



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 972**

51 Int. Cl.:
C08J 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03808216 .0**

96 Fecha de presentación : **10.10.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1558671**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.08.2005**

54 Título: **Mezclas de polímeros amorfos y semicristalinos que tienen propiedades de memoria de forma.**

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

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.05.2011

73 Titular/es: **University of Connecticut**
263 Farmington Avenue
Farmington, Connecticut 06030-6207, US

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

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 359 972 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

Mezclas de polímeros amorfos y semicristalinos que tienen propiedades de memoria de forma.

Referencia relacionada con solicitudes afines

5 Esta solicitud reivindica la prioridad de las siguientes solicitudes de patente provisionales: N.º de serie 64/418.023, presentada el 11 de octubre de 2002; N.º de serie 60/466.401, presentada el 29 de abril de 2003; y N.º de serie 60/488.323, presentada el 18 de julio de 2003. Cada una de las solicitudes de patente provisionales anteriores se incorpora en la presente por referencia en la medida en que no sea incongruente con la presente descripción.

Campo técnico

10 La presente descripción se refiere a materiales con memoria de forma y, más en particular, a mezclas de un polímero amorfo, tal como poli(acetato de vinilo) (PVAc) y un polímero semicristalino que puede ser, por ejemplo, poli(ácido láctico) (PLA) o poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF). La presente descripción también se refiere a métodos para la preparación de tales mezclas que muestran efectos de memoria de forma y a sus aplicaciones.

Antecedentes de la descripción

15 Los materiales con memoria de forma presentan una capacidad de transformar la forma desde una forma congelada temporal hasta una forma permanente a consecuencia de un estímulo ambiental como calor, luz o vapor. Usado creativamente, este fenómeno se puede explotar para una amplia gama de aplicaciones. Muchos polímeros muestran intrínsecamente efectos de memoria de forma, por ejemplo, sobre la base de elasticidad del caucho, combinada con la vitrificación o la cristalización, pero variando características tales como la velocidad de recuperación de las deformaciones, la capacidad de trabajo durante la recuperación y la estabilidad en estado retraído. Entre los primeros polímeros con memoria de forma (SMP) informados como tal, se hallaba el polietileno
20 reticulado, que fue descubierto y patentado en el año 1971 por Radiation Appliances, Inc., y un éster de ácido metacrílico informado por Vernon-Benshoff Co. para usar como un material para dentadura. El mecanismo de recuperación de la deformación para un material de este tipo se identificó como muy diferente de aquel de aleaciones con memoria de forma (SMA), que se basan ampliamente en aleaciones de níquel-titanio.

25 Más en particular, un polímero con memoria de forma es un caucho superelástico; cuando el polímero se calienta hasta un estado elástico, se puede deformar bajo resistencia de un módulo de aproximadamente 1 Mpa y, cuando la temperatura se reduce a menos de una temperatura de cristalización o de una temperatura de transición vítrea, la forma deformada es fijada por la rigidez a menor temperatura, mientras que, al mismo tiempo, se conserva la energía mecánica gastada en el material durante la deformación. Después de ello, cuando la temperatura se eleva
30 por encima de la temperatura de transición (T_m o T_g), el polímero recuperará su forma original impulsado por la restauración de la entropía conformacional de cadena reticulada. Las propiedades de los SMP estarán íntimamente ligadas con la arquitectura reticular y la brusquedad de la transición que separa los estados rígido y elástico. En comparación con las SMA, los SMP son más ventajosos por (i) su alta deformación hasta varios cientos por cien, debido a la gran elasticidad en comparación con la deformación máxima de una SMA que es de menos del 8%; (ii)
35 su fácil ajuste de temperaturas de transición por variación de la química del polímero; y (iii) facilidad de procesamiento a bajo costo.

La patente de EE. UU. N.º 6.160.084 describe composiciones poliméricas biodegradables con memoria de forma. En una forma de realización, las composiciones incluyen al menos un segmento duro y al menos un segmento blando. La T_{trans} del segmento duro está preferentemente entre -30 y 270 °C. Al menos uno de los segmentos duros o
40 blandos puede contener un grupo reticulable y los segmentos se pueden reticular por formación de una red interpenetrante o por interacciones físicas de los segmentos.

El documento EP A2 0 385 443 describe un material polimérico que tiene características de memoria de forma preparado a partir de una sustancia polimérica obtenida por disolución de un polímero amorfo con contenido de flúor en un monómero acrílico y polimerización del monómero.

45 Una solicitud de patente presentada al mismo tiempo por los mismos inventores que la presente describe en la presente la síntesis y caracterización de SMP térmicamente estimulados que tienen diferentes propiedades termomecánicas y su uso en diversas aplicaciones, incluyendo dispositivos médicos y actuadores mecánicos. Los materiales descritos abarcan un intervalo de módulos a temperatura ambiente, desde materiales vítreos rígidos que tienen módulos de almacenamiento de diferente GPa hasta cauchos compatibles con módulos de pocas decenas de
50 MPa. Más aún, los módulos (elásticos) retráctiles se ajustaron en el intervalo de $0,5 < E < 10$ MPa, según lo dictado por la aplicación final. Un ejemplo de tal SMP es policicloocteno químicamente reticulado (PCO), un caucho semicristalino rígido que se deforma elásticamente por encima de T_m en una forma temporal que se fija por cristalización. Se logra una recuperación rápida y completa de grandes deformaciones por inmersión en agua caliente. Se sintetizaron otros SMP que ofrecen temperaturas críticas ajustables y módulo de caucho usando un copolímero al azar termoendurecible formado a partir de dos monómeros de vinilo que logran una T_g controlada y un
55 procesamiento de tipo vaciado. Estos copolímeros se reticularon con un monómero de vinilo difuncional como agente reticulante, en donde la concentración del agente reticulante controla el módulo de caucho y, así, el potencial

de trabajo durante la recuperación. Además de sus efectos de memoria de forma, estos materiales también se pueden fundir, lo que permite para el procesamiento de formas más complejas y que son ópticamente transparentes. El uso de reticulación química en ambos casos, sin embargo, limita los tipos de procesamiento posibles y ubica la forma en equilibrio permanentemente en el punto de la formación de la red.

5 Los polímeros termoplásticos semicristalinos con transición brusca a $T_g >$ temperatura ambiente y baja cristalinidad son también buenos candidatos para la memoria de forma, mientras que ofrecen la ventaja de procesamiento de la masa fundida por encima de la T_m , lo que permite un repetido reajuste de la forma en equilibrio por relajación de la tensión en estado fluido. Son representativos de los polímeros en esta clase de SMP los poliuretanos cuyos dominios blandos son semicristalinos con bajos puntos de fusión (pero mayores que T_m) y cuyos dominios duros
10 presentan un mayor punto de fusión únicamente superado durante el procesamiento. Se investigó el efecto de los segmentos duros y los segmentos blandos sobre los efectos de memoria de forma. Además de tales poliuretanos, se investigaron los copolímeros de bloque de tereftalato de polietileno (PET) en cuanto a sus efectos de memoria de forma.

15 En el pasado, se investigaron mezclas de un polímero semicristalino miscibles con un polímero amorfo, aunque no respecto de su comportamiento de memoria de forma, debido a sus atractivas propiedades cristalinas y propiedades mecánicas. Para esas mezclas que son miscibles a nivel molecular, una transición vítrea individual da como resultado, sin ampliar, un aspecto importante para la memoria de forma. Adicionalmente, en dichas mezclas miscibles, la cristalinidad en equilibrio (que controla el módulo de la meseta entre T_g y T_m donde se realiza la fijación de la forma) también cambia drásticamente y sistémicamente con la composición de la mezcla; es decir, los niveles
20 relativos de cada componente. A pesar de haber investigado numerosas mezclas de este tipo, no hay descripción conocida de la utilización de tales mezclas para sus propiedades de memoria de forma.

Compendio de la invención

Según la presente descripción, se describen, de acuerdo con la reivindicación 1, SMP con un módulo relativamente alto en el estado fijo a temperatura ambiente, que tiene una transición ajustable y precisa, cuya forma permanente
25 puede ser remoldeada repetidamente por encima de ciertas temperaturas de fusión. Los SMP se preparan por medio del método de mezcla en estado fundido de acuerdo con la reivindicación 6. El polímero cristalino (C) tal como se define en la reivindicación 6 se mezcla en estado fundido con un polímero amorfo (A) tal como se define en la reivindicación 6, de modo que son una fase miscible única en estado fundido (lo que permite el procesamiento en estados nativos libres de tensión), pero cristalina en un grado limitado y medido y que luego se vitrifica al enfriar hasta temperatura ambiente. Los ejemplos de (C) incluyen, pero sin limitación, poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) ($T_g = -35$ °C, $T_m = 175$ °C), poliláctido (PLA) ($T_g = 56$ °C, $T_m = 165$ °C) y sus copolímeros tales como poli(L-láctido), poli(D,L-láctido), poli(láctido-co-glicólido), poli(láctido-co-caprolactona), poli(láctido-co-1,5-dioxepan-2-ona), poli(láctido-co-carbonato de trimetileno), poliglicólido, poli(3-hidroxitbutirato) y sus copolímeros, polianhídridos, poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) ($T_g = -35$ °C, $T_m = 175$ °C), poli(etilenglicol) (PEG), polietileno, polietileno-co-acetato de vinilo, poli(cloruro de vinilo) (PVC) y poli(cloruro de vinilideno) (PVDC) y copolímeros de cloruro de polivinilideno (PVDC)/cloruro de polivinilo (PVC).
35

Los ejemplos de (A) incluyen poli(acetato de vinilo) (PVAc) ($T_g = 35$ °C), acrilato de polimetilo (PMA), acrilato de polietileno (PEA), metacrilato de polimetilo atáctico (aPMMA), metacrilato de polimetilo isotáctico (iPMMA), metacrilato de polimetilo sindiotáctico (sPMMA) y otros metacrilatos de polialquilo.

40 Los plastificantes pueden estar incluidos en las mezclas descritas de acuerdo con la presente descripción. Los ejemplos de plastificantes incluyen, pero sin limitación, ftalato de di-n-butilo (DBP), ftalato de di-n-octilo (DNOP), ftalato de di-(2-etilhexilo) (DOP), isoftalato de di-(2-etilhexilo) (DOIP), tereftalato de bis-(2-etilhexilo) (DOTP), ftalato de di-n-decilo (DNDP), ftalato de di-ciclohexilo (DCHP), sebacato de di-octilo (DOS), Hexamoll® DINCH, EVA, terpolímero de EVA-monóxido de carbono (Eivaloy), poli(alcanoatos de alquilenos). También se puede usar
45 DOP para reducir la transición vítrea del PVC.

Las mezclas poliméricas descritas también se pueden componer para incluir un material en partículas finamente dividido, tal como arcilla, sílice o TiO_2 .

50 Para una elevada rigidez en la forma temporal, existe una necesidad de polímeros con memoria de forma que tengan una T_g superior a la temperatura ambiente, pero con un módulo y elasticidad de caucho a medida derivados de una reticulación física más que de una reticulación química.

Preferiblemente, los SMP dados a título de ejemplo de la presente descripción se obtienen mezclando poli(acetato de vinilo) amorfo (PVAc) ($T_g = 35$ °C) con poliláctido semicristalino (PLA) ($T_g = 56$ °C, $T_m = 165$ °C) o poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF). Los polímeros descritos muestran una completa miscibilidad con todas las proporciones de mezcla con una única temperatura de transición vítrea, mientras que la cristalización (exclusiva de PVAc) se
55 mantiene parcialmente. Las T_g de las mezclas se emplean como temperatura crítica para desencadenar la recuperación de la forma mientras que las fases cristalinas funcionan como sitios de reticulación física para la deformación elástica por encima de T_g , pero por debajo de T_m . Los polímeros con memoria de forma han sido objeto

recientemente de una mayor atención, debida a un gran intervalo en expansión de potenciales aplicaciones de uso final, en especial para el desarrollo de herramientas de ingeniería biomédica y como dispositivos médicos.

5 Las mezclas de polímeros actualmente preferidas de acuerdo con la presente descripción se forman a partir de poli(acetato de vinilo) (PVAc) y poli(ácido láctico) (PLA) o poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF). Sin embargo, los ejemplos de otras mezclas adecuadas incluyen el par PVDF/PMMA y las mezclas ternarias de PVDF/PMMA/PVAc. El PMMA y la combinación de PMMA/PVAc desempeñan el mismo papel que el PVAc en las mezclas, tal como se describió con anterioridad. Una ventaja de la adición de PMMA es que la temperatura crítica puede ser incrementada de modo arbitrario hasta aproximadamente 80 °C, y que también es posible incrementar el módulo de temperatura ambiente. El PVDF puede reemplazarse por poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), por copolímeros de poli(cloruro de vinilideno/poli(cloruro de vinilo)), o por cualquier polímero "C", ver más arriba.

10 También se ha descubierto que mezclar o combinar poli(cloruro de vinilo) con poli(acrilato de butilo) o poli(metacrilato de butilo) (PVC/PBA) tiene determinadas ventajas. En el caso de PVDF/PVAc, el PVAc simultáneamente disminuye la cristalinidad del PVDF mientras incrementa la T_g . El PVC puede desempeñar el mismo papel que el PVDF, pero ya tiene un bajo grado de cristalinidad, pero una T_g relativamente elevada (aproximadamente 80 °C). Por lo tanto, en esta forma de realización dada a título de ejemplo de la presente descripción, el segundo componente (PBA) sirve solamente para la función o el papel de disminuir la T_g . Esta función/papel también puede lograrse con plastificantes de moléculas pequeñas, especialmente el ftalato de dioctilo (DOP), pero en la presente se prefiere utilizar un plastificante polimérico biocompatible para aplicaciones médicas previstas para implantes. El intervalo de composiciones de PBA es del 10 al 40%, siendo el 20% lo más ventajoso, con lo que se obtiene una T_g de aproximadamente 40 °C.

Otras características y funciones ventajosas asociadas con la mezcla de polímeros de la presente descripción serán puestos en evidencia gracias a la siguiente descripción detallada.

Breve descripción de los dibujos

25 La Figura 1 ilustra una comparación de trazas de DSC de PLA (parte superior) apagadas bruscamente a partir de $T = 180$ °C o sometidas a un tratamiento térmico a $T = 110$ °C durante una (1) hora (parte inferior);

la Figura 2 ilustra trazas de DSC para mezclas de PLA/PVAc después de tratamiento térmico durante una (1) hora a $T = 110$ °C;

la Figura 3 ilustra temperaturas de transición vítrea medidas después del apagado brusco o de las mezclas de PLA/PVAc; y

30 la Figura 4 ilustra módulos de almacenamiento bajo tensión en función de temperaturas para una gama de PLA/PVAc; y

la Figura 5 ilustra la recuperación de forma de una mezcla enrollada de PVA/PVAc (30:70) al ser expuesta a agua a $T = 65$ °C.

Descripción detallada de formas de realización dadas a título de ejemplo

35 Las mezclas miscibles de la presente descripción muestran o exhiben temperaturas de transición fuertes y ajustables y rigidez ajustable por encima de sus temperaturas de transición. Las mezclas descritas también muestran/exhiben un excelente efecto de recuperación de forma con la temperatura de recuperación y una fuerza de retracción que puede ser ajustada de acuerdo con la temperatura de transición del polímero amorfo y del grado de cristalinidad de los homopolímeros, respectivamente. La recuperación de la forma puede terminarse en un lapso de segundos cuando se calienta hasta un nivel adecuado superior a la temperatura de transición, por ejemplo, 20 °C por encima de la temperatura de transición. Las ventajas adicionales asociadas con los materiales de la presente descripción incluyen que los materiales son rígidos a temperatura ambiente, los polímeros por lo general son biocompatibles y pueden utilizarse como dispositivos e implantes médicos, y también es posible teñir los productos de cualquier color o hacerlos radioopacos para radiografía de rayos X de acuerdo con las necesidades de aplicación.

45 Las temperaturas de recuperación de forma de las mezclas poliméricas particulares de acuerdo con la presente descripción dependen de la temperatura de la transición vítrea de las mezclas. Teóricamente, el polímero mezclado se recuperará por encima de la temperatura de transición vítrea y por debajo de la temperatura de reblandecimiento. Las temperaturas que están del orden de 20 °C por encima de la temperatura de transición vítrea se utilizan preferentemente para hacer que la recuperación de la forma sea rápida. Con mayor preferencia, se selecciona una temperatura en la región de meseta de caucho para la mezcla polimérica particular a efectos de tener una rápida recuperación y una fuerza de retracción predecible y deseada.

50 Las mezclas de la presente descripción pueden utilizarse con éxito en relación con una amplia variedad de aplicaciones que incluyen, sin limitación, las siguientes aplicaciones:

- a) Stents, parches y otros implantes para el cuidado de la salud humana.

- b) Instrumentos quirúrgicos que requieren una forma ajustable pero elevada rigidez.
- c) Instrumentos estructurales cuya forma pueda ajustarse de manera arbitraria, lo cual incluye artículos de uso e higiene personal (cubiertos de mesa, cepillos, etc.) y mangos para herramientas mecánicas.
- d) Materiales plásticos autocurativos.
- 5 e) Dispositivos médicos.
- f) Material de impresión para moldeo, duplicación, protipado rápido, odontología e impresión de figuras.
- g) Juguetes.
- h) Repujado reversible para almacenamiento de información.
- i) Sensores de temperatura.
- 10 j) Válvulas de seguridad.
- k) Cintas o sellos termoencogibles.
- l) Acoplamientos y sujetadores termocontrolados.
- m) Actuadores para grandes fuerzas de grandes deformaciones

Ejemplos

- 15 A efectos de ilustrar características, funciones y usos ventajosos de mezclas poliméricas dadas a título de ejemplo de acuerdo con la presente descripción, se proveen los siguientes ejemplos no limitantes. Como comprenderá fácilmente un experto en la técnica, los siguientes ejemplos son meramente ilustrativos de aspectos de la presente descripción, y no han de verse como absolutos ni considerarse limitaciones en cuanto a los materiales poliméricos potenciales, condiciones de procesamiento (por ejemplo, porcentajes relativos, temperaturas y período de tiempo)
- 20 y/o de aplicaciones de uso final que puedan emplearse de manera ventajosa de acuerdo con la presente descripción. Las propiedades físicas y las condiciones de procesamiento establecidas en los siguientes ejemplos son meramente ilustraciones de tales propiedades/condiciones, y no han de considerarse como limitaciones del alcance o la utilidad de la presente descripción.

Materiales

- 25 Se adquirió poli(acetato de vinilo) con un $M_w = 500.000$ g/mol de Aldrich y se trató al vacío a temperatura ambiente durante 2 días para eliminar las sustancias volátiles, incluyendo la humedad. El poli(láctido) con un $M_w = 130,00$ g/mol fue proporcionado por Prof. S. Huang de la Universidad de Connecticut y se secó a $T = 60$ °C durante la noche antes de usar. Se halló que el material comprendía el 92% de L-isómero y el 8% de D-isómero. El poli(fluoruro de vinilideno) con un $M_w = 180.000$ g/mol también se adquirió de Aldrich y se trató al vacío a temperatura ambiente
- 30 durante 2 días para eliminar las sustancias volátiles, incluyendo la humedad.

Procesamiento y fijación de formas primarias

- Se efectuó el mezclado por fusión de PLA/PVAc y de PVDF/PVAc con distintas proporciones de mezcla, en una mezcladora de tornillos gemelos Brabender de 30 ml. Se equilibró la mezcladora a $T = 180$ °C durante cinco minutos, después lo cual se ajustó la rotación de las hojas de la mezcladora a 25 rpm y se añadieron pellas de polímero premezcladas en la cámara a lo largo de un minuto. Se mezclaron los polímeros durante 10 minutos para asegurar una buena dispersión. Se purgó nitrógeno a través de la cámara a efectos de mitigar la potencial degradación oxidativa durante el mezclado. Después del mezclado, se retiró la mezcla de la cámara, se enfrió hasta temperatura ambiente, y seguidamente se prensó entre placas calentadas de una prensa Carver a 180 °C durante cinco minutos bajo una carga de 8 toneladas métricas. Se usó un separador para controlar el espesor de la película y se llevó a
- 35 cabo un enfriamiento rápido hasta temperatura ambiente. Las películas así formadas fueron utilizadas para su caracterización térmica y mecánica.
- 40

Caracterizaciones

- Se midieron las propiedades térmicas (análisis termogravimétrico (TGA)) de los polímeros antes de las mediciones de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y mezclado por fusión a efectos de asegurar que en los polímeros no había vapores de disolvente presentes. Para esta finalidad, se utilizó un instrumento TA (TA 2950) TGA con muestras de los polímeros calentadas de 25 °C a 600 °C a una velocidad de calentamiento de 20 °C/minuto en una atmósfera de nitrógeno. Se utilizó un Perkin–Elmer DSC–7 para el análisis de DSC. Primero se calentaron muestras de diez (10) mg a partir de pellas y de películas prensadas en caliente, de 20 °C a 200 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto (primer calentamiento) seguidamente por enfriamiento a 20 °C a la misma velocidad
- 50 y, finalmente, se recalentaron las muestras hasta 200 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto

(segundo calentamiento). Se determinó la T_g de cada mezcla a partir del punto medio del cambio de capacidad térmica observado durante el segundo calentamiento.

Se llevó a cabo un análisis de WAXS (dispersión de rayos X gran angular) mediante un instrumento BRUKER GADDS-4 con una fuente de radiación de Cr ($\lambda = 2,291 \text{ \AA}$) y en modo de transmisión. El voltaje y la corriente utilizados eran de 40 kV y de 40 mA, respectivamente, y el tiempo de exposición era de 30 minutos. Los patrones de dispersión se recogieron en un detector de área HiStar con una distancia entre muestra y detector de 6,0 cm. Se determinaron los perfiles de intensidad (I vs 2θ) mediante promediación azimutal en cada posición 2θ de los patrones isotrópicos. Seguidamente se analizaron los datos con software Peakfit™ (SPSS Science) para hallar las posiciones de pico y la intensidad relativa de cada pico.

Se midieron los módulos de tracción en almacenamiento y de pérdida de las mezclas mediante análisis térmico mecánico dinámico (DTMA), en modo de tracción para lo cual se utilizó un TA Instruments DMA2980. El método utilizado siguió una pendiente de temperaturas que abarcaba $-100 \text{ }^\circ\text{C} < T < 150 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$, una frecuencia de oscilación fija de 1 Hz, y una deformación interna máxima por tracción de aproximadamente el 0,5%. Las geometrías de las muestras eran rectangulares con las dimensiones de $10 \times 2 \times 1 \text{ mm}$.

Se llevaron a cabo ensayos de recuperación de forma isotérmica libres de tensiones, para lo cual se utilizaron muestras recortadas en forma rectangular, teñidas para contraste óptico, y seguidamente se calentaron a $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ para su curvado en una forma helicoidal temporal. La muestra deformada fue fijada mediante enfriamiento en agua helada, con lo cual se vitrificó la muestra. Subsiguientemente, se dejó caer la muestra deformada resultante en un baño de agua tibia a una temperatura predeterminada, y se supervisó la recuperación de la forma visualmente con una cámara de vídeo y un digitalizador de vídeo que tomaba imágenes a una velocidad de 20 fotogramas por segundo.

Resultados

Los resultados de TGA demostraron que tanto el PLA como el PVAc son estables para $T < 300 \text{ }^\circ\text{C}$. Por encima de esta temperatura, el PLA se degrada por completo (no da rendimiento de material carbonizado), mientras que el PVAc se degrada para dar un rendimiento intermedio de material carbonizado del 25% en peso para $375 < T < 425 \text{ }^\circ\text{C}$, pero tiene lugar una degradación completa por encima de $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Se llevaron a cabo un procesamiento de la mezcla y los análisis mecánicos térmicos y dinámicos (DSC y DMA) a una temperatura inferior a $250 \text{ }^\circ\text{C}$, para evitar una degradación completa.

El comportamiento de cristalización del PLA semicristalino fue investigado por medio de DSC. Primero se calentaron las muestras de PLA a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos, y seguidamente se las apagó bruscamente a temperatura ambiente mediante enfriamiento con agua. Una muestra fue analizada directamente por DSC, mientras que otra fue primero tratada térmicamente a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ($= \frac{1}{2}(T_g + T_m)$) durante 1 hora para llegar a un nivel de equilibrio de la cristalinidad. En la Figura 1, se muestra una comparación del comportamiento térmico para estas dos muestras. Se observó que el apagado brusco del PLA fundido tiene como resultado un bajo grado de cristalinidad y virtualmente ninguna recristalización en el calentamiento; estas dos circunstancias muestran una cristalización lenta. El tratamiento térmico a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora tiene como resultado una cristalización significativa puesta en evidencia por una gran endotermia de fusión a $T = 155 \text{ }^\circ\text{C}$. La temperatura de fusión no se desplazó drásticamente debido al tratamiento térmico, pero cambió la forma endotérmica. Los experimentos de WAXS complementarios permitieron llegar a las mismas conclusiones.

También se analizó el comportamiento de cristalización de mezclas poliméricas. Todas las muestras se prensaron en caliente a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos y luego se trataron con calor a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora antes del análisis térmico, para proporcionar una condición estándar para cristalización extensiva. La Figura 2 resume la primera traza de calentamiento por DSC de las muestras medidas después del apagado brusco. Los resultados indican que el PVAc en sí es amorfo (aunque con un gran contenido por envejecimiento físico), pero esa incorporación de PLA conduce a cristalización en proporción con el % en peso de PLA. Además, las posiciones de los picos de las curvas endotérmicas (transiciones de fusión) se desplazaron ligeramente a mayores temperaturas con mayor contenido de PLA. El apagado brusco de estas muestras hasta $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ y el recalentamiento hasta $200 \text{ }^\circ\text{C}$ mostraron otra vez claramente que se observan T_g individuales y que se puede suprimir con amplitud la cristalización. Esencialmente para la memoria de forma, los episodios de transición vítrea simple no se ampliaron en las mezclas respecto de los componentes puros, lo cual sugiere que la fase amorfa era bastante homogénea para todas las mezclas. Los valores de T_g observados se representan gráficamente en la Figura 3 junto con el mejor ajuste a la ecuación de Fox, que muestra una ligera desviación positiva. Esto lleva a la conclusión de que se han producido fuertes interacciones entre los dos polímeros que reducen el volumen libre de mezclas poliméricas y, por ende, una mayor temperatura de transición vítrea respecto de la predicción de la ecuación de Fox.

A fin de dilucidar el efecto de PVAc sobre el grado de cristalinidad y las estructuras cristalinas, los patrones de difracción cristalinos se observaron por medio de una difracción por rayos X gran angular. Los resultados indican que la fase de PVAc sólo tiene un halo amorfo, siendo así totalmente amorfo, mientras que el PLA exhibe tres picos de difracción muy fuertes en $2\theta = 22,3^\circ$, $25,0^\circ$ y $28,6^\circ$, correspondientes a espacios d de $5,92$, $5,29$ y $4,64 \text{ \AA}$,

respectivamente. Después de la adición de PVAc, todas las intensidades de los picos se redujeron, pero las posiciones de los picos quedaron esencialmente invariables. De forma congruente con los resultados de DSC, el grado de cristalinidad aumenta proporcionalmente con la adición de PLA. A partir de la anchura del pico a media altura, se halló que el tamaño laminar cristalino no se reducía, a pesar de que disminuía el grado de cristalinidad, con mayor contenido de PVAc. Esto significa que la reducción de la cristalinidad y la depresión de las transiciones de fusión no se deben a un cambio en el tamaño del cristal sino más bien a un adelgazamiento del espesor laminar o a una reducción de las concentraciones cristalinas.

También se midió el módulo de almacenamiento de las mezclas de polímeros mediante DMTA, investigándose en primer término los efectos del tratamiento térmico sobre el módulo de almacenamiento. Por debajo de sus temperaturas de transición vítrea, T_g , ambas muestras presentan elevados módulos de almacenamiento similares (3 GPa), así como también puntos de reblandecimiento similares. Cuando se calienta por encima de T_g , el módulo de almacenamiento de las muestras térmicamente enfriadas de modo brusco disminuye mucho hasta aproximadamente 2 MPa. Sin embargo, si se continúa aumentando la temperatura, se induce un incremento del módulo atribuido a la recristalización de las muestras a temperaturas más elevadas. Esto demostró también que la muestra no se halla en un estado de equilibrio y que sus propiedades mecánicas en la región de caucho dependen de la historia térmica. Para llegar al equilibrio, se trató la muestra térmicamente a 110 °C durante una hora, tal como se describió anteriormente para los análisis de DSC. El módulo de almacenamiento por encima de T_g se desplaza a aproximadamente 200 MPa hasta fusión, debiéndose el incremento a un incremento del grado de cristalinidad en ocasión del tratamiento térmico. A efectos de sintonizar el módulo de caucho en estado de equilibrio, se mezcló PLA en diferentes proporciones con PVAc y se trató térmicamente se describió con anterioridad. Se midieron los módulos de almacenamiento para dichas mezclas, y los resultados se representaron gráficamente en la Figura 4. Puede observarse que, por debajo de T_g , todas las muestras muestran grandes módulos similares, mientras que, por arriba de T_g , los módulos disminuyen hasta una meseta, cuya magnitud depende de la cristalinidad y, por lo tanto, del contenido de PLA. Esta tendencia concuerda con la del DSC y XRD, y puede explicarse por el hecho de que el incremento de los módulos de almacenamiento se debe a la reticulación física formada por los cristales y al efecto de relleno de la fase cristalina de elevado módulo.

Se llevaron a cabo ensayos de memoria de forma, libres de tensiones internas, en agua caliente a 65 °C, con una muestra que había sido tratada térmicamente compuesta por el 30% de PLA. La recuperación de la forma fue registrada en tiempo real en videocinta, y, en la Figura 5, se muestran imágenes seleccionadas. Los resultados indican que la muestra presenta un comportamiento de memoria de forma rápido y completo; la muestra recupera su forma original (barra rectilínea) dentro de los 10 segundos, habiéndose llevado a cabo la mayor parte de la recuperación dentro de los primeros varios segundos.

Se llevaron a cabo las mismas caracterizaciones sobre las mezclas de PVDF y de PVAc, tal como se describió. Los resultados de TGA y de DSC muestran que el PVDF también es térmicamente estable hasta 300 °C, y que las muestras forman solamente una transición vítrea, recayendo los valores entre las T_g de los dos homopolímeros y los cambios con el cambio de la composición. Al mismo tiempo, los puntos de fusión y los grados de cristalinidad se deprimieron con la incorporación de PVAc amorfo.

También se midieron los módulos de almacenamiento de las mezclas, que representan la rigidez de los materiales. Los resultados son similares a los de las mezclas de PLA/PVAc, siendo las mezclas de PVDF/PVAc muy rígidas por debajo de las temperaturas críticas (T_g), además de presentar fuertes cambios en el módulo a T_g a un módulo de meseta situado en el intervalo de varios MPa a decenas de MPa, en función del grado de cristalinidad de las muestras. Estos módulos de meseta pueden sintonizarse mediante el ajuste del grado de cristalinidad de la mezcla, es decir, mediante el ajuste de la composición de la mezcla.

En resumen, los polímeros con memoria de forma se obtuvieron mezclando un polímero semicristalino, por ejemplo, PLA, con un polímero amorfo, por ejemplo, PVAc. Las mezclas poliméricas son totalmente miscibles en todas las proporciones de mezcla dentro de los intervalos experimentales y forman solamente una única temperatura de transición vítrea para cada formulación. Además, el grado de cristalinidad de las mezclas se reduce monótonamente con mayor fracción de PVAc y PVAc y PVDP. Esto, a su vez, rige el módulo elástico importante para la memoria de forma.

Así, la presente descripción proporciona ventajosamente un material polimérico con memoria de forma que se caracteriza por una T_g que excede la temperatura ambiente, cuyo módulo de caucho y elasticidad se derivan sustancialmente de reticulaciones físicas que comprenden una mezcla de un polímero cristalino seleccionado del grupo que consiste en poli(fluoruro de vinilideno), poliglicólidos, poliláctidos y sus copolímeros, poli(hidroxibutirato), poli(etilenglicol), polietileno, polietileno-co-acetato de vinilo, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno) y copolímeros de cloruro de polivinilideno y cloruro de polivinilo con un polímero amorfo seleccionado del grupo que consiste en poli(acetato de vinilo), acrilato de polimetilo, acrilato de polietilo, metacrilato de polimetilo atáctico, metacrilato de polimetilo isotáctico y metacrilato de polimetilo sindiotáctico. Dicha mezcla puede ser preferentemente de poli(acetato de vinilo) amorfo y poliláctido semicristalino; o de acetato de polivinilo amorfo y poli(fluoruro de vinilideno) cristalino; o de poli(fluoruro de vinilideno) cristalino y metacrilato de polimetilo amorfo; o de poli(cloruro de vinilideno) cristalino y acetato de polivinilo amorfo.

La presente descripción también proporciona ventajosamente un método de preparación de un material polimérico con memoria de forma caracterizado por una T_g que excede la temperatura ambiente, cuyo módulo de caucho y elasticidad se deriva sustancialmente de la reticulación física que comprende la mezcla por fusión de un polímero cristalino seleccionado del grupo que consiste en poli(fluoruro de vinilideno), poliláctido, poli(hidroxibutirato), poli(etilenglicol), polietileno, polietileno-co-acetato de vinilo, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno) y copolímeros de cloruro de polivinilideno y cloruro de polivinilo con un polímero amorfo seleccionado del grupo que consiste en poli(acetato de vinilo), acrilato de polimetilo, acrilato de polietileno, metacrilato de polimetilo atáctico, metacrilato de polimetilo isotáctico y metacrilato de polimetilo sindiotáctico a una temperatura de 10 a 20 °C por sobre la temperatura de fusión de los polímeros cristalinos, durante un tiempo suficiente para asegurar una buena mezcla, enfriando la mezcla resultante hasta temperatura ambiente, introduciendo dicha mezcla en una prensa mantenida a aproximadamente 180 °C, aplicando presión a dicha mezcla y luego enfriando rápidamente la película así formada hasta una temperatura de fusión $T_g < T_a < T_m$, donde se mantiene hasta completar la cristalización y después de lo cual la película se enfría hasta temperatura ambiente.

En dicho método, la mezcla en estado fundido se puede llevar a cabo durante 5 a 10 minutos. Con preferencia, la mezcla se forma de mezcla por fusión de poli(acetato de vinilo) amorfo y poliláctido cristalino; o de mezcla por fusión de poli(acetato de vinilo) amorfo y poli(fluoruro de vinilideno) semicristalino.

El material polimérico con memoria de forma de la presente invención se puede usar para preparar: un instrumento quirúrgico que requiere una forma ajustable pero alta rigidez; un material de impresión para moldeo, duplicación, prototipado rápido y odontología; un sensor de temperatura; un sello termosensible; o un actuador para grandes fuerzas de grandes deformaciones.

A pesar de que las mezclas poliméricas y las metodologías de procesamiento de la presente descripción fueron descritas con referencia a formas de realización ilustrativas específicas, la presente descripción no está limitada a tales formas de realización ilustrativas. Más bien, tal como resultará obvio para el experto en la técnica, las enseñanzas de la presente descripción son susceptibles de muchas realizaciones y/o aplicaciones, sin apartarse del espíritu o el alcance de la presente descripción. De hecho, en la presente se contemplan modificaciones y/o cambios en la selección de polímeros, proporciones poliméricas, condiciones de procesamiento y aplicaciones de uso final específicas, y estas modificaciones y/o cambios están comprendidos dentro del alcance de la presente invención tal como se establece en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un material polimérico con memoria de forma caracterizado por una T_g que excede la temperatura ambiente, cuyo módulo de caucho y elasticidad se derivan de reticulaciones físicas que comprenden una mezcla de un polímero cristalino seleccionado del grupo que consiste en poli(fluoruro de vinilideno), poliglicólicos, poliláctido y sus copolímeros, poli(hidroxibutirato), poli(etilenglicol), polietileno, polietileno-co-acetato de vinilo, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno) y copolímeros de poli(cloruro de vinilideno) y poli(cloruro de vinilo) con un polímero amorfo seleccionado del grupo que consiste en poli(acetato de vinilo), poli(acrilato de metilo), poli(acrilato de etilo), un poli(metacrilato de metilo) atáctico, poli(metacrilato de metilo) isotáctico y poli(metacrilato de metilo) sindiotáctico.
2. Un material polimérico con memoria de forma de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha mezcla es de poli(acetato de vinilo) amorfo y poliláctido semicristalino.
3. Un material polimérico con memoria de forma de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha mezcla es de poli(acetato de vinilo) amorfo y poli(fluoruro de vinilideno) cristalino.
4. Un material polimérico con memoria de forma de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha mezcla es de poli(fluoruro de vinilideno) cristalino y poli(metacrilato de metilo) amorfo.
5. Un material polimérico con memoria de forma de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha mezcla es de poli(cloruro de vinilideno) cristalino y poli(acetato de vinilo) amorfo.
6. Método de preparación de un material polimérico con memoria de forma caracterizado por una T_g que excede la temperatura ambiente, cuyo módulo de caucho y elasticidad se deriva de la reticulación física que comprende la mezcla en estado fundido de un polímero cristalino seleccionado del grupo que consiste en poli(fluoruro de vinilideno), poliláctido, poli(hidroxibutirato), poli(etilenglicol), polietileno, polietileno-co-acetato de vinilo, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno) y copolímeros de poli(cloruro de vinilideno) y poli(cloruro de vinilo) con cualquier polímero amorfo seleccionado del grupo que consiste en poli(acetato de vinilo), poli(acrilato de metilo), poli(acrilato de etilo), poli(metacrilato de metilo) atáctico, poli(metacrilato de metilo) isotáctico y poli(metacrilato de metilo) sindiotáctico a una temperatura de 10 a 20 °C por sobre la temperatura de fusión de los polímeros cristalinos, durante un tiempo suficiente para asegurar una buena mezcla, enfriando la mezcla resultante hasta temperatura ambiente, introduciendo dicha mezcla en una prensa mantenida a aproximadamente 180 °C, aplicando presión a dicha mezcla y luego enfriando rápidamente la película así formada hasta una temperatura de tratamiento térmico $T_g < T_a < T_m$, donde se mantiene hasta completar la cristalización y después de lo cual la película se enfría hasta temperatura ambiente.
7. Método de acuerdo con la reivindicación 6, en la que dicha mezcla de fusión se lleva a cabo durante aproximadamente 5 a aproximadamente 10 minutos.
8. Método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicha mezcla se forma por mezcla por fusión de poli(acetato de vinilo) amorfo y poliláctido cristalino.
9. Método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicha mezcla se forma por mezcla en estado fundido de poli(acetato de vinilo) amorfo y poli(fluoruro de vinilideno) semicristalino.
10. Una herramienta quirúrgica que requiere una forma ajustable pero alta rigidez, preparada a partir de un polímero con memoria de forma de acuerdo con la reivindicación 1.
11. Un material de impresión para moldeo, duplicación, prototipado rápido y odontología preparado a partir de un polímero con memoria de forma de acuerdo con la reivindicación 1.
12. Un sensor de temperatura preparado a partir de un polímero con memoria de forma de acuerdo con la reivindicación 1.
13. Un sello termosensible preparado a partir de un polímero con memoria de forma de acuerdo con la reivindicación 1.
14. Un actuador para grandes fuerzas de grandes deformaciones preparado a partir de un polímero con memoria de forma de acuerdo con la reivindicación 1.

Trazas de DSC de PLA (parte superior) apagadas bruscamente de $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ o (parte inferior) tratadas térmicamente a $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora

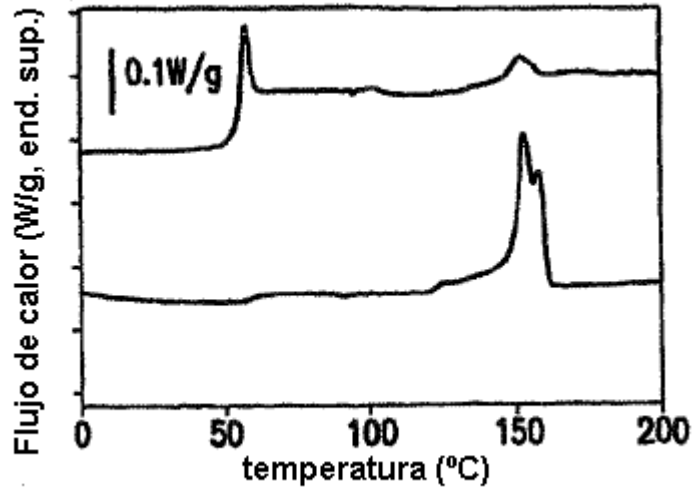


FIG. 1

Trazas de DSC para mezclas de PLA/PVAc después de tratamiento térmico durante 1 hora a $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se empleó una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Se indica con cada traza el % en peso de PLA.

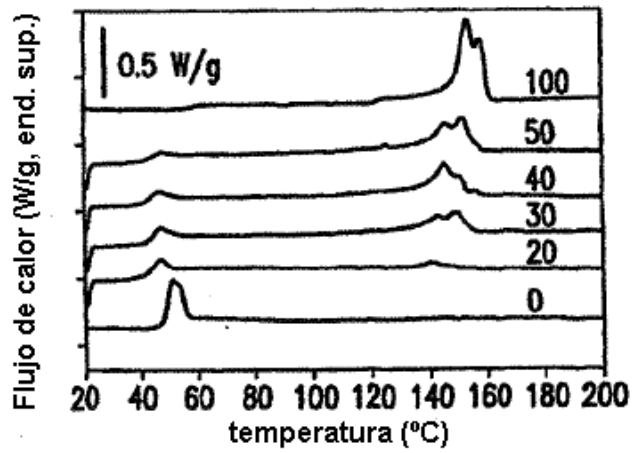


FIG. 2

Temperaturas de transición vítrea medidas después de tratamiento térmico de las mezclas de PLA/PVAc (puntos sólidos). La línea sólida es el mejor ajuste para la ecuación de Fox, $1/T_g = w_a/T_g^a + w_b/T_g^b$

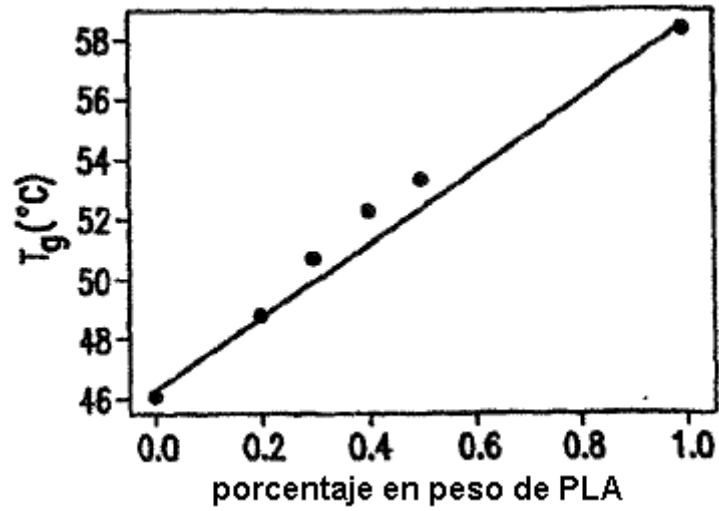


FIG. 3

Módulo de tracción en almacenamiento versus temperatura para un intervalo de mezclas de PLA/PVAc cuya composición se indica en el gráfico.

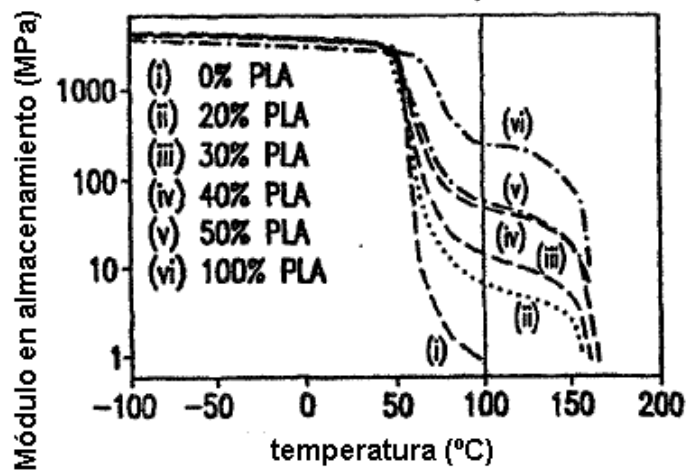


FIG. 4

Recuperación precisa de la mezcla de PLA/PVAc enrollada (30:70) expuesta a agua a $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$. El espesor de la muestra es de 0,5 mm.

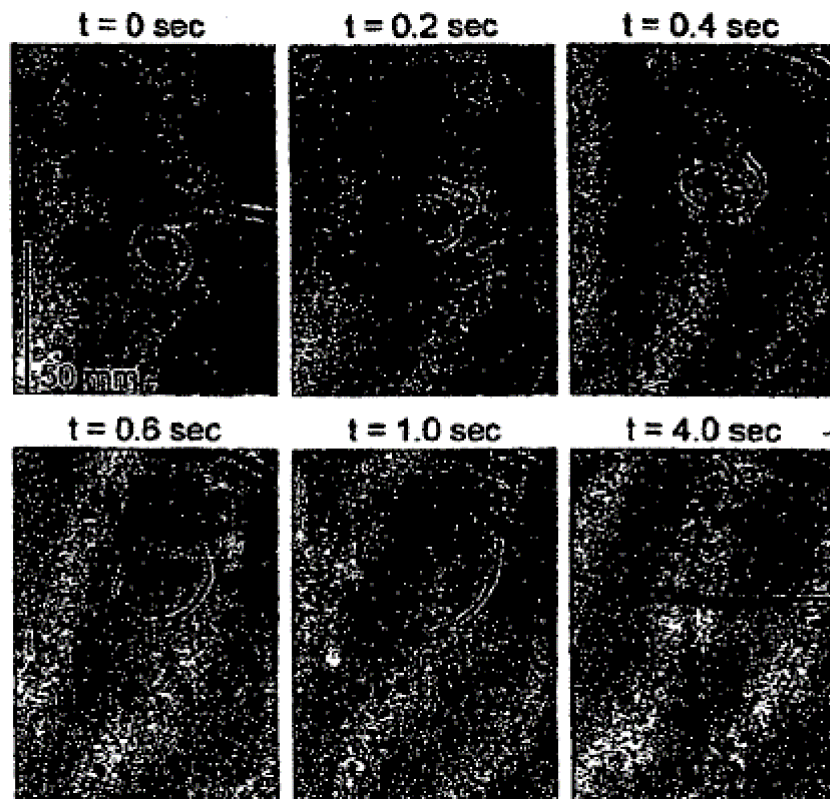


FIG. 5