para producir un polímero con memoria de forma a base de poliuretano termoplástico, que comprende hacer reaccionar en una etapa: (A) un polioliol, (B) un oligosilsesquioxano diol poliédrico, y (C) un diisocianato, donde el polímero con memoria de forma presenta una temperatura de activación térmica de 30 a 60°C.
- 5 2. El método de la reivindicación 1, donde el polioliol es un miembro seleccionado del grupo que consiste en polietilen glicol (PEG), policaprolactona (PCL), policicloocteno (PCO), polinorborno diol y copolímero de polimetacrilato.
3. El método de la reivindicación 1, en donde el polioliol es un miembro seleccionado del grupo que consiste en polietilen glicol, policaprolactona y policicloocteno y es semicristalino.
4. El método de la reivindicación 1, en donde el polioliol es un diol amorfo que tiene una Tg en el intervalo de 20 - 80 °C, y es un miembro seleccionado del grupo que consiste en polinorborno diol y copolímero de polimetacrilato.
- 10 5. El método de la reivindicación 1, en donde el oligosilsesquioxano diol poliédrico es un miembro seleccionado del grupo que consiste en TMP ciclopentildioliol-POSS, TMP ciclohexildioliol-POSS, TMP isobutildioliol-POSS, transciclohexanodioliolciclohexano-POSS, o transciclohexanodioliolisobutil-POSS.
6. El método de la reivindicación 1, en donde el diisocianato es un miembro seleccionado del grupo que consiste en diisocianato de 4,4'-difenil metileno (MDI), 2,4-diisocianato de tolueno (TDI), 2,6-diisocianato de tolueno, 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), y diisocianato de 4,4'-difenilmetano hidrogenado (H12MDI).
7. El método de la reivindicación 1, en donde el diisocianato es diisocianato de 4,4'-difenil metileno.
8. El método de la reivindicación 1, en donde el polioliol es un miembro seleccionado del grupo que consiste en polietilen glicol, policaprolactona y policicloocteno; en donde el oligosilsesquioxano diol poliédrico es un miembro seleccionado del grupo que consiste en TMP ciclopentildioliol-POSS, TMP ciclohexildioliol-POSS, TMP isobutildioliol-POSS, transciclohexanodioliolciclohexano-POSS, y transciclohexanodioliolisobutil-POSS; y, en donde el diisocianato es diisocianato de 4,4'-difenil metileno.
9. El método de la reivindicación 8, en donde dicha reacción se lleva a cabo en presencia de dilaurato de dibutil estaño como catalizador.
10. El método de la reivindicación 1, en donde la reacción se lleva a cabo de acuerdo con el siguiente esquema de reacción



11. El método de la reivindicación 1, en donde la reacción se lleva a cabo de acuerdo con el siguiente esquema de reacción



12. El método de la reivindicación 1, en donde la reacción se lleva a cabo de acuerdo con el siguiente esquema de reacción



5

13. Un polímero con memoria de forma a base de poliuretano termoplástico obtenible por el método de la reivindicación 1, en donde el polímero con memoria de forma presenta una temperatura de activación térmica de 30 a 60°C.

10

14. Un polímero con memoria de forma a base de poliuretano termoplástico según la reivindicación 13 obtenible por el método de la reivindicación 8.

15. Un polímero con memoria de forma a base de poliuretano termoplástico según la reivindicación 13 obtenible por el método de la reivindicación 9.

16. Un polímero con memoria de forma a base de poliuretano termoplástico según la reivindicación 13 obtenible por el método de la reivindicación 10.

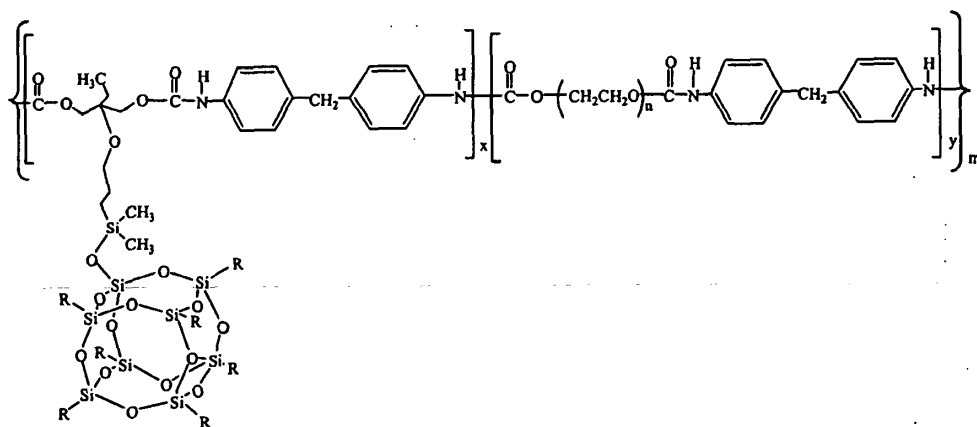
15

17. Un polímero con memoria de forma a base de poliuretano termoplástico según la reivindicación 13 obtenible por el método de la reivindicación 11.

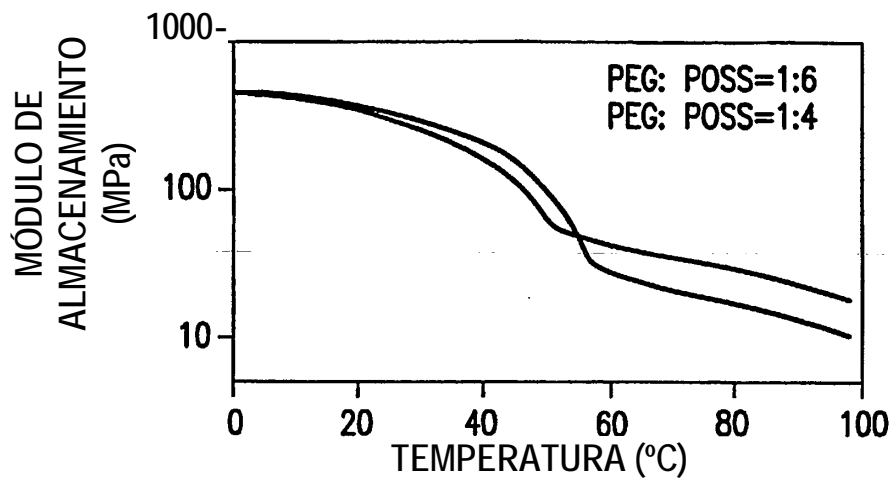
18. Un polímero con memoria de forma a base de poliuretano termoplástico según la reivindicación 13 que contiene una carga que es un miembro seleccionado del grupo que consiste en nitrato de boro, sílice, dióxido de titanio, montmorillonita, arcilla, fibras cortadas, nitrato de aluminio, subcarbonato de bario, y subcarbonato de bismuto.

20

19. Un polímero con memoria de forma a base de poliuretano termoplástico según la reivindicación 13 que tiene la fórmula -

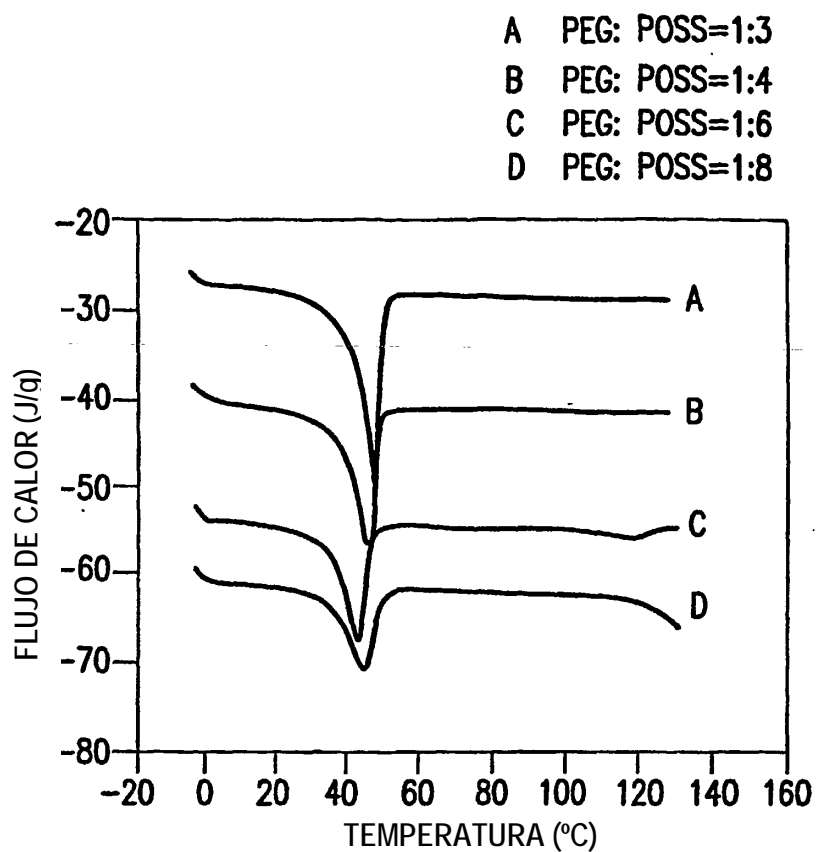


en donde R es isobutilo, la razón x : y es 1 a 20, el grado poliólico de polimerización es $1 < n < 1000$ y el grado total de polimerización, $2 < m < 100$.



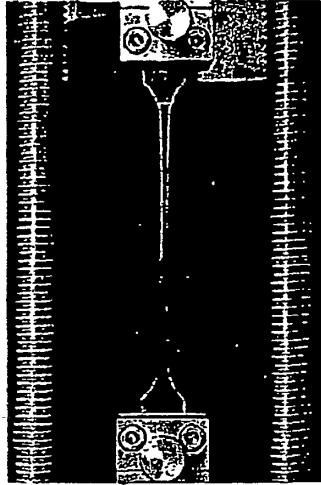
Curvas DMA del TPU basado en TMP POSS, con razón molar de PEG : POSS de 1:6, 1:4, respectivamente. Se observó una temperatura de transición en torno a 45-47°C. También se observó una meseta típica que corresponde a polímeros físicamente reticulados.

FIG. 1



Resultados DSC de TPU basado en TMP POSS con diferentes razones molares PEG : POSS. Se pueden observar dos picos de reblandecimiento que indican la separación de microfases entre el segmento duro y el blando.

FIG.2



Experimento de tensión-deformación del TPU basado en TMP POSS (PEG : POSS = 1:6) de acuerdo con la norma ASTM. Una muestra en forma de mancuerna con una longitud de 9,42 mm en su parte estrecha, una distancia entre mordazas de 25,5 mm y un espesor de 0,355 mm se estiró a temperatura ambiente, 1 mm/min.

FIG. 3

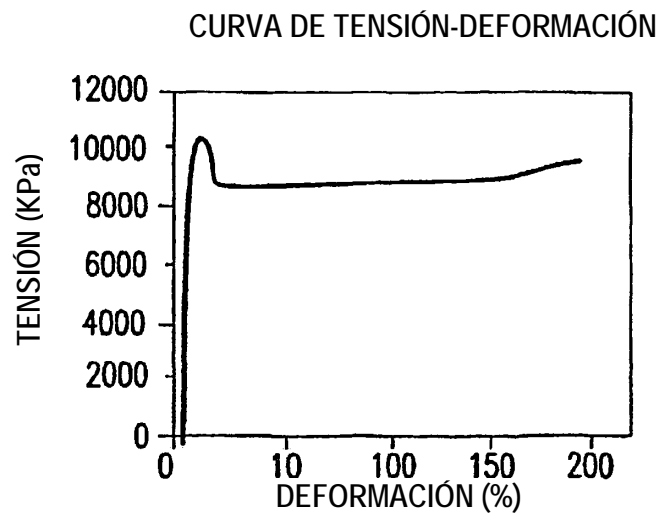


FIG. 4