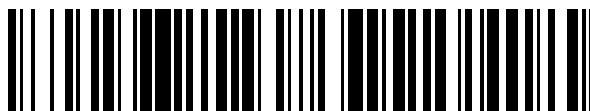


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 650**

51 Int. Cl.:

**C08L 65/00**

(2006.01)

**C08G 61/08**

(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03774759 .9**

96 Fecha de presentación: **10.10.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1560881**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.08.2005**

54 Título: **POLICICLOOCTENO RETICULADO.**

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

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**07.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**07.02.2012**

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

72 Inventor/es:  
**MATHER, Patrick, T.;**  
**LIU, Changdeng;**  
**CHUN, Seung, B. y**  
**COUGHLIN, E., Bryan**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 373 650 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

Policicloocteno reticulado

**Referencia Cruzada a Solicitudes Relacionadas**

Esta solicitud reivindica la prioridad de las siguientes solicitudes de patentes provisionales: N° de serie 60/418.023, presentada el 11 de octubre de 2.002; N° de serie 60/419.506, presentada el 18 de octubre de 2.002 y N° de serie 60/488.323, presentada el 18 de julio de 2.003.

**Campo Técnico**

La presente descripción se refiere a materiales poliméricos con memoria de forma que se pueden fijar a una forma temporal o latente en condiciones específicas de temperatura y tensión y en un momento posterior bajo estímulo térmico, eléctrico y/o medioambiental, la deformación elástica asociada se puede relajar casi completamente al estado original, sin tensión. Más en particular, la presente descripción se refiere a policicloocteno (PCO) reticulado y mezclas del mismo con excelentes características de recuperación de la forma y especialmente una rápida velocidad de recuperación del alargamiento. La presente descripción también se refiere a métodos para la preparación del policicloocteno reticulado y a aplicaciones del mismo.

**Antecedentes de la Descripción**

Los polímeros muestran intrínsecamente efectos de memoria de forma, por ejemplo, sobre la base de elasticidad del caucho, pero con diversas características de velocidad de recuperación del alargamiento, capacidad de trabajo durante la recuperación y estabilidad en estado retraído. Entre los primeros polímeros con memoria de forma (SMP, por sus siglas en inglés) indicados como tales estaba el polietileno reticulado, que fue descubierto y patentado en 1.971 por Radiation Applications, Inc. y un éster de ácido metacrílico indicado por la Vemon-Benshoff Co. y usado como material para dentaduras. Sin embargo, el mecanismo de recuperación del alargamiento para tales materiales fue identificado inmediatamente como muy diferente del de las aleaciones de memoria de forma (las SMA, por sus siglas en inglés), basadas en gran parte en aleaciones de níquel-titanio.

Un polímero de memoria de forma es actualmente un caucho superelástico; cuando se calienta el polímero a un estado de caucho, se puede deformar bajo la resistencia de  $\sim 1$  MPa de módulo y cuando la temperatura disminuye por debajo de, o una temperatura de cristalización o una temperatura de transición vítrea, la forma deformada se fija por la rigidez a menor temperatura mientras, al mismo tiempo, se almacena la energía mecánica gastada en el material durante la deformación. Cuando se eleva la temperatura por encima de la temperatura de transición ( $T_m$  o  $T_g$ ), el polímero recuperará su forma original ya que es conducido por la restauración de la entropía conformacional de las cadenas de la red. Las ventajas de las SMP estarán estrechamente relacionadas con su arquitectura de red y con la brusquedad de la transición que separa los estados rígido y de caucho. Comparado con las SMA, las SMP presentan una ventaja de alto alargamiento (a varios cientos por cien) debido a la gran deformación del caucho mientras el alargamiento máximo de una SMA es menor que 8%. Un beneficio adicional de las SMP es que la temperatura de transición se puede adaptar según el requerimiento de la aplicación; por ejemplo, afinando la temperatura de transición como sensores térmicos y la recuperación del alargamiento provocado por encima de una temperatura predeterminada, por ejemplo, 37°C para aplicaciones biomédicas.

Numerosos polímeros han encontrado tener efecto de memoria de forma particularmente atractivo, lo más particularmente los poliuretanos, el polinorborno, copolímeros de estireno-butadieno y polietileno reticulado.

Los copolímeros de bloque de poliestireno (PS, por sus siglas en inglés) y trans-polibutadieno (TPB) con un contenido minoritario en PS ofrecen una propuesta alternativa a la memoria de forma con un mecanismo diferente de fijación del alargamiento y provocación de la recuperación. Aunque los dominios separados por microfases del bloque PS son amorfos con  $T_g \sim 93^\circ\text{C}$ , la fase de TPB continua es semicristalina con  $T_g = -90^\circ\text{C}$  y  $T_m = 68^\circ\text{C}$ . Debido a la inmiscibilidad entre bloques de PS y TPB por debajo de  $120^\circ\text{C}$ , el copolímero forma una estructura de microdominio con características reológicas elásticas por encima de la temperatura de fusión de TPB, ejerciendo la fase PS el papel de reticulación física. Se pueden fijar por lo tanto deformaciones reversibles mediante cristalización de la fase TPB por debajo de aproximadamente  $T = 40^\circ\text{C}$  y recuperar al estado libre de tensión (memoria de forma) con calentamiento por encima de  $80^\circ\text{C}$  para fundir la fase TPB y liberar el material deformado elásticamente para recuperar el alargamiento.

Otro polímero de memoria de forma semicristalino conocido es el trans-poliisopreno (TPI), con  $T_m = 67^\circ\text{C}$ , y grado de cristalinidad cerca de 40%, que experimenta fácilmente reticulación con peróxidos. Por debajo de la  $T_m$  el TPI reticulado presenta una red tridimensional, que está relacionada con tanto reticulaciones químicas como las regiones cristalinas. Por encima de la  $T_m$ , la fase cristalina funde para hacerse amorfa, quedando sólo las reticulaciones químicas para mantener la fase primaria con un módulo de tipo caucho. Esta forma primaria es la forma del material en el momento de la reticulación química mediante curado con peróxido, que normalmente ocurre cerca de  $T = 145^\circ\text{C}$  durante 30 minutos seguido por enfriamiento a temperatura ambiente, tiempo durante el que tiene lugar la cristalización. Como con los copolímeros de bloque PS-TPB, la deformación elástica de TPI reticulado se puede realizar por calentamiento del polímero por encima de  $T = 80^\circ\text{C}$  y esta forma secundaria deformada se puede fijar

por cristalización inducida por enfriamiento. La forma deformada vuelve a la forma primaria con el calentamiento por encima de 80°C.

Además de lo anterior, se han investigado en copolímeros de policaprolactona (PCL) semicristalina sus características de SMP. En particular, los dioles de policaprolactona han sido difuncionalizados con grupos terminales de metacrilato y han sido copolimerizados con posterioridad con acrilato de *n*-butilo. Los segmentos de policaprolactona forman una fase cristalina que puede fijar una segunda forma, al tiempo que el termoendurecimiento conduce a una red elástica que permite grandes deformaciones reversibles por encima de  $T_m$ . Se encontró que el peso molecular de PCL controla la temperatura de recuperación de la forma. Se cree que esto es debido a su influencia en la transición de fusión, mientras que la incorporación de comonomero de acrilato de *n*-butilo proporciona un efecto de ablandamiento debido a la baja temperatura de transición vítrea del poli(acrilato de *n*-butilo) ( $T_g = -55^\circ\text{C}$ ). Se ha mostrado que la SMP basada en segmentos de policaprolactona recuperaba su forma primaria a 70°C en 20 segundos, una recuperación relativamente lenta.

Oh et al, en *Polymer* (Korea), volumen 9, nº 4, páginas 307-318 (1.985), describen vulcanizados de trans-poliocetenamer, pero no hay reticulación y no hay dominios cristalinos.

La patente japonesa JP 63-145235 de Kita et al (Daicel) describen un material de resina de trans-poliocetenamer pero no hay reticulación.

La patente de EE.UU. 3549725 de Natta se refiere a homopolímeros de cicloolefina con contenido en dobles enlaces sustancialmente trans, sin embargo no hay fases cristalinas.

La patente europea EP 0368274 describe objetos moldeados de memoria de forma. El cicloocteno se copolimeriza con un monómero de norborneno.

La patente internacional WO 00/71554 se refiere a un catalizador de metátesis de carbeno metal, para el que el cicloocteno es uno de los muchos sustratos de olefina cíclica.

La patente de EE.UU. 2002/0015519 describe métodos para llevar a cabo reacciones de metátesis sobre cicloolefinas tales como cicloocteno. Sin embargo, los intentos para polimerizar cicloocteno o produjeron "no polímero" o "poco policicloocteno".

Los presentes inventores han publicado un artículo que describe policicloocteno químicamente reticulado en *Macromolecules*, volumen 35, páginas 9.868-9.874 (2.002), pero sólo después de las fechas de prioridad más tempranas indicadas anteriormente.

Natta et al., en *Die Makromolekulare Chemie*, volumen 91, páginas 87-106 (1.966) describen la polimerización de cicloolefinas, incluyendo cis-cicloocteno, para formar polialquénmeros lineales. Sin embargo, no hay reticulación.

### **Sumario de la Descripción**

Según la presente descripción, se ha encontrado que los policiclooctenos (los PCO) químicamente reticulados sintetizados a partir de *cis*-cicloocteno tienen un alto contenido en doble enlace *trans*. Este polímero se puede reticular químicamente con variaciones en la densidad de reticulación para formar las SMP termoendurecibles semicristalinas novedosas. La síntesis de polímeros se realiza mediante polimerización de metátesis por apertura del anillo de cicloocteno usando un catalizador de Grubbs modificado con dihidroimidazolilideno. El PCO formado se cura por adición de peróxido de dicumilo al PCO y la mezcla es moldeada por compresión en una película y curada además por reticulación química en el calentamiento. Los efectos en las propiedades térmicas, mecánicas y microestructurales del producto de síntesis dependen de la extensión de la reticulación.

Los polímeros ventajosos de la presente descripción presentan excelentes características de recuperación de la forma y especialmente una rápida velocidad de recuperación del alargamiento. La temperatura de transición del PCO se puede afinar por el cambio de la proporción *trans/cis* de grupos vinileno y la mezcla con cauchos miscibles. Se observa un comportamiento de memoria de forma suave, en el caso de que se recupere la forma sin tensión primaria en 1 segundo por inmersión en agua caliente por encima del punto de fusión de la fase PCO cristalina. A diferencia de los polímeros de memoria de forma vítreos, el PCO químicamente reticulado se comporta como un elastómero capaz de conformación arbitraria por encima de la temperatura de fusión brusca de la fase cristalina del PCO y posterior fijación de la forma durante la cristalización. Los polímeros de memoria de forma de la presente descripción presentan un excelente efecto de recuperación de la forma pudiéndose ajustar la temperatura de recuperación y la fuerza retráctil de 20°C a 60°C según la proporción de la tacticidad usada, el grado de curado y las propiedades térmicas de los componentes mezclados. La recuperación puede terminar en 1 segundo cuando se calienta 20°C por encima de la temperatura de transición. Las ventajas adicionales de las SMP incluyen que los materiales son flexibles a temperatura ambiente, la flexibilidad se puede adaptar según los requerimientos de la aplicación por mezcla con, o carga de material en forma de partículas, rígida o caucho polimérico blando, se pueden teñir en cualquier color según los requerimientos de la aplicación y una transición de transparencia óptica puede acompañar a la recuperación provocada del alargamiento.

La presente descripción también incluye polímeros de memoria de forma formados por mezcla de los PCO descritos con otros materiales poliméricos ejemplares, por ejemplo, caucho de estireno-butadieno, caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho natural (cis-poliisopreno), poli(etileno-co-acetato de vinilo) (EVA), polidimetilsiloxano (silicona) y polímeros de poliuretano.

- 5 Los PCO y las mezclas de la presente descripción se pueden usar con éxito en relación con una amplia variedad de aplicaciones incluyendo, sin limitación, las siguientes aplicaciones:
  - a. Catéteres flexibles e hilos de guía
  - b. Cuero artificial en que el material se colorea adecuadamente y se graba en relieve (los atributos que permiten esto son rigidez, falta de brillo y facilidad de grabación en relieve apropiadas)
- 10
  - c. Material de impresión para moldeo, duplicado, creación rápida de prototipos, odontología y toma de huellas dactilares sin tinta.
  - d. Juguetes, incluyendo pero no limitándose a: figuras de acción con formas arbitrarias y botes de plástico con hélice accionada mediante agua caliente
  - e. Grabación en relieve reversible (estructuración de superficie) para almacenamiento de información
- 15
  - f. Grabación en relieve reversible (estructuración de superficie) para bombeo y control mediante válvulas en dispositivos microfluídicos
  - g. Respaldo de espejo con adaptación de la distorsión del frente de ondas
  - h. Sensores de temperatura
  - i. Válvulas de seguridad
- 20
  - j. Cintas o cierres retráctiles por calor
  - k. Acoplamientos y fijadores a medida, flexibles
  - l. Carga de vacíos, caucho de explotación, cierres humectantes de superficies y a vacío
  - m. Actuadores
- 25
  - n. Materiales de impresión médica para odontología, ortopedias (ajustes moldeados, por ejemplo) y podología (aparatos ortopédicos adaptados).

#### **Breve Descripción de los Dibujos**

La Figura 1 ilustra la dependencia de la temperatura de transición de fusión (O) y la temperatura de cristalización (□) para PCO curado con % en peso variables de peróxido de dicumilo.

- 30 La Figura 2 ilustra el módulo de almacenamiento de tracción ( $E'$ ) frente a la temperatura para PCO curado, curado por % en peso variables de peróxido de dicumilo (DCP) en un modo de oscilación de tensión lineal usando 1 Hz de frecuencia y 4°C/min. de tasa de incremento a los siguientes niveles de % en peso de DCP: (i) DCP 0%, (ii) DCP 1%, (iii) DCP 2,5%, (iv) DCP 5% y (v) DCP 10%.

- 35 La Figura 3 ilustra: (a) dependencia de la cantidad de peróxido añadido sobre  $T_1$  (O) y  $T_2$  ( $\Delta$ ) que son las temperaturas de comienzo y del final de transición, respectivamente, determinadas a partir de las curvas en la Figura 4 y (b)  $\Delta T$  (□) frente a la cantidad de peróxido añadida, donde  $\Delta T$  es la diferencia entre  $T_1$  y  $T_2$ .

La Figura 4 ilustra el comportamiento de memoria de forma de PCO con 2,5% de DCP siguiendo una rápida inmersión en agua a  $T = 70^\circ\text{C}$ . La muestra ejemplar experimenta transición desde forma temporal (circular) a permanente (lineal) en 0,7 s.

- 40 La Figura 5 ilustra gráficamente la curvatura,  $\kappa$ , frente al tiempo transcurrido a  $T = 70^\circ\text{C}$  a los siguientes porcentajes en peso de PCO5: (i) PCO5-0% (O), (ii) PCO5-1% ( $\Delta$ ), (iii) PCO5-2,5% (□) y (iv) PCO5-5% ( $\nabla$ ).

La Figura 6 ilustra caracterizaciones termomecánicas de PCO: mezclas de SBR de composición variable.

La Figura 7 ilustra gráficamente el control o la variación del módulo de tracción a  $T = 37^\circ\text{C}$  (temperatura corporal) proporcionada por la composición variable en mezclas PCO:SBR.

La Figura 8 ilustra gráficamente caracterizaciones termomecánicas de PCO mezclado con otros diversos polímeros.

- 45 La Figura 9 ilustra el aumento del módulo de almacenamiento de tracción de PCO a  $37^\circ\text{C}$  (abierto) y  $60^\circ\text{C}$  (cargado)

con una cantidad añadida de carga de nitruro de boro (NB).

### **Descripción Detallada de Realizaciones Ejemplares**

Para ilustrar características, funciones y usos ventajosos de polímeros ejemplares según la presente descripción, se proporcionan los siguientes ejemplos no limitantes. Como será evidente fácilmente para los expertos en la materia, los siguientes ejemplos son simplemente ilustrativos de aspectos de la presente descripción y no se deberían interpretar como absolutos y no se deberían considerar por tanto limitantes con respecto a materiales poliméricos potenciales, condiciones de elaboración (por ejemplo, porcentajes relativos, temperaturas y periodos de tiempo) y/o aplicaciones de uso final que se pueden emplear ventajosamente según la presente descripción. Las propiedades físicas y las condiciones de elaboración explicadas en los siguientes ejemplos son simplemente ilustrativas de tales propiedades/condiciones y no se deberían considerar como limitantes del alcance o de la utilidad de la presente descripción.

### **Materiales y Síntesis**

Los catalizadores de rutenio dicloruro de bis(triciclohexilfosfino)bencilidenorutenio (IV) (1, catalizador de Grubbs) y dicloruro de triciclohexilfosfino[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-diidroimidazol-2-ilideno][bencilideno]rutenio (IV) (2) fueron adquiridos en Strem Chemical. Los otros reactivos se obtuvieron de Aldrich y se usaron tal cual a menos que se indique lo contrario. Se destiló a vacío el *cis*-cicloocteno de  $\text{CaH}_2$  previamente a su uso y se hizo pasar el cloruro de metileno por columnas de alúmina activada básica previamente a su uso.

### **Ejemplo**

A una disolución de 5,1 mg (6,0  $\mu\text{moles}$ ) del catalizador 2 de rutenio en 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se añadieron 6,60 g (60 mmoles) de *cis*-cicloocteno. Se agitó la mezcla de reacción resultante al aire durante 30 minutos a temperatura ambiente tiempo durante el cual gelificó la mezcla. Se detuvo la reacción por inyección de 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  que contenía una cantidad traza de etil vinil éter. El polímero se precipitó usando metanol, se recuperó por filtración y se secó durante la noche a vacío a temperatura ambiente. El rendimiento aislado ascendió a 5,0 g (75%). Se registró el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de la muestra en cloroformo-*d* en un espectrómetro de RMN con TF Bruker DPX-300 que funcionaba a 75 MHz. Se obtuvieron espectros cuantitativos usando una secuencia de pulsos de desacoplamiento de protón restringido inverso, clásica y un retraso de relajación de 2 segundos para obtener proporciones *trans/cis*. Se llevó a cabo cromatografía de permeación en gel usando una bomba de HPLC Polymer Lab LCI 120 provista de detector refractómetro diferencial de Waters. La fase móvil fue tetrahidrofurano (THF) y se empleó un caudal de 1 ml/minuto. Se llevaron a cabo separaciones usando una serie de columnas Polimer Lab de  $10^5 \text{ \AA}$ ,  $10^4 \text{ \AA}$  y  $10^3 \text{ \AA}$ . Se calibraron pesos moleculares frente a patrones de poliestireno de estrecho peso molecular.

Se llevó a cabo el curado de peróxido de PCO disolviendo PCO y peróxido de dicumilo en  $\text{CHCl}_3$ , para formar una disolución clara. Se secó la disolución en una campana de humos a temperatura ambiente durante 12 horas y se secó a vacío en una estufa a  $40^\circ\text{C}$  durante 12 horas. Se transfirió PCO seco que contenía DCP a un molde con las siguientes dimensiones 1 x 3 x 0,05 cm. Se puso el molde entre dos platos calientes y se comprimió a  $140^\circ\text{C}$  bajo una presión de 6,89 MPa (1.000 psi) durante 30 minutos para proporcionar una muestra de lámina. Después de curado, la muestra se enfrió a temperatura ambiente en el molde.

Se consiguieron las mezclas poliméricas mediante la mezcla fundida dentro de una Brebander de doble tornillo. La Brebander que tenía una cámara de 30 ml se calentó primero a  $80^\circ\text{C}$  ( $T_m + 20^\circ\text{C}$ ) y se ajustó la velocidad a 2,62 rad/s (25 RPM). Se mezcló previamente la alimentación (polímeros que se tenían que mezclar) y se alimentó a la cámara en 2 minutos y se mezcló en la misma a 2,62 rad/s (25 RPM) durante 10 minutos. Se retiró la mezcla resultante y se enfrió a temperatura ambiente al aire. Después se introdujo la mezcla entre dos placas que se habían calentado previamente a  $180^\circ\text{C}$ , se presionó para formar una película y se curó durante 30 minutos. Se usaron dos películas Mylar para separar los polímeros de las placas inoxidable para evitar que la película se pegara en las placas después del curado. El espesor de las muestras se controló mediante un espaciador, que también sirvió como sellador.

Las propiedades térmicas (temperaturas de fusión y cristalización) de PCO curado se midieron usando un calorímetro de barrido diferencial (DSC-7) Perkin-Elmer usando una primera velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$  desde  $-50$  a  $100^\circ\text{C}$ , una primera velocidad de enfriamiento de  $-10^\circ\text{C}/\text{minuto}$  desde  $100^\circ\text{C}$  a  $-50^\circ\text{C}$  y una segunda velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $-50$  a  $100^\circ\text{C}$ .

Se realizó análisis de dispersión de rayos x de gran ángulo (WAXS, por sus siglas en inglés) usando un instrumento BRUKER GADDS-4 con una fuente de radiación de  $\text{Cr}$  ( $\lambda = 2,291 \text{ \AA}$ ) y se eligió el modo de transmisión. El voltaje y la corriente usadas fueron 40 kV y 40 mA, respectivamente y el tiempo de exposición fue 30 minutos. Se recogieron los patrones de dispersión en un detector de área HiStar con la distancia de la muestra al detector fijada a 6,0 cm. Los perfiles de intensidad ( $I$  frente a  $2\theta$ ) se determinaron a partir de promedio azimutal en cada posición  $2\theta$  de los patrones isotrópicos. Después se analizaron los datos con software Peakfit™ (SPSS Science) para encontrar las posiciones de los picos y la intensidad relativa de cada pico.

Se llevó a cabo análisis mecánico dinámico con un TA Instruments DMA 2980 funcionando en modo tracción a una

frecuencia de oscilación de 1 Hz, una fuerza estática de 10 mN, una amplitud de oscilación de 5,0  $\mu\text{m}$  ( $\sim 0,1\%$  de alargamiento) y un ajuste de tensión automático de 125%. Los gradientes positivos de temperatura se condujeron a  $4^\circ\text{C}/\text{minuto}$  por el intervalo  $-100 < T < 100^\circ\text{C}$ .

Se determinó entonces el efecto memoria de forma. Se cortaron muestras de PCO con grados variables de reticulación en tiras rectangulares de 0,5 x 2,0 x 30,0 mm y se colorearon con tinte rojo para proporcionar contraste óptico. Se doblaron las tiras de PCO en forma semicircular con un diámetro interno de 0,737 cm en un baño de agua caliente a  $70^\circ\text{C}$  (temperatura a la que las muestras eran transparentes y flexibles) y después se transfirieron a un baño de agua de hielo para fijar la forma curvada secundaria por cristalización. Las muestras de PCO curvadas se sumergieron entonces rápidamente en el baño de agua caliente a  $70^\circ\text{C}$ , mientras se registraban imágenes de recuperación de la forma usando una videocámara a una velocidad de 20 fotografías por segundo. Las variaciones de radio de curvatura de las muestras curvadas se analizaron usando regresión no lineal (Sigmplo<sup>TM</sup>).

Se estableció además usando las técnicas de síntesis anteriores que el policicloocteno (PCO) se puede sintetizar usando o  $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$  **1** (catalizador de Grubbs) o el catalizador **2** de Grubbs modificado con dihidroimidazolilideno, pero teniendo con el catalizador **2** una reactividad mucho mayor cuando se compara con el catalizador **1**. Una característica única de PCO como material de memoria de forma es la temperatura de transición regulable ( $T_m$  de PCO), donde se puede conseguir un intervalo de temperatura de 19 a  $61^\circ\text{C}$  siguiendo la dependencia del punto de fusión de PCO con el contenido de dobles enlaces *trans* a lo largo de la cadena principal polimérica. El procedimiento de síntesis de la invención tiene la capacidad de controlar la relación *trans/cis* así como el peso molecular cambiando las condiciones: tiempo de reacción, tipo de catalizador y concentración del catalizador. La Tabla 1 que sigue muestra ejemplos representativos de variaciones de PCO conseguidas de esta manera.

**Tabla 1. Características Moleculares y Térmicas de Polímeros de PCO.**

| Código<br>Muestra | Catalizador | Relación <sup>a</sup><br>Monómero: | Tiempo<br>Reacción (h) | $M_p$<br>(kg/mol) | PDI  | % <i>trans</i> | $T_m$ <sup>b</sup><br>( $^\circ\text{C}$ ) |
|-------------------|-------------|------------------------------------|------------------------|-------------------|------|----------------|--------------------------------------------|
| PCO1              | 1           | 500                                | 2                      | 127               | 1,55 | 68             | 41                                         |
| PCO2              | 1           | 1.000                              | 2                      | 194               | 1,65 | n.d.           | 30                                         |
| PCO3              | 1           | 2.000                              | 2                      | 246               | 1,73 | n.d.           | 19                                         |
| PCO4              | 1           | 1.000                              | 19                     | 183               | 1,64 | 78             | 55                                         |
| PCO5              | 2           | 10.000                             | 0,5                    | 315               | 2,00 | 81             | 60                                         |

<sup>a</sup> Concentración de monómero 1,2 M.

<sup>b</sup> Datos reunidos en el segundo barrido de la masa fundida con historia de enfriamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Como se puede apreciar a partir de la Tabla 1, mayores concentraciones de catalizador dan como resultado mayor concentración de *trans* y menores pesos moleculares (muestra 2 y 3 frente a 1). Adicionalmente, tiempos de reacción prolongados (muestra 4 frente a 2) o el uso de catalizador **2** altamente reactivo (muestra 5) proporciona productos a mayor temperatura de fusión, presumiblemente como consecuencia de que tiene lugar más metátesis cruzada entre cadenas poliméricas dando como resultado productos *trans* termodinámicamente más favorables.

Se seleccionó la muestra 5 (PCO5 anterior) para caracterización en profundidad, basada en su deseable temperatura de transición de fusión y peso molecular.

### **Análisis Térmico**

Se realizó análisis DSC para el primer calentamiento y enfriamiento de los PCO curados preparados usando concentración variable (% en peso) de peróxido: (i) DCP 0%, (ii) DCP 1%, (iii) DCP 2,5%, (iv) DCP 5% y (v) DCP 10% para revelar su comportamiento de fusión y cristalización. El PCO neto fue moldeado por compresión en una prensa caliente usando las mismas condiciones que para PCO reticulado para proporcionar una historia térmica idéntica. Durante el primer ciclo de calentamiento, el PCO neto mostró una temperatura de fusión de  $60,3^\circ\text{C}$  mientras no se detectó transición vítrea para PCO neto durante el intervalo  $-50 < T < 100^\circ\text{C}$ . Según Calderon and Morris, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1.967, 5, 1.283-1.292, el punto de fusión cristalino para PCO depende linealmente del porcentaje de contenido en *trans*-vinileno en el polímero; específicamente, se indicó  $T_m = 60^\circ\text{C}$  para un contenido en *trans*-vinileno del 78% en PCO. Para la muestra de PCO neta descrita en la presente memoria, el contenido de *trans*-vinileno es 80,6%, de manera que la transición de fusión medida de  $60,3^\circ\text{C}$  está de acuerdo con la bibliografía anterior Calderon and Morris, supra. Durante el primer ciclo de enfriamiento, el PCO neto muestra una exoterma de cristalización a  $37^\circ\text{C}$ . Un segundo ciclo de calentamiento muestra el mismo resultado que el primer ciclo

de calentamiento.

La reticulación de PCO con peróxido de dicumilo presenta un impacto espectacular en su comportamiento de cristalización y fusión. El punto de fusión,  $T_m$ , el punto de cristalización,  $T_c$ , y la entalpía de fusión (relacionada con grado de cristalinidad),  $\Delta H$ , se representan gráficamente en la Figura 1 y se resumen en la Tabla 2 que sigue:

5 **Tabla 2. Características Térmicas de PCO Curado.**

| Código Muestra | Peróxido Añadido/% | $T_m/^{\circ}\text{C}$ | $T_c/^{\circ}\text{C}$ | $\Delta H/\text{J g}^{-1}$ |
|----------------|--------------------|------------------------|------------------------|----------------------------|
| PCO5-0         | 0                  | 60,3                   | 39,0                   | 57,8                       |
| PCO5-1         | 1                  | 55,2                   | 35,5                   | 62,8                       |
| PCO5-2,5       | 2,5                | 52,7                   | 31,3                   | 54,7                       |
| PCO5-5         | 5                  | 38,2                   | 16,8                   | 35,1                       |
| PCO5-10        | 10                 | 16,7                   | -16,0                  | 22,9                       |

Se observa un efecto significativo del grado de reticulación: tanto la  $T_m$  como la  $T_c$  de PCO disminuyen a medida que aumenta DCP, la primera por más de  $40^{\circ}\text{C}$  para reticulación de DCP al 10%. La entalpía de fusión también disminuye con la reticulación creciente, indicando una disminución en el grado de cristalinidad. Cuando disminuye la temperatura por debajo de  $T_c$ , las cadenas de PCO constituyentes empiezan a cristalizar, creciendo los cristales a un cierto tamaño y forma final. En el caso de PCO neto (sin puntos de reticulación), relativamente baja restricción para crecimiento de cristales de PCO debido a que se esperan altos resultados de movilidad de las cadenas poliméricas. Sin embargo, para las muestras de densidad de reticulación creciente, las cadenas poliméricas están restringidas contra difusión y reordenamiento conformacional, restringiéndose así cada vez más la cristalización. Como resultado, mayores cargas de peróxido dan lugar a un grado reducido de cristalinidad y la concomitante reducción de tamaño del cristal, inferida la última de la depresión observada en la temperatura de fusión. También se puede ver a partir de la Tabla 2 que la temperatura de fusión de PCO curado se puede adaptar mediante control de la carga de peróxido antes de curado. Por otra parte, cuando la cantidad de peróxido excede del 10%, se pierde el comportamiento de memoria de forma del PCO curado ya que tanto la  $T_m$  como la  $T_c$  están por debajo de la temperatura ambiente y la transición de fusión se amplía excesivamente.

#### 20 **Microestructura Cristalina.**

Se determinó la microestructura subyacente de PCO como afectada por reticulación usando dispersión de rayos x de gran ángulo (WAXS). De los perfiles de intensidad de todas las muestras de PCO excepto la PCO5-10, se encontró que la microestructura se caracteriza por la superposición de un halo amorfo y cuatro anillos de difracción cristalina de espaciado- $d$  casi constante, pero con intensidad que disminuye con la extensión creciente de reticulación. Por ejemplo, PCO curado con 1% en peso de peróxido de dicumilo muestra dos picos de dispersión fuertes a  $2\theta = 30,02^{\circ}$  (4,42 Å) y  $34,81^{\circ}$  (3,83 Å) que corresponde a las reflexiones 010 y 100/110 de la estructura de cristal triclínico de PCO, respectivamente. Adicionalmente, hay dos picos débiles,  $2\theta = 31,94^{\circ}$  (4,16 Å) y  $2\theta = 36,97^{\circ}$  (3,61 Å) correspondiendo, respectivamente a las reflexiones 110 y 201 de la estructura de cristal monoclinico de PCO.

Se analizaron los patrones WAXS para deconvolucionar las reflexiones constituyentes usando software Peakfit™. Los datos obtenidos se resumen en la Tabla 3, que sigue junto con un resumen de DMA, véase a continuación.

**Tabla 3. Resumen de los resultados WAXS.**

| Código   | % Área de Pico a $2\theta =$ |       |       |       | Grado de      | E' a $28^{\circ}\text{C}$ |
|----------|------------------------------|-------|-------|-------|---------------|---------------------------|
| Muestra  | 30,02                        | 31,94 | 34,81 | 36,97 | Cristalinidad | (MPa)                     |
| PCO5-0   | 11,25                        | 0     | 12,44 | 1,84  | 25,5          | 173,4                     |
| PCO5-1   | 9,85                         | 0     | 11,77 | 2,21  | 23,8          | 136,1                     |
| PCO5-2,5 | 7,78                         | 0,39  | 7,85  | 2,03  | 18,1          | 128,1                     |
| PCO5-5   | 7,38                         | 0,39  | 7,53  | 2,04  | 17,3          | 67,7                      |

|         |   |   |   |      |     |     |
|---------|---|---|---|------|-----|-----|
| PCO5-10 | 0 | 0 | 0 | 2,64 | 2,6 | 8,4 |
|---------|---|---|---|------|-----|-----|

A partir de los datos ajustados, se encontró que el grado de cristalinidad de PCO es 25,5% a temperatura ambiente, que está cerca de los resultados de DSC (28,8%) empleando los datos de entalpía de un cristal puro (216 J/g) de Schneider and Muller *Journal of Molecular Catalysis* 1.988, 46, 395-403. Adicionalmente, el grado de cristalinidad muestra una disminución monotónica con la reticulación creciente, la misma tendencia observada con DSC y también explicada por un efecto de restricción de puntos de reticulación que limitan el crecimiento de los cristales. De hecho, la muestra PCO5-10 (reticulación de DCP al 10%) no mostró cristalinidad significativa a temperatura ambiente; sin embargo, esto no significa que la muestra no pueda cristalizar. De los datos de DSC, se puede concluir que una fase cristalina de PCO5-10 funde durante el intervalo  $-15 < T < 30^{\circ}\text{C}$ , mientras que el análisis WAXS se realizó a temperatura ambiente ( $28^{\circ}\text{C}$ ). A esta temperatura la fusión es casi completa, proporcionando un grado medido de cristalinidad de sólo 2,6%.

Analizando los patrones de dispersión para el % de área de cada pico, se encontró que el efecto de reticulación-limitación sobre el grado de cristalinidad depende de la estructura de cristal asociada. Aunque los picos triclinicos a  $30,02$  y  $34,8$  grados  $2\theta$  disminuyen linealmente con la reticulación, los picos monoclinicos a  $31,9$  y  $36,97$  grados  $2\theta$  no parecen casi afectados por la reticulación. Es así evidente que la estructura de cristal triclinico es más sensible a la influencia de la restricción de la reticulación, mientras que la estructura de cristal monoclinico es más robusta, aunque aún un componente minoritario.

### **Propiedades Mecánicas Dinámicas**

El PCO de reticulación química también tiene un impacto directo sobre las propiedades termomecánicas, por ejemplo, módulo frente a temperatura, por el establecimiento de una red permanente e indirectamente por las transiciones morfológicas discutidas anteriormente. Revelando tales efectos por el uso de DMA, la Figura 2 muestra representaciones gráficas del módulo de almacenamiento de tracción ( $E'$ ) frente a la temperatura para los PCO curados preparados con cantidades variables de DCP. Todas las muestras de PCO se caracterizan por un módulo de almacenamiento de tipo sólido (aproximadamente 1,7 GPa) para temperaturas por debajo de  $T = -70^{\circ}\text{C}$  siendo este valor del módulo invariable a la densidad de reticulación. Para temperaturas por encima de  $T = -70^{\circ}\text{C}$ , el comienzo aparente de  $T_g$  en las muestras de PCO,  $E'$  empieza a disminuir gradualmente a un nivel que depende de la densidad de reticulación, pero que se expande 0,05 a 0,5 GPa. La disminución en el módulo con la reticulación en esta región de temperatura se puede comprender a partir de los resultados de la DSC y WAXS que mostraron que la reticulación reduce el grado de cristalinidad de PCO. Se tiene que esperar que la fase cristalina funcione como tanto el mecanismo de fijación para memoria de forma como un medio de control del módulo a temperatura ambiente por más de un orden completo de magnitud. Para temperaturas cercanas a  $T = 62^{\circ}\text{C}$ , próximas a la temperatura de fusión medida por DSC, el módulo de almacenamiento de PCO neto empieza a disminuir bruscamente a aproximadamente 2 MPa a la terminación de la fusión a  $71^{\circ}\text{C}$ . Como se encontró con DSC, esta temperatura de transición se observa mecánicamente que disminuye con el grado creciente de reticulación. Para temperaturas mayores que  $T_m$ , el módulo de PCO neto, traza (i), continúa disminuyendo a un punto en que el material fluye como un líquido viscoso, no mostrando un plateau de caucho persistente (Figura 2). Esta característica dificulta la aplicabilidad de PCO neto para uso como un polímero de memoria de forma debido a una incapacidad para ser deformado como un caucho por encima de  $T_m$  sin una rápida relajación de tensión. Por otra parte, el PCO curado, que contiene sólo peróxido al 1%, representado por trazas (ii), permitirá efectos de memoria de forma significativos debido a su persistente plateau de caucho por encima de  $72^{\circ}\text{C}$ . A medida que aumenta la cantidad de peróxido, aumenta el módulo plateau de caucho, permitiendo el almacenamiento de energía mecánica, mejorado, pero la temperatura de transición y la pendiente de la transición disminuyen. En el caso de PCO con DCP al 10%, PCO5-10, mostrado como traza (v) en la Figura 3, la respuesta termomecánica que se observa es inconducente a efectos de memoria de forma ya que la temperatura de fijación (cristalización) es menor que la temperatura ambiente de manera que la fijación de la forma requeriría enfriamiento subambiente y la forma temporal se esperaría que derivase mediante fusión parcial. Además, la transición de fusión es demasiado amplia para que tenga lugar una recuperación del alargamiento espectacular.

A partir de cada una de las curvas en la Figura 2, se determinaron las temperaturas de comienzo ( $T_1$ ) y de final ( $T_2$ ) de la transición de fusión, reconociendo que el comportamiento de memoria de forma se beneficiaría de una pequeña diferencia en  $T_1$  y  $T_2$ . La Figura 3(a) representa la influencia de contenido en peróxido sobre  $T_1$  (O) y  $T_2$  ( $\Delta$ ), observando que el comienzo de la temperatura ( $T_1$ ) corresponde estrechamente al punto de fusión medido por DSC (Tabla 2). Tanto  $T_1$  como  $T_2$  disminuyen ya que la cantidad de peróxido aumenta similar a  $T_m$  y  $T_c$  en la Tabla 2, pero más para  $T_2$ . La Figura 3(b) muestra la diferencia en las temperaturas de transición de comienzo y de final,  $\Delta T = T_2 - T_1$  ( $\square$ ), frente a la cantidad de peróxido añadida; a medida que la cantidad de peróxido aumenta,  $\Delta T$  aumenta, indicando una pérdida de brusquedad de la transición. La brusquedad de esta transición se puede cuantificar midiendo las pendientes máximas del trazado  $E'$  -Temp en la región de fusión de la Figura 2 y estos resultados se muestran en la Figura 3. Claramente, existe un compromiso entre brusquedad de la transición (alta para PCO neto) y elasticidad de caucho (baja para PCO neto) de manera que influye en el diseño de un polímero de memoria de forma óptima.

Se observó que la tendencia en el comportamiento termomecánico corresponde favorablemente con las observaciones

WAXS discutidas anteriormente. En particular, se encontró que el módulo a temperatura ambiente disminuye con el aumento de reticulación, justo a medida que disminuye el grado de cristalinidad como se indica en la Tabla 3.

## 5 **Efecto de Memoria de Forma**

Un ejemplo típico del efecto de memoria de forma de PCO curado con DCP al 2,5% en peso (PCO5-2,5) se muestra en la Figura 4. La forma sin tensión, primaria, de la muestra en estudio se fijó en la fase de reticulación que fuera una barra rectangular lineal (véase la Figura 4 a  $t = 0,7$  s), mientras que la forma secundaria (temporal) fue una película semicircular curvada a lo largo del eje largo y con un diámetro interno de 0,737 cm (véase la Figura 4 a  $t = 0$  s). Se consiguió tal forma calentando la muestra a un estado transparente a  $T = 70^\circ\text{C}$ , deformándose a una forma semicircular usando un mandril de pipeta y finalmente enfriando rápidamente la película curvada en agua de hielo, haciendo la muestra blanca translúcida y áspera. Se examinó la recuperación de la forma sumergiendo rápidamente la muestra curvada en un baño de agua calentado a  $T = 70^\circ\text{C}$ . Como se muestra en la Figura 4, la transición de la forma secundaria a la forma primaria está completamente dentro de  $t = 0,7$  segundos. Por el contrario, una muestra no reticulada, PCO5-0, no muestra tales excepcionales efectos de fijación de la forma y recuperación, un hallazgo para haber anticipado de los resultados de DMA que revelaron deficiente elasticidad por encima de la transición de fusión. Así, la tensión por tracción aplicada a la muestra por encima de la transición de fusión se relaja de algún modo de manera que no se almacena completamente en la cristalización y no se puede restaurar la forma primaria a temperatura elevada durante tiempos de observación razonables. Se debería observar que la densidad del PCO es menor que la del agua caliente; por lo tanto, durante la recuperación de la tracción en la configuración seleccionada, el polímero debe perseguir la flotabilidad. Muy recientemente, Landlein et al. indicó propiedades de memoria de forma de copolímero de oligo( $\epsilon$ -caprolactona)/(acrilato de n-butilo) (*Proc. Nat. Acad. Sci.* 2.001, 98, 842-847). Los inventores demostraron que la recuperación de la forma del copolímero requería 20 segundos para estar completada a  $70^\circ\text{C}$ . Comparado con estos resultados, la muestra de PCO curada de la presente descripción presenta una capacidad de recuperación de la forma bastante rápida; sin embargo, se realizó el ensayo con distintos protocolos de manera que no fuera factible una comparación directa.

Para evaluar cuantitativamente la velocidad de transición, se determinó la evolución del tiempo de curvatura ( $\kappa = 1/r$ ,  $r$  = radio del círculo que se superpone a la película curvada) para las muestras recuperadas por tratamiento de la imagen y se representó gráficamente frente al tiempo como se muestra en la Figura 5. Por comparación, las representaciones gráficas de la relajación de la curvatura para muestras diferentes, es claro que el PCO neto no se recupera a la forma original de  $\kappa = 0$ , al menos no en cinco segundos (datos más allá del intervalo gráfico mostrado) mientras que las muestras de PCO reticuladas muestran comportamiento de memoria de forma que es más rápido y más completo con densidad de reticulación creciente. De las muestras ensayadas, el 5% de peróxido muestra el mejor comportamiento de memoria de forma a  $70^\circ\text{C}$ . La transformación de la forma elegida fue arbitraria; es posible cualquier otra transformación de la forma dentro de los límites de alargamiento por tracción fijados por la resistencia del material, incluyendo enrollado a plano, plano a enrollado, cóncavo a plano, mate a brillo, brillo a mate, por nombrar algunos. Considerando los datos de WAXS presentados resumidos en la Tabla 3, la velocidad de recuperación (pendientes máximas de las representaciones gráficas en la Figura 5) aumenta con el grado creciente de cristalinidad, mientras se reticula la muestra. Adicionalmente, la extensión de recuperación aumenta con el grado de cristalinidad hasta 2,5% de DCP. Más allá de este nivel de reticulación, los aumentos en la reticulación tienen poco efecto en la extensión de la recuperación, sugiriendo la existencia de una composición de DCP óptima cerca del 5% en peso.

De acuerdo con la invención, se han preparado polímeros de PCO con control sobre la composición de dobles enlaces cis/trans y peso molecular proporcionado por el uso de catalizadores de rutenio. Las muestras de los polímeros se curaron usando peróxido de dicumilo de concentración variable y la influencia de la reticulación sobre las propiedades térmicas, microestructurales y termomecánicas determinadas. Además, se investigó la dependencia de las características de memoria de forma deseables con el grado de reticulación, revelando influencias competitivas de cristalinidad para la fijación de la forma visto que disminuye con la reticulación y la elasticidad de caucho por encima de  $T_m$ , se observó que aumentaba con la reticulación como se esperaba. Aunque PCO lineal, neto, no presenta efecto de memoria de forma debido a la ausencia de un plateau de caucho por encima de la temperatura de transición de fusión, una pequeña cantidad de reticulación de peróxido ( $\sim 1\%$ ) imparte efecto de memoria de forma a PCO. Se observó un efecto de memoria de forma rápida para el PCO reticulado que resulta cuando se sumergieron muestras deformadas fijadas por cristalización en un baño de agua caliente. En el caso de PCO que contiene, o 2,5 o 5% de peróxido, la recuperación total de la forma a partir de una curvatura,  $\kappa = 0,14 \text{ mm}^{-1}$  a cero tiene lugar en 0,7 s a  $70^\circ\text{C}$ .

Se prepararon diversas mezclas de PCO y otros polímeros incluyendo estireno-butadieno, EVA y poliuretano usando diferentes proporciones de los polímeros en las mezclas y se evaluó la caracterización isotérmica de la rigidez, la fusión termomecánica y otras propiedades de por sí y en comparación con PCO, EVA, SBR, poliuretano en forma no mezclada.

### Modificación de la rigidez isotérmica en la mezcla con caucho blando de estireno-butadieno

Se determinaron los módulos de almacenamiento de las mezclas de PCO usando diferentes proporciones de SBR y se compararon usando el gradiente de temperatura y procedimientos isotérmicos. Los resultados se presentan en las Figuras 6 y 7. Como se muestra en la Figura 6, a temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea, todas las muestras tienen el mismo nivel de rigidez a aproximadamente 2 GPa y todas las mezclas excepto el SBR puro presentan las mismas transiciones vítreas a alrededor de -50°C. En el caso en que el PCO es el componente dominante, representa la fase continua en la mezcla y la transición parece ser la transición vítrea de PCO. A temperaturas por encima de la transición vítrea, las mezclas evidencian diferentes valores de rigidez, los refuerzos disminuyen con cantidades crecientes del componente SBR. Los módulos de almacenamiento a 37°C de las mezclas se muestran en la Figura 7. Los resultados indican que la rigidez disminuye directamente con la proporción creciente de componente SBR, es decir el SBR ablanda el PCO. El PCO parece ser totalmente inmiscible con el SBR ya que en las mezclas investigadas el PCO retiene la misma temperatura de fusión. Esta conclusión alcanzada consiste en que cuando se mezclan el PCO y SBR por encima de la temperatura de fusión del PCO, las mezclas son de color blanco en vez de ser transparentes. En este caso, las temperaturas críticas y la rigidez del caucho se pueden ajustar independientemente. También se verificó la manera en que el SBR modificaba el PCO a una temperatura de 37°C (temperatura corporal) por la caracterización isotérmica. La tendencia parece ser lineal con las fracciones de peso de PCO en los intervalos investigados.

### Modificación de la rigidez a temperatura corporal y también las temperaturas de transición por mezcla con componentes compatibles.

Se mezcló PCO con otros componentes, incluyendo Vestenamer 6213, un PCO con diferente tacticidad con menor contenido en trans de manera que disminuye la temperatura de fusión a por debajo de la de Vestenamer y EVA. Ambos componentes fueron compatibles con PCO-8012 actuaron disminuyendo las temperaturas de fusión significativamente, ambos de los resultados DMTA (Figura 8) y los resultados de DSC. Esto fue lo esperado ya que el PCO en la combinación y sus estructuras son casi las mismas excepto el contenido trans-cis. Sin embargo, la compatibilidad de EVA con PCO fue inesperada. Se asume que la miscibilidad resulta de la similitud de la porción de etileno y puede cambiar con variaciones del contenido en etileno en el EVA. Los resultados de DSC obtenidos con PCO/EVA muestran que existen dos fases de fusión, una para el PCO y la otra para el EVA. DMTA también da como resultado dos fases de fusión, ya que se presentan dos fases de transiciones de fusión y dos niveles de plateau. Esto indicaría que puede existir una doble red en las mezclas y EVA puede actuar como un agente de reticulación.

Además de SBR, EVA y otros materiales de partida de PCO, se prepararon polímeros de memoria de forma usando diversos poliuretanos de caucho como el segundo material en la mezcla con resultados similares.

También según la presente descripción, el módulo de temperatura corporal de materiales de PCO reticulados puede aumentar sustancialmente por la adición de polvos de carga inorgánicos u orgánicos. Como ejemplo, se mezcló PCO (Vestenamer 8012®) con diferentes cantidades de nitrato de boro (Advanced Ceramics, PT-140). Se realizó la mezcla a  $T = 80^{\circ}\text{C}$  durante 10 minutos para asegurar el mezclamiento completo usando un mezclador Brabender® de doble tornillo con un volumen de cámara de 30 ml. La velocidad de rotación de los tornillos se fijó a 2,62 rad/s (25 rpm). Los materiales se mezclaron con bastante facilidad incluso al 30% en peso de la carga sólida, un hallazgo atribuido a la baja viscosidad del PCO, un mismo agente auxiliar de elaboración. Se cree que, cuanto más se cree eso, un mayor contenido en carga (hasta 50%) puede ser factible para este sistema. El agente de reticulación usado es peróxido de dicumilo y la cantidad es 1 en peso PHR basado en la cantidad de PCO añadida y no el PCO más BN. Se prensaron los materiales compuestos y se curaron térmicamente en una prensa caliente a 180°C durante 10 minutos bajo una carga de 8 toneladas métricas. Las películas resultantes se suavizaron y se les dio color blanco de cáscara de huevo. Los ensayos de memoria de forma en agua caliente (~80°C) mostraron una recuperación rápida y completa. La Figura 9 muestra que el módulo de almacenamiento de tracción tiende a la temperatura corporal (37°C) y una temperatura en el intervalo del caucho ( $T = 60^{\circ}\text{C}$ ). Está claro que la carga permite un aumento controlado en el módulo. El aumento en el módulo a la temperatura corporal puede permitir la satisfacción de requerimientos de rigidez en aplicaciones biomédicas y en particular stents. La elevación del módulo de caucho aumenta la capacidad de trabajo mecánico disponible durante la utilización o en el retorno de un objeto de memoria de forma de las formas temporales a permanentes. Muchas otras cargas pueden proporcionar adaptación del módulo de almacenamiento de tracción, módulo de pérdida de tracción y alargamiento lineal (el alargamiento más allá del cual se pierde elasticidad), incluyendo pero no limitándose a: sílice, dióxido de titanio, arcilla de montmorillonita, fibra cortada Kevlar™, nitrato de aluminio, bario y subcarbonato de bismuto. Varias de estas cargas (subcarbonato de bario y bismuto) pueden permitir al mismo tiempo radio-opacificación. La adición de dióxido de titanio permite simultáneamente una fuerte absorción UV beneficiosa para corte con láser de artículos de memoria de forma finos.

Se espera que las cargas de conductividad térmica excepcionalmente altas, tales como nitrato de boro, mejoren la velocidad de recuperación de la forma en el efecto de memoria de forma por disminución del tiempo para que el artículo alcance homogeneidad térmica.

Así, la presente descripción proporciona un polímero de memoria de forma ventajosa que incluye policicloocteno químicamente reticulado sintetizado a partir de cis-cicloocteno con un contenido en dobles enlaces trans alto. La presente descripción proporciona además un método ventajoso para formar un polímero de memoria de forma que

incluye conducir una polimerización por metátesis de apertura de anillo de cis-cicloocteno en presencia de un catalizador de Grubbs y hacer reaccionar el policicloocteno formado con peróxido de dicumilo a una temperatura elevada para curar el policicloocteno.

- 5 Aunque los polímeros y las metodologías de elaboración de la presente descripción se han descrito con referencia a realizaciones ejemplares específicas de la misma, la presente descripción no tiene que limitarse a tales realizaciones ejemplares. Más bien, como será fácilmente evidente para los expertos en la materia, las explicaciones de la presente descripción son susceptibles de muchas implantaciones y/o aplicaciones. Por supuesto, se contemplan por la presente memoria modificaciones y/o cambios en la selección de polímeros específicos, proporciones de polímeros, condiciones de tratamiento y aplicaciones de uso final y tales modificaciones y/o cambios están incluidos
- 10 dentro del alcance de la presente invención, como se explica mediante las reivindicaciones que siguen.

# REIVINDICACIONES

1. Un polímero de memoria de forma que comprende policicloocteno químicamente reticulado; en el que se puede obtener el policicloocteno por polimerización de metátesis por apertura de anillo de cis-cicloocteno; en el que el policicloocteno presenta un contenido en doble enlace trans de 68 a 81% y en el que el policicloocteno químicamente reticulado comprende una fase de policicloocteno cristalino.
2. Un polímero de memoria de forma según la reivindicación 1, que se ha curado por adición de peróxido de dicumilo al policicloocteno.
3. Un polímero de memoria de forma según la reivindicación 2, curado además por reticulación química en el calentamiento.
4. Un polímero de memoria de forma según la reivindicación 3, que después de curado se enfría a temperatura ambiente.
5. Un polímero de memoria de forma según la reivindicación 2, con una temperatura de transición regulable ( $T_m$  de PCO) de 19 a 61°C.
6. Un polímero de memoria de forma según la reivindicación 2, en el que una forma sin tensión primaria del polímero se recupera en 1 segundo con la exposición a temperaturas por encima del punto de fusión de la fase polimérica cristalina.
7. Un artículo moldeado con polímero de memoria de forma formado a partir de un policicloocteno químicamente reticulado según la reivindicación 1.
8. Un material de impresión para moldeo, duplicado, creación rápida de prototipos y grabación en relieve, que comprende un polímero de memoria de forma según la reivindicación 2.
9. Un sensor de temperatura que comprende un polímero de memoria de forma según la reivindicación 2.
10. Un material de impresión médica para odontología, ortopedias y podología que comprende un polímero de memoria de forma según la reivindicación 2.
11. Método para formar un polímero de memoria de forma que comprende conducir una polimerización de metátesis por apertura del anillo de cis-cicloocteno en presencia de un catalizador de Grubbs para formar un policicloocteno con un contenido en dobles enlaces trans de 68 a 81% y hacer reaccionar el policicloocteno formado con peróxido de dicumilo a una temperatura elevada para curar el policicloocteno, formándose de ese modo un policicloocteno químicamente reticulado que comprende una fase de policicloocteno cristalina.
12. Método según la reivindicación 11, en el que dicho catalizador es  $\text{RuCl}_2(\text{=CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ .
13. Método según la reivindicación 11, en el que dicho catalizador es un catalizador de Grubbs modificado con dihidroimidazoliideno.
14. Método según la reivindicación 11, en el que dicho curado se realiza en un molde.
15. Un polímero de memoria de forma obtenible por el procedimiento según la reivindicación 11.

Figura 1. Dependencia de la cantidad de peróxido añadido con las temperaturas de fusión (O) y cristalización (□) de PCO curado.

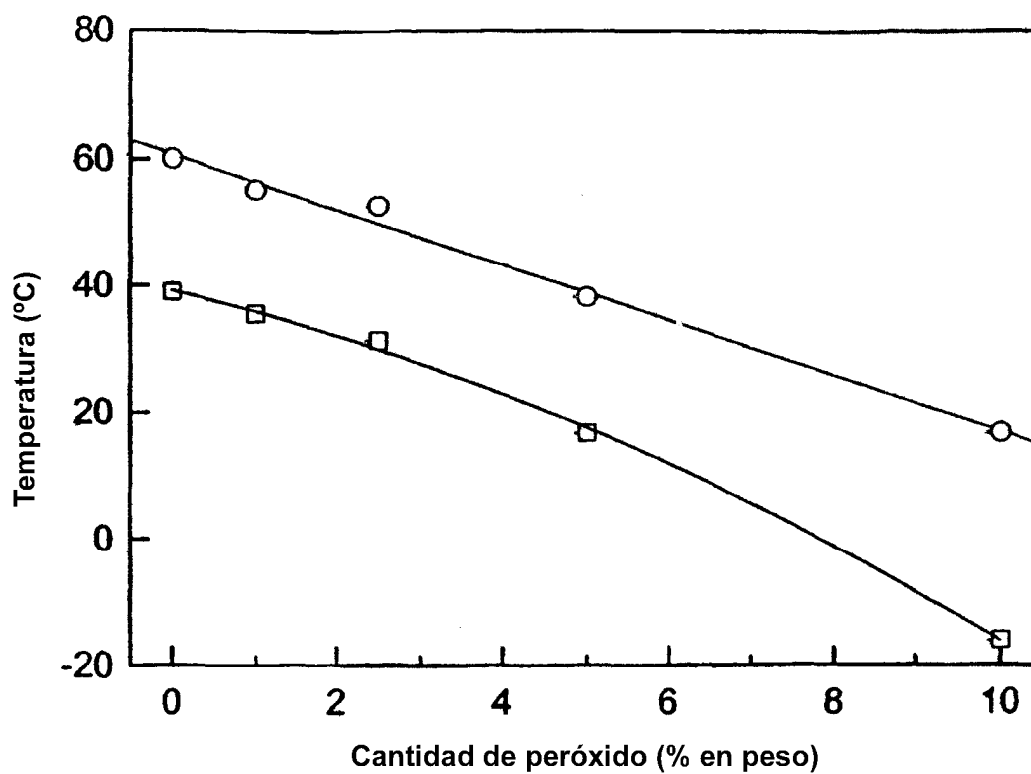


Figura 2. Módulo de almacenamiento de tracción ( $E'$ ) frente a la temperatura para los PCO curados en un modo de oscilación de tensión lineal usando 1 Hz de frecuencia y 4°C/min de velocidad de gradiente: (i) DCP 0 %, (ii) DCP 1 %, (iii) DCP 2,5 %, (iv) DCP 5% y (v) DCP 10 %.

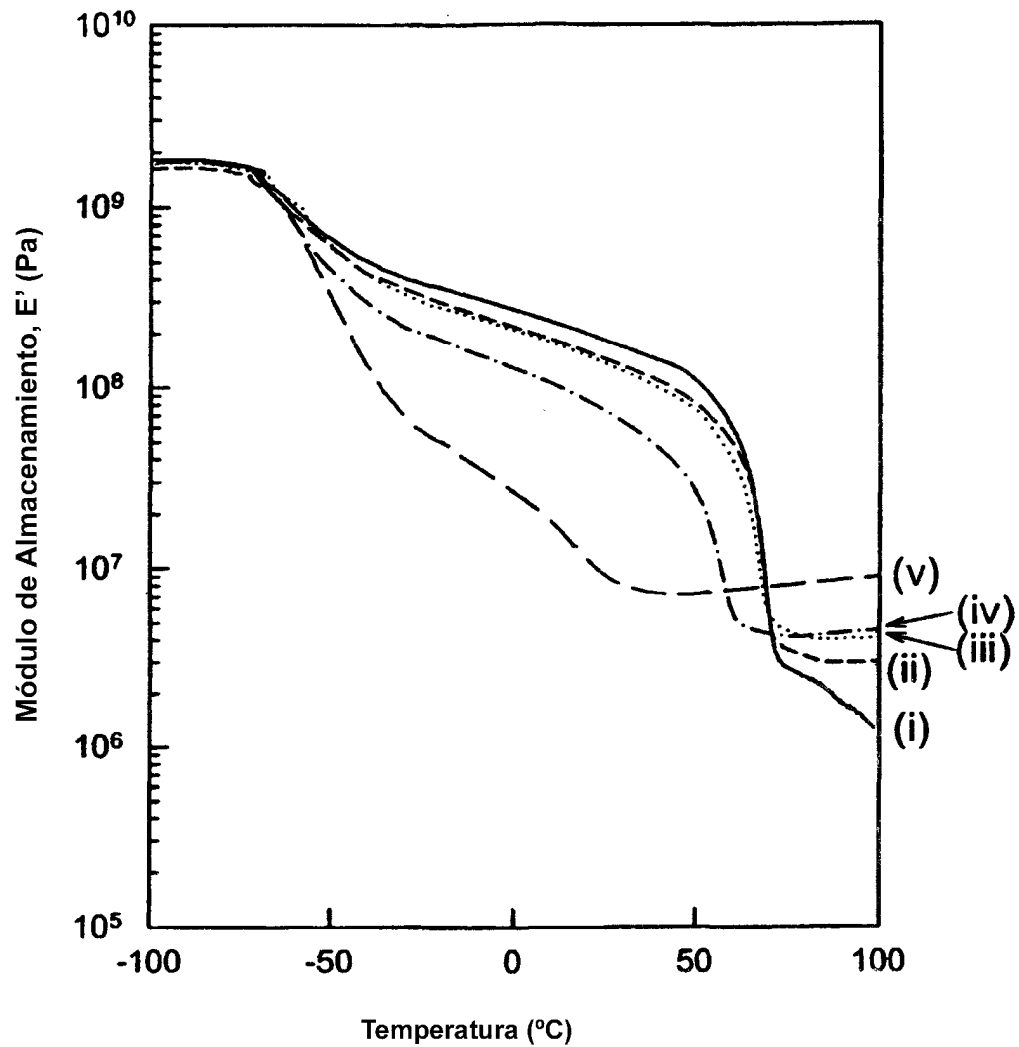


Figura 3. (a) Dependencia de la cantidad de peróxido añadido en  $T_1$  (O) y  $T_2$  ( $\Delta$ ) que son las temperaturas de comienzo y de final de transición, respectivamente, determinadas a partir de las curvas en la Figura 4; (b)  $\Delta T$  ( $\square$ ) frente a la cantidad de peróxido añadida, donde  $\Delta T$  es la diferencia entre  $T_1$  y  $T_2$ .

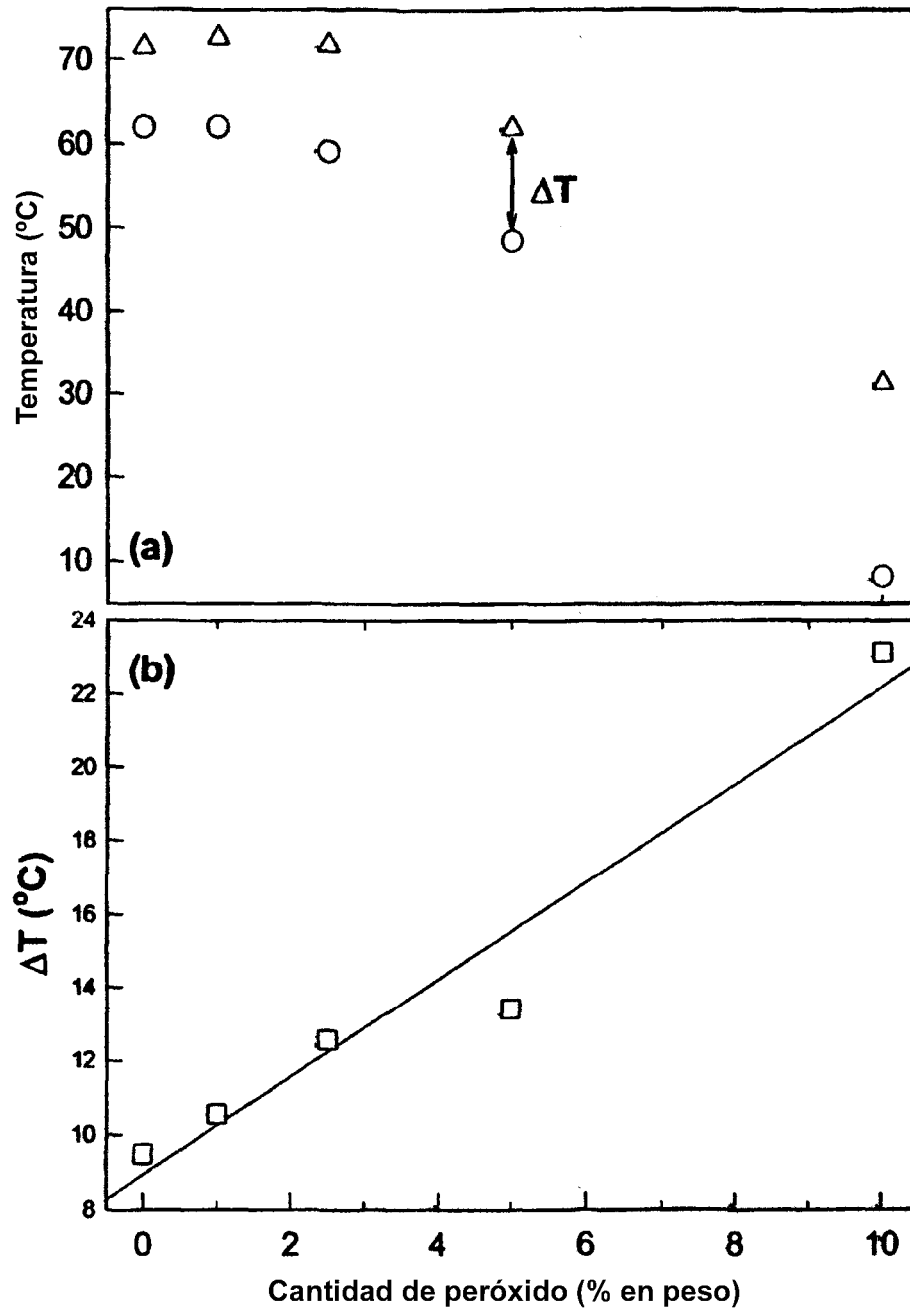


Figura 4. Comportamiento de memoria de forma de PCO con DCP 2,5% siguiendo inmersión rápida en agua a  $T = 70^{\circ}\text{C}$ . La muestra experimenta la transición de forma temporal (circular) a permanente (lineal) dentro de 0,7 s. La muestra se colorea de rojo.

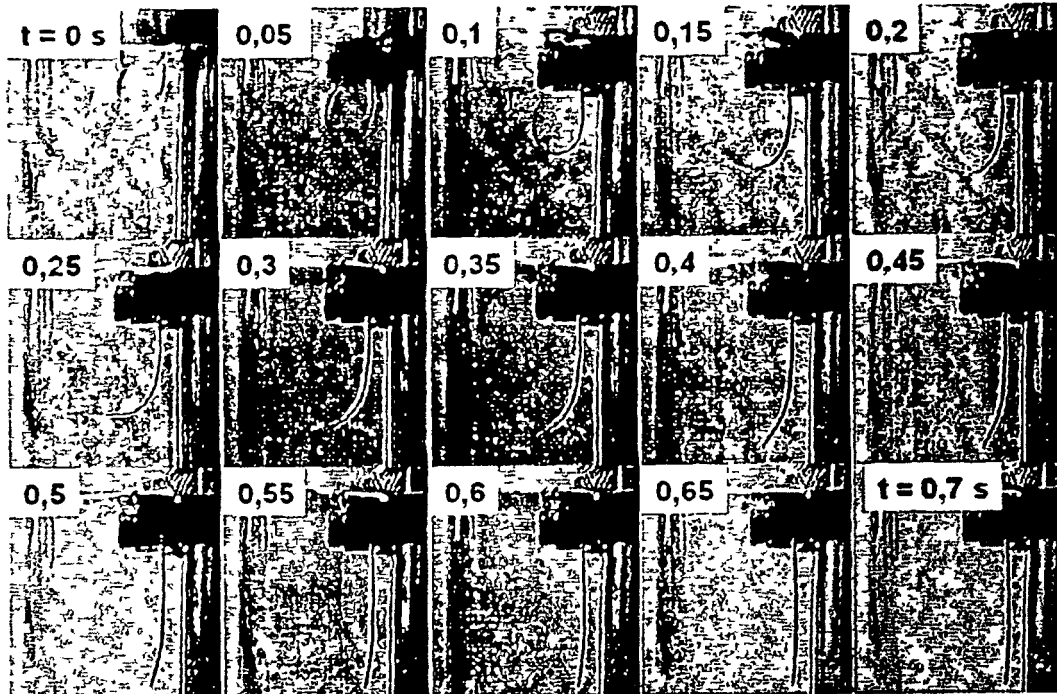


Figura 5. Curvatura,  $\kappa$ , frente al tiempo transcurrido a  $T = 70^\circ\text{C}$ : (i) DCP 0% (O). (ii) DCP 1% ( $\Delta$ ), (iii) DCP 2,5% ( $\square$ ), (iv) DCP 5% ( $\nabla$ ).

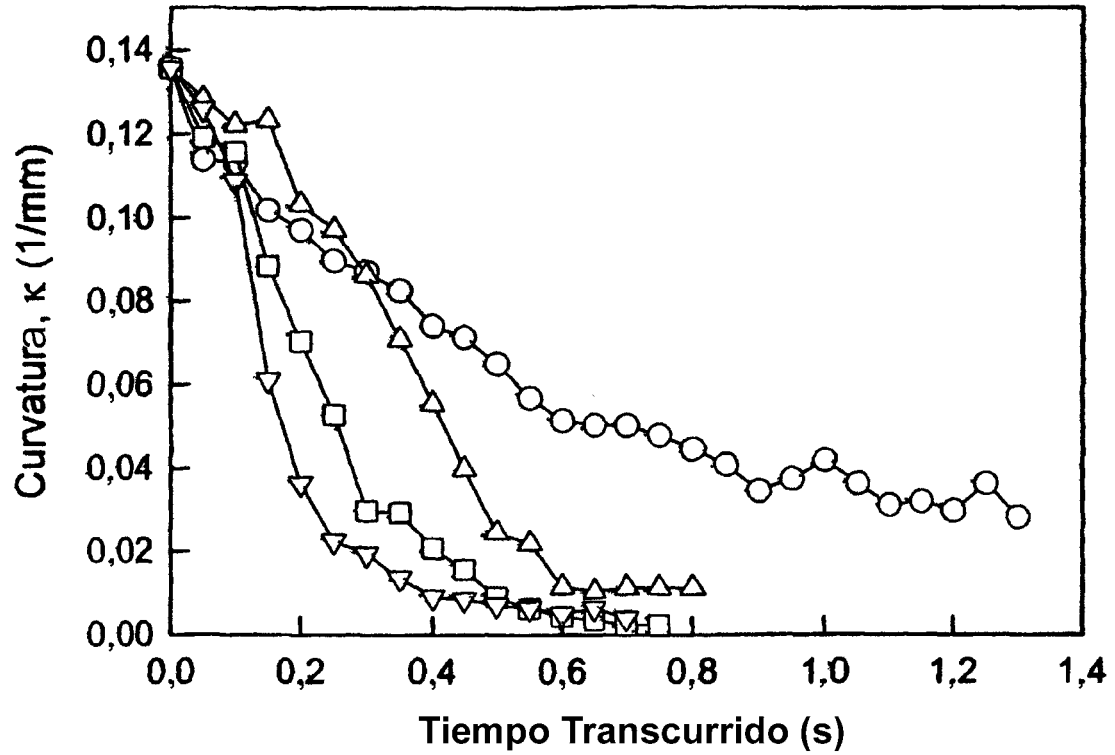


Figura 6. Módulo de almacenamiento de tracción ( $E'$ ) frente a la temperatura para mezclas de PCO:SBR curadas en un modo de oscilación de tracción lineal usando 1 Hz de frecuencia y 4°C/min de velocidad de gradiente: (i) Línea continua: SBR, (ii) Líneas discontinuas cortas: PCO:SBR (40:60), (iii) Líneas discontinuas largas: PCO:SBR (60:40), (iv) Líneas discontinuas medias: PCO:SBR (80:20). (Todas las muestras se mezclaron fundidas con 1% de DCP y se reticularon a 180°C durante 30 minutos)

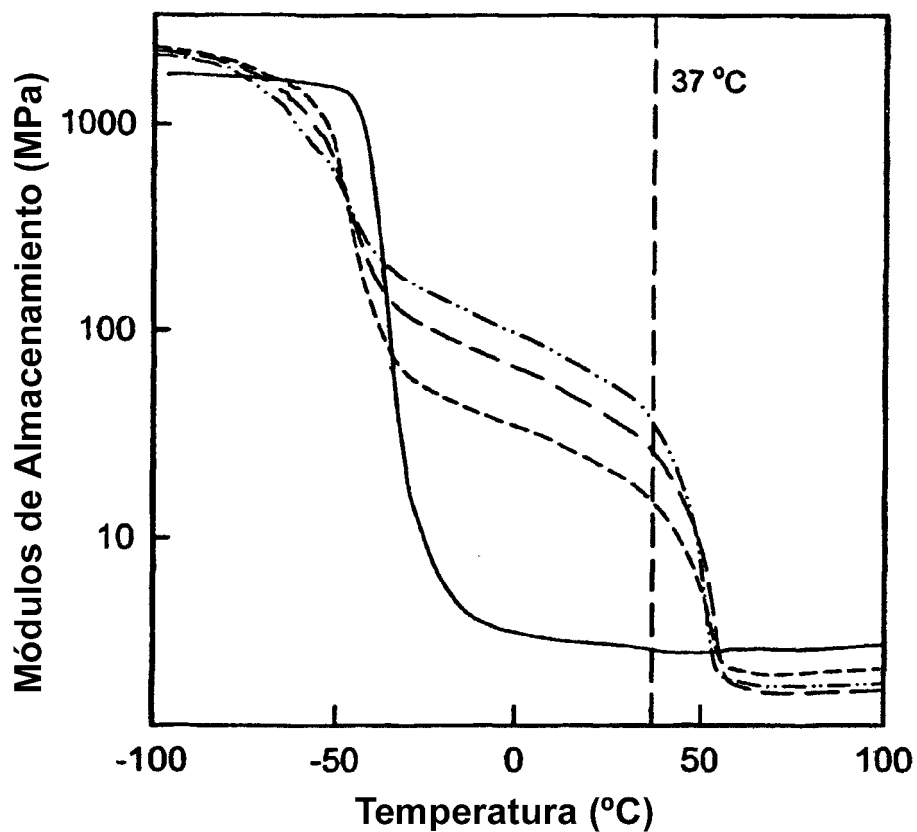


Figura 7. Dependencia del módulo de almacenamiento de tracción en % en peso de PCO en mezclas de PCO:SBR preparadas por mezcla en estado fundido y reticulación con PCO al 1% en peso a  $T=180^{\circ}\text{C}$  durante 30 min.

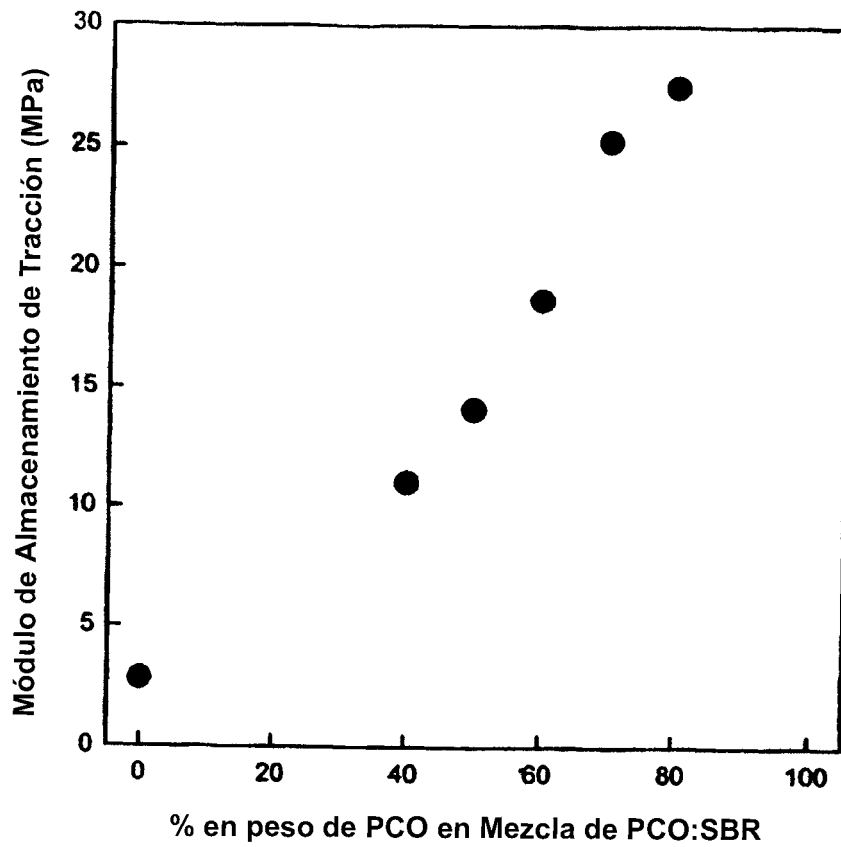


Figura 8. Módulo de almacenamiento de tracción ( $E'$ ) frente a la temperatura para mezclas de PCO curado en un modo de oscilación de tensión lineal usando 1 Hz de frecuencia y 4°C/min de velocidad de gradiente: (i) Línea continua: PCO-8012, (ii) Líneas discontinuas con doubles puntos: PCO-8012:SBR (75:25), (iii) Líneas discontinuas cortas: PCO-8012:EVA (60:40) (iv) Líneas discontinuas largas: PCO-8012:PCO-6213 (50:50).

(Todas las muestras se mezclaron fundidas con 1% de DCP y se reticularon a 180°C durante 30 minutos)

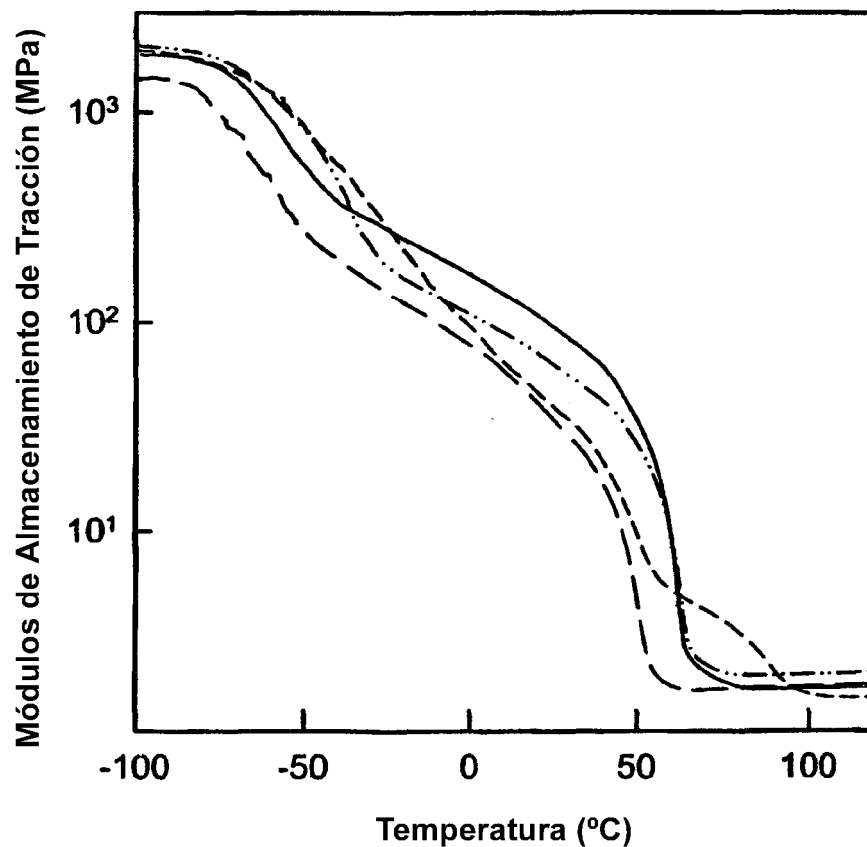


Figura 9. Aumento del módulo de almacenamiento de material compuesto a 37°C (abierto) y 60°C (cargado) con cantidad de carga añadida (se observó una relación casi lineal dentro del intervalo experimental).

