(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 812 175**

(51) Int. CI.:

A61L 27/32 (2006.01)
A61L 27/18 (2006.01)
A61L 27/10 (2006.01)
A61L 27/00 (2006.01)
A61L 27/44 (2006.01)
C09C 1/02 (2006.01)
C09C 1/00 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)
B01J 2/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.09.2017 PCT/EP2017/072414**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **15.03.2018 WO18046574**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2017 E 17771689 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2020 EP 3509733**

(54) Título: **Polvo compuesto que contiene sal de calcio con partículas microestructuradas**

(30) Prioridad:

08.09.2016 EP 16001952

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.03.2021

(73) Titular/es:

SCHAEFER KALK GMBH & CO. KG (100.0%)
Louise-Seher-Strasse 6
65572 Diez, DE

(72) Inventor/es:

VUCAK, MARIJAN

(74) Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

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

Polvo compuesto que contiene sal de calcio con partículas microestructuradas

[0001] La presente invención se refiere a un polvo compuesto que contiene sal de calcio, a un método para su producción, a su uso, así como a componentes que pueden obtenerse a través de sinterización selectiva por láser, exceptuando implantes para aplicaciones en el área de la neurocirugía, la cirugía bucal, la cirugía maxilar, la cirugía facial, la cirugía de cuello, la cirugía nasal y de oído, así como de la cirugía de manos, la cirugía de pies, la cirugía de tórax, la cirugía costal y la cirugía de hombros. La invención está definida exclusivamente por las reivindicaciones que se adjuntan.

[0002] El carbonato de calcio, $CaCO_3$, es una sal de calcio del ácido carbónico que actualmente se utiliza en muchos ámbitos de la vida cotidiana. De este modo, se utiliza en particular como aditivo o agente de modificación en papel, pinturas, plásticos, tintas, adhesivos y productos farmacéuticos. En los plásticos, el carbonato de calcio sirve principalmente como agente de carga, para reemplazar el polímero comparativamente más caro.

[0003] También se conocen los materiales compuestos (materiales mixtos) que designan un material de dos o más componentes unidos que posee otras propiedades del material distintas de las de sus componentes individuales. Para las propiedades de los materiales compuestos son importantes las propiedades de los materiales y la geometría de los componentes. En particular, los efectos relativos al tamaño suelen tener un papel importante. La unión tiene lugar generalmente a través de un arrastre de forma o por adherencia de materiales, o a través de una combinación de ambos.

[0004] Además, también se conocen las partículas microestructuradas de materiales compuestos que contienen sales de calcio, en particular carbonato de calcio.

[0005] Así, WO 2012/126600 A2 describe partículas microestructuradas de materiales compuestos que pueden obtenerse a través de un método en el que se combinan partículas grandes con partículas pequeñas, en donde

- las partículas grandes presentan un diámetro medio de partícula en el intervalo de 0,1 µm a 10 mm,
- el diámetro medio de partícula, de las partículas pequeñas, es como máximo 1/10 del diámetro medio del tamaño de partícula, de las partículas grandes,
- las partículas grandes comprenden al menos un polímero,
- las partículas pequeñas comprenden carbonato de calcio,
- las partículas pequeñas se disponen sobre la superficie de las partículas grandes y/o se distribuyen de forma no homogénea dentro de las partículas grandes, en donde las partículas pequeñas comprenden partículas de carbonato de calcio precipitadas, con un tamaño medio de partícula en el intervalo de 0,01 µm a 1,0 mm. Además, en WO 2012/126600 A2 se describen partículas compuestas microestructuradas que pueden obtenerse a través de un método en el que se combinan partículas grandes con partículas pequeñas, en donde
- las partículas grandes presentan un diámetro medio de partícula en el intervalo de 0,1 µm a 10 mm,
- el diámetro medio de partícula, de las partículas pequeñas, es como máximo 1/10 del diámetro medio del tamaño de partícula de las partículas grandes,
- las partículas grandes comprenden al menos un polímero,
- las partículas pequeñas comprenden al menos una sal de calcio,
- las partículas pequeñas se disponen sobre la superficie de las partículas grandes y/o se distribuyen de forma no homogénea dentro de las partículas grandes,

en donde las partículas grandes comprenden al menos un polímero reabsorbible con un peso molecular medio en el intervalo de 500 g/mol a 1.000.000 g/mol.

[0006] Las partículas compuestas mostradas en WO 2012/126600 A2 deben ser adecuadas sobre todo como aditivo, en particular como aditivo de polímeros, como sustancia aditiva o como material inicial para la producción de componentes, para aplicaciones en la ingeniería médica y/o en la microtecnología y/o para la producción de objetos expandidos. En el documento, entre otros, se menciona el método de la sinterización selectiva por láser (método SLM).

[0007] Sin embargo, se consideran deseables materiales más adecuados para la sinterización selectiva por láser. Una desventaja de las partículas compuestas de WO 2012/126600 A2 es en particular su mala capacidad de fluidez, que también puede reducirse solo parcialmente a través del uso de agentes antiaglomerantes. Sobre todo para la producción de implantes no se consideran ventajosas las adiciones de agentes antiaglomerantes de este tipo puesto que, en general, estos influyen desventajosamente en las propiedades del implante resultante, en particular en su biotolerancia y su biodegradabilidad. Además, a causa de la mala capacidad de fluidez, se dificulta el transporte en la instalación de sinterización por láser.

[0008] En la producción de componentes a través de sinterización por láser, utilizando los materiales de WO 2012/126600 A2, se presentan los siguientes problemas adicionales. Si bien puede realizarse la sinterización de partículas trituradas de material compuesto, no son completamente satisfactorios sin embargo la calidad y el acabado de la superficie, así como la densidad de los componentes resultantes. Se considerarían deseables en particular un comportamiento de contracción mejorado y una estabilidad dimensional mejorada de los componentes resultantes, así como un comportamiento de conducción térmica mejorado, por fuera del área tratada con láser. Asimismo, se consideraría deseable un comportamiento de producción de componentes más eficiente.

[0009] Considerando estos antecedentes, el objeto de la presente invención consiste en mostrar posibilidades para proporcionar un polvo compuesto que contenga sal de calcio con propiedades mejoradas. En particular debe proporcionarse un material con propiedades de sinterización por láser mejoradas, que en particular posea una capacidad de fluidez mejorada, que en la sinterización por láser posibilite la producción de componentes con una calidad y un acabado de la superficie mejorados, así como una densidad del componente mejorada y que en particular muestre un comportamiento de contracción mejorado y una estabilidad dimensional mejorada de los componentes resultantes, así como un comportamiento de conductividad térmica mejorado, por fuera del área tratada con láser. Además, se considera deseable un proceso de producción de componentes más eficiente. Por último, un objetivo de la presente invención consiste también en la puesta a disposición de componentes particularmente ventajosos. Asimismo, se buscan productos libres de disolventes, que en particular puedan emplearse sin problemas en ámbitos con especificaciones restrictivas con respecto a la presencia de residuos de disolventes en el producto. A este respecto, pueden destacarse en particular productos para aplicaciones de ingeniería médica, que en general deben estar completamente exentos de disolventes. Por último, se buscaron también posibilidades para impedir lo mejor posible la degradación térmica, en particular la degradación de polímeros, durante la producción de los productos finales.

[0010] Esos objetos mencionados, así como otros objetos no mencionados de forma concreta, que pueden derivarse directamente del contexto anterior, se solucionan a través de la puesta a disposición de un polvo compuesto con todas las características de la presente reivindicación 1. Las reivindicaciones dependientes que se refieren a la reivindicación 1 describen variantes particularmente convenientes del polvo compuesto. La reivindicación relativa al uso se refiere a una aplicación particularmente conveniente del polvo compuesto según la invención. Además, se solicita la protección de un componente particularmente ventajoso, que puede obtenerse a través de sinterización selectiva por láser, que contiene un polvo compuesto según la invención, exceptuando implantes para aplicaciones en el área de la neurocirugía, la cirugía bucal, la cirugía maxilar, la cirugía facial, la cirugía de cuello, la cirugía nasal y de oído, así como de la cirugía de manos, la cirugía de pies, la cirugía de tórax, la cirugía costal y la cirugía de hombros.

[0011] A través de la puesta a disposición de un polvo compuesto con partículas microestructuradas, que puede obtenerse a través de un método en el que se combinan partículas grandes con partículas pequeñas, en donde

- las partículas grandes presentan un diámetro medio de partícula en el intervalo de 10 µm a 10 mm,
- las partículas grandes comprenden al menos un polímero,
- las partículas pequeñas se disponen sobre la superficie de las partículas grandes y/o se distribuyen de forma no homogénea dentro de las partículas grandes,
- las partículas pequeñas comprenden una sal de calcio,
- las partículas pequeñas presentan un tamaño medio de partícula en el intervalo de 0,01 µm a 1,0 mm,

en donde las partículas del polvo compuesto presentan un tamaño medio de partícula d_{50} en el intervalo de 10 µm hasta menos de 200 µm y el porcentaje microgranular del polvo compuesto es menor que el 50 % en volumen, Es posible, de un modo difícilmente predecible, poner a disposición un polvo compuesto que contiene una sal de calcio, con partículas microestructuradas con propiedades mejoradas, que en particular son excelentemente adecuadas para el uso en métodos de sinterización por láser. El polvo compuesto según la invención posee una capacidad de fluidez mejorada, en el método de sinterización por láser permite la producción de componentes con una calidad y un acabado de la superficie mejorados, así como con una densidad del componente mejorada. Al mismo tiempo, los componentes resultantes muestran en particular un mejor comportamiento de contracción y una estabilidad dimensional mejorada. Asimismo, puede constatarse un mejor comportamiento de conductividad térmica por fuera del área tratada con láser.

[0012] El polvo compuesto según la invención permite además una producción de componentes más eficiente, en particular utilizando el método de sinterización por láser. El flujo de masa fundida, de la masa fundida que puede obtenerse mediante el uso del polvo compuesto según la invención, aumenta (mejora) notablemente. El polvo compuesto según la invención puede procesarse mejor en comparación con materiales convencionales, en particular utilizando el método SLM, y posibilita una estructura de capas notablemente mejor en el método SLM. Los componentes que pueden obtenerse mediante el uso del polvo compuesto según la invención, utilizando el método SLM, se caracterizan por una calidad extremadamente elevada y, en comparación con componentes que fueron producidos según el método SLM utilizando materiales convencionales, muestran muchos menos puntos

defectuosos, una densidad del componente más elevada, preferentemente mayor que el 95 %, en particular mayor que el 97 %, así como una menor porosidad. Al mismo tiempo el contenido de productos de degradación es mucho menor en los componentes resultantes, y la compatibilidad celular de los componentes es extremadamente elevada.

[0013] También es excelente el resto de las propiedades de los componentes que pueden obtenerse de este modo. Los componentes presentan propiedades mecánicas muy buenas, así como una muy buena estabilidad del pH. Al mismo tiempo se mejora significativamente la biotolerancia de los componentes. Mediante el uso de polímeros puros no pueden obtenerse componentes comparables; particularmente no se conocen polvos de polímeros correspondientes que puedan procesarse utilizando el método SLM.

[0014] Otra ventaja de la presente invención puede observarse en el hecho de que las propiedades del polvo compuesto según la invención, en particular las propiedades de fluidez del polvo compuesto, pueden controlarse de forma específica y regularse a través de las cantidades de uso y de las propiedades de las partículas grandes y de las partículas pequeñas, en particular a través de las propiedades de la sal de calcio, sobre todo a través del tamaño de partícula de las partículas de sal de calcio, así como a través de la cantidad de las partículas de sal de calcio. Además, a través de la clasificación del polvo compuesto, en particular puede modificarse el contenido de sal de calcio, sobre todo el contenido de carbonato de calcio, del polvo compuesto, y las propiedades de fluidez del polvo compuesto, y adaptarse de forma específica al respectivo fin de aplicación.

[0015] En particular, en combinación con polilactida como polímero, se obtienen las siguientes ventajas según la invención.

[0016] Mediante el uso del polvo compuesto según la invención pueden generarse implantes degradables con cinética de resorción controlable y propiedades mecánicas regulables. Las polilactidas, que preferentemente están contenidas en el polvo compuesto, son polímeros biodegradables con base de ácido láctico. En el organismo, las polilactidas se degradan a través de hidrólisis. Las sales de calcio, en particular el fosfato de calcio y el carbonato de calcio, son materiales minerales con base de calcio y en el cuerpo se degradan a través del proceso de regeneración natural del hueso. El carbonato de calcio posee la propiedad particularmente ventajosa de regular, a modo de un tampón, el ambiente ácido, ocasionalmente tóxico para las células óseas, durante la degradación de las polilactidas. En comparación con el fosfato de calcio (pH 4), el carbonato de calcio regula, a modo de un tampón, ya a un valor pH de aproximadamente 7, es decir, cerca del valor fisiológico de 7,4. Mediante la longitud de las cadenas de moléculas y la composición química del polímero, en particular de la polilactida, puede adaptarse el tiempo hasta la degradación completa. Lo mismo es posible para las propiedades mecánicas del polímero.

[0017] El polvo compuesto según la invención puede procesarse con la ayuda del método de producción generativo Selective Laser Melting (fusión selectiva por láser) (SLM), para formar estructuras de implantes. De este modo es posible una adaptación específica de material y método de producción, de uno con respecto a otro, y con respecto a los requerimientos médicos. El uso de la producción generativa, y de la libertad de la geometría que la acompaña, brinda la posibilidad de proporcionar al implante una estructura porosa interna y abierta, correspondiente a las exigencias del cirujano, que garantice un cuidado continuo del implante. Además, los implantes adaptados individualmente de forma generativa, como se necesitan para el tratamiento de defectos óseos de gran superficie en el área facial y del cráneo, pueden producirse de forma rápida y económica. La ventaja del polvo compuesto según la invención para el procesamiento mediante SLM reside particularmente en el hecho de que el polímero puede fundirse a través de la radiación láser a temperaturas relativamente reducidas, de modo preferido inferiores a 300 °C, y las partículas de la sal de calcio, en particular las partículas de carbonato de calcio, se mantienen térmicamente estables a esas temperaturas. A través de la síntesis a medida del polvo compuesto según la invención, las partículas de la sal de calcio, en particular las partículas de carbonato de calcio, sin un daño térmico debido a la radiación láser, pueden incorporarse así de forma homogénea en todo el volumen del implante en una matriz de polilactida. La firmeza del implante, por una parte, se determina a través de la matriz de polilactida y, por otra parte, a través de la morfología de las partículas de la sal de calcio, en particular de las partículas de carbonato de calcio, así como, de modo preferido, también a través de la relación de la mezcla de los componentes utilizados. Además, los implantes son bioactivos, puesto que estos, mediante la selección del material y el recubrimiento subsiguiente con una proteína que estimula el crecimiento (rhBMP-2), estimulan el tejido óseo circundante de forma activa, para la formación ósea y para reemplazar la estructura de soporte (implante).

[0018] Las ventajas esenciales de los implantes producidos de forma generativa mediante SLM a partir del polvo compuesto según la invención, son en particular:

◦ Estimulación activa, con el uso de materiales biodegradables osteoconductivos, del crecimiento del implante con los huesos, alcanzando también, en el caso de defectos extensos, la degradación completa en el caso de una neoformación ósea completa en el defecto óseo que debe tratarse. A través de la estructura porosa de interconexión, el recubrimiento de las proteínas BMP puede actuar de forma activa en todo el "volumen" del implante.

◦ Formación de tejido óseo: La introducción de una estructura porosa adecuada favorece la formación de nuevo tejido óseo en el implante. Con el proceso de producción generativo, se puede introducir en los componentes una estructura porosa definida de forma reproducible.
◦ La solución propuesta ofrece además la ventaja de impedir lo mejor posible complicaciones médicas de implantes de largo plazo, de aumentar lo mejor posible el bienestar del paciente evitando una sensación permanente de un cuerpo extraño y - sobre todo en el caso de niños y jóvenes - de realizar lo mejor posible un implante "que también crezca".
◦ Capacidad tampón óptima: A través del uso de sales de calcio, en particular de carbonato de calcio, la degradación ácida del material polilactida se tampona ya de forma temprana, en particular en el caso de un valor de pH de aproximadamente 7, de manera que puede evitarse el ambiente ácido que se produce en el entorno del implante y, con ello, un efecto inflamatorio o citotóxico. Además, se suprimen de la mejor forma posible los procesos de degradación del polímero, en particular del polímero de ácido láctico.
◦ Gran firmeza: A través del método SLM se genera un compuesto fundido completo y, con ello, una gran densidad y firmeza del componente, debido a lo cual se pueden tratar defectos extensos con implantes adaptados de forma individual, de un material biodegradable y estructura porosa abierta.

[0019] Además, los productos según la invención pueden producirse sin el uso de disolventes convencionales y, por lo tanto, preferentemente, se caracterizan por ser "libres de disolventes". Esto posibilita su uso en particular en ámbitos con especificaciones restrictivas con respecto a la presencia de residuos de disolventes en el producto, ya que los productos según la invención pueden utilizarse aquí sin problemas. A este respecto, pueden destacarse en particular aplicaciones de ingeniería médica, que en general deben ser completamente libres de disolventes. Por último, el polvo compuesto según la invención puede procesarse posteriormente de forma comparativamente sencilla para formar los productos finales deseados. Se impide del mejor modo posible una degradación térmica, en particular una degradación de polímeros, durante la producción de los productos finales.

[0020] De manera correspondiente, es objeto de la presente invención un polvo compuesto con partículas microestructuradas (polvo mixto), que pueden obtenerse a través un método en el que se combinan partículas grandes con partículas pequeñas.

[0021] Como microestructura, en la presente invención, se denominan las propiedades microscópicas de un material. Esto incluye, entre otras, la estructura fina disoluble y la contextura. Estas no se encuentran presentes en líquidos ni en gases. Los átomos o moléculas individuales se encuentran aquí en un estado desordenado. Los cuerpos sólidos amorfos presentan mayormente un orden próximo estructural en el área de los átomos vecinos, pero ningún orden en áreas lejanas. Los cuerpos sólidos cristalinos, en cambio, presentan una estructura reticular ordenada no solo en el área próxima, sino también en el área alejada.

[0022] En el marco de la presente invención, las partículas grandes comprenden al menos un polímero, en donde el polímero comprende unidades de repetición del ácido láctico, del ácido hidroxibutírico y/o del ácido glicólico, o es una poliolefina.

[0023] Además, también los polietilenos de peso molecular ultra alto (UHMWPE) son particularmente ventajosos para los fines de la presente invención, en particular aquellos que presentan una masa molar media mayor que 1000 kg/mol, de modo preferido mayor que 2000 kg/mol, de modo particularmente preferido mayor que 3000 kg/mol, en particular mayor que 5000 kg/mol. De este modo, el peso molecular medio, de modo favorable, es como máximo de 10000 kg/mol. La densidad de los polietilenos de peso molecular ultra alto particularmente adecuados se encuentra en el intervalo de 0,94-0,99 g/cm^3. La cristalinidad de los polietilenos de peso molecular ultra alto particularmente adecuados se encuentra en el intervalo de 50% a 90%. La resistencia a la tracción de los polietilenos de peso molecular ultra alto particularmente adecuados se encuentra en el intervalo de 30N/mm^2 a 50N/mm^2. El módulo de elasticidad de los polietilenos de peso molecular ultra alto particularmente adecuados se encuentra en el intervalo de 800 N/mm^2 a 2700N/mm^2. El intervalo de fusión de los polietilenos de peso molecular ultra alto particularmente adecuados se encuentra en el intervalo de 135 °C a 155 °C.

[0024] Además, también es particularmente conveniente el uso de polímeros reabsorbibles. Por el término "resorción" (del latín resorbere = "reabsorber") se entiende la absorción de sustancias en sistemas biológicos, en particular en el organismo humano. En este caso se consideran de interés en particular aquellos materiales que pueden utilizarse para la producción de implantes reabsorbibles.

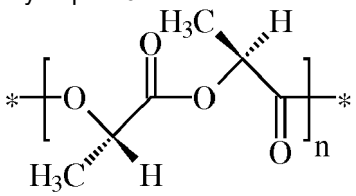
[0025] Los polímeros reabsorbibles, particularmente preferidos según la invención, comprenden unidades de repetición del ácido láctico, del ácido hidroxibutírico y/o del ácido glicólico, de modo preferido del ácido láctico y/o del ácido glicólico, en particular del ácido láctico. Los ácidos polilácticos se consideran particularmente preferidos.

[0026] Por "ácidos polilácticos" (polilácticos) se entienden aquí polímeros que están estructurados a partir de unidades de ácido láctico. Los ácidos polilácticos de este tipo se suelen producir a través de la condensación de

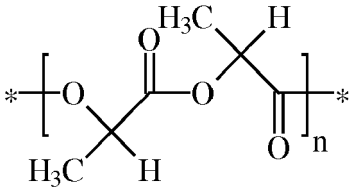
ácidos lácticos, pero también se obtienen en la polimerización por apertura de anillo de lactidas, bajo condiciones adecuadas.

[0027] Los polímeros reabsorbibles, particularmente adecuados según la invención, incluyen poli(glicolida-co-L-lactida), poli(L-lactida), poli(L-lactida-co-ε-caprolactona), poli(L-lactida-co-glicolida), poli(L-lactida-co-D,L-lactida), poli(D,L-lactida-co-glicolida), así como poli(dioxanona), en donde los polímeros del ácido láctico, en particular los ácidos poli-D-láctico, poli-L-láctico y/o poli-D,L-láctico, sobre todo los ácidos poli-L-lácticos (PLLA) y los ácidos poli-D,L-lácticos, se consideran especialmente preferidos según la invención, en donde en particular el uso de ácidos poli-L-lácticos (PLLA) se considera especialmente ventajosa.

[0028] Según la invención, el ácido poli-L-láctico (PLLA) preferentemente presenta la siguiente estructura, en donde n es un número entero, preferentemente mayor que 10.



[0029] El ácido poli-D,L-láctico preferentemente presenta la siguiente estructura, en donde n es un número entero, preferentemente mayor que 10.



[0030] Los polímeros del ácido láctico adecuados para los fines de la presente invención pueden adquirirse en el comercio, por ejemplo los de la empresa Evonik Nutrition & Care GmbH, bajo la denominación comercial Resomer® GL 903, Resomer® L 206 S, Resomer® L 207 S, Resomer® R 208 G, Resomer® L 209 S, Resomer® L 210, Resomer® L 210 S, Resomer® LC 703 S, Resomer® LG 824 S, Resomer® LG 855 S, Resomer® LG 857 S, Resomer® LR 704 S, Resomer® LR 706 S, Resomer® LR 708, Resomer® LR 927 S, Resomer® RG 509 S y Resomer® X 206 S.

[0031] Los polímeros reabsorbibles particularmente ventajosos para los fines de la presente invención, de modo preferido, son poliésteres reabsorbibles, preferentemente polímeros del ácido láctico, de modo particularmente preferido ácidos poli-D-láctico, poli-L-láctico y/o poli-D,L-láctico, en particular ácidos poli-L-lácticos, que tienen un peso molecular (P.M.) medio, preferentemente determinado a través de cromatografía de permeación en gel en comparación con estándares de poliestireno distribuidos de forma estrecha o a través de valoración de grupos terminales, mayor que 500 g/mol, de modo preferido mayor que 1.000 g/mol, de modo particularmente preferido mayor que 5.000 g/mol, de modo conveniente mayor que 10.000 g/mol, en particular mayor que 25.000 g/mol. Por otra parte, el promedio de polímeros reabsorbibles preferidos es menor que 1.000.000 g/mol, de modo conveniente menor que 500.000 g/mol, de modo favorable menor que 100.000 g/mol, en particular como máximo 50.000 g/mol. Un promedio del peso molecular en el intervalo de 500 g/mol hasta 50.000 g/mol, en el marco de la presente invención, ha dado especialmente buenos resultados.

[0032] El promedio de peso del peso molecular (P.M.) de los polímeros reabsorbibles preferidos, que en este caso preferentemente es poliéster reabsorbible, de modo favorable polímeros del ácido láctico, de modo particularmente preferido ácidos poli-D-láctico, poli-L-láctico y/o poli-D,L-láctico, en particular de ácidos poli-L-lácticos, preferentemente determinado a través de cromatografía de permeación en gel en comparación con estándares de poliestireno distribuidos de forma estrecha, se encuentra preferentemente en el intervalo de 750 g/mol a 5.000.000 g/mol, de modo preferido en el intervalo de 750 g/mol a 1.000.000 g/mol, de modo particularmente preferido en el intervalo de 750 g/mol a 500.000 g/mol, en particular en el intervalo de 750 g/mol a 250.000 g/mol, y la polidispersidad de esos polímeros, de modo favorable, se encuentra en el intervalo de 1,5 a 5.

[0033] La viscosidad inherente de los polímeros reabsorbibles particularmente adecuados, que de modo preferido aquí son polímeros del ácido láctico, de modo particularmente preferido ácidos poli-D-láctico, poli-L-láctico y/o poli-D,L-láctico, en particular ácidos poli-L-lácticos, medido en cloroformo a 25 °C y 0,1 % de concentración de polímero, se encuentra en el intervalo de 0,3 dl/g a 8,0 dl/g, de modo preferido en el intervalo de 0,5 dl/g a 7,0 dl/g, de modo particularmente preferido en el intervalo de 0,8 dl/g a 2,0 dl/g, en particular en el intervalo de 0,8 dl/g a 1,2 dl/g.

[0034] Además, la viscosidad inherente de los polímeros reabsorbibles particularmente adecuados, que de modo preferido aquí son polímeros del ácido láctico, de modo particularmente preferido ácidos poli-D-láctico, poli-L-láctico

y/o poli-D,L-láctico, en particular ácidos poli-L-lácticos, medido en hexafluoro-2-propanol a 30 °C y 0,1 % de concentración de polímero, se encuentra en el intervalo de 1,0 dl/g a 2,6 dl/g, en particular en el intervalo de 1,3 dl/g a 2,3 dl/g.

[0035] En el marco de la presente invención, además, se consideran extremadamente ventajosos los polímeros, de modo favorable polímeros termoplásticos, de modo preferido polímeros del ácido láctico, de modo particularmente preferido ácidos poli-D-láctico, poli-L-láctico y/o poli-D,L-láctico, en particular ácidos poli-L-lácticos, con una temperatura de transición vítrea mayor que 20 °C, de modo favorable mayor que 25 °C, de modo preferido mayor que 30 °C, de modo particularmente preferido mayor que 35 °C, en particular mayor que 40 °C. En el marco de una forma de realización especialmente preferida de la presente invención, la temperatura de transición vítrea del polímero se encuentra en el intervalo de 35 °C a 70 °C, de modo favorable en el intervalo de 55 °C a 65 °C, en particular en el intervalo de 60 °C a 65 °C.

[0036] Además, son particularmente adecuados los polímeros, de modo favorable polímeros termoplásticos, de modo preferido polímeros del ácido láctico, de modo particularmente preferido ácidos poli-D-láctico, poli-L-láctico y/o poli-D,L-láctico, en particular ácidos poli-L-lácticos, que presentan una temperatura de fusión mayor que 50 °C, de modo favorable de al menos 60 °C, de modo preferido mayor que 150 °C, de modo particularmente preferido en el intervalo de 130 °C a 210 °C, en particular en el intervalo de 175 °C a 195 °C.

[0037] De este modo, la temperatura de vitrificación y la temperatura de fusión del polímero, preferentemente, se determinan mediante calorimetría de barrido diferencial (Differential Scanning Calorimetry; abreviado DSC). En este contexto, ha dado muy buenos resultados el siguiente método: realización de la medición DSC bajo nitrógeno en un equipo Mettler-Toledo DSC 30S. La calibración, preferentemente, tiene lugar con indio. Las mediciones se realizan preferentemente bajo nitrógeno seco, libre de oxígeno (caudal: preferentemente 40 ml/min). El peso de la muestra preferentemente se selecciona entre 15 mg y 20 mg. Las muestras, primero a 0 °C, se calientan preferentemente a una temperatura por encima de la temperatura de fusión del polímero que debe analizarse, después se enfrían hasta alcanzar 0 °C y se calientan una segunda vez, desde 0 °C hasta la temperatura mencionada, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

[0038] Como polímeros termoplásticos especialmente preferidos se consideran las poliamidas, los UHMWPE, así como los polímeros reabsorbibles, sobre todo poliésteres reabsorbibles, ácido poliglicólico (PGA), polímeros del ácido láctico (PLA) y copolímeros del ácido láctico, en donde según la invención han dado especialmente buenos resultados los polímeros del ácido láctico y los copolímeros del ácido láctico, en particular poli-L-lactida, poli-D,L-lactida, copolímeros de D,L-PLA y PGA.

[0039] Para los objetivos de la presente invención se consideran especialmente adecuados en particular los siguientes polímeros:

1) Poli-L-lactida (PLLA), de modo preferido con una viscosidad inherente en el intervalo de 0,5 dl/g a 2,5 dl/g, de modo favorable en el intervalo de 0,8 dl/g a 2,0 dl/g, en particular en el intervalo de 0,8 dl/g a 1,2 dl/g (respectivamente medido 0,1% en cloroformo a 25 °C), de modo preferido con una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 60 °C a 65 °C, de modo preferido además con una temperatura de fusión en el intervalo de 180 °C a 185 °C, asimismo, de modo preferido, terminado en éster;
2) Poli(D, L-lactida), de modo preferido con una viscosidad inherente en el intervalo de 1,0 dl/g a 3,0 dl/g, de modo favorable en el intervalo de 1,5 dl/g a 2,5 dl/g, en particular en el intervalo de 1,8-2,2 dl/g (respectivamente medido 0,1% en cloroformo a 25 °C), de modo preferido con una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 55 °C a 60 °C,

en donde los mejores resultados se logran mediante el uso de una poli-L-lactida, que de modo preferido presenta una viscosidad inherente en el intervalo de 0,5 dl/g a 2,5 dl/g, de modo favorable en el intervalo de 0,8 dl/g a 2,0 dl/g, en particular en el intervalo de 0,8 dl/g a 1,2 dl/g (respectivamente medido al 0,1% en cloroformo a 25 °C), que de modo preferido posee una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 60 °C a 65 °C, que de modo preferido presenta además una temperatura de fusión en el intervalo de 180 °C a 185 °C, que asimismo, de modo preferido, está terminado en éster.

[0040] En el marco de la presente invención, las partículas pequeñas que pueden utilizarse para la producción del polvo compuesto según la invención comprenden al menos una sal de calcio. Las sales de calcio particularmente adecuadas comprenden fosfatos de calcio, en particular $Ca_3(PO_4)_2$, $CaHPO_4$, $Ca(H_2PO_4)_2$ y/o $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, y carbonato de calcio, en particular partículas de carbonato de calcio precipitadas. De este modo, para los fines de la presente invención, los carbonatos de calcio han resultado especialmente ventajosos.

[0041] La forma de la sal de calcio, de modo preferido del carbonato de calcio, en particular de las partículas de carbonato de calcio precipitadas, no se encuentra sujeta a otras limitaciones y puede adaptarse al fin de uso

concreto. De modo preferido, sin embargo, se utilizan partículas escalenoédricas, romboédricas, en forma de agujas, en forma de laminillas o en forma de esferas (esféricas).

[0042] En el marco de una forma de realización especialmente preferida de la presente invención se utilizan partículas de carbonato de calcio esféricas, precipitadas, puesto que las mismas normalmente presentan un perfil de propiedad isotrópico. De manera correspondiente, las partículas del polvo compuesto resultante, de modo conveniente, se caracterizan igualmente por un perfil de propiedad en lo posible isotrópico.

[0043] Según la invención, el término "partículas de carbonato de calcio" comprende también fragmentos (fracciones) de partículas, que por ejemplo pueden obtenerse a través del triturado del carbonato de calcio. El porcentaje de fragmentos, en particular de fragmentos esféricos, sin embargo, preferentemente es menor que el 95%, de modo preferido menor que el 75%, de modo particularmente preferido menor que el 50%, en particular menor que el 25%, respectivamente referido a la cantidad total del carbonato de calcio, preferentemente precipitado.

[0044] El ratio de aspecto (relación dimensional) de la sal de calcio, de modo preferido del carbonato de calcio, en particular de las partículas de carbonato de calcio precipitadas, preferentemente es menor que 5, de modo preferido menor que 4, de modo particularmente preferido menor que 3, de modo favorable menor que 2, de modo aún más preferido menor que 1,5, con especial preferencia en el intervalo de 1,0 a 1,25, preferentemente menor que 1,1, en particular menor que 1,05.

[0045] El ratio de aspecto (relación dimensional) de la sal de calcio, de modo preferido del carbonato de calcio, en particular de las partículas de carbonato de calcio precipitadas, en este contexto, indica el cociente del diámetro máximo y mínimo de la partícula. Preferentemente, este se determina mediante microfotografía electrónica como valor medio (promedio). En este contexto, para partículas de carbonato de calcio esféricas, preferentemente solo se consideran partículas con un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 µm a 40,0 µm, en particular en el intervalo de 0,1 µm a 30,0 µm. En este contexto, para partículas de sal de calcio romboédricas, en particular para partículas de carbonato de calcio romboédricas, preferentemente solo se consideran partículas con un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 µm a 30,0 µm, en particular en el intervalo de 0,1 µm a 20,0 µm. Para otras partículas de la sal de calcio, en particular para partículas de carbonato de calcio, se consideran preferentemente solo partículas con un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 µm a 2,0 µm. Además, preferentemente al menos el 90 %, de modo favorable al menos el 95 % de todas las partículas, presentan un ratio de aspecto (relación dimensional) menor que 5, de modo preferido menor que 4, de modo particularmente preferido menor que 3, de modo favorable menor que 2, de modo aún más preferido menor que 1,5, con especial preferencia en el intervalo de 1,0 a 1,25, preferentemente menor que 1,1, en particular menor que 1,05.

[0046] Asimismo, se consideran especialmente convenientes las partículas de carbonato de calcio esféricas.

[0047] Según la invención, las partículas de sal de calcio, en particular las partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas, de modo conveniente, se encuentran presentes mayormente como partes individuales. Asimismo, se aceptan desviaciones menores de la forma perfecta de la partícula, en particular de la forma esférica perfecta, siempre que las propiedades de las partículas no varíen de forma radical. De este modo, la superficie de las partículas puede presentar puntos defectuosos ocasionales o acumulaciones adicionales.

[0048] En el marco de una variante particularmente preferida de la presente invención, las partículas de la sal de calcio, de modo preferido las partículas de carbonato de calcio, en particular las partículas de carbonato de calcio precipitadas, preferentemente son esféricas y esencialmente amorfas. El término "amorfo", en este punto, designa aquellas modificaciones de la sal de calcio en las cuales los átomos, al menos de forma parcial, no conforman estructuras ordenadas, sino un patrón irregular y, por consiguiente, solo disponen de un orden próximo, pero no de un orden lejano. Pueden diferenciarse aquí modificaciones cristalinas de la sal de calcio, como por ejemplo calcita, vaterita y aragonita, en las que los átomos presentan tanto un orden próximo, como también un orden lejano.

[0049] En el marco de esta variante preferida de la presente invención, sin embargo, no se excluye categóricamente la presencia de componentes cristalinos. Preferentemente, el porcentaje de sales de calcio cristalinas, en particular de carbonato de calcio cristalino, sin embargo, es menor que el 50 % en peso, de modo particularmente preferido menor que el 30 % en peso, con especial preferencia menor que el 15 % en peso, en particular menor que el 10 % en peso. En el marco de una variante particularmente preferida de la presente invención, el porcentaje de sales de calcio cristalinas, en particular de carbonato de calcio cristalino, es menor que el 8,0 % en peso, de modo preferido menor que el 6,0 % en peso, de modo conveniente menor que el 4,0 % en peso, de modo particularmente preferido menor que el 2,0 % en peso, con especial preferencia menor que el 1,0 % en peso, en particular menor que el 0,5, respectivamente referido al peso total de la sal de calcio.

[0050] Para la determinación de las partes amorfas y las partes cristalinas especialmente ha dado muy buenos resultados la difracción de rayos X con un estándar interno, preferentemente cuarzo, en combinación con un refinamiento de Rietveld.

[0051] En el marco de esta forma de realización preferida de la presente invención, las partículas de la sal de calcio, de modo preferido las partículas de carbonato de calcio preferentemente amorfas, se estabilizan de modo favorable a través de al menos una sustancia, en particular al menos una sustancia tensoactiva, que preferentemente se dispone sobre la superficie de las partículas de la sal de calcio, en particular sobre la superficie de las partículas de carbonato de calcio, preferentemente esféricas. Las "sustancias tensoactivas", en el sentido de la presente invención, de modo conveniente, denominan compuestos orgánicos que se acumulan desde su solución en superficies límite (agua/partículas de la sal de calcio, de modo preferido partículas de carbonato de calcio) y, debido a esto, reducen la tensión superficial, preferentemente medida a 25 °C. Para otros detalles se remite a las publicaciones especializadas, en particular a la enciclopedia Römpp-Lexikon Chemie / Editor: Jürgen Falbe; Manfred Regitz. Revisada por Eckard Amelingmeier; Stuttgart, New York; Thieme; Tomo 2: Cm-G; décima edición (10) (1997); término de búsqueda: "sustancias tensoactivas".

[0052] Preferentemente, la sustancia, en particular la sustancia tensoactiva, presenta una masa molar mayor que 100 g/mol, de modo preferido mayor que 125 g/mol, en particular mayor que 150 g/mol, y cumple con la fórmula $R-X_n$.

[0053] El radical R representa un radical que comprende al menos 1, preferentemente al menos 2, de modo preferido al menos 4, de modo particularmente preferido al menos 6, en particular al menos 8 átomos de carbono, preferentemente representa un radical alifático o cicloalifático, que eventualmente puede comprender otros radicales X y que eventualmente puede presentar uno o varios enlaces de éter.

[0054] El radical X representa un grupo que comprende al menos un átomo de oxígeno, así como al menos un átomo de carbono, un átomo de azufre, un átomo de fósforo y/o un átomo de nitrógeno, de modo preferido al menos un átomo de fósforo y/o al menos un átomo de carbono. Los siguientes grupos se consideran particularmente preferidos:

Grupos ácido carboxílico $\sim COOH$,
Grupos carboxilato $\sim COO^-$,
Grupos ácido sulfónico $\sim SO_3H$,
Grupos sulfonato $\sim SO_3^-$,
Grupos hidrogensulfato $\sim OSO_3H$,
Grupos sulfato $\sim OSO_3^-$,
Grupos ácido fosfónico $\sim PO_3H_2$,
Grupos fosfonato $\sim PO_3H^-$, $\sim PO_3^{2-}$,
Grupos amino $\sim NR^1R^2$, así como
Grupos amonio $\sim N^+R^1R^2R^3$,

en particular grupos ácido carboxílico, grupos carboxilato, grupos ácidos fosfónico y grupos fosfonato.

[0055] En este contexto, los radicales R^1, R^2 y R^3, de forma independiente unos de otros, representan hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono. Uno de los radicales R^1, R^2 y R^3 también puede ser un radical R.

[0056] Contraiones preferidos para los aniones antes mencionados son cationes de metal, en particular cationes de metal alcalino, de modo preferido Na^+ y K^+, así como iones de amonio.

[0057] Contraiones preferidos para los cationes antes mencionados son iones de hidroxilo, iones de bicarbonato, iones de carbonato, iones de hidrogensulfato, iones de sulfato e iones de halogenuro, en particular iones de cloruro y bromuro.

[0058] n representa un número, preferentemente entero, en el intervalo de 1 a 20, de modo preferido en el intervalo de 1 a 10, en particular en el intervalo de 1 a 5.

[0059] Las sustancias particularmente adecuadas para los fines de la presente invención comprenden ácidos alquilcarboxílicos, carboxilatos de alquilo, ácidos alquilsulfónicos, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, alquil éter sulfatos preferentemente con 1 a 4 unidades de éter de etilenglicol, etoxilatos de alcohol graso preferentemente con 2 a 20 unidades de éter de etilenglicol, alquilfenol etoxilatos, ácidos alquilsulfónicos eventualmente sustituidos, fosfonatos de alquilo eventualmente sustituidos, ésteres de ácidos grasos de sorbitano, alquil poliglucósidos, N-metilglucamidas, homopolímeros y copolímeros del ácido acrílico, así como sus formas de sales correspondientes y copolímeros de bloque.

[0060] Un primer grupo de sustancias especialmente ventajosas son los ácidos alquilsulfónicos eventualmente sustituidos, en particular el ácido amino-tri-(metilenfosfónico), el ácido 1-hidroxietileno-(1,1,-difosfónico), el ácido etilendiamino-tetra-(metilenfosfónico), el ácido hexametilendiamino-tetra-(metilenfosfónico), el ácido dietilentriamino-penta-(metilenfosfónico), así como fosfonatos de alquilo eventualmente sustituidos, en particular de los ácidos antes

mencionados. Esos compuestos son conocidos como agentes quelantes multifuncionales para iones de metales, e inhibidores de incrustaciones.

[0061] Además, han dado muy buenos resultados también los homopolímeros y copolímeros, de modo preferido homopolímeros, del ácido acrílico, así como sus formas de sales correspondientes, en particular aquellas que presentan un promedio del peso molecular en el intervalo de 1.000 g/mol - 10.000 g/mol.

[0062] Además, se considera especialmente conveniente el uso de copolímeros de bloque, de modo preferido de copolímeros de bloque doblemente hidrófilos, en particular de óxido de polietileno u óxido de polipropileno.

[0063] El porcentaje de sustancias preferentemente tensoactivas en principio puede seleccionarse libremente y regularse de forma específica para la respectiva aplicación. La misma, sin embargo, se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,1 % en peso a 5,0 % en peso, en particular en el intervalo de 0,3 % a 1,0 % en peso, referido al contenido de la sal de calcio, en particular al contenido de $CaCO_3$ de las partículas.

[0064] La producción de las partículas de la sal de calcio, preferentemente esféricas, preferentemente amorfas, en particular de las partículas de carbonato de calcio, puede tener lugar de manera conocida, por ejemplo a través de la hidrólisis de carbonato de dialquilo o de carbonato de alquileno en una solución que comprenda cationes de calcio.

[0065] La producción de partículas de carbonato de calcio no estabilizadas, esféricas, se describe en detalle por ejemplo en la solicitud de patente WO 2008/122358, cuya descripción se toma aquí explícitamente como referencia, en particular con respecto a variantes particular o muy especialmente convenientes de la producción de partículas de carbonato de calcio de este tipo, no estabilizadas, esféricas.

[0066] La hidrólisis del carbonato de dialquilo o del carbonato de alquileno, de modo conveniente, se realiza en presencia de un hidróxido.

[0067] Las sustancias que contienen iones de Ca^{2+}, preferidas para los fines de la presente invención, son los halogenuros de calcio, de modo preferido $CaCl_2$, $CaBr_2$, en particular $CaCl_2$, así como hidróxido de calcio. En el marco de una primera forma de realización particularmente preferida de la presente invención se utiliza $CaCl_2$. En otra forma de realización particularmente preferida de la presente invención se utiliza $Ca(OH)_2$.

[0068] En el marco de una primera forma de realización particularmente preferida de la presente invención se utiliza un carbonato de dialquilo. Los carbonatos de dialquilo particularmente adecuados comprenden de 3 a 20, de modo preferido de 3 a 9 átomos de carbono, en particular carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de di-n-propilo, carbonato de di-isopropilo, carbonato de di-n-butilo, carbonato de di-sec-butilo y carbonato de di-tert-butilo, en donde en este contexto el carbonato de dimetilo se considera especialmente preferido.

[0069] En otra forma de realización particularmente preferida de la presente invención se hace reaccionar un carbonato de alquileno. De modo particularmente conveniente, los carbonatos de alquileno comprenden de 3 a 20, de modo preferido de 3 a 9, de modo particularmente preferido de 3 a 6 átomos de carbono, e incluyen en particular aquellos compuestos que comprenden un anillo de 3 a 8, de modo preferido de 4 a 6, en particular 5 átomos, con preferentemente 2 átomos de oxígeno, siendo el resto átomos de carbono. En este contexto, el carbonato de propileno (4-metil-1,3-dioxolano) especialmente ha dado muy buenos resultados.

[0070] Como hidróxido, han resultado particularmente adecuados los hidróxidos de metales alcalinos, en particular NaOH, y el hidróxido de calcio. En el marco de una primera forma de realización particularmente preferida de la presente invención se utiliza NaOH. En el marco de otra forma de realización particularmente preferida de la presente invención se utiliza $Ca(OH)_2$.

[0071] Además, la relación molar de Ca^{2+}, de modo preferido de cloruro de calcio, con respecto a OH^-, de modo preferido hidróxido de metales alcalinos, en la mezcla de reacción, es mayor que 0,5:1, de modo particularmente preferido se encuentra en el intervalo de >0,5:1 a 1:1, en particular en el intervalo de 0,6:1 a 0,9:1.

[0072] La relación molar de Ca^{2+}, de modo preferido de cloruro de calcio, con respecto al carbonato de dialquilo y/o al carbonato de alquileno, en la mezcla de reacción, de modo favorable, se encuentra en el intervalo de 0,9:1,5 a 1,1:1, de modo particularmente preferido en el intervalo de 0,95:1 a 1:0,95. En el marco de una variante especialmente conveniente de la presente invención, el carbonato de dialquilo y/o el carbonato de alquileno y el Ca^{2+}, en particular el cloruro de calcio, se utilizan de forma equimolar.

[0073] En el marco de una primera variante especialmente preferida de la presente invención no se utiliza $Ca(OH)_2$ como fuente de OH^-. Los componentes para la reacción, de modo favorable, se utilizan en las siguientes concentraciones:

a) Ca^{2+}:	de >10 mmol/l a 50 mmol/l, de modo preferido de 15 mmol/l a 45 mmol/l, en particular de 17 mmol/l a 35 mmol/l;
b) carbonato de dialquilo y/o carbonato de alquileno:	de >10 mmol/l a 50 mmol/l, de modo preferido de 15 mmol/l a 45 mmol/l, en particular de 17 mmol/l a 35 mmol/l;
c) OH^-:	de 20 mmol/l a 100 mmol/l, de modo preferido de 20 mmol/l a 50 mmol/l, de modo particularmente preferido de 25 mmol/l a 45 mmol/l, en particular de 28 mmol/l a 35 mmol/l.

[0074] Los respectivos datos de concentración se refieren a las concentraciones de los componentes mencionados en la mezcla de reacción.

[0075] En el marco de otra variante especialmente preferida de la presente invención se utiliza $Ca(OH)_2$, de modo preferido lechada de cal, en particular lechada de cal saturada, como fuente de OH^-. Los componentes para la reacción, de modo favorable, se utilizan en las siguientes concentraciones:

a) $Ca(OH)_2$:	de >5 mmol/l a 25 mmol/l, de modo preferido de 7,5 mmol/l a 22,5 mmol/l, en particular de 8,5 mmol/l a 15,5 mmol/l;
b) carbonato de dialquilo y/o carbonato de alquileno:	de >5 mmol/l a 25 mmol/l, de modo preferido de 7,5 mmol/l a 22,5 mmol/l, en particular de 8,5 mmol/l a 15,5 mmol/l.

[0076] Los respectivos datos de concentración se refieren a las concentraciones de los componentes mencionados en la mezcla de reacción.

[0077] La reacción de los componentes, preferentemente, se realiza a una temperatura en el intervalo de 15 °C a 30 °C.

[0078] El tamaño concreto de las partículas de la sal de calcio, en particular de las partículas de carbonato de calcio, puede controlarse de manera conocida mediante la sobresaturación.

[0079] Las partículas de la sal de calcio, en particular las partículas de carbonato de calcio, precipitan bajo las condiciones antes mencionadas, desde la mezcla de reacción.

[0080] La estabilización de las partículas de la sal de calcio, preferentemente amorfas, en particular de las partículas de la sal de carbonato de calcio preferentemente amorfas, de modo conveniente, tiene lugar a través de la adición de la sustancia, preferentemente tensoactiva, a la mezcla de reacción.

[0081] Esa adición de la sustancia debe tener lugar solo después de iniciada la reacción para la formación de las partículas de la sal de calcio, en particular de las partículas de carbonato de calcio, es decir, solo después de la adición de los eductos, preferentemente como muy pronto 1 minuto, de modo preferido como muy pronto 2 minutos, de modo conveniente como muy pronto 3 minutos, de modo particularmente preferido como muy pronto 4 minutos, en particular como muy pronto 5 minutos, después del mezclado de los eductos. Además, el momento de la adición debe seleccionarse de manera que la sustancia, preferentemente tensoactiva, se añada poco antes del final de la precipitación y en lo posible poco antes del comienzo de la conversión de la sal de calcio, preferentemente amorfa, en particular del carbonato de calcio amorfo, en una modificación cristalina, ya que de ese modo pueden elevarse al máximo el rendimiento y la pureza de *"las partículas de la sal de calcio amorfas, estabilizadas, esféricas"*. Si la adición de la sustancia, preferentemente tensoactiva, tiene lugar antes, entonces en general se obtiene un producto bimodal que, junto con las partículas de la sal de calcio amorfas deseadas, estabilizadas, esféricas, comprende como producto secundario partículas de la sal de calcio amorfas ultrafinas. Si la adición de la sustancia, preferentemente tensoactiva, tiene lugar después, entonces se inicia ya la conversión de *"las partículas de la sal de calcio estabilizadas"* deseadas, en modificaciones cristalinas.

[0082] Por ese motivo, la sustancia preferentemente tensoactiva se añade en el caso de un valor de pH menor o igual que 11,5; de modo preferido menor o igual que 11,3; en particular menor o igual que 11,0. Se considera particularmente favorable una adición en el caso de un valor pH en el intervalo de 11,5 a 10,0, de modo preferido en el intervalo de 11,3 a 10,5, en particular en el intervalo de 11,0 a 10,8, respectivamente medido a la temperatura de reacción, preferentemente a 25 °C.

[0083] Las partículas de la sal de calcio resultantes, estabilizadas, preferentemente esféricas, amorfas, pueden deshidratarse y secarse de manera conocida, por ejemplo a través de centrifugación. Un lavado con acetona y/o un secado en la estufa de vacío ya no es absolutamente necesario.

[0084] A través del secado, a partir de *"las partículas de la sal de calcio estabilizadas"* pueden obtenerse "*partículas de la sal de calcio con contenido de agua estructural reducido"*, en particular *"partículas de carbonato de calcio con contenido de agua estructural reducido"*.

[0085] Para los fines de la presente invención, las partículas de la sal de calcio obtenidas, preferentemente, se secan de manera que las mismas presenten el contenido de agua residual deseado. Para ello, ha dado buenos resultados especialmente un método en el cual las partículas de la sal de calcio primero, preferentemente, se secan previamente a una temperatura de hasta 150 °C, y a continuación se secan a una temperatura en el intervalo de más de 150 °C a 250 °C, de modo preferido en el intervalo de 170 °C a 230 °C, de modo particularmente preferido en el intervalo de 180 °C a 220 °C, en particular en el intervalo de 190 °C a 210 °C. El secado, preferentemente, tiene lugar en la estufa con circulación de aire. De este modo, las partículas de la sal de calcio, de modo conveniente, se secan al menos durante 3 h, de modo particularmente preferido al menos 6 h, en particular al menos 20 h.

[0086] En el marco de otra variante particularmente preferida de la presente invención, las partículas de la sal de calcio, en particular las partículas de carbonato de calcio preferentemente precipitadas, son esencialmente cristalinas, en particular esencialmente calcíticas. En el marco de esta variante preferida de la presente invención, sin embargo, no se excluye categóricamente la presencia de otros componentes, en particular amorfos. Preferentemente, el porcentaje de otras modificaciones de la sal de calcio, no cristalinas, en particular de modificaciones de carbonato de calcio no cristalinas, sin embargo, es menor que el 50 % en peso, de modo particularmente preferido menor que el 30 % en peso, con especial preferencia menor que el 15 % en peso, en particular menor que el 10 % en peso. Además, el porcentaje de modificaciones de carbonato de calcio no calcíticas, preferentemente es menor que el 50 % en peso, de modo particularmente preferido menor que el 30 % en peso, con especial preferencia menor que el 15 % en peso, en particular menor que el 10 % en peso. Además, las partículas de carbonato de calcio en lo posible son lo más puras posible en cuanto a las fases. El porcentaje de picos de otras sales de calcio, preferentemente es menor que el 5 %, de modo preferido menor que el 2 %, en particular menor que el 0,5 %. En el mejor de los casos no pueden detectarse picos de otros minerales de la sal de calcio mediante difracción de rayos X.

[0087] Para la determinación de las partes amorfas y las partes cristalinas, así como de la pureza en cuanto a las fases del material, especialmente ha dado muy buenos resultados la difracción de rayos X con un estándar interno, preferentemente óxido de aluminio, en combinación con un refinamiento de Rietveld. La verificación de la pureza en cuanto a las fases, preferentemente, tiene lugar comparando un difractograma del polvo medido y uno simulado.

[0088] El diámetro medio de las partículas pequeñas se encuentra en el intervalo de 0,01 µm a 1,0 mm, de modo preferido en el intervalo de 0,05 µm a 50,0 µm, en particular en el intervalo de 2,5 µm a 30,0 µm.

[0089] En el marco de una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, el diámetro medio de las partículas pequeñas es mayor que 3,0 µm, preferentemente mayor que 4,0 µm, de modo conveniente mayor que 5,0 µm, de modo conveniente mayor que 6,0 µm, de modo preferido mayor que 7,0 µm, de modo particularmente preferido mayor que 8,0 µm, de modo aún más preferido mayor que 9,0 µm, con especial preferencia mayor que 10,0 µm, de modo aún más preferido mayor que 11,0 µm, sobre todo mayor que 12,0 µm, en particular mayor que 13,0 µm.

[0090] Para partículas pequeñas que comprenden partículas de la sal de calcio escalenoédricas, en particular partículas de carbonato de calcio escalenoédricas, el diámetro medio de las partículas pequeñas, de modo favorable, se encuentra en el intervalo de 0,05 µm a 5,0 µm, de modo preferido en el intervalo de 0,05 µm a 2,0 µm, preferentemente es menor que 1,75 µm, de modo particularmente preferido menor que 1,5 µm, en particular menor que 1,2 µm. Además, el diámetro medio de las partículas, en este caso, de modo favorable, es mayor que 0,1 µm, preferentemente mayor que 0,2 µm, en particular mayor que 0,3 µm.

[0091] Además, también han dado muy buen resultado partículas pequeñas que comprenden partículas de la sal de calcio escalenoédricas, en particular partículas de carbonato de calcio escalenoédricas, que presentan un diámetro medio de las partículas pequeñas, de modo favorable, en el intervalo de 1,0 µm a 5,0 µm, preferentemente menor que 4,5 µm, de modo particularmente preferido menor que 4,0 µm, en particular menor que 3,5 µm. Además, el diámetro medio de las partículas, en este caso, de modo favorable, es mayor que 1,5 µm, preferentemente mayor que 2,0 µm, en particular mayor que 3,0 µm.

[0092] Para partículas pequeñas que comprenden partículas de la sal de calcio romboédricas, en particular partículas de carbonato de calcio romboédricas, el diámetro medio de las partículas pequeñas, de modo favorable, se encuentra en el intervalo de 0,05 µm a 30,0 µm, de modo preferido en el intervalo de 0,05 µm a 2,0 µm, preferentemente es menor que 1,75 µm, de modo particularmente preferido menor que 1,5 µm, en particular menor que 1,2 µm. Además, el diámetro medio de las partículas, en este caso, de modo favorable, es mayor que 0,1 µm, preferentemente mayor que 0,2 µm, en particular mayor que 0,3 µm.

[0093] Además, también han dado muy buen resultado partículas pequeñas que comprenden partículas de la sal de calcio romboédricas, en particular partículas de carbonato de calcio romboédricas, que presentan un diámetro medio, de modo favorable, en el intervalo de 1,0 µm a 30,0 µm, de modo preferido en el intervalo de 1,0 µm a 20,0 µm, preferentemente que es menor que 18,0 µm, de modo particularmente preferido menor que 16,0 µm, en particular menor que 14,0 µm. Además, el diámetro medio de las partículas, en este caso, de modo favorable, es mayor que 2,5 µm, preferentemente mayor que 4,0 µm, en particular mayor que 6,0 µm.

[0094] Para partículas pequeñas que comprenden partículas de la sal de calcio en forma de agujas, en particular partículas de carbonato de calcio en forma de agujas, el diámetro medio de las partículas pequeñas, de modo favorable, se encuentra en el intervalo de 0,05 µm a 2,0 µm, preferentemente es menor que 1,5 µm, de modo particularmente preferido menor que 1,0 µm, en particular menor que 0,75 µm. Además, el diámetro medio de las partículas, en este caso, de modo favorable, es mayor que 0,1 µm, preferentemente mayor que 0,2 µm, en particular mayor que 0,3 µm.

[0095] Para las partículas pequeñas que comprenden partículas de la sal de calcio en forma de agujas, en particular partículas de carbonato de calcio en forma de agujas, el ratio de aspecto de las partículas preferentemente es mayor que 2, de modo preferido mayor que 5, de modo particularmente preferido mayor que 10, en particular mayor que 20. Además, la longitud de las agujas, preferentemente, se encuentra en el intervalo de 0,1 µm a 100,0 µm, de modo preferido en el intervalo de 0,3 µm a 85,0 µm, en particular en el intervalo de 0,5 µm a 70,0 µm.

[0096] Para partículas pequeñas que comprenden partículas de la sal de calcio en forma de laminillas, en particular partículas de carbonato de calcio en forma de laminillas, el diámetro medio de las partículas pequeñas, de modo favorable, se encuentra en el intervalo de 0,05 µm a 2,0 µm, preferentemente es menor que 1,75 µm, de modo particularmente preferido menor que 1,5 µm, en particular menor que 1,2 µm. Además, el diámetro medio de las partículas, en este caso, de modo favorable, es mayor que 0,1 µm, preferentemente mayor que 0,2 µm, en particular mayor que 0,3 µm.

[0097] Para partículas pequeñas que comprenden partículas de la sal de calcio esferulíticas (esféricas), el diámetro medio de las partículas pequeñas, de modo conveniente, es mayor que 2,5 µm, de modo favorable mayor que 3,0 µm, de modo preferido mayor que 4,0 µm, de modo particularmente preferido mayor que 5,0 µm, en particular mayor que 6,0 µm. Además, el diámetro medio de las partículas, de modo conveniente, es menor que 30,0 µm, de modo favorable menor que 20,0 µm, de modo preferido menor que 18,0 µm, de modo particularmente preferido menor que 16,0 µm, en particular menor que 14,0 µm.

[0098] Los tamaños medios de partícula antes mencionados, de las partículas pequeñas, en el marco de la presente invención, de modo conveniente se determinan a través de la evaluación de tomas mediante microscopio electrónico de barrido por transmisión (tomas REM), en donde preferentemente se consideran solamente partículas con un tamaño de al menos 0,01 µm y se forma un promedio sobre preferentemente al menos 20, de modo particularmente preferido, al menos 40 partículas. Además, también han dado muy buenos resultados los métodos de análisis de sedimentación, sobre todo para partículas pequeñas que comprenden partículas de la sal de calcio en forma de agujas, en particular partículas de carbonato de calcio en forma de agujas, en donde en este contexto se considera especialmente ventajosa la utilización de un sedígrafo 5100 (Micromeritics GmbH).

[0099] En el caso de las partículas pequeñas que comprenden partículas de calcio no esféricas, en particular partículas de carbonato de calcio no esféricas, preferentemente se considera el tamaño de las partículas equivalentes a las esferas.

[0100] La distribución del tamaño de las partículas pequeñas que comprenden partículas de la sal de calcio, en particular partículas de carbonato de calcio, es comparativamente estrecha y preferentemente de manera que al menos el 90,0 % en peso de todas las partículas pequeñas presentan un diámetro de partícula en el intervalo del diámetro medio de partícula -50 %, de modo preferido en el intervalo del diámetro medio de partícula -40 %, en particular en el intervalo del diámetro medio de partícula -30 %, hasta el diámetro medio de partícula +70 %, de modo preferido el diámetro medio de partícula +60 %, en particular un diámetro medio de partícula +50 %. De este modo, la distribución del tamaño, preferentemente, se determina mediante microscopía de efecto túnel.

[0101] El factor de forma de las partículas pequeñas, en este caso definido como el cociente a partir del diámetro mínimo de las partículas y el diámetro máximo de las partículas, de modo conveniente para al menos el 90%, de modo favorable para al menos el 95% de todas la partículas, es mayor que 0,90, de modo particularmente preferido mayor que 0,95. En este contexto, para partículas pequeñas que comprenden partículas de carbonato de calcio esféricas, se consideran preferentemente solo partículas con un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 µm a 30,0 µm. Para partículas pequeñas que comprenden partículas de la sal de calcio romboédricas, en particular partículas de carbonato de calcio romboédricas, se consideran preferentemente solo partículas con un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 µm a 20,0 µm. Para partículas pequeñas que comprenden otras partículas de la sal de calcio, en

particular otras partículas de carbonato de calcio, se consideran preferentemente solo partículas con un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 µm a 2,0 µm.

[0102] Las partículas de la sal de calcio, en particular las partículas de carbonato de calcio, de modo favorable, se caracterizan además por un contenido de agua comparativamente reducido. Estas, referido a su peso total, de modo conveniente, presentan un contenido de agua (humedad residual a 200 °C) de como máximo el 5,0 % en peso, preferentemente de como máximo el 2,5 % en peso, de modo preferido de como máximo el 1,0 % en peso, de modo particularmente preferido de como máximo el 0,5 % en peso, de modo aún más preferido de menos del 0,4 % en peso, de modo conveniente de menos del 0,3 % en peso, de modo favorable de menos del 0,2 % en peso, en particular en el intervalo de >0,1 % en peso hasta <0,2 % en peso.

[0103] En el marco de la presente invención, el contenido de agua de las partículas de la sal de calcio, en particular de las partículas de carbonato de calcio, se determina preferentemente mediante termogravimetría o mediante un secador rápido por infrarrojos, por ejemplo MA35 o MA45 de la empresa Sartorius o mediante un aparato de medición de la humedad halógeno HB43 de la empresa Mettler, en donde la medición, preferentemente, se realiza bajo nitrógeno (caudal de nitrógeno preferido 20 ml/min) y de modo conveniente sobre el intervalo de temperatura de 40 °C o menor, hasta 250 °C, o más elevada. Además, preferentemente, la medición tiene lugar a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

[0104] La superficie específica de las partículas de la sal de calcio, en particular de las partículas de carbonato de calcio, preferentemente se encuentra en el intervalo de 0,1 m^2/g a 100 m^2/g, de modo especialmente preferido en el intervalo de 0,1 m^2/g a 20,0 m^2/g, en particular en el intervalo de 4,0 m^2/g a 12,0 m^2/g. Para las partículas de la sal de calcio romboédricas, en particular partículas de carbonato de calcio romboédricas, la superficie específica, en el marco de una variante particularmente preferida de la presente invención, es menor que 1,0 m^2/g, de modo preferido menor que 0,75 m^2/g, en particular menor que 0,5 m^2/g, en donde el diámetro medio de las partículas de la sal de calcio romboédricas, en particular partículas de carbonato de calcio romboédricas, de modo favorable es mayor que 2,5 µm, preferentemente mayor que 4,0 µm, en particular mayor que 6,0 µm,

[0105] Para las partículas de carbonato de calcio esféricas, la superficie específica, en el marco de una variante particularmente preferida de la presente invención, es menor que 3,0 m^2/g, de modo preferido menor que 2,0 m^2/g, en particular menor que 1,5 m^2/g. Además, la superficie específica, en este caso, de modo favorable, es mayor que 0,25 m^2/g, preferentemente mayor que 0,5 m^2/g, en particular mayor que 0,75 m^2/g.

[0106] En este contexto, se consideran particularmente preferidas las partículas de la sal de calcio, en particular las partículas de carbonato de calcio, cuya superficie específica permanece relativamente constante durante un secado y se modifica preferentemente como máximo en un 200%, de modo preferido como máximo en un 150%, en particular como máximo en un 100%, respectivamente referido al valor inicial.

[0107] La basicidad de las partículas de la sal de calcio, en particular de las partículas de carbonato de calcio, es comparativamente reducida. Su valor de pH, medido según la norma EN ISO 787-9, preferentemente es menor que 11,5, de modo preferido menor que 11,0, en particular menor que 10,5.

[0108] La producción de las partículas de carbonato de calcio, preferentemente esféricas, puede tener lugar a través de la carbonatación de una suspensión acuosa de hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$). Para ello, de modo conveniente, CO_2 o una mezcla de gases que contiene CO_2, se conduce hacia una suspensión de hidróxido de calcio.

[0109] Particularmente ha dado buenos resultados un método, en el cual

a) se pone a disposición una suspensión acuosa de hidróxido de calcio,
b) en la suspensión de la etapa a., se introduce dióxido de carbono u otra mezcla de gases que contenga dióxido de carbono, y
c) se separan las partículas de carbonato de calcio que se producen,

en donde se añade además del 0,3 % en peso al 0,7 % en peso, de modo preferido del 0,4 % en peso al 0,6 % en peso, en particular del 0,45 % al 0,55 % en peso, de al menos un ácido amino-tri-alquileno-fosfónico.

[0110] La concentración de la suspensión de hidróxido de calcio no se encuentra sujeta a restricciones especiales. No obstante, se considera particularmente conveniente una concentración en el intervalo de 1 g CaO/l a 100 g CaO/l, de modo preferido en el intervalo de 10 g CaO/l a 90 g CaO/l, en particular en el intervalo de 50 g CaO/l a 80 g CaO/l.

[0111] Como ácido amino-tri-alquileno-fosfónico preferentemente se añade ácido amino-tri-metileno-fosfónico, ácido amino-tri-etileno-fosfónico, ácido amino-tri-propileno-fosfónico y/o ácido amino-tri-butileno-fosfónico, en particular ácido amino-tri-metileno-fosfónico.

[0112] Mediante la cantidad de CO_2 introducida puede controlarse la conversión de la reacción. Sin embargo, la introducción del dióxido de carbono o de la mezcla de gases que contiene dióxido de carbono, preferentemente, se realiza hasta que la mezcla de reacción presente un valor de pH menor que 9, de modo preferido menor que 8, en particular menor que 7,5.

[0113] Asimismo, el dióxido de carbono o la mezcla de gases que contiene dióxido de carbono, de modo conveniente, se introduce en la suspensión de hidróxido de calcio con un caudal de gas en el intervalo de 0,02 l CO_2/(h*g $Ca(OH)_2$) a 2,0 l CO_2/(h*g $Ca(OH)_2$), de modo preferido en el intervalo de 0,04 l CO_2/(h*g $Ca(OH)_2$) a 1,0 l CO_2/(h*g $Ca(OH)_2$), de modo particularmente preferido en el intervalo de 0,08 l CO_2/(h*g $Ca(OH)_2$) a 0,4 l CO_2/(h*g $Ca(OH)_2$), en particular en el intervalo de 0,12 l CO_2/(h*g $Ca(OH)_2$) a 0,2 l CO_2/(h*g $Ca(OH)_2$).

[0114] Por lo demás, la reacción de la suspensión de hidróxido de calcio con el dióxido de carbono o con la mezcla de gases que contiene dióxido de carbono, preferentemente, tiene lugar a una temperatura menor que 25 °C, de modo preferido menor que 20 °C, en particular menor que 15 °C. Por otra parte, la temperatura de reacción preferentemente es mayor que 0 °C, de modo preferido mayor que 5 °C, en particular mayor que 7 °C.

[0115] La adición de al menos un ácido amino-tri-alquileno-fosfónico, de modo conveniente, tiene lugar en el transcurso de la reacción, de modo preferido después de un descenso abrupto del valor orientativo de la mezcla de reacción. De modo conveniente se añade al menos un ácido amino-tri-alquileno-fosfónico, tan pronto como la conductividad de la mezcla de reacción desciende en más de 0,5 mS/cm/min. La reducción del valor orientativo de la mezcla de reacción, de este modo, preferentemente, es de al menos 0,25 mS/cm en 30 segundos, en particular de al menos 0,5 mS/cm en 60 segundos. En el marco de una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, la adición de al menos un ácido amino-tri-alquileno-fosfónico tiene lugar al final de la precipitación del carbonato de calcio básico (BCC; $2CaCO_3*Ca(OH)_2*nH_2O$).

[0116] Las partículas de carbonato de calcio precipitan desde la mezcla de reacción bajo las condiciones antes mencionadas, y pueden separarse y secarse de manera conocida.

[0117] En el marco de una forma de realización preferida de la presente invención, el polvo compuesto según la invención contiene una mezcla que comprende carbonato de calcio y otras sales de calcio, en particular fosfatos de calcio, en particular $Ca_3(PO_4)_2$, $CaHPO_4$, $Ca(H_2PO_4)_2$ y/o $Ca_5(PO_4)_3(OH)$. La relación en peso del carbonato de calcio con respecto al fosfato de calcio, preferentemente, se encuentra en el intervalo de 99:1 a 1:99, en particular en el intervalo de 50:50 a 99:1.

[0118] En el marco de una forma de realización preferida de la presente invención, las partículas pequeñas comprenden partículas de carbonato de calcio inhibidoras. Las "partículas de carbonato de calcio inhibidoras", en este contexto, designan partículas de carbonato de calcio que, como aditivo en polímeros, ralentizan la degradación catalizada por ácido del polímero, en comparación con el mismo polímero sin aditivo, suprimiéndola por completo en el mejor de los casos.

[0119] De modo conveniente, las partículas pequeñas pueden obtenerse a través de un método en el que partículas de carbonato de calcio se recubren con una composición que, referido a su peso total, comprende al menos el 0,1 % en peso de al menos un ácido débil.

[0120] En el marco de una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, el carbonato de calcio inhibidor puede obtenerse a través de un método en el que partículas de carbonato de calcio se recubren con una composición que, respectivamente referido a su peso total, comprende una mezcla de al menos un 0,1 % en peso de al menos un formador de complejos de calcio y/o de al menos una base conjugada, que es una sal de un metal alcalino y/o una sal de calcio de un ácido débil, junto con al menos un 0,1 % en peso de al menos un ácido débil.

[0121] Los aniones del formador de complejos de calcio y de la base conjugada pueden ser iguales en el marco de esta forma de realización, si bien esta no es una condición previa obligatoria.

[0122] Como formadores de complejos de calcio, de manera ventajosa, especialmente han dado muy buenos resultados los fosfatos de sodio, es decir, sales de sodio de ácidos fosfóricos, en particular sales de sodio del ácido ortofosfórico, del ácido metafosfórico y del ácido polifosfórico. Los fosfatos de sodio preferidos comprenden ortofosfatos de sodio, como dihidrógeno-ortofosfato de sodio primario NaH_2PO_4, dihidrógeno-ortofosfato de sodio secundario Na_2HPO_4 y ortofosfato trisódico terciario Na_3PO_4; iso-polifosfatos de sodio, como difosfato tetrasódico (pirofosfato de sodio) $Na_4P_2O_7$, trifosfato pentasódico (polifosfato de sodio) $Na_5P_3O_{10}$; así como fosfatos de sodio de alto peso molecular, como metafosfatos de sodio y polifosfatos de sodio, como fosfatos de fusión o de calcinado, sal de Graham (composición aproximada $Na_2O*P_2O_5$, ocasionalmente denominada también como hexametafosfato de sodio), sal de Kurrol y sal de Maddrell. Con especial preferencia, según la invención, se utiliza hexametafosfato de

sodio. El uso de los fosfatos antes mencionados es especialmente ventajoso en particular en un polvo compuesto para implantes, ya que en ese caso los fosfatos también benefician a la estructura ósea.

[0123] Otros formadores de complejos de calcio adecuados incluyen ligandos multidentados comunes, quelantes, en particular ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), trietilentetramina, dietilentriamina, o-fenantrolina, ácido oxálico y mezclas de los mismos.

[0124] Los ácidos débiles particularmente adecuados para los fines de la presente invención presentan un valor pKs, medido a 25 °C, mayor que 1,0, de modo preferido mayor que 1,5, en particular mayor que 2,0. Al mismo tiempo, el valor pKs de los ácidos débiles adecuados, medido a 25 °C, preferentemente es menor que 20,0, de modo preferido menor que 10,0, de modo particularmente preferido menor que 5,0, de modo conveniente menor que 4,0, en particular menor que 3,0. Los ácidos débiles especialmente adecuados según la invención comprenden el ácido fosfórico, ácido metafosfórico, ácido hexametafosfórico, ácido cítrico, ácido bórico, ácido sulfuroso, ácido acético, y mezclas de los mismos. Como ácido débil, con especial preferencia, se utiliza el ácido fosfórico. Las bases conjugadas, preferidas según la invención, incluyen en particular sales de sodio o de calcio de los ácidos débiles antes mencionados, en donde el hexametafosfato de sodio se considera como especialmente preferido.

[0125] La producción de las partículas de carbonato de calcio inhibidoras, de manera conocida, puede tener lugar a través del recubrimiento de partículas de carbonato de calcio con una composición que contenga al menos un ácido débil.

[0126] De modo particularmente preferido, la producción de las partículas de carbonato de calcio inhibidoras tiene lugar de manera conocida a través del recubrimiento de partículas de carbonato de calcio con una composición que comprende al menos un formador de complejos de calcio y/o al menos una base conjugada que es una sal de un metal alcalino y/o una sal de calcio de un ácido débil, junto con al menos un ácido débil. El recubrimiento simultáneo con al menos un formador de complejos de calcio y/o con al menos una base conjugada, que es una sal de un metal alcalino y/o una sal de calcio de un ácido débil, junto con al menos un ácido débil, conduce a partículas de carbonato de calcio particularmente preferidas.

[0127] De modo conveniente, se pone a disposición una suspensión acuosa de las partículas de carbonato de calcio que deben recubrirse, que referido a su peso total, de modo favorable, presenta un contenido de partículas de carbonato de calcio en el intervalo del 1,0 % en peso al 80,0 % en peso, de modo preferido en el intervalo del 5,0 % en peso al 50,0 % en peso, en particular en el intervalo del 10,0 % en peso al 25,0 % en peso.

[0128] El recubrimiento de las partículas de carbonato de calcio, de modo favorable, tiene lugar a través de la adición de la sustancia mencionada o de sustancias en forma pura o en solución acuosa, en donde las soluciones acuosas del componente mencionado o los componentes, según la invención, han resultado especialmente ventajosas para alcanzar un recubrimiento lo más homogéneo posible de las partículas de carbonato de calcio.

[0129] Además, en el marco de la presente invención es particularmente conveniente añadir el formador de complejos de calcio y/o la base conjugada, que es una sal de un metal alcalino y/o una sal de calcio de un ácido débil, antes del ácido débil.

[0130] El formador de complejos de calcio o la base conjugada, preferentemente, se utiliza en una cantidad en el intervalo de 0,1 partes en peso a 25,0 partes en peso, de modo preferido en el intervalo de 0,5 partes en peso a 10,0 partes en peso, en particular en el intervalo de 1,0 partes en peso a 5,0 partes en peso, respectivamente referido a 100 partes en peso de las partículas de carbonato de calcio que deben recubrirse. De este modo, la cantidad del formador de complejos de calcio o de la base conjugada, de modo conveniente, se selecciona de manera que se alcance un recubrimiento completo de la superficie de las partículas de carbonato de calcio con el formador de complejos de calcio de la base conjugada.

[0131] El ácido débil, preferentemente, se utiliza en una cantidad en el intervalo de 0,1 partes en peso a 30,0 partes en peso, de modo preferido en el intervalo de 0,5 partes en peso a 15,0 partes en peso, de modo particularmente preferido en el intervalo de 1,0 partes en peso a 10,0 partes en peso, en particular en el intervalo de 4,0 partes en peso a 8,0 partes en peso, respectivamente referido a 100 partes en peso de las partículas de carbonato de calcio que deben recubrirse.

[0132] Las partículas de carbonato de calcio inhibidoras que pueden obtenerse de ese modo son estables en un ambiente moderadamente ácido, en donde esa capacidad se atribuye a un efecto tampón a través del formador de complejos de calcio absorbido o que ha reaccionado, o de la base conjugada, sobre la superficie de las partículas de carbonato de calcio y a través del ácido débil, en donde en particular la aplicación del formador de complejos de calcio y/o de la base conjugada sobre la superficie de las partículas de carbonato de calcio reduce nuevamente la solubilidad de la superficie de las partículas de carbonato de calcio, estabilizando con ello las partículas de carbonato de calcio, sin que la exposición de la presente invención tenga que estar vinculada a esta teoría.

[0133] Según la invención, el polvo compuesto puede obtenerse a través de un método en el que se combinan partículas grandes con partículas pequeñas, en donde

- las partículas grandes presentan un diámetro medio de partícula en el intervalo de 10 µm a 10 mm, de modo preferido en el intervalo de 20 µm a 10 mm, de modo particularmente preferido en el intervalo de 30 µm a 2,0 mm, en particular en el intervalo de 60,0 µm a 500,0 µm.
- el diámetro medio de partícula, de las partículas pequeñas, preferentemente es como máximo 1/5, de modo preferido como máximo 1/10, de modo particularmente preferido como máximo 1/20, en particular como máximo 1/1000 del diámetro medio de partícula de las partículas grandes.

[0134] De este modo, las partículas pequeñas se disponen sobre la superficie de las partículas grandes y/o se distribuyen de forma no homogénea dentro de las partículas grandes. En el marco de una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, en particular para polímeros reabsorbibles y para UHMWPE se alcanzan sin embargo resultados excelentes cuando las partículas pequeñas están dispuestas al menos parcialmente sobre la superficie de las partículas grandes y preferentemente no las cubren por completo. Con especial preferencia, las partículas pequeñas se disponen sobre la superficie de las partículas grandes y preferentemente no las cubren por completo.

[0135] Una distribución "no homogénea" de las partículas pequeñas o de fragmentos de estas, dentro de las partículas grandes, significa aquí una distribución no uniforme (regular) de las partículas pequeñas o de fragmentos de estas, dentro de las partículas grandes. Preferentemente, dentro de las partículas del polvo compuesto existe al menos una primera área que comprende al menos dos, preferentemente al menos tres, preferentemente al menos cuatro, en particular al menos cinco partículas pequeñas o fragmentos de estas, y al menos otra área dentro de las partículas del polvo compuesto, que si bien presenta el mismo volumen y la misma forma que la primera área, comprende sin embargo otro número de partículas pequeñas.

[0136] En el marco de una forma de realización preferida de la presente invención, la relación en peso del polímero, en particular la poliamida, con respecto a la sal de calcio, de modo preferido con respecto al carbonato de calcio, en particular con respecto al carbonato de calcio precipitado, en el interior de las partículas, es mayor que la relación en peso del polímero, en particular la poliamida, con respecto a la sal de calcio, de modo preferido con respecto al carbonato de calcio, en particular con respecto al carbonato de calcio precipitado, en el área externa de las partículas. De modo conveniente, la relación en peso del polímero, en particular la poliamida, con respecto a la sal de calcio, de modo preferido con respecto al carbonato de calcio, en particular con respecto al carbonato de calcio precipitado, en el interior de las partículas, es mayor que 50:50, de modo preferido mayor que 60:40, de modo favorable mayor que 70:30, de modo particularmente preferido mayor que 80:20, de modo aún más preferido mayor que 90:10, con especial preferencia mayor que 95:5, en particular mayor que 99:1. Además, la relación en peso de la sal de calcio, de modo preferido del carbonato de calcio, en particular del carbonato de calcio precipitado, con respecto al polímero, en particular con respecto a la poliamida, en el área externa de las partículas, de modo preferido en el área externa preferente de las partículas, es mayor que 50:50, de modo preferido mayor que 60:40, de modo favorable mayor que 70:30, de modo particularmente preferido mayor que 80:20, de modo aún más preferido mayor que 90:10, con especial preferencia mayor que 95:5, en particular mayor que 99:1.

[0137] En el marco de otra forma de realización preferida de la presente invención, las partículas pequeñas se disponen sobre la superficie de las partículas grandes y preferentemente no cubren por completo las partículas grandes. De modo conveniente, al menos el 0,1 %, de modo preferido al menos el 5,0 %, en particular el 50,0% de la superficie de las partículas grandes no están recubiertas con las partículas de la sal de calcio, en particular no están recubiertas con las partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas. Este efecto, de manera ventajosa, se refuerza a través de los espacios entre las partículas de la sal de calcio individuales, en particular entre partículas de carbonato de calcio individuales, que preferentemente se encuentran presentes y que conducen a la conformación de microcanales correspondientes para sustancias fluidas, en particular para una masa fundida del polímero de las partículas grandes. Esta estructura es ventajosa en particular para aplicaciones del polvo compuesto en el método de sinterización por láser, ya que con esto se asegura una fusión uniforme y rápida del polímero contenido en el polvo compuesto, de modo preferido del polímero termoplástico, de modo particularmente preferido del polímero reabsorbible, en particular del polímero de ácido láctico.

[0138] El polvo compuesto según la invención se caracteriza por una distribución especial del tamaño de las partículas. Por una parte, las partículas del polvo compuesto presentan un tamaño medio de partícula d_{50} en el intervalo de 10 µm hasta menos de 200 µm, de modo preferido en el intervalo de 20 µm hasta menos de 200 µm, de modo particularmente preferido de 20 µm hasta menos de 150 µm, de modo favorable en el intervalo de 20 µm hasta menos de 100 µm, en particular en el intervalo de 35 µm hasta menos de 70 µm.

[0139] Además, el porcentaje microgranular del polvo compuesto es menor que el 50,0 % en volumen, de modo preferido menor que el 45,0 % en volumen, de modo particularmente preferido menor que el 40,0 % en volumen, de modo aún más preferido menor que el 20,0 % en volumen, de modo favorable menor que el 15,0 % en volumen, de

modo conveniente menor que el 10,0 % en volumen, en particular menor que el 5,0 % en volumen. De este modo, el porcentaje microgranular, según la invención, determina la parte de la población de partículas más reducida en el caso de una distribución del tamaño de los granos bi- o multimodal, referido a la cantidad total en la curva de distribución acumulativa. En el caso de una distribución del tamaño de los granos unimodal (monodispersa), el porcentaje microgranular, según la invención, se define como el 0,0 % en volumen. En este contexto se consideran todas las partículas que se encuentran presentes en el producto, incluyendo material inicial no unido, en particular partículas pequeñas en el sentido de la invención, así como fracciones o fragmentos de las partículas grandes y/o de las partículas pequeñas, en el sentido de la invención.

[0140] Para polvos compuestos con un tamaño medio de partícula d_{50} en el intervalo mayor que 40 µm hasta menor que 200 µm, el porcentaje microgranular preferentemente es tal, que el porcentaje de partículas en el producto con un tamaño de partícula menor que 20 µm, preferentemente es menor que el 50,0% en volumen, de modo preferido menor que el 45,0 % en volumen, de modo particularmente preferido menor que el 40,0 % en volumen, de modo aún más preferido menor que el 20,0 % en volumen, de modo favorable menor que el 15,0 % en volumen, de modo conveniente menor que el 10,0 % en volumen, en particular menor que el 5,0 % en volumen, en donde las "partículas", en este contexto, comprenden en particular partículas del polvo compuesto en el sentido de la invención, partículas pequeñas en el sentido de la invención, así como fracciones o fragmentos de las partículas grandes y/o pequeñas en el sentido de la invención, siempre que tengan el tamaño de partícula mencionado.

[0141] Para polvos compuestos con un tamaño medio de partícula d_{50} en el intervalo de 10 µm hasta 40 µm, el porcentaje microgranular preferentemente es tal, que el porcentaje de partículas en el producto con un tamaño de partícula menor que 5 µm, preferentemente es menor que el 50,0% en volumen, de modo preferido menor que el 45,0 % en volumen, de modo particularmente preferido menor que el 40,0 % en volumen, de modo aún más preferido menor que el 20,0 % en volumen, de modo favorable menor que el 15,0 % en volumen, de modo conveniente menor que el 10,0 % en volumen, en particular menor que el 5,0 % en volumen, en donde las "partículas", en este contexto, comprenden en particular partículas del polvo compuesto en el sentido de la invención, partículas pequeñas en el sentido de la invención, así como fracciones o fragmentos de las partículas grandes y/o pequeñas en el sentido de la invención, siempre que tengan el tamaño de partícula mencionado.

[0142] Además, la densidad de la parte microgranular, preferentemente, es menor que 2,6 g/cm^3, de modo preferido menor que 2,5 g/cm^3, de modo particularmente preferido menor que 2,4 g/cm^3, en particular en el intervalo mayor que 1,2 g/cm^3 hasta menor que 2,4 g/cm^3, en donde ese valor preferentemente se determina a través de la separación de la parte microgranular mediante tamizado y medición de la densidad en la fracción separada.

[0143] De modo preferido, las partículas del polvo compuesto presentan un tamaño de partícula d_{90} menor que 350 µm, preferentemente menor que 300 µm, de modo preferido menor que 250 µm, de modo particularmente preferido menor que 200 µm, en particular menor que 150 µm. Además, el tamaño de partícula d_{90}, preferentemente es mayor que 50 µm, de modo preferido mayor que 75 µm, en particular mayor que 100 µm.

[0144] De modo conveniente, la relación d_{20}/d_{50} es menor que 100%, preferentemente menor que 75 %, de modo preferido menor que 65%, de modo particularmente preferido menor que 60%, en particular menor que 55%. Además, de modo conveniente, la relación d_{20}/d_{50} es mayor que 10%, preferentemente mayor que 20%, de modo preferido mayor que 30%, de modo particularmente preferido mayor que 40%, en particular mayor que 50%.

[0145] Los tamaños d_{20}, d_{50} y d_{90}, en el marco de la presente invención, se definen del siguiente modo: d_{20} denomina el tamaño de partícula, de la distribución del tamaño de partícula en la que el 20% de las partículas tienen un tamaño de partículas menor que el valor indicado y el 80% de las partículas tienen un tamaño de partícula mayor o igual que el valor indicado.

[0146] d_{50} denomina el tamaño medio de partícula, de la distribución del tamaño de partículas, en la que el 50% de las partículas tienen un tamaño de partícula menor que el valor indicado y el 50 % de las partículas tienen un tamaño de partícula mayor o igual que el valor indicado.

[0147] d_{90} denomina el tamaño de partícula, de la distribución del tamaño de partícula en la que el 90% de las partículas tienen un tamaño de partícula menor que el valor indicado y el 10% de las partículas tienen un tamaño de partícula mayor o igual que el valor indicado.

[0148] La distribución del tamaño de partícula, según la invención, de manera conocida, puede alcanzarse a través de la clasificación del polvo compuesto, es decir, a través de la separación en fracciones de una mezcla de sólidos dispersa. Preferentemente tiene lugar una clasificación según el tamaño de partícula o la densidad de partículas. Se consideran particularmente ventajosos el tamizado en seco, el tamizado en húmedo y el tamizado por chorro de aire, en particular el tamizado por chorro de aire, así como la clasificación por flujo, en particular mediante separación por aire.

[0149] En el marco de una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, el polvo compuesto se clasifica en una primera etapa, para separar lo más posible la fracción gruesa mayor que 800 µm, de modo preferido mayor que 500 µm, en particular mayor que 250 µm. En este contexto, en particular ha dado buenos resultados un tamizado en seco mediante un tamiz abierto, que preferentemente presenta un tamaño, en cuanto al tamaño de las aberturas, en el intervalo de 250 µm a 800 µm, de modo preferido en el intervalo de 250 µm a 500 µm, en particular de 250 µm.

[0150] En otra etapa, el polvo compuesto, preferentemente, se clasifica para separar lo más posible la parte fina <20 µm. En este contexto, el tamizado por chorro de aire y la separación por aire han resultado particularmente favorables.

[0151] El diámetro medio de las partículas del polvo compuesto, de las partículas grandes y de las partículas pequeñas, los tamaños de partícula d_{20}, d_{50}, d_{90}, así como los tamaños de longitud antes mencionados, según la invención, de modo conveniente, se determinan mediante registros microscópicos, eventualmente mediante microfotografías electrónicas. Para la determinación del diámetro medio de las partículas grandes y de las partículas pequeñas, así como de las partículas del polvo compuesto y para los tamaños de partícula d_{20}, d_{50}, d_{90} también son particularmente ventajosos los análisis de sedimentación, en donde aquí es particularmente favorable la utilización de un sedígrafo 5100 (Micromeritics GmbH). Para las partículas del polvo compuesto particularmente también han dado buenos resultados los análisis del tamaño de partícula con difracción láser, en donde en este contexto es particularmente ventajosa la utilización de un sensor de difracción láser HELOS/F de la empresa Sympatec GmbH. Preferentemente, este presenta un dispersor en seco RODOS.

[0152] Por lo demás, estos datos, así como todos los otros datos en la presente descripción, se refieren a una temperatura de 23 °C siempre que no se indique otra cosa.

[0153] El polvo compuesto según la invención es comparativamente compacto. Preferentemente, el porcentaje de subáreas en el interior de las partículas del polvo compuesto, que presentan una densidad menor que 0,5 g/cm^3, en particular menor que 0,25 g/cm^3, es menor que el 10,0 %, de modo preferido menor que el 5,0 %, en particular menor que el 1,0 %, respectivamente referido al volumen total del polvo compuesto.

[0154] El porcentaje en peso de las partículas de calcio, preferentemente de las partículas de carbonato de calcio, de modo preferido de las partículas de carbonato de calcio precipitadas, en particular de las partículas de carbonato de calcio esféricas, referido al peso total del polvo compuesto, preferentemente es de al menos el 0,1 % en peso, de modo preferido de al menos el 1,0 % en peso, de modo particularmente preferido de al menos el 5,0 % en peso, y de modo conveniente se encuentra en el intervalo del 5,0 % en peso al 80,0 % en peso, de modo particularmente preferido en el intervalo del 10,0 % en peso al 60,0 % en peso, de modo favorable en el intervalo del 20,0 % en peso al 50,0 % en peso. Para partículas de la sal de calcio, en particular para partículas de carbonato de calcio, preferentemente esféricas que, referido a la cantidad total de partículas de la sal de calcio, en particular de partículas de carbonato de calcio, preferentemente esféricas, contienen más del 15,0 % en peso de partículas con un tamaño menor que 20 µm y/o partículas con un tamaño mayor que 250 µm, ha dado especialmente buenos resultados una cantidad total de partículas de la sal de calcio, en particular de partículas de carbonato de calcio, preferentemente esféricas, en el intervalo del 35,0 % en peso al 45,0 % en peso. Para partículas de la sal de calcio, en particular para partículas de carbonato de calcio, preferentemente esféricas que, referido a la cantidad total de partículas de la sal de calcio, en particular de partículas de carbonato de calcio, preferentemente esféricas, contienen como máximo el 15,0 % en peso de partículas con un tamaño menor que 20 µm y/o partículas con un tamaño mayor que 250 µm, ha dado especialmente buenos resultados una cantidad total de partículas de la sal de calcio, en particular de partículas de carbonato de calcio, preferentemente esféricas, en el intervalo del 20,0 % en peso al 30,0 % en peso.

[0155] El porcentaje en peso del polímero, de modo preferido del polímero termoplástico, referido al peso total del polvo compuesto, preferentemente es de al menos el 0,1 % en peso, de modo preferido de al menos el 1,0 % en peso, de modo particularmente preferido de al menos el 5,0 % en peso, y de modo conveniente se encuentra en el intervalo del 20,0 % en peso al 95,0 % en peso, de modo preferido en el intervalo del 40,0 % en peso al 90,0 % en peso, de modo favorable en el intervalo del 50,0 % en peso al 80,0 % en peso.

[0156] Para un polvo compuesto que contiene partículas de sal de calcio, en particular preferentemente partículas de carbonato de calcio esféricas, que referido a la cantidad total de partículas de sal de calcio, en particular de partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas, contienen más del 20,0 % en peso de partículas con un tamaño menor que 20 µm y/o partículas con un tamaño mayor que 250 µm, especialmente ha dado buenos resultados una cantidad total de polímero en el intervalo del 55,0 % en peso al 65,0 % en peso. Para un polvo compuesto que contiene partículas de sal de calcio, en particular partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas, que referido a la cantidad total de partículas de sal de calcio, en particular de partículas de carbonato de calcio, preferentemente esféricas, contienen como máximo el 20,0 % en peso de partículas con un tamaño menor que 20 µm y/o partículas con un tamaño mayor que 250 µm, especialmente ha dado buenos resultados una cantidad total de polímero en el intervalo del 70,0 % en peso al 80,0 % en peso.

[0157] El polvo compuesto, entre otras cosas, se caracteriza por una muy buena unión del primer material con el segundo material. La unión firme del primer material con el segundo material, preferentemente, puede verificarse a través de la carga mecánica del polvo compuesto, en particular a través de la agitación del polvo compuesto con un no disolvente para el polímero y las partículas de sal de calcio, en particular para las partículas de carbonato de calcio, preferentemente esféricas, a 25 °C, preferentemente según el método descrito en Organikum, edición 17, editorial VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlín, 1988, apartado 2.5.2.1 "Ausschütteln von Lösungen bzw. Suspensionen", páginas 56-57. El periodo de agitación, preferentemente, es de al menos un minuto, de modo preferido de al menos 5 minutos, en particular de 10 minutos, y preferentemente no conduce a una modificación esencial de la forma, del tamaño y/o de la composición de las partículas del polvo compuesto. De modo particularmente preferido, después de la prueba de agitación, al menos el 60 % en peso, preferentemente al menos el 70 % en peso, de modo preferido al menos el 80 % en peso, de modo particularmente preferido al menos el 90 % en peso, de modo favorable al menos el 95 % en peso, en particular al menos el 99 % en peso de las partículas del polvo compuesto, no están modificadas en cuanto a su composición, a su tamaño y preferentemente en cuanto a su forma. Un no disolvente particularmente adecuado en este contexto es el agua, en particular para polvo compuesto que contenga poliamida.

[0158] Además, las partículas del polvo compuesto según la invención suelen presentar una forma de las partículas comparativamente isotrópica, que en particular es ventajosa para aplicaciones del polvo compuesto en métodos SLM. La forma de las partículas, habitualmente casi esférica, de las partículas del polvo compuesto, en general logra evitar, o al menos reducir, influencias negativas, como estiramiento o contracción. Por consiguiente, normalmente puede observarse también un comportamiento de fusión y de solidificación muy ventajoso del polvo compuesto.

[0159] A diferencia de lo anterior, las partículas de polvo convencionales, que se obtienen por ejemplo a través de triturado criogénico, tienen una forma de partícula irregular (amorfa), con bordes marcados y ángulos agudos. Los polvos de este tipo, sin embargo, no son ventajosos para métodos SLM debido a la forma desventajosa de sus partículas, así como también por la distribución del tamaño de sus partículas comparativamente amplia y debido a su porcentaje de partículas finas <20 µm, comparativamente elevado.

[0160] A través de las partículas de sal de calcio, sobre todo a través de las partículas de carbonato de calcio, en particular a través de las partículas de carbonato de calcio precipitadas, se puede influir y controlar de forma específica las propiedades del polímero, en particular del polímero termoplástico. De este modo, las partículas de la sal de calcio, sobre todo las partículas de carbonato de calcio, en particular las partículas de carbonato de calcio precipitadas, posibilitan una muy buena amortiguación y estabilización del pH del polímero, en particular del polímero termoplástico. Asimismo se mejora notablemente la biocompatibilidad del polímero, en particular del polímero termoplástico, a través de las partículas de la sal de calcio, sobre todo a través de las partículas de carbonato de calcio, en particular a través de las partículas de carbonato de calcio precipitadas. Asimismo, en el caso del uso de las partículas de carbonato de calcio inhibidoras, se observa una notable supresión de la degradación térmica del polímero, en particular del polímero termoplástico.

[0161] La producción del polvo compuesto según la invención puede tener lugar de forma conocida, por ejemplo a través de un método de una etapa, en particular a través de precipitación o recubrimiento, preferentemente a través de recubrimiento con material de trituración. Además, también es particularmente adecuado un método en el que precipitan partículas de polímeros desde una solución de polímeros, que además contiene partículas pequeñas en el sentido de la invención, preferentemente en suspensión.

[0162] Particularmente, sin embargo, ha dado buenos resultados un método en el que se ponen en contacto partículas de polímeros y partículas de sal de calcio unas con otras, en particular partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas, y se unen unas con otras a través del efecto de fuerzas mecánicas. De modo conveniente, esto tiene lugar en un mezclador adecuado o en molino, en particular en un molino de impacto, un molino de discos o un molino ultrarrotor. La velocidad del rotor, preferentemente, es mayor que 1 m/s, de modo preferido mayor que 10 m/s, de modo particularmente preferido mayor que 25 m/s, en particular en el intervalo de 50 m/s a 100 m/s.

[0163] La temperatura a la que se produce el polvo compuesto, en principio puede seleccionarse libremente. Sin embargo, se consideran especialmente ventajosas temperaturas mayores que -200 °C, preferentemente mayores que -100 °C, de modo preferido mayores que - 50 °C, de modo particularmente preferido mayores que -20 °C, en particular mayores que 0 °C. Por otra parte, la temperatura, ventajosamente, es menor que 120 °C, preferentemente menor que 100 °C, de modo preferido menor que 70 °C, de modo particularmente preferido menor que 50 °C, en particular menor que 40 °C. Especialmente han dado buenos resultados temperaturas en el intervalo de más de 0 °C hasta menos de 50 °C, en particular en el intervalo de más de 5 °C hasta menos de 40 °C.

[0164] En el marco de una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, el mezclador o el molino, en particular el molino de impacto, el molino de discos o el molino ultrarrotor, se refrigera durante la producción del polvo compuesto según la invención, para disipar la energía que se libera. Preferentemente tiene lugar una refrigeración con un refrigerante que presenta una temperatura menor que 25 °C, de modo preferido en el

intervalo de menos de 25 °C a -60 °C, de modo particularmente preferido en el intervalo de menos de 20 °C a -40 °C, de modo conveniente en el intervalo de menos de 20 °C a -20 °C, en particular en el intervalo de menos de 15 °C a 0 °C. Además, preferentemente, la refrigeración está dimensionada de manera tal, que al final del proceso de mezclado o de triturado, de modo preferido del proceso de triturado, la temperatura en el espacio de mezclado o el espacio de triturado, de modo preferido en el espacio de triturado, es menor que 120 °C, preferentemente menor que 100 °C, de modo preferido menor que 70 °C, de modo particularmente preferido menor que 50 °C, en particular menor que 40 °C.

[0165] Según una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, este método, en particular en el caso de poliamidas, hace que las partículas de la sal de calcio, en particular las partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas, penetren en el interior de las partículas de polímeros y sean cubiertas lo más completamente posible por el polímero, de modo que estas no puedan detectarse desde el exterior. Las partículas de este tipo, como el polímero sin las partículas de la sal de calcio, en particular como el polímero sin las partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas, pueden procesarse y utilizarse, pero presentan las propiedades mejoradas del polvo compuesto según la invención.

[0166] En el marco de una primera variante particularmente preferida de la presente invención, la producción del polvo compuesto tiene lugar tomando como base el método descrito en la solicitud de patente JP62083029 A. De este modo, un primer material (la así llamada partícula madre), se cubre sobre la superficie con un segundo material que se compone de partículas más pequeñas (las así llamadas partículas hijas). Para ello, preferentemente se utiliza un dispositivo de modificación de superficie ("hibridador"), que comprende un rotor de alta velocidad, un estator y un recipiente esférico, que preferentemente contiene cuchillas situadas en el interior. En este contexto, ha dado muy buenos resultados la utilización de sistemas de hibridación que preferentemente presentan un diámetro externo del rotor de 118 mm, en particular de un sistema de hibridación con la denominación NHS-0 o NHS-1, de la empresa NARA Machinery Co., Ltd.

[0167] Las partículas madre y las partículas hijas se mezclan, preferentemente se distribuyen muy finamente, y se introducen en el hibridador. Preferentemente, allí la mezcla se distribuye otra vez muy finamente y, preferentemente de manera reiterada, se expone a fuerzas mecánicas, en particular fuerzas de impulsión, fuerzas de compresión, fuerzas de fricción y fuerzas de cizallamiento, así como a las interacciones mutuas de las partículas, para incorporar las partículas hijas en las partículas madre.

[0168] Las velocidades del rotor preferidas se encuentran en el intervalo de 50 m/s a 100 m/s, referido a la velocidad circunferencial.

[0169] Para otros detalles sobre este método, en particular con respecto a las formas de realización particularmente convenientes, se remite a la solicitud JP62083029 A, cuya descripción se toma explícitamente como referencia en la presente solicitud, incluyendo las variantes del método particularmente convenientes.

[0170] En el marco de otra variante particularmente preferida de la presente invención, la producción del polvo compuesto tiene lugar tomando como base el método descrito en la solicitud de patente DE 42 44 254 A1. De manera correspondiente, se considera particularmente conveniente un método para producir un polvo compuesto a través de la fijación de una sustancia sobre la superficie de un material termoplástico, cuando el material termoplástico tiene un diámetro promedio de partícula de 100 µm a 10 mm, y la sustancia tiene un diámetro más reducido de las partículas y una mejor resistencia al calor que el material termoplástico, en particular cuando el método comprende las etapas de:

◦ en primer lugar, calentar la sustancia que tiene el diámetro de partícula más reducido y una mejor resistencia al calor que el material termoplástico, a una temperatura que preferentemente no sea menor que el punto de ablandamiento del material termoplástico, mediante agitación en un dispositivo, que preferentemente tiene un agitador y un dispositivo de calentamiento;
◦ añadir el material termoplástico en el dispositivo; y
◦ fijar la sustancia con la mejor resistencia al calor sobre la superficie del material termoplástico.

[0171] Para otros detalles sobre este método, en particular con respecto a las formas de realización particularmente convenientes, se remite a la solicitud DE 42 44 254 A1, cuya descripción se toma explícitamente como referencia en la presente solicitud, incluyendo las variantes del método particularmente convenientes.

[0172] En el marco de otra variante particularmente preferida de la presente invención, la producción del polvo compuesto tiene lugar tomando como base el método descrito en la solicitud de patente EP 0 922 488 A1 y/o en la patente US 6 403 219 B1. De manera correspondiente, es particularmente ventajoso un método para la producción de un polvo compuesto a través de la fijación o la adhesión de partículas finas sobre la superficie de una partícula de material sólido, que actúa como núcleo, a través de la aplicación de un impacto y del crecimiento posterior de uno o varios cristales sobre la superficie del núcleo.

[0173] Para otros detalles sobre este método, en particular con respecto a las formas de realización particularmente convenientes, se remite a la solicitud de patente EP 0 922 488 A1 y/o a la patente US 6 403 219 B1, cuya descripción se toma explícitamente como referencia en la presente solicitud, incluyendo las variantes del método particularmente convenientes.

[0174] En el marco de otra variante particularmente preferida de la presente invención, el polvo compuesto se somete a una fijación, tomando como base el método descrito en la solicitud de patente EP 0 523 372 A1. Este método es conveniente en particular para un polvo compuesto que se obtuvo tomando como base el método descrito en la solicitud de patente JP62083029 A. La fijación de las partículas del polvo compuesto, de este modo, preferentemente, tiene lugar a través de pulverización térmica por plasma, en donde preferentemente se utiliza un dispositivo de pulverización por plasma de presión reducida ("reduced pressure plasma spraying device"), que preferentemente presenta una potencia de al menos 30 kW, en particular el aparato descrito en la solicitud EP 0 523 372 A1.

[0175] Para otros detalles sobre este método, en particular con respecto a las formas de realización particularmente convenientes, se remite a la solicitud de patente EP 0 523 372 A1, cuya descripción se toma explícitamente como referencia en la presente solicitud, incluyendo las variantes del método particularmente convenientes.

[0176] El polvo compuesto según la invención se caracteriza por un perfil de propiedades excelentes, que sugiere su uso en particular en métodos de sinterización por láser. Su capacidad de fluidez sobresaliente y su excelente fluencia, en el método de sinterización por láser, posibilitan la producción de componentes con una calidad y un acabado de la superficie excelentes, así como con una densidad del componente mejorada. Al mismo tiempo, el polvo compuesto según la invención muestra un muy buen comportamiento de contracción, así como una estabilidad dimensional excelente. Asimismo, puede constatarse un mejor comportamiento de conductividad térmica por fuera del área tratada con láser.

[0177] Además, el polvo compuesto según la invención presenta una isotropía comparativamente elevada, que posibilita una fusión extremadamente uniforme del polvo compuesto. Ese comportamiento puede aprovecharse en métodos SLM para la producción de componentes con calidad elevada, densidad del componente elevada, porosidad reducida y número reducido de puntos defectuosos.

[0178] Además, la presencia de las partículas de la sal de calcio, en particular de las partículas de carbonato de calcio, preferentemente esféricas, posibilita en el polvo compuesto una estabilización excelente del valor del pH (amortiguación) en aplicaciones posteriores, en particular en aquellos polímeros que contienen grupos ácidos o que pueden liberar ácidos bajo condiciones determinadas. A estos pertenecen por ejemplo el cloruro de polivinilo y el ácido poliláctico.

[0179] Además, a través del polvo compuesto según la invención pueden reemplazarse eventualmente otros materiales caros, alcanzado así un abaratamiento del producto final.

[0180] Según la invención, las propiedades del polvo compuesto, en particular su capacidad de fluidez, pueden controlarse también mediante la humedad del polvo compuesto y regularse de forma específica en caso necesario. Por una parte, la fluencia del polvo compuesto se incrementa fundamentalmente al aumentar la humedad, facilitando la capacidad de procesamiento del polvo compuesto. Por otra parte, una humedad más elevada del polvo compuesto, en particular en el procesamiento térmico del polvo compuesto, sobre todo en presencia de impurezas y/o al estar presentes partículas muy finas, puede conducir a una degradación térmica o a una hidrólisis del polímero, así como a fallos en el proceso.

[0181] Teniendo en cuenta lo anterior, la humedad del polvo compuesto según la invención, de manera preferente, es menor que el 2,5 % en peso, de modo preferido menor que el 1,5 % en peso, de modo particularmente preferido menor que el 1,0 % en peso, de modo aún más preferido menor que el 0,9 % en peso, de modo favorable menor que el 0,8 % en peso, de modo conveniente menor que el 0,6 % en peso, con especial preferencia menor que el 0,5 % en peso, en particular menor que el 0,25 % en peso. Por otra parte, la humedad del polvo compuesto según la invención, de manera preferente, es mayor que el 0,000 % en peso, de modo preferido mayor que el 0,010 % en peso, en particular mayor que el 0,025 % en peso.

[0182] El uso del carbonato de calcio inhibidor, en este contexto, posibilita una capacidad de procesamiento térmica mejorada del polvo compuesto. La ventana de procesamiento (ventana de temperatura) nuevamente se vuelve notablemente más grande que con carbonato de calcio convencional y nuevamente se suprime de forma significativa una degradación térmica o una hidrólisis de un polímero.

[0183] La humedad deseada del polvo compuesto puede alcanzarse a través de un secado previo, ya conocido, del polvo compuesto, antes del procesamiento, en donde principalmente puede proponerse un secado en el proceso de producción. Para una conducción estable del proceso, en este contexto, ha resultado especialmente favorable un

secado hasta un contenido de humedad en el intervalo del 0,01 % en peso al 0,1 % en peso. Además, especialmente ha dado buenos resultados la utilización de un secador de vacío por microondas.

[0184] El procesamiento posterior del polvo compuesto puede tener lugar de manera comparativamente sencilla, ya que según la solución conforme a la invención solo debe procesarse un componente (el polvo compuesto) y no más de dos componentes (partículas de sal de calcio, en particular partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas, y polímero). No pueden observarse problemas de dispersión debido a la unión firme entre el polímero y las partículas de la sal de calcio, en particular las partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas.

[0185] Además, mediante la selección de los porcentajes y el tamaño de los respectivos componentes individuales pueden regularse de forma específica la microestructura, el comportamiento de fusión y el comportamiento de fluencia del polvo compuesto. Esas propiedades del polvo compuesto, a su vez, pueden usarse para controlar de manera específica la estructura final de los componentes resultantes, en particular su biotolerancia su biodegradabilidad y sus propiedades mecánicas.

[0186] En general, en el procesamiento del polvo compuesto no se requiere una adición de otros agentes auxiliares de procesamiento, en particular de disolvente especiales. Esto amplía los posibles ámbitos de aplicación del polvo compuesto, en particular en el sector de productos farmacéuticos y alimenticios.

[0187] El polvo compuesto puede utilizarse directamente como tal. Sin embargo, debido a su excelente perfil de propiedades, el polvo compuesto es adecuado como aditivo, en particular como aditivo de polímeros, como sustancia aditiva o como material inicial para la obtención de materiales compuestos, para la producción de componentes, para aplicaciones en la ingeniería médica y/o en la microtecnología y/o para la producción de objetos expandidos. Las aplicaciones en la ingeniería médica particularmente preferidas incluyen preferentemente implantes reabsorbibles. Los ámbitos de aplicación particularmente convenientes comprenden tornillos moldeados por inyección, placas prensadas, en particular placas prensadas por fusión, implantes expandidos, así como polvos con capacidad de fluidez para métodos de fabricación selectivos, en donde en el último caso el tamaño de partícula total, de las partículas del polvo compuesto, preferentemente es menor que 3 mm y preferentemente es mayor que 5,0 µm.

[0188] Como aditivo de polímeros, el polvo compuesto, de manera preferente, se añade a un polímero, en particular a un polímero termoplástico, como polímero matriz. Se consideran particularmente preferidos aquí los polímeros que también pueden utilizarse como componente del polvo compuesto. Para evitar repeticiones se remite por tanto a las explicaciones anteriores, en particular en cuanto a las formas preferidas del polímero. Los polímeros de matriz especialmente preferidos incluyen cloruro de polivinilo (PVC), poliuretano (PU), silicona, polipropileno (PP), polietileno (PE), en particular UHMWPE y ácido poliláctico (PLA).

[0189] En el marco de la presente invención, el polímero matriz y el polímero del polvo compuesto, preferentemente, pueden mezclarse uno con otro a la temperatura de aplicación, de modo particularmente preferido son químicamente idénticos.

[0190] Las composiciones particularmente preferidas contienen del 40,0 % en peso al 99,9 % en peso de al menos un polímero de matriz, y del 0,1 % en peso al 50,0 % en peso de al menos un polvo compuesto según la invención.

[0191] La producción de la composición puede tener lugar de forma conocida, a través del mezclado de los componentes.

[0192] La composición puede utilizarse entonces del modo habitual, procesada de forma posterior, en particular granulada, triturada, extruida, moldeada por inyección, expandida o también en métodos de impresión 3D.

[0193] Además, el polvo compuesto puede utilizarse y/o procesarse posteriormente de forma directa, es decir, sin la adición de polímeros adicionales.

[0194] Las ventajas del polvo compuesto pueden observarse en particular en el granulado, triturado, la extrusión, el moldeado por inyección, prensado por fusión, expandido y/o la impresión 3D del polvo compuesto.

[0195] En el marco de la presente invención, la producción de espumas de polímeros tiene lugar preferentemente a través de la generación o la introducción de una fase gaseosa en una composición que comprenda el polvo compuesto y eventualmente al menos un polímero de matriz. El objetivo consiste en distribuir el gas del modo más uniforme posible en la composición, para alcanzar una estructura expandida uniforme y homogénea. La introducción del gas puede tener lugar de distinto modo.

[0196] De modo preferido, la generación de la fase gaseosa tiene lugar a través de la adición de un agente propulsor. Como agentes propulsores se denominan sustancias que liberan gases a través de reacciones químicas

(agentes propulsores químicos) o a través de transición de fase (agentes propulsores químicos). En la extrusión de material esponjado o en el moldeo por inyección de material esponjado, el agente propulsor se añade a la composición en forma de mezcla maestra, o el agente propulsor físico se inyecta a presión directamente en la masa fundida de la composición. La inyección se denomina gaseado directo y se emplea en particular en el procesamiento de polímeros termoplásticos.

[0197] Asimismo, el polvo compuesto según la invención en particular es adecuado para la producción de implantes que pueden reemplazar implantes convencionales de metal en el caso de fracturas óseas. Los implantes sirven para la fijación de los huesos hasta la curación de la fractura. Mientras que los implantes de metal normalmente permanecen en el cuerpo o deben retirarse en otra operación, los implantes que pueden obtenerse a partir del polvo compuesto según la invención temporalmente actúan como asistentes. Estos, de modo conveniente, comprenden polímeros que el propio cuerpo puede degradar, y sustancias que proporcionan calcio y preferentemente sustancias de fósforo, valiosas para la formación ósea. Las ventajas que obtiene el paciente son obvias: ninguna operación para retirar el implante y una regeneración acelerada de los huesos.

[0198] Según una variante particularmente preferida de la presente invención, el polvo compuesto según la invención se utiliza para producir componentes, en particular implantes, a través de sinterización selectiva por láser. De modo conveniente, partículas del polvo compuesto según la invención, amontonadas unas junto a otras muy juntas, formando un lecho de polvo, se funden o derriten fácilmente en el lugar (solo el polímero) con la ayuda de una unidad de láser-escáner, de un haz de electrones desviado de forma directa o de un calentador por infrarrojos con una máscara que reproduzca la geometría. Estas se solidifican al enfriarse, debido a la conducción térmica, uniéndose unas con otras y formando así una capa sólida. Los gránulos de polvo no fundidos permanecen como material soporte en el componente y preferentemente se retiran después de finalizado el proceso de estructuración. A través de un nuevo recubrimiento con polvo, de forma análoga a la primera capa, otras capas pueden solidificarse y unirse a la primera capa.

[0199] Los tipos de láser particularmente adecuados para métodos de sinterización por láser son todos los que llevan al polímero del polvo compuesto según la invención a una sinterización, fusión o reticulación, en particular el láser de CO_2 (10 µm), el láser de neodimio ND-YAG (1.060 nm), el láser de helio-neón (633 nm) o el láser de colorante (350-1.000 nm). De modo preferido se utiliza un láser de CO_2.

[0200] La densidad energética en el lecho, durante la radiación, preferentemente es de 0,1 J/mm^3 a 10 J/mm^3.

[0201] El diámetro de acción del haz láser, preferentemente, dependiendo de la aplicación, es de 0,01 nm a 0,5 nm, de modo preferido de 0,1 nm a 0,5 nm.

[0202] De modo preferido se utilizan láseres pulsados, en donde ha resultado especialmente adecuada una frecuencia del pulso elevada, en particular de 1 kHz a 100 kHz.

[0203] La conducción preferida del método puede describirse del siguiente modo: el haz láser incide sobre la capa más superior del lecho del material que debe utilizarse según la invención, sinterizando el material en un grosor determinado de la capa. Ese grosor de la capa puede ser de 0,01 mm a 1 mm, preferentemente de 0,05 mm a 0,5 mm. De este modo se produce la primera capa del componente deseado. A continuación, el espacio de trabajo se reduce en un valor que es menor que el grosor de la capa sinterizada de forma conjunta. El espacio de trabajo se completa con material de polímeros adicional, hasta la altura original. A través de una nueva radiación con el láser, la segunda capa del componente se sinteriza y se une a la capa precedente. Repitiendo el proceso se generan las otras capas, hasta terminar el componente.

[0204] La velocidad de exposición durante la exploración del láser, preferentemente, es de 1 mm/s a 1.000 mm/s. Normalmente se aplica una velocidad de aproximadamente 100 mm/s.

[0205] En el presente caso, para el derretimiento o la fusión del polímero ha dado muy buenos resultados un calentamiento a una temperatura en el intervalo de 60 °C a 250 °C, de modo preferido en el intervalo de 100 °C a 230 °C, en particular en el intervalo de 150 °C a 200 °C.

[0206] También son objeto de la presente invención componentes que pueden obtenerse a través de sinterización selectiva por láser de una composición que contenga un polvo compuesto según la invención, en donde como componentes se exceptúan implantes para aplicaciones en el área de la neurocirugía, la cirugía bucal, la cirugía maxilar, la cirugía facial, la cirugía de cuello, la cirugía nasal y de oído, así como de la cirugía de manos, la cirugía de pies, la cirugía de tórax, la cirugía costal y la cirugía de hombros.

[0207] El porcentaje en peso del polvo compuesto según la invención en la composición, preferentemente, es de al menos 50,0 % en peso, de modo preferido de al menos 75,0 % en peso, de modo particularmente preferido de al menos 90,0 % en peso, en particular de al menos 99,0 % en peso. En el marco de una forma de realización

especialmente preferida de la presente invención, la composición contiene exclusivamente el polvo compuesto según la invención.

[0208] Los componentes según la invención, de modo favorable, se caracterizan por las siguientes propiedades:

- excelente calidad de la superficie,
- excelente acabado de la superficie,
- excelente densidad del componente, preferentemente mayor que 95%, en particular mayor que 97%,
- excelente comportamiento de contracción,
- excelente estabilidad dimensional,
- muy pocos puntos defectuosos,
- porosidad mucho más reducida,
- contenido muy reducido de productos de degradación,
- excelente resistencia a la flexión de tres puntos, de modo preferido mayor que 60 MPa, de modo particularmente preferido mayor que 65 MPa, en particular mayor que 70 MPa,
- excelente módulo de elasticidad, de modo preferido 3420 N/mm^2, de modo particularmente preferido mayor que 3750 N/mm^2, de modo favorable mayor que 4000 N/mm^2, en particular mayor que 4500 N/mm^2,
- excelente estabilidad del pH,
- excelente biotolerancia,
- excelente biocompatibilidad,
- excelente osteoconducción,
- excelente capacidad de reabsorción,
- excelente biodegradabilidad.

[0209] Un procesamiento posterior termoplástico de las partículas compuestas según la invención, habitualmente, provoca una fusión al menos parcial de las partículas compuestas, debido al derretimiento o a la fusión del polímero contenido en estas. De modo preferido, este procesamiento posterior termoplástico, sin embargo, no conduce a una distribución homogénea de las partículas pequeñas o fragmentos de estas sobre la superficie o en el interior de las partículas grandes, ahora fundidas, en particular debido a que las partículas pequeñas o fragmentos de estas, preferentemente, no se derriten ni funden bajo las condiciones del procesamiento posterior. Por lo tanto, los componentes resultantes, preferentemente, presentan una no homogeneidad comparable con respecto a la distribución de las partículas pequeñas o fragmentos de las mismas sobre la superficie o en el interior de las partículas grandes, ahora fundidas, cuando el tamaño de las partículas compuestas procesadas posteriormente se toma como base para la valoración, como escala.

[0210] A continuación, la presente invención se ilustra además a través de varios ejemplos y ejemplos comparativos, sin que ello suponga una limitación de la idea de la invención.

- Materiales utilizados:
  - Granulado 1 (poli(L-lactida); viscosidad inherente: 0,8-1,2 dl/g (0,1 % en cloroformo, 25 °C); Tg: 60-65 °C; Tm: 180-185 °C)
  - Granulado 2 (poli(L-lactida); viscosidad inherente: 1,5-2,0 dl/g (0,1 % en cloroformo, 25 °C)); Tg: 60-65 °C;
  - Granulado 3 (poli(D,L-lactida); viscosidad inherente: 1,8-2,2 dl/g (0,1 % en cloroformo, 25 °C)); Tg: 55-60 °C; polímero amorfo sin punto de fusión

El diámetro medio de las partículas, de los granulados de polilactida 1 a 3, se encontró respectivamente en el intervalo de 1 a 6 mm.

[0211] En el marco de los presentes ejemplos, las siguientes variables se determinaron del siguiente modo:

- Contenido de $CaCO_3$: El contenido de $CaCO_3$ se determinó mediante termogravimetría con un equipo STA 6000 de la empresa Perkin Elmer, bajo nitrógeno, en el intervalo de 40 °C a 1000 °C, a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. De este modo, la pérdida de peso se determinó entre aproximadamente 550 °C y 1000 °C, y en base a ello, mediante el factor 2,274 (relación de masa molar $CaCO_3$: CO_2) se calculó el contenido de $CaCO_3$ en porcentaje.
- Contenido de β-fosfato tricálcico (contenido de β-TCP) El contenido de β-TCP se determinó mediante termogravimetría con un equipo STA 6000 de la empresa Perkin Elmer, bajo nitrógeno, en el intervalo de 40 °C a 1000 °C, a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. El porcentaje en peso que permaneció a 1000 °C corresponde al contenido de β-TCP en porcentaje.
- T_P: La temperatura pico Tp se determinó mediante termogravimetría con un equipo STA 6000 de la empresa Perkin Elmer, bajo nitrógeno, en el intervalo de 40 °C a 1000 °C, a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. La

temperatura pico de la primera derivación de la curva de pérdida de masa corresponde a la temperatura con la mayor pérdida de masa durante la degradación del polímero.

- d_{20}, d_{50}, d_{90}: La determinación de la distribución del tamaño de los granos del polvo compuesto que contiene carbonato de calcio se realizó con difracción láser (HELOS, intervalo de medición R5 con sistema de dispersión RODOS de la empresa Sympatec). La determinación de la distribución del tamaño de los granos, para el polvo de carbonato de calcio, tuvo lugar con el sedígrafo 5100 con MasterTech 51 de la empresa Micromeretics. Como solución de dispersión se utilizó solución de polifosfato de sodio (NPP) al 0,1 % en peso.
- Parte <20 µm: Determinación de forma análoga a d_{50}. Evaluación de la parte < 20 µm.
- Humedad: El contenido de agua del polvo compuesto que contiene carbonato de calcio se determinó mediante el culombímetro Karl Fischer C30 de la empresa Mettler Toledo a 150 °C. El contenido de agua de los polvos compuestos de carbonato de calcio se determinó con el aparato de medición de humedad halógeno HB43 de Mettler a 130 °C (pesada: 6,4-8,6 g de polvo; duración de la medición: 8 minutos).
- Viscosidad inherente: La viscosidad inherente (dl/g) se determinó con un viscosímetro capilar de tipo Ubbelohde 0c en cloroformo a 25 °C y 0,1 % de concentración de polímeros.
- Fluencia: La valoración de la fluencia de las muestras se realizó con un aparato estirador de películas electromotriz, de la empresa Erichsen. Para ello se utilizó un raspador de 200 µm, o bien de 500 µm. La velocidad de aplicación sobre las láminas del tipo 255 (marca Leneta) fue de 12,5 mm/s. La valoración fue la siguiente: 1=muy bueno; 2=bueno, 3=satisfactorio; 4=suficiente; 5=insuficiente Determinación de las propiedades mecánicas en cuerpos de muestra moldeados por inyección: la resistencia a la flexión de tres puntos y el módulo de elasticidad se determinaron mediante el analizador de texturas TA.XTplus (Stable Micro Systems, Godalming (UK)). La capacidad de la célula de medición utilizada fue de 50 kg. Se utilizó software Exponent 6.1.9.0. Los detalles relativos a la medición están representados en la siguiente Tabla 1:

Tabla 1

Dispositivo de carga:	Carga de tres puntos según DIN EN 843-1 Diámetro de rodillos soporte/rodillos de carga: 5,0 mm
Medición:	Tomando como base DIN EN ISO 178 Distancia del soporte: 45,0 mm Velocidad de la prueba: 0,02 mm/s Velocidad previa: 0,03 mm/s Registro de fuerza y recorrido
Cuerpo de muestra:	Dimensiones 3 mm x 10 mm x 50 mm después de la producción (moldeo por inyección), conservación hasta la medición en el desecador a temperatura ambiente n ≥ 5

Los cuerpos de muestra se produjeron con la extrusionadora HAAKE MiniLab II, o bien moldeo por inyección con la HAAKE MiniJet II. Las condiciones del proceso relativas a la producción del cuerpo de muestra están resumidas en la siguiente Tabla 2:

Tabla 2

Material compuesto	Temperatura extrusionadora [°C]	Temperatura moldeo por inyección [°C]	Temperatura molde de moldeo por inyección [°C]	Presión moldeo por inyección [bar]	Tiempo moldeo por inyección [s]
Ejemplo 3	180	180	80	700	10
Ejemplo 4	180	180	70	700	10
Ejemplo 5	185	185	80	700	10
Ejemplo 6	195	195	80	700	10
Ejemplo 7	175	175	72	700	10
Comparación 1	175	175	70	700	10

Prueba de citotoxicidad

[0212] La prueba de citotoxicidad (FDA/GelRed) se realizó del siguiente modo: como referencia o control negativo se utilizó poliestireno para cultivo de tejidos (TCPS). Se utilizaron respectivamente 4 replicados por muestra y cuatro TCPS (4x) como control.

Realización del ensayo:

[0213]

1. Las muestras sin esterilizar se colocaron en una placa de microtitulación de 24 pocillos. En estos, las muestras, así como las placas TCPS, se esterilizaron 30 min con etanol al 70 % en peso (no desnaturalizado), a continuación se lavó 2 x 30 min con 1 x PBS (solución salina tamponada con fosfato) y seguidamente se equilibró con medio alfa estéril. Después de esto, se inocularon células MC3T3-E1 en las muestras con una densidad de inoculación de 25.000 células/cm^2 (50.000 células/ml). El día 2 tuvo lugar un intercambio parcial del medio (1:2).
2. La citotoxicidad se determinó después de 1 y 4 días en el cultivo de células.
3. La coloración vital tuvo lugar el día 1 y 4 según el protocolo estándar, mediante una coloración combinada de FDA y GelRed.
4. Los registros microscópicos se generaron en el equipo. Observer Z1m/LSM 700 Objetivo: EC Plan-Neofluar 10x; imágenes fotografiadas con cámara AxioCam HRc:

Estimulación de la fluorescencia verde: LED Colibri 470; kit de filtros FS10 (AF488)
Estimulación de la fluorescencia roja: LED Colibri 530; kit de filtros FS14 (AF546)

Imágenes registradas en el modo de escaneo láser:

Pista 1: Láser: 488 nm, DBS 560 nm, PMT1: 488 - 560 nm,
Pista 2: Láser: 555 nm, DBS 565 nm, PMT2: 565 - 800 nm

5. La valoración tuvo lugar según la siguiente escala de citotoxicidad: Aceptable: el material no es citotóxico (máximo: 5% de células muertas), Inhibición leve: el material es escasamente tóxico (5%-20% de células muertas) Inhibición considerable: el material es moderadamente tóxico (20%-50% de células muertas) Toxicidad; el material es altamente citotóxico (>50%-100% de células muertas)
6. Las cantidades de células se refieren al sector fotografiado o escaneado de la imagen.

[0214] Los resultados están resumidos en la Tabla 3.

Microscopio electrónico (REM)

[0215] Los registros por microscopio electrónico de barrido se realizaron con un microscopio electrónico de alta potencia (Zeiss, DSM 962) a 15 kV. Se pulverizó una capa de oro-paladio sobre las muestras.

Ejemplo 1 (educto para polvo compuesto según la invención reivindicada)

[0216] En 4 l de una suspensión de hidróxido de calcio con una concentración de 75 g/l de CaO, a una temperatura inicial de 10 °C se introdujo una mezcla de gases de CO_2, que contenía 20% de CO_2 y 80% de N_2. El flujo de gas fue de 300 l/h. La mezcla de reacción se agitó a 350 U/min y el calor de reacción se disipó durante la reacción. Al reducirse de forma abrupta el valor orientativo (descenso de más de 0,5 mS/cm/min y reducción del valor orientativo en más de 0,25 mS/cm en 30 segundos), a la suspensión se añadió 0,7 % de ácido amino-tri-(metilenfosfónico), referido al CaO (como variable de referencia teórica). La reacción para formar las partículas de carbonato de calcio esféricas finalizó cuando la mezcla de reacción se carbonató cuantitativamente formando partículas de carbonato de calcio esféricas, en donde la mezcla de reacción presentó entonces un valor de pH de entre 7 y 9. En el presente caso, la reacción finalizó después de aproximadamente 2 h y la mezcla de reacción, al final de la reacción, presentó un valor de pH de 7.

[0217] Las partículas de carbonato de calcio esféricas resultantes se separaron y secaron de forma convencional. Estas presentaron un diámetro medio de partícula de 12 µm. En la Figura 1 se representa un registro REM típico.

Ejemplo 2 (educto para polvo compuesto según la invención reivindicada)

[0218] 500 ml de agua desmineralizada se colocaron en un vaso de precipitados de 1000 ml. 125 g de partículas de carbonato de calcio según el Ejemplo 1 se añadieron mediante agitación, y la mezcla resultante se agitó 5 min. Se añadieron lentamente 37,5 g de una solución de metafosfato de sodio $(NaPO_3)_n$ al 10% en peso, y la mezcla

resultante se agitó 10 min. Se añadieron lentamente 75,0 g de ácido fosfórico al 10 % en peso y la mezcla resultante se agitó 20 h. El precipitado se separó y se secó durante la noche en el armario secador a 130 °C. Las partículas de carbonato de calcio esféricas resultantes presentaron igualmente un diámetro medio de partícula de 12 µm.

[0219] En la Figura 2 se representa un registro REM de las partículas de carbonato de calcio esféricas. Sobre la superficie de las partículas de carbonato de calcio esféricas puede detectarse una capa delgada de fosfato.

Ejemplo 3 (polvo compuesto según la invención reivindicada)

[0220] Se produjo un polvo compuesto de partículas de carbonato de calcio esféricas y una polilactida (PLLA) tomando como base el método descrito en la solicitud JP 62083029 A, mediante la utilización del aparato NHS-1. Se enfrió con agua fría a 12 °C. Como partículas madre se utilizó un granulado de polilactida 1 y como partículas hijas (agente de carga) se utilizaron las partículas de carbonato de calcio esféricas del Ejemplo 1.

[0221] Se mezclaron 39,5 g de granulado de polilactida con 26,3 g de polvo de $CaCCO_3$ y se llenaron a 6.400 U/min. La velocidad del rotor del equipo auxiliar se reguló a 6.400 U/min (80 m/s) y los materiales dosificados se procesaron durante 10 min. La temperatura máxima alcanzada en el espacio de triturado del NHS-1 fue de 35 °C. En total se realizaron 7 repeticiones con las mismas cantidades de material y los mismos ajustes de la máquina. En total se obtuvieron 449 g de polvo compuesto. El polvo compuesto obtenido se tamizó en seco manualmente a través de un tamiz de 250 µm. El residuo de tamizado (fracción > 250 µm) fue del 0,4 %.

[0222] En la Figura 3a se representa un registro REM del polvo compuesto obtenido.

Ejemplos 4 a 7 (polvo compuesto según la invención reivindicada)

[0223] Se produjeron otros polvos compuestos, de forma análoga al Ejemplo 3, en donde en el Ejemplo 5 la refrigeración tuvo lugar aproximadamente a 20 °C. Respectivamente 30 g de granulado de polilactida se mezclaron con 20 g de polvo de $CaCO_3$. La temperatura máxima alcanzada en el espacio de trituración del NHS-1, en el Ejemplo 4, fue de 33 °C, para el Ejemplo 5 de 58 °C, para el Ejemplo 6 de 35 °C y para el Ejemplo 7 de 35 °C. Los productos se tamizaron para separar en lo posible la fracción gruesa >250 µm (tamizado en seco manual a través de un tamiz de 250 µm). En los Ejemplos 4, 6 y 7 se separó en lo posible la fracción < 20 µm, clasificado por flujo (mediante separación por aire) o a través de tamizado (mediante una máquina de tamizado por chorro de aire). Los materiales utilizados, la realización de la producción con o sin tamizado/separación por aire, así como las propiedades de los polvos compuestos obtenidos, se resumen en la siguiente Tabla 3.

[0224] La Figura 3a, la Figura 3b y la Figura 3c muestran un registro REM del Ejemplo 3, así como registros de varias aplicaciones con raspador (12,5 mm/s) del Ejemplo 3 (Figura 3b: raspador 200 µm; Figura 3c: raspador 500 µm).

[0225] En la Figura 3a se representa el registro REM del polvo compuesto obtenido. A diferencia de la forma de las partículas angulares, irregulares, que son típicas de los polvos triturados de forma criogénica, las partículas del polvo compuesto obtenido tienen una forma de partícula redonda o bien una esfericidad elevada, muy ventajosas para métodos SLM. La superficie de PLLA está escasamente ocupada por partículas de carbonato de calcio esféricas y sus fragmentos. La muestra tiene una amplia distribución del tamaño de partícula, con una parte fina elevada.

[0226] El polvo puede fluir de forma limitada (Figuras 3b y 3c). El raspador empuja delante de él una montaña de polvo. Debido al comportamiento de fluidez limitado, provocado probablemente por una parte más elevada de partículas finas, con ambos raspadores se produjeron solo capas muy delgadas.

[0227] La Figura 4a, la Figura 4b y la Figura 4c muestran un registro REM del Ejemplo 4, así como registros de varias aplicaciones con raspador (12,5 mm/s) del Ejemplo 4 (Figura 4b: raspador 200 µm; Figura 4c: raspador 500 µm).

[0228] En la Figura 4a se representa el registro REM del polvo compuesto obtenido. A diferencia de la forma de las partículas angulares, irregulares, que son típicas de los polvos triturados de forma criogénica, las partículas del polvo compuesto obtenido tienen una forma de partícula redonda o bien una esfericidad elevada, muy ventajosas para métodos SLM. La superficie de PLLA está escasamente ocupada con partículas de carbonato de calcio esféricas y sus fragmentos. La muestra tiene una distribución del tamaño de partícula notablemente más estrecha, con una parte fina reducida.

[0229] El polvo puede fluir muy bien y puede rasparse (Figuras 4b y 4c). También las capas delgadas (200 µm) pueden rasparse y apenas tienen marcas del raspador (surcos). La capa de polvo raspada con 500 µm es homogénea, muy amontonada, lisa y libre de marcas del raspador.

[0230] La Figura 5a, la Figura 5b y la Figura 5c muestran un registro REM del Ejemplo 5, así como registros de varias aplicaciones con raspador (12,5 mm/s) del Ejemplo 5 (Figura 5b: raspador 200 µm; Figura 5c: raspador 500 µm). El polvo puede fluir de forma limitada. El raspador empuja delante de él una montaña de polvo. Debido al comportamiento de fluidez limitado, provocado probablemente por una parte más elevada de partículas finas, con ambos raspadores se produjeron solo capas muy delgadas.

[0231] La Figura 6a, la Figura 6b y la Figura 6c muestran un registro REM del Ejemplo 6, así como registros de varias aplicaciones con raspador (12,5 mm/s) del Ejemplo 6 (Figura 6b: raspador 200 µm; Figura 6c: raspador 500 µm). El polvo puede fluir bien y puede rasparse. También las capas delgadas (200 µm) pueden rasparse. Pueden observarse marcas del raspador individuales a través de partículas de polvo probablemente demasiado gruesas. La capa de polvo raspada con 500 µm no está muy amontonada, pero está libre de marcas del raspador.

[0232] La Figura 7a, la Figura 7b y la Figura 7c muestran un registro REM del Ejemplo 7, así como registros de varias aplicaciones con raspador (12,5 mm/s) del Ejemplo 7 (Figura 7b: raspador 200 µm; Figura 7c: raspador 500 µm). El polvo puede fluir y puede rasparse. También las capas delgadas (200 µm) pueden rasparse. Estas no son homogéneas y están muy veteadas por marcas del raspador. El comportamiento de fluidez un poco limitado probablemente es causado por partículas de polvo demasiado gruesas. La capa de polvo raspada con 500 µm es homogénea y está libre de marcas del raspador.

Comparación 1 (Ejemplo comparativo)

[0233] Las partículas compuestas microestructuradas de partículas de carbonato de calcio esféricas del Ejemplo 1 y una polilactida amorfa (PLLA) se produjeron tomando como base el método descrito en la solicitud JP 62083029 A, mediante la utilización del aparato NHS-1. Se enfrió con agua fría a 12 °C. Como partículas madre se utilizó un granulado de polilactida 3 y como partículas hijas se usaron las partículas de carbonato de calcio esféricas del Ejemplo 1.

[0234] Se mezclaron 39,5 g de granulado de polilactida con 10,5 g de polvo de $CaCCO_3$ y se llenaron a 8.000 U/min. La velocidad del rotor del equipo auxiliar se reguló a 8.000 U/min (100 m/s) y los materiales dosificados se procesaron durante 1,5 min. La temperatura máxima alcanzada en el espacio de triturado del NHS-1 fue de 71 °C. En total se realizaron 49 repeticiones con las mismas cantidades de material y los mismos ajustes de la máquina. En total se obtuvieron 2376 g de partículas compuestas estructuradas. Las partículas compuestas estructuras obtenidas, para la medición de la distribución del tamaño de partícula, se tamizaron en seco de forma manual a través de un tamiz de 800 µm. El residuo de tamizado (fracción > 800 µm) fue del 47 %.

[0235] Las propiedades de las partículas compuestas microestructuradas obtenidas se resumen en la siguiente Tabla 3.

[0236] La Figura 8a, la Figura 8b y la Figura 8c muestran un registro REM de la Comparación 1, así como registros de varias aplicaciones con raspador (12,5 mm/s) de la Comparación 1 (Figura 8b: raspador 200 µm; Figura 8c: raspador 500 µm). El polvo no puede fluir bien y no puede rasparse en grosores de la capa delgados de 200 o 500 µm. Las partículas irregulares, demasiado gruesas, se atascan durante el raspado. Se producen capas no homogéneas con marcas del raspador muy frecuentes y pronunciadas.

[0237] El análisis REM muestra que las superficies de las partículas compuestas estructuradas están escasamente ocupadas por partículas de carbonato de calcio esféricas y sus fragmentos. En comparación con los Ejemplos 3-7, las partículas tienen una geometría de las partículas más irregular.

Ejemplo 8 (polvo compuesto según la invención reivindicada)

[0238] Un polvo compuesto de partículas de β-fosfato tricálcico y una polilactida (PLLA) se produjo tomando como base el método descrito en la solicitud JP 62083029 A, mediante la utilización del aparato NHS-1. Se enfrió con agua fría a 12 °C. Como partículas madre se utilizó un granulado de polilactida 3 y como partículas hijas β-fosfato tricálcico (β-TCP; d_{20}=30 µm; d_{50}=141 µm; d_{90}=544 µm). El registro REM del β-TCP utilizado se muestra en la Figura 9a y en la Figura 9b.

[0239] Se mezclaron 30,0 g de granulado de polilactida con 20,0 g de polvo de β-TCP y se llenaron a 6.400 U/min. La velocidad del rotor del equipo auxiliar se reguló a 6.400 U/min (80 m/s) y los materiales dosificados se procesaron durante 10 min. En total se realizaron 5 repeticiones con las mismas cantidades de material y los mismos ajustes de la máquina. En total se obtuvieron 249 g de polvo compuesto. Los productos se tamizaron para separar en lo posible la fracción gruesa >250 µm (tamizado en seco manual a través de un tamiz de 250 µm). A continuación, la parte fina < 20 µm se separó mediante un tamiz de 20 µm, por medio de una máquina de tamizado por chorro de aire.

Ejemplo 9 (polvo compuesto según la invención reivindicada)

[0240] Un polvo compuesto de partículas de carbonato de calcio romboédricas y una polilactida (PLLA) se produjo tomando como base el método descrito en la solicitud JP 62083029 A, mediante la utilización del aparato NHS-1. Se enfrió con agua fría a 12 °C. Como partícula madre se utilizó un granulado de polilactida 3 y como partículas hijas se usaron partículas de carbonato de calcio romboédricas (d_{20}=11 µm; d_{50}=16 µm; d_{90}=32 µm).

[0241] Se mezclaron 30,0 g de granulado de polilactida con 20,0 g de partículas de carbonato de calcio romboédricas y se llenaron a 6.400 U/min. La velocidad del rotor del equipo auxiliar se reguló a 6.400 U/min (80 m/s) y los materiales dosificados se procesaron durante 10 min. En total se realizaron 5 repeticiones con las mismas cantidades de material y los mismos ajustes de la máquina. En total se obtuvieron 232 g de polvo compuesto. Los productos se tamizaron para separar en lo posible la fracción gruesa >250 µm (tamizado en seco manual a través de un tamiz de 250 µm). A continuación, la parte fina < 20 µm se separó mediante un tamiz de 20 µm, por medio de una máquina de tamizado por chorro de aire.

Ejemplo 10 (polvo compuesto según la invención reivindicada)

[0242] Un polvo compuesto de partículas de carbonato de calcio trituradas y una polilactida (PLLA) se produjo tomando como base el método descrito en la solicitud JP 62083029 A, mediante la utilización del aparato NHS-1. Se enfrió con agua fría a 12 °C. Como partículas madre se utilizó un granulado de polilactida 3 y como partículas hijas carbonato de calcio triturado (GCC; d_{20}=15 µm; d_{50}=46 µm; d_{90}=146 µm).

[0243] Se mezclaron 30,0 g de granulado de polilactida con 20,0 g de GCC y se llenaron a 6.400 U/min. La velocidad del rotor del equipo auxiliar se reguló a 6.400 U/min (80 m/s) y los materiales dosificados se procesaron durante 10 min. En total se realizaron 5 repeticiones con las mismas cantidades de material y los mismos ajustes de la máquina. En total se obtuvieron 247 g de polvo compuesto. Los productos se tamizaron para separar en lo posible la fracción gruesa >250 µm (tamizado en seco manual a través de un tamiz de 250 µm). A continuación, la parte fina < 20 µm se separó mediante un tamiz de 20 µm, por medio de una máquina de tamizado por chorro de aire.

Tabla 3

	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Comparación 1
Composición para la producción del polvo compuesto con partículas microestructuradas						
m(Ejemplo 1) [% en peso]	40	40	0	40	40	20
m(Ejemplo 2) [% en peso]	0	0	40	0	0	0
Polilactida	Granulado 1	Granulado 1	Granulado 1	Granulado 2	Granulado 3	Granulado 3
m(polilactida) [% en peso]	60	60	60	60	60	80
Producción del polvo compuesto con partículas microestructuradas						
Tamizado	< 250 µm	< 250 µm < 20 µm (separación por aire)	< 250 µm	< 250 µm < 20 µm (tamizado por chorro de aire)	< 250 µm < 20 µm (tamizado por chorro de aire)	< 800 µm (solo para medición de la distribución del tamaño de las partículas)
Contenido de $CaCO_3$ [% en peso][1]	41,0	22,4	35,0	19,5	22,3	22,4 (valor medio en base a 5 mediciones)
TP [°C]1	291	310	341	304	286	319 (valor medio en base a 5 mediciones)
d_{50} [µm]1	25	47	26	112	136	228
Parte <20 µm [% en volumen][1]	43,6	13,7	37,7	0,3	2,3	20,6
d_{20} [µm][1]	9	26	14	69	80	
d_{90} [µm][1]	86	102	70	223	247	

d_{20}/d_{50} [%]	36	52	54	62	59	
Humedad [% en peso][1]	0,8	0,6	0,5	0,9	0,9	0,3
Viscosidad inherente [dl/g]	1,0	1,0	0,9	1,9	1,9	1,9
Resistencia a la flexión de tres puntos [MPa]	66	68	77	84	67	79
Módulo de elasticidad [N/mm^2]	4782	3901	4518	3530	3594	3420
Fluencia	4	1	4	2	3	5
Prueba de citotoxicidad	no citotóxico	no citotóxico	no citotóxico	-	no citotóxico	no citotóxico
	Ejemplo 8		Ejemplo 9		Ejemplo 10	
Composición para la producción del polvo compuesto con partículas microestructuradas						
m(agente de carga) [% en peso]	40		40		40	
Polilactida	Granulado 3		Granulado 3		Granulado 3	
m(polilactida) [% en peso]	60		60		60	
Producción del polvo compuesto con partículas microestructuradas						
Tamizado	< 250 µm < 20 µm Tamizado por chorro de aire		< 250 µm < 20 µm Tamizado por chorro de aire		< 250 µm < 20 µm Tamizado por chorro de aire	
Contenido de agente de carga [% en peso]*	24,9		24,2		26,6	
T_P[°C]	341ºC		303ºC		303ºC	
d_{20} [µm]	85		74		75	
d_{50} [µm]	131		128		120	
d_{90} [µm]	226		257		230	
Parte <20 µm [% en volumen]	3,0		4,5		1,6	
Humedad [% en peso]	0,6		0,6		0,6	
Viscosidad inherente [dl/g]	1,8		1,8		1,9	
[1]: al menos doble determinación						

[0244] Comparación 2, Ejemplo 11, Ejemplo 12, Ejemplo 13, Ejemplo 14 y Ejemplo 15 Aglomerados de PLA, como aglomerados puros, así como con 4 agentes de carga diferentes (25 % en peso), se mezclaron con un mezclador Brabender Plasti Corder y se fundieron. La temperatura de la cámara fue de 190 °C, a una velocidad de rotación de 50 U/min. Los aglomerados y el polvo de agente de carga se mezclaron durante 5 minutos, a continuación

aproximadamente 16 g de la mezcla se prensaron en la prensa hidráulica durante 5 minutos, a una presión de 0,96-1,2 MPa.

[0245] Como polímero, en todos los ejemplos se utilizó PLA (NatureWorks Ingeo TM Biopolymer 3251D). En la Comparación 2 no se añadieron partículas de carbonato de calcio. En el Ejemplo 11 se añadieron partículas de carbonato de calcio según el Ejemplo 1. En el Ejemplo 12 se añadieron partículas de carbonato de calcio según el Ejemplo 2. En el Ejemplo 13 se añadieron partículas de carbonato de calcio, en donde la producción de las partículas tuvo lugar de forma análoga al Ejemplo 2, pero sin la adición de ácido fosfórico. En el Ejemplo 14 se añadieron partículas de carbonato de calcio, en donde la producción de las partículas tuvo lugar de forma análoga al Ejemplo 2, pero sin la adición de metafosfato de sodio $(NaPO_3)_n$). En el Ejemplo 15 se añadieron partículas de carbonato de calcio recubiertas con ácido esteárico, que se obtuvieron de modo convencional.

Caracterización de los materiales compuestos de PLA de la Comparación 2 y los Ejemplos 11-15.

a) Propiedades mecánicas

[0246] Las propiedades mecánicas del PLA y de los materiales compuestos se examinaron con la máquina de prueba universal UTM 1445 de Zwick/Roell. En este caso se determinaron la resistencia a la tracción, el módulo de elasticidad y la dilatación de los materiales. La velocidad de la prueba fue de 10 mm/min en el caso de una longitud de medición de 50 mm.

b) Propiedades térmicas

[0247] La estabilidad térmica de las muestras se determinó mediante termogravimetría. Las mediciones termogravimétricas se realizaron con un equipo STA 6000 de la empresa Perkin Elmer, bajo nitrógeno, en el intervalo de 40 °C a 1000 °C, a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

c) Valoración óptica de las muestras (**puntuaciones de 1-3)

[0248]

1 = polímero puro transparente; no puede detectarse ninguna coloración debido a la degradación térmica
2 = material compuesto de polímeros; cambio de color a blanco debido a la adición del agente de carga; no puede detectarse ninguna coloración debido a la degradación térmica
3 = colocación marrón debido a la degradación térmica del material compuesto

La adición de las partículas de $CaCO_3$ en la matriz de PLA condujo a un cambio de color, desde PLA transparente puro a materiales compuestos blancos, en el caso de todos los agentes de carga, exceptuando el Ejemplo 15. En la muestra con partículas de carbonato de calcio recubiertas con ácido esteárico el color se modificó a un marrón claro, lo cual indica una degradación del polímero. Todas las otras muestras no muestran señales de degradación de ningún tipo.

[0249] Las propiedades observadas se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4

	Comparación 2	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
Partículas de $CaCO_3$		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 2 sin adición de ácido fosfórico	Ejemplo 2 sin adición de metafosfato de sodio	Recubierto con ácido esteárico (1,0 %)
pH[1]) (inmediato/24 h)		10,0/10,0	6,1 / 6,2	8,9 / 9,0	7,0 / 7,0	-
Humedad [%]		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
d_{50}[µm]		12,1	12,2	12,0	14,3	14,2
Superficie específica [m^2/g]		1,1	0,2	0,6	0,9	4,9
Contenido de $_2O_5$ [%]		0,3	3,1	0,4	6,8	-
Análisis de fases cualitativo		Calcita	Calcita	Calcita	Calcita + brushita	
Resistencia a la tracción [MPa]	47,99	44,57	40,56	40,20	37,95	41,39
Módulo de elasticidad [MPa]	1345,0	1680,4	1718,9	1601,9	1625,8	1627,1
Temperatura de inicio TGA) [°C]	348,8	326,1	360,3	337,4	358,4	322,9
Temperatura pico (TGA) [°C]	377,6	356,5	380,3	368,1	380,8	354,5
Calificación de los cuerpos de muestra**	1	2	2	2	2	3

REIVINDICACIONES

1. Polvo compuesto con partículas microestructuradas, que puede obtenerse a través de un método en el que se combinan partículas grandes con partículas pequeñas, en donde

   - las partículas grandes presentan un diámetro medio de partícula en el intervalo de 10 µm a 10 mm,
   - las partículas grandes comprenden al menos un polímero,
   - las partículas pequeñas se disponen sobre la superficie de las partículas grandes y/o se distribuyen de forma no homogénea dentro de las partículas grandes,
   - las partículas pequeñas comprenden una sal de calcio,
   - las partículas pequeñas presentan un tamaño medio de partícula en el intervalo de 0,01 µm a 1,0 mm,

   caracterizado por que las partículas del polvo compuesto presentan un tamaño medio de partícula d_{50} en el intervalo de 10 µm hasta menos de 200 µm, el porcentaje microgranular del polvo compuesto es menor que el 50 % en volumen, y el polímero comprende unidades de repetición del ácido láctico, del ácido hidroxibutírico y/o del ácido glicólico, o es una poliolefina.

2. Polvo compuesto según la reivindicación 1, caracterizado por que las partículas del polvo compuesto presentan un tamaño de partícula d_{90} de menos de 350 µm.

3. Polvo compuesto según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que las partículas del polvo compuesto presentan un tamaño medio de partícula d_{50} en el intervalo de 20 µm hasta menos de 150 µm.

4. Polvo compuesto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las partículas del polvo compuesto presentan una relación de d_{20}/d_{50} menor que 100%.

5. Polvo compuesto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la sal de calcio presenta un ratio de aspecto menor que 5.

6. Polvo compuesto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la sal de calcio comprende carbonato de calcio de forma esférica.

7. Polvo compuesto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la sal de calcio comprende fosfato de calcio.

8. Polvo compuesto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las partículas grandes comprenden al menos un polímero termoplástico.

9. Polvo compuesto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las partículas grandes comprenden al menos un polímero reabsorbible.

10. Polvo compuesto según la reivindicación 9, caracterizado por que el polímero reabsorbible presenta una viscosidad inherente, medida en cloroformo a 25 °C y 0,1 % de concentración de polímero, en el intervalo de 0,3 dl/g a 8,0 dl/g.

11. Polvo compuesto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las partículas grandes comprenden ácido poli-D-láctico, ácido poli-L-láctico y/o ácido poli-D,L-láctico.

12. Polvo compuesto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las partículas grandes comprenden al menos un polímero reabsorbible con un peso molecular promedio en el intervalo de 500 g/mol a 1.000.000 g/mol.

13. Polvo compuesto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el porcentaje en peso de las partículas de sal de calcio, referido al peso total del polvo compuesto, asciende por lo menos a 0,1 % en peso.

14. Polvo compuesto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el polvo compuesto, referido al peso total del polvo compuesto, comprende del 40,0 % en peso al 80,0 % en peso de PLLA y del 20,0 % en peso al 60,0 % en peso de partículas de carbonato de calcio.

15. Uso de un polvo compuesto según al menos una de las reivindicaciones anteriores como aditivo, en particular como aditivo de polímeros, como sustancia aditiva o como material inicial para la obtención de materiales

compuestos, para la producción de componentes, para aplicaciones en la ingeniería médica y/o en la microtecnología y/o para la producción de objetos expandidos.

16. Componente que puede obtenerse a través de sinterización selectiva por láser de una composición que comprende un polvo compuesto según al menos una de las reivindicaciones 1 a 14, exceptuando implantes para aplicaciones en el área de la neurocirugía, la cirugía bucal, la cirugía maxilar, la cirugía facial, la cirugía de cuello, la cirugía nasal y de oído, así como de la cirugía de manos, la cirugía de pies, la cirugía de tórax, la cirugía costal y la cirugía de hombros.

Fig. 1

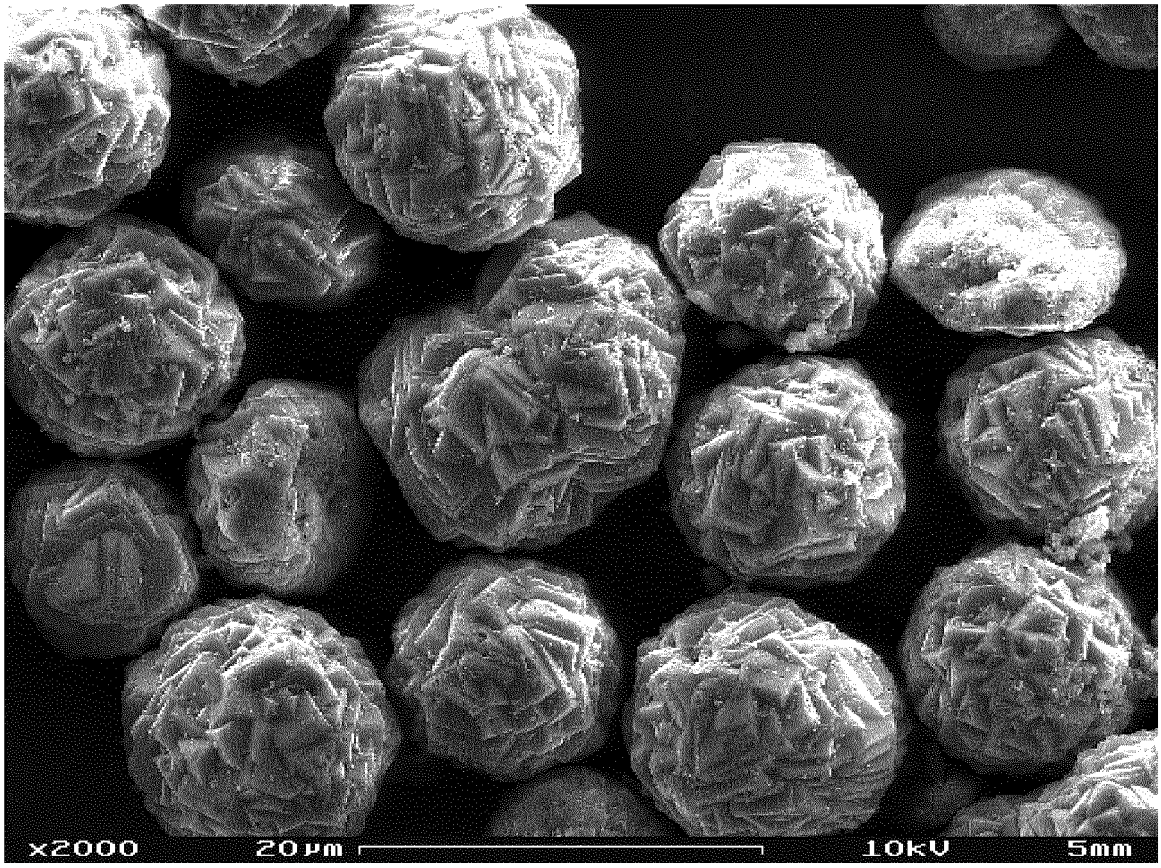


Fig. 2

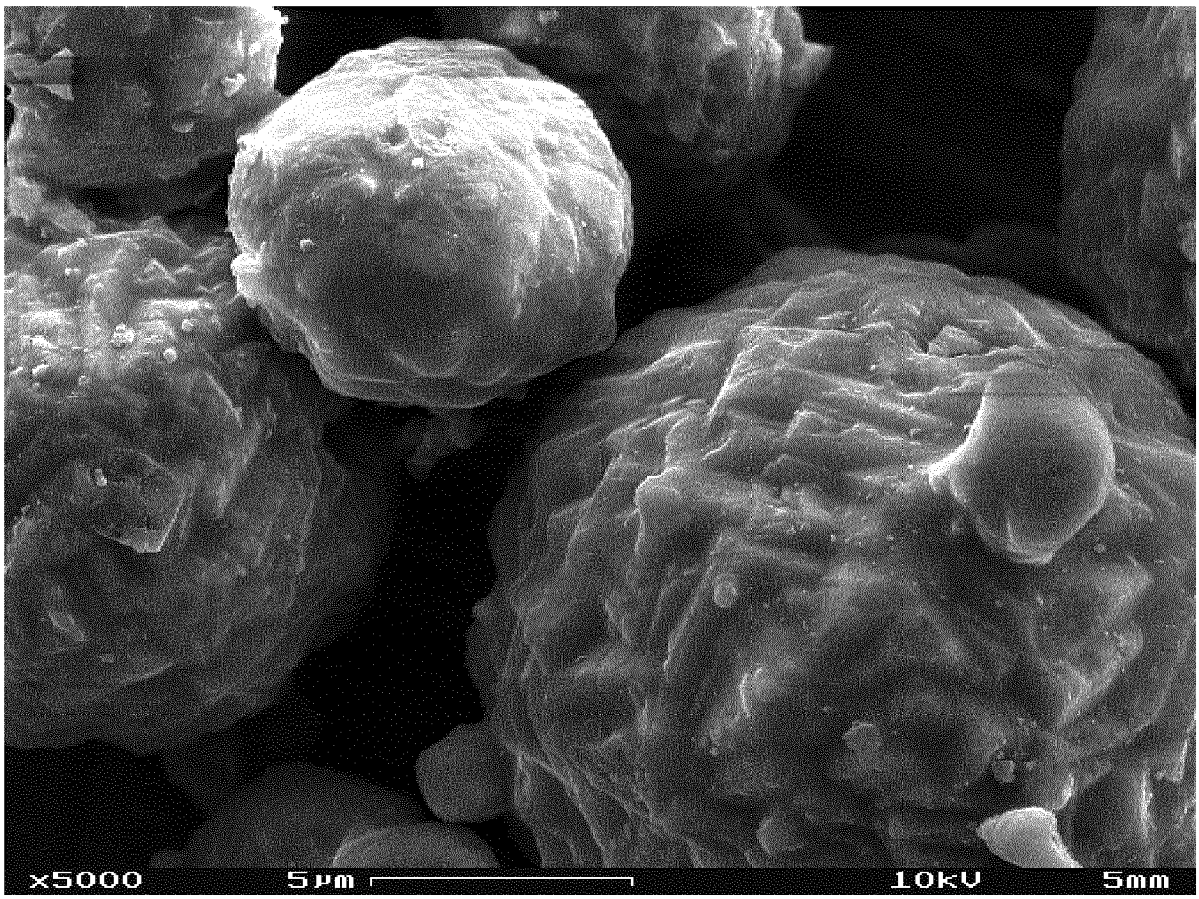


Fig. 3a

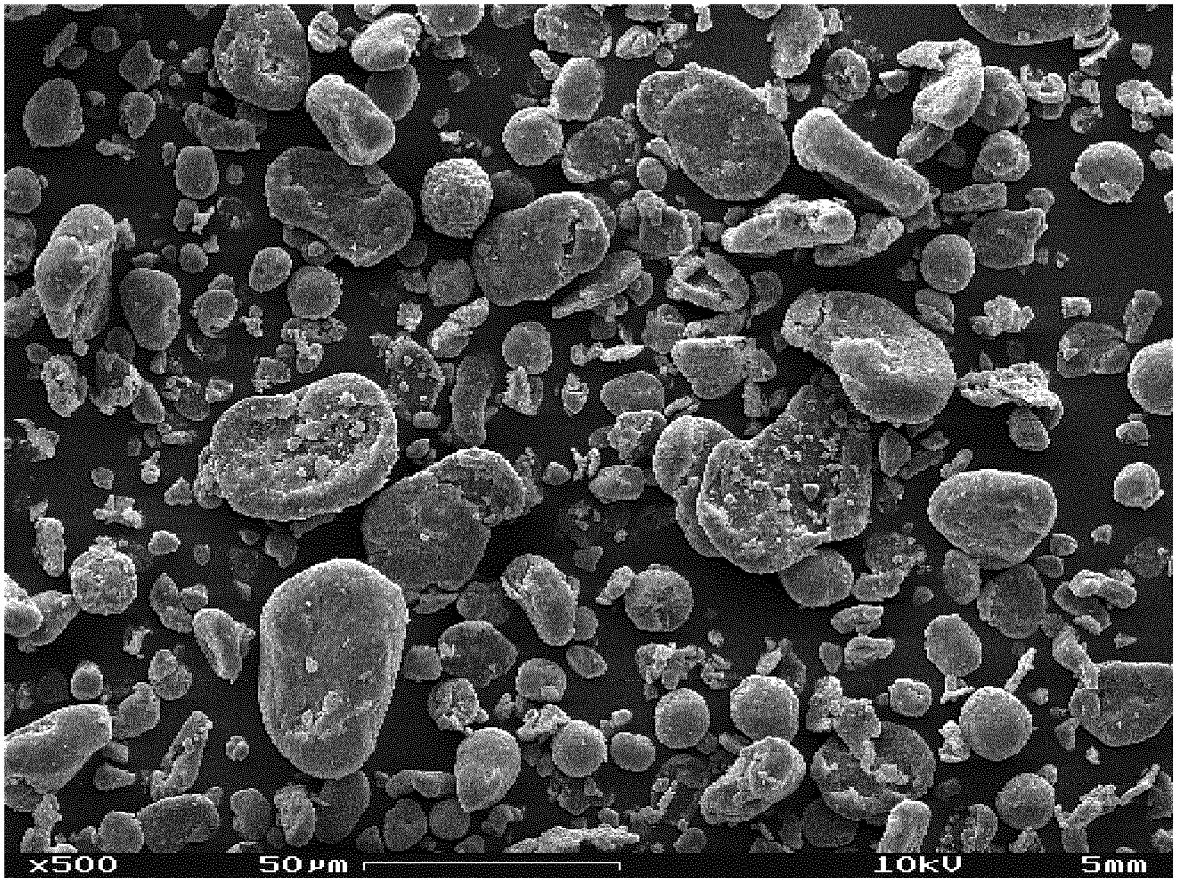


Fig. 3b

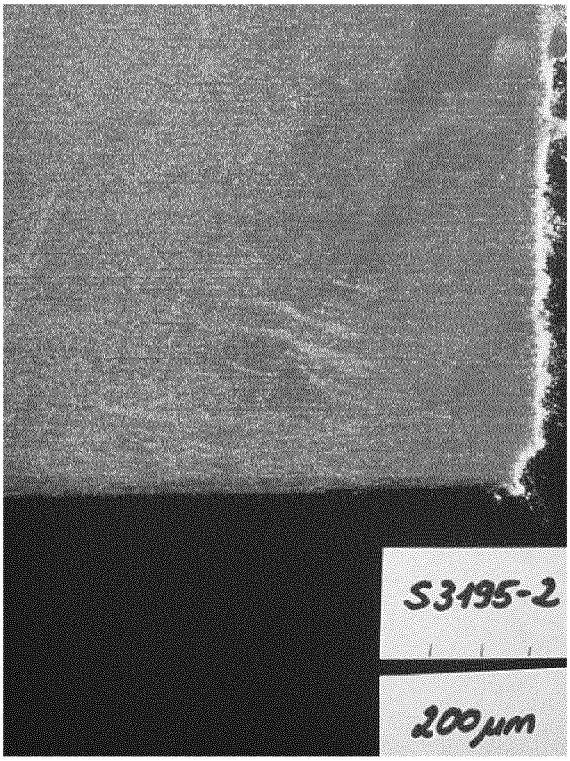


Fig. 3c

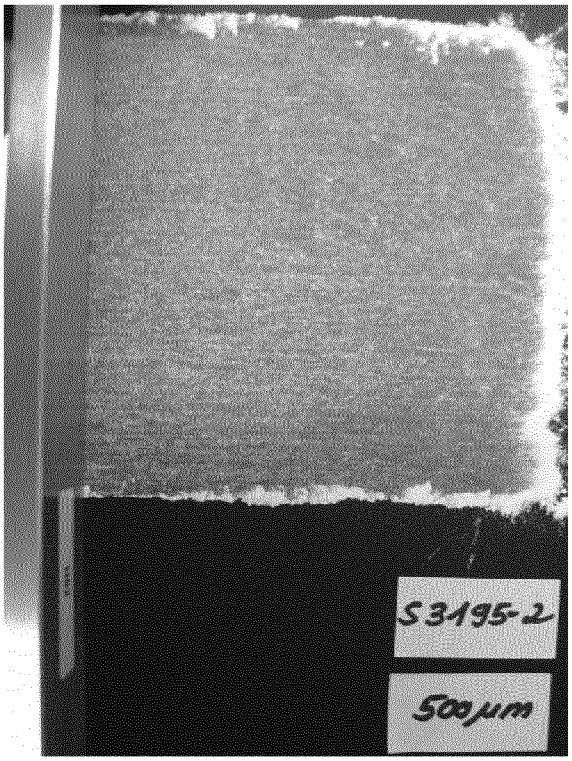


Fig. 4a

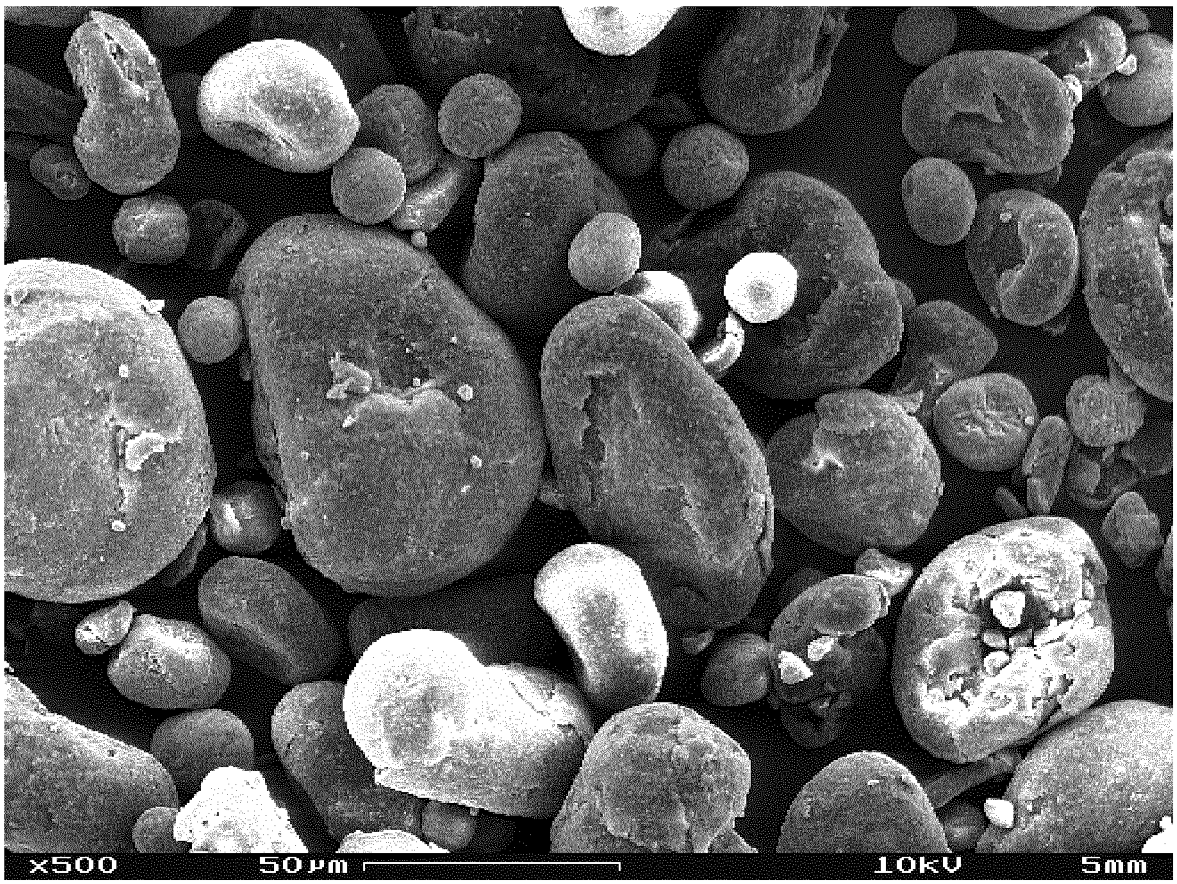


Fig. 4b

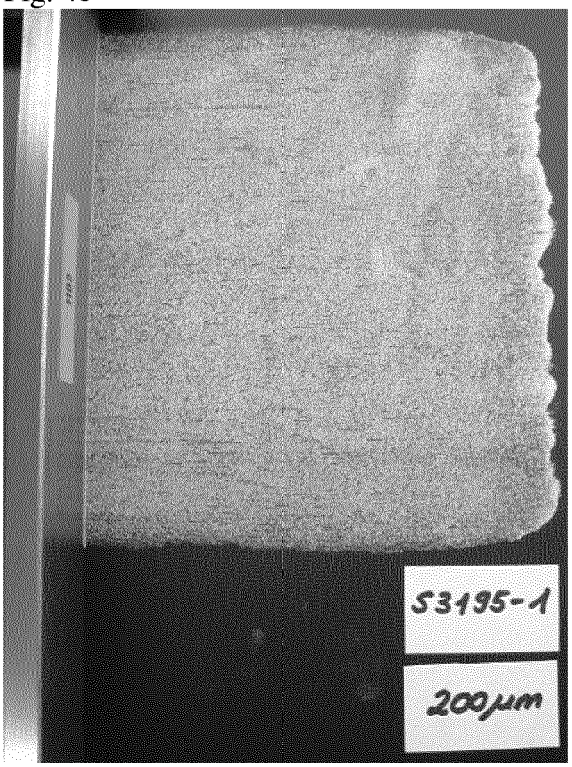


Fig. 4c

Fig. 5a

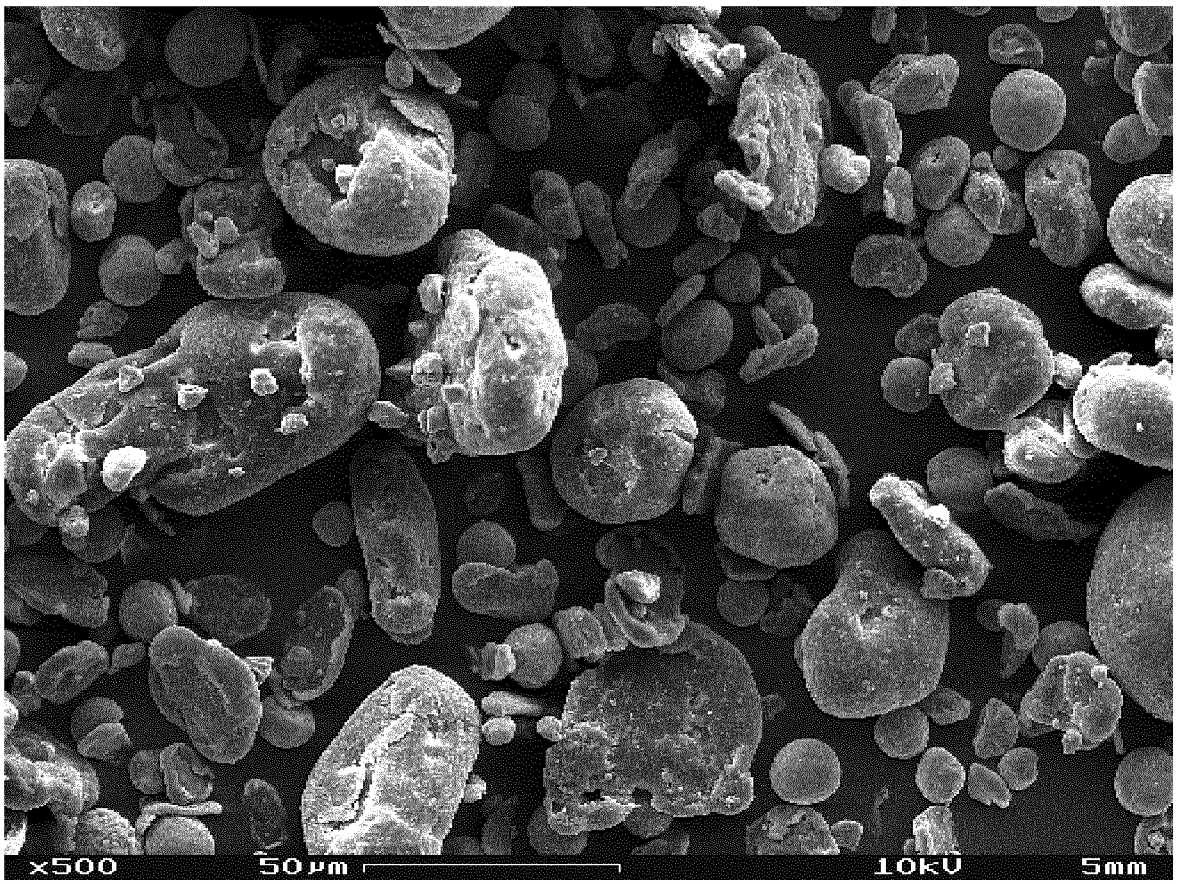


Fig. 5b

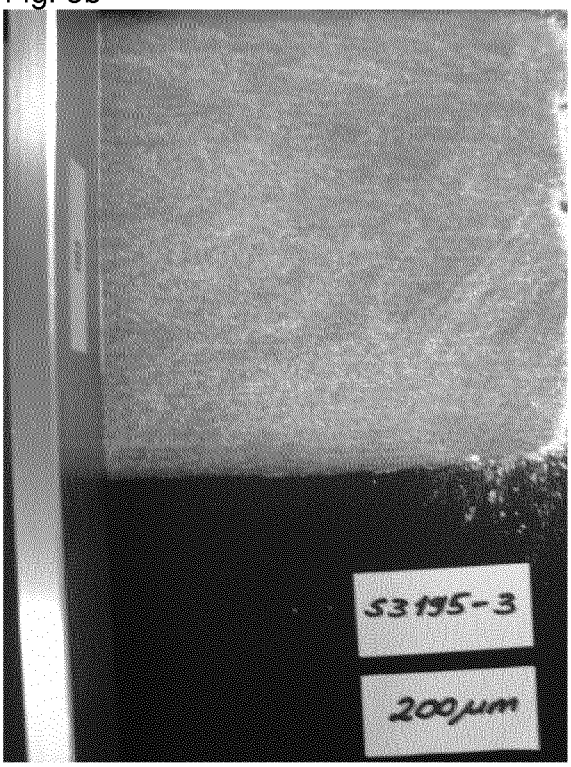


Fig. 5c

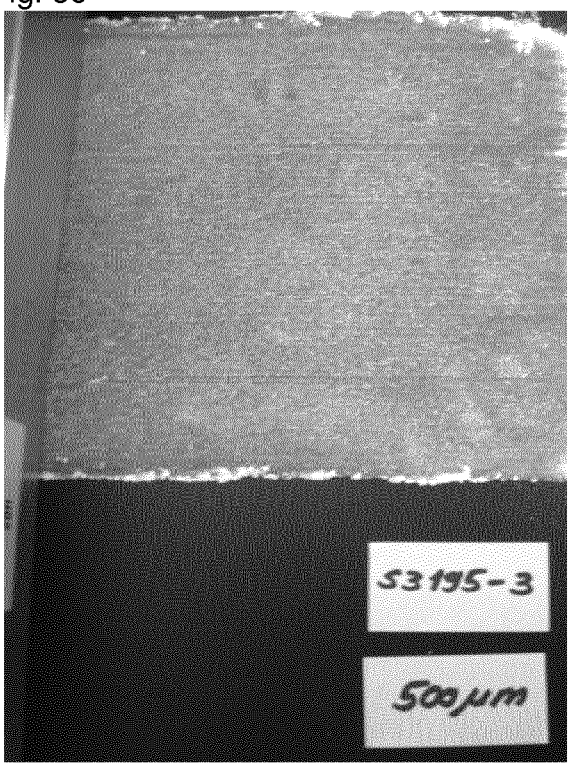


Fig. 6a

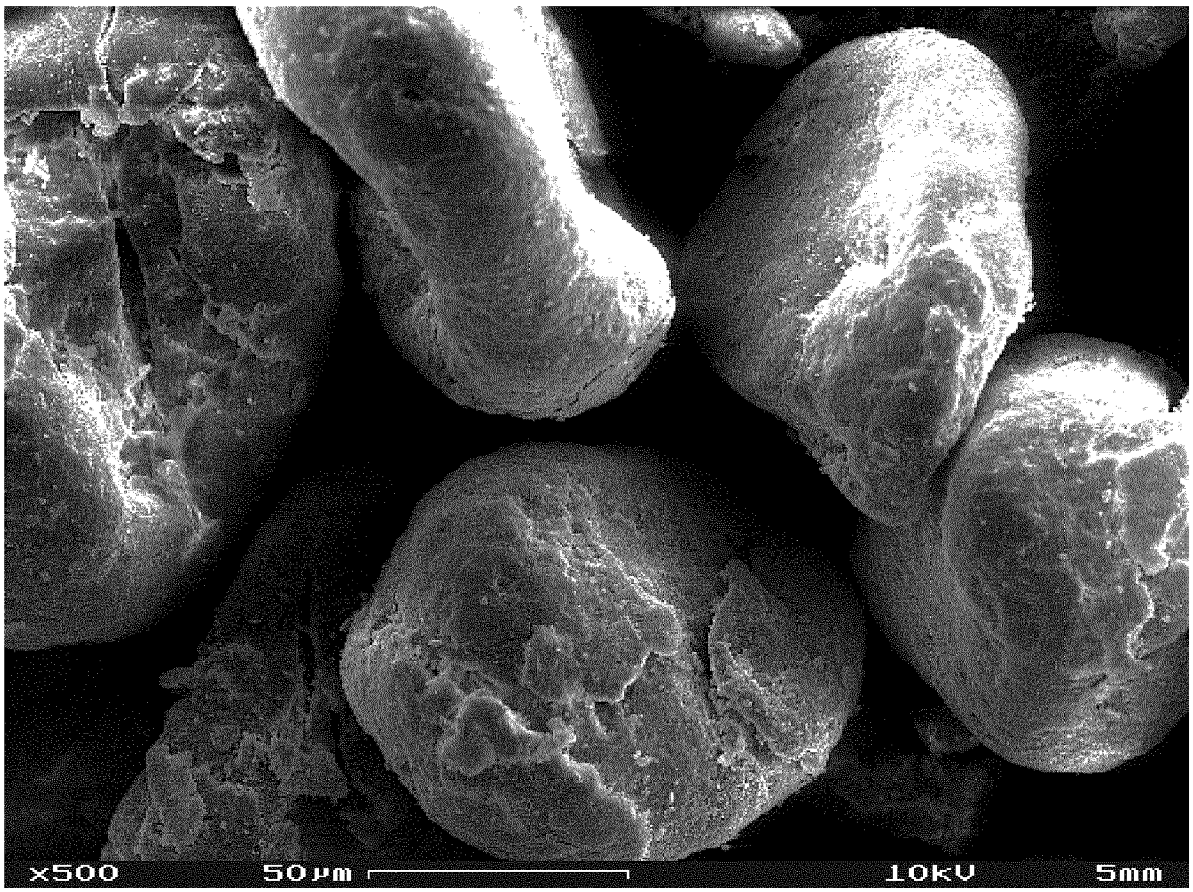


Fig. 6b

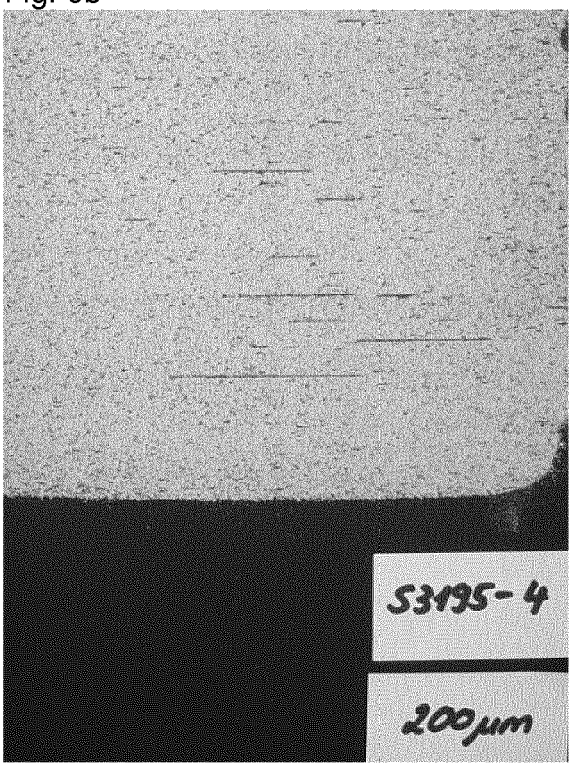


Fig. 6c

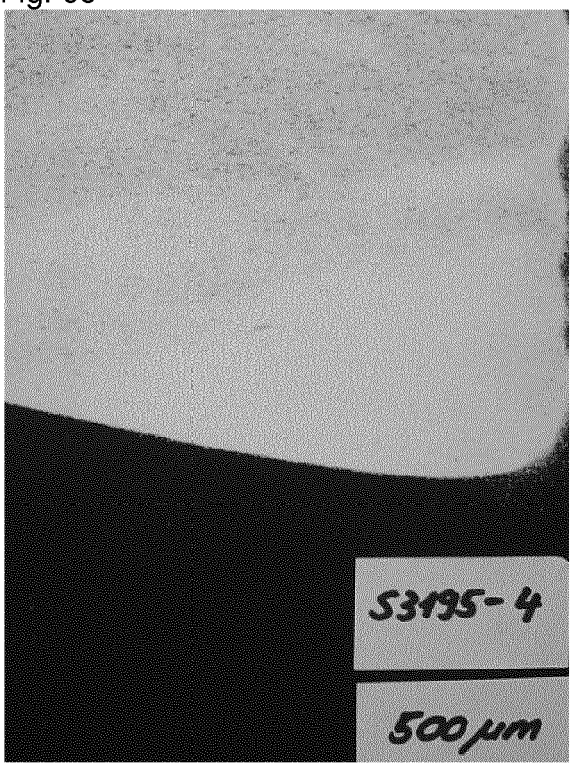


Fig. 7a

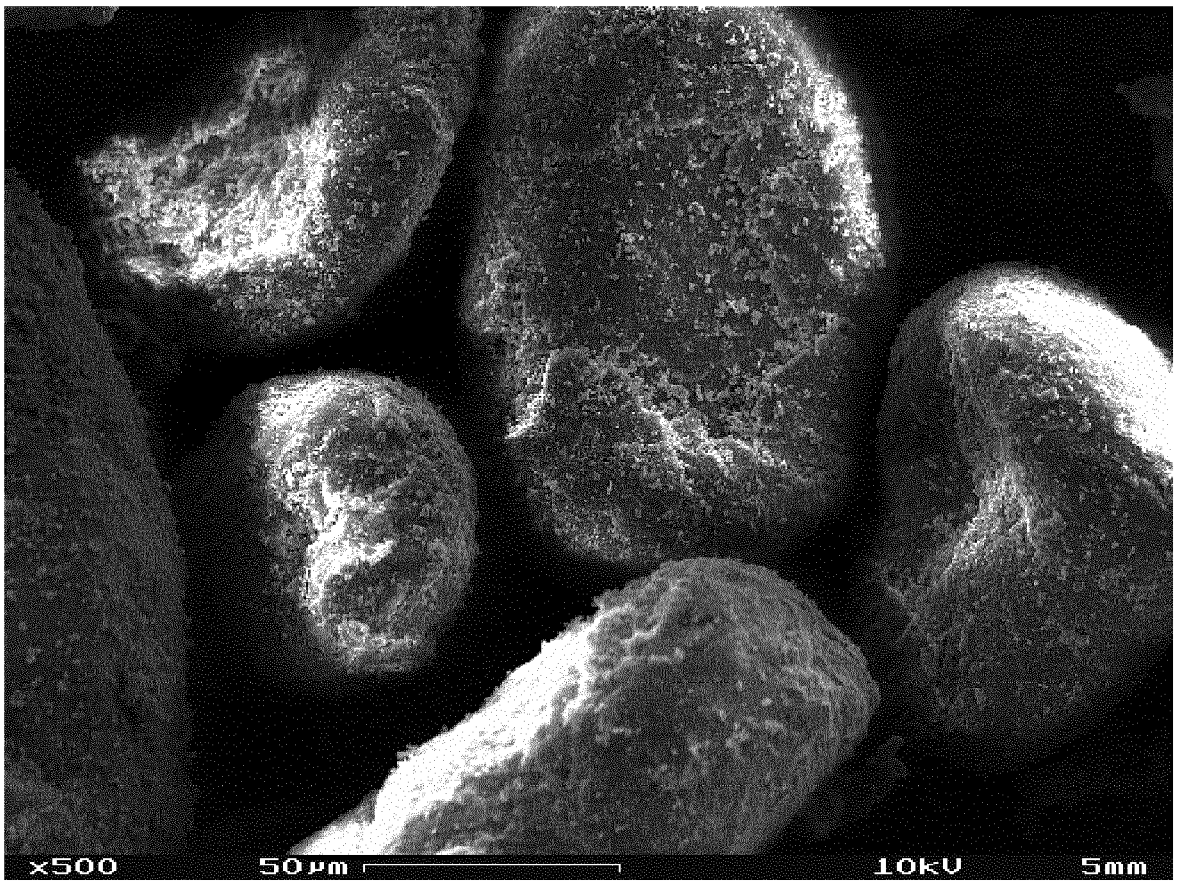


Fig. 7b

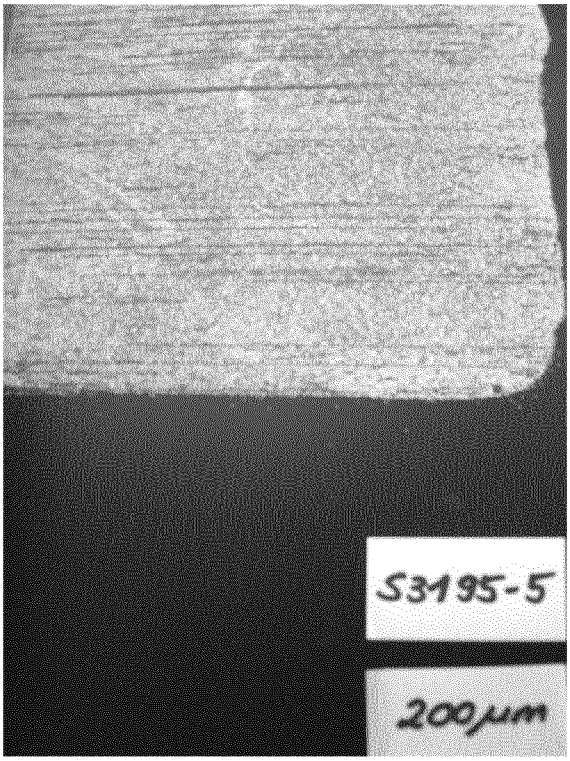


Fig. 7c

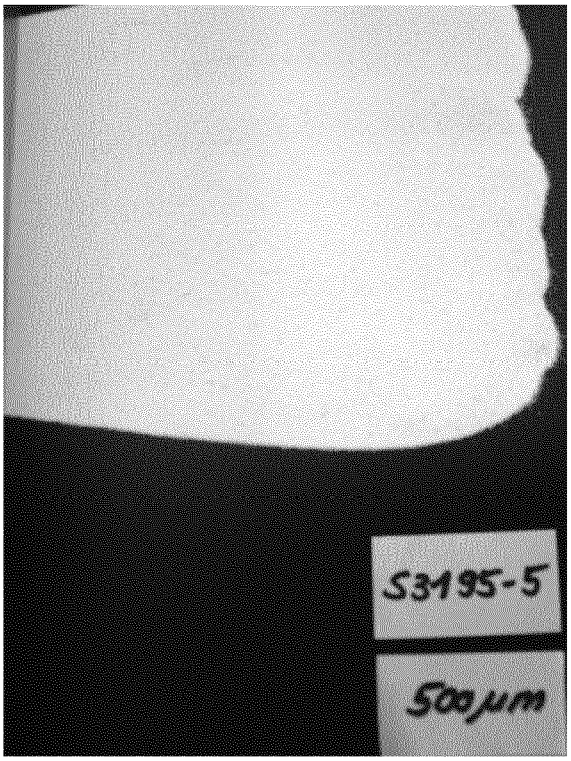


Fig. 8a

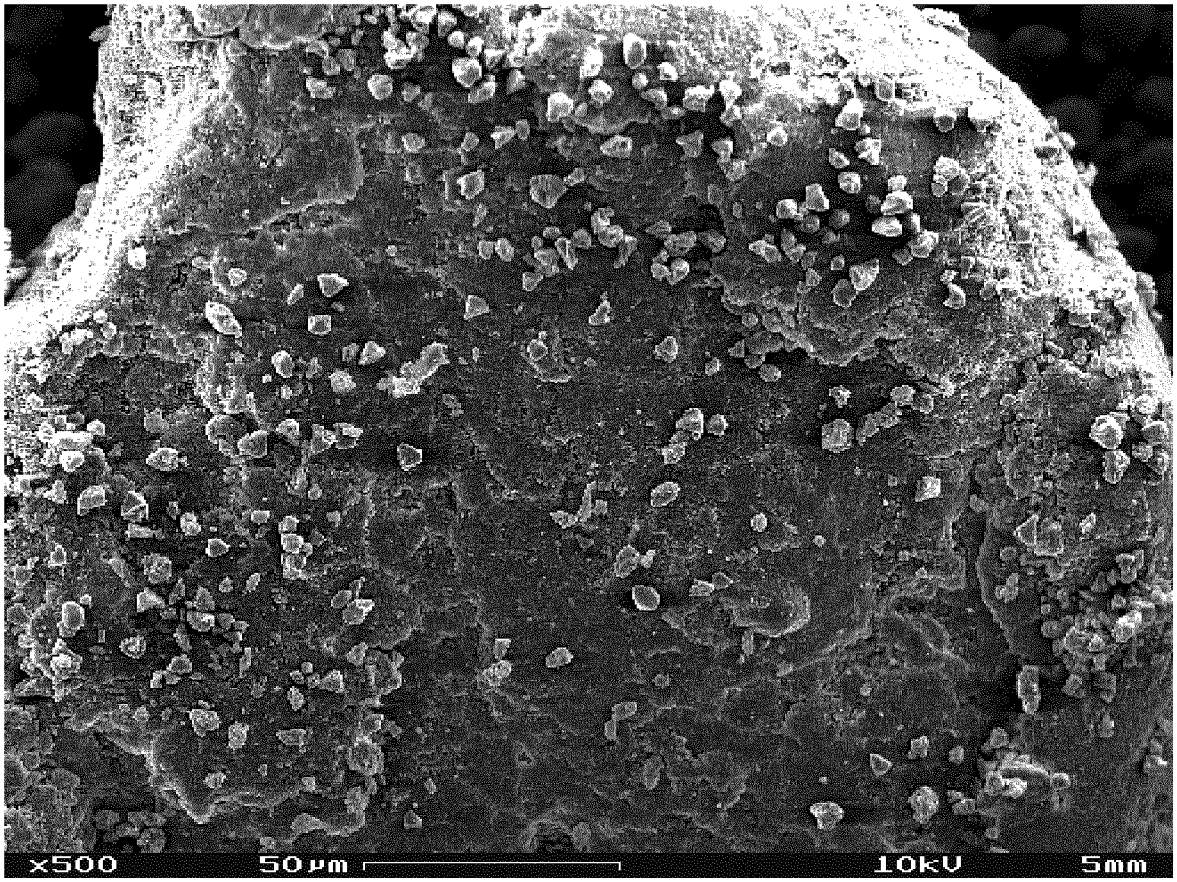


Fig. 8b

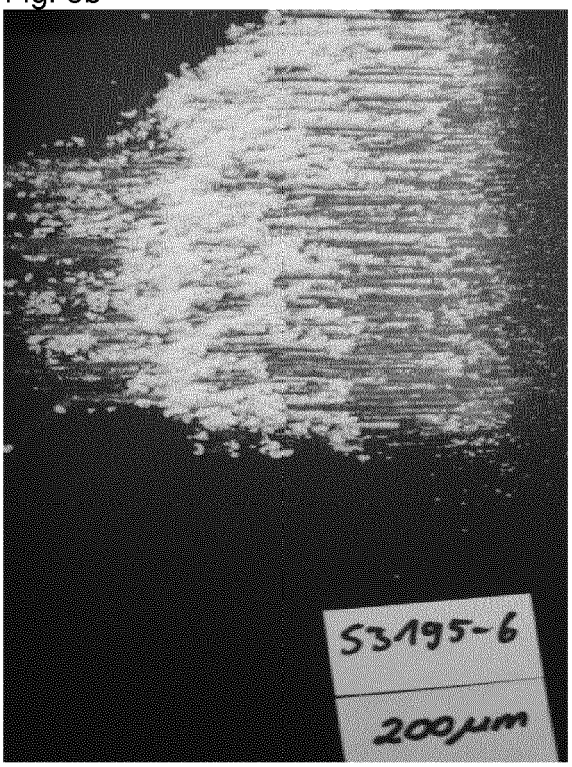


Fig. 8c

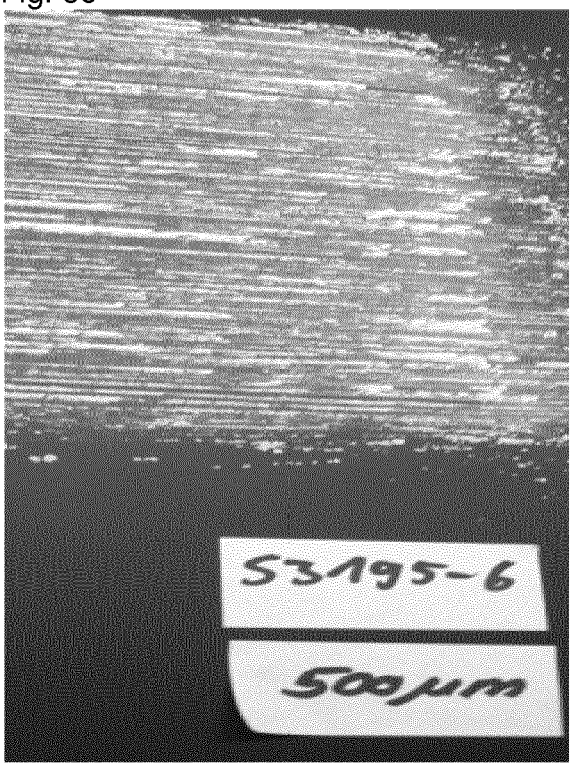


Fig. 9a

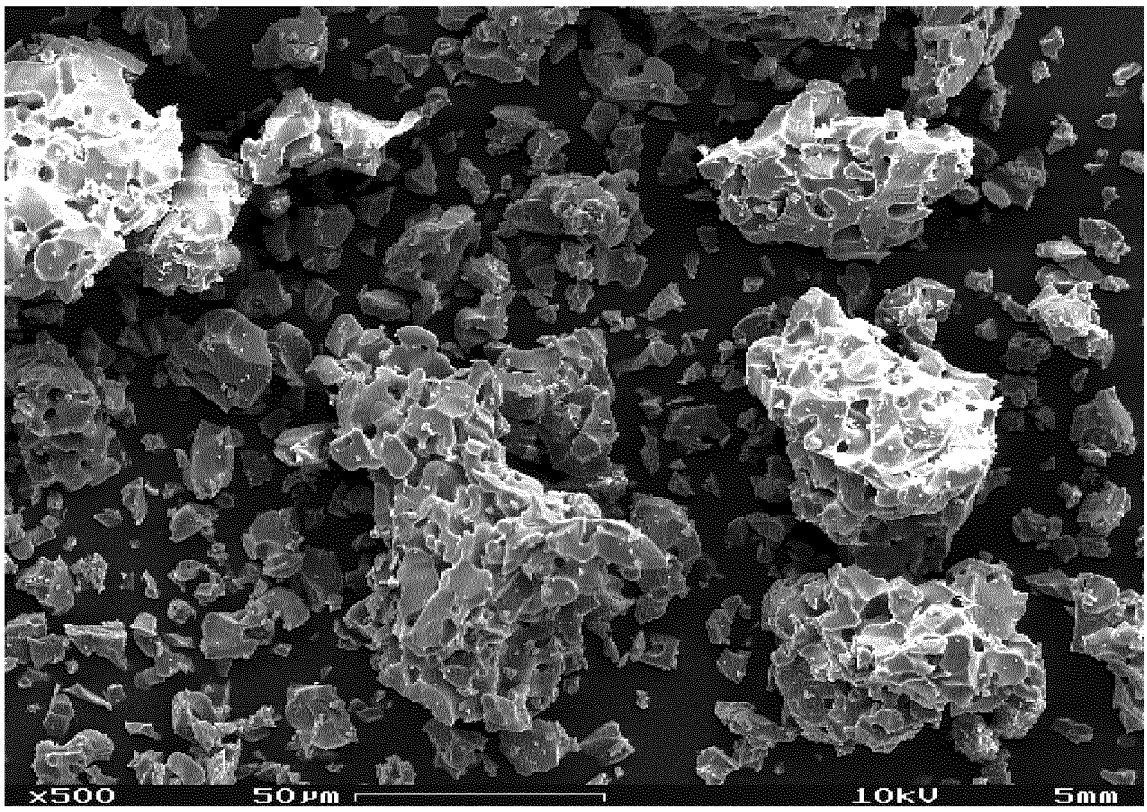
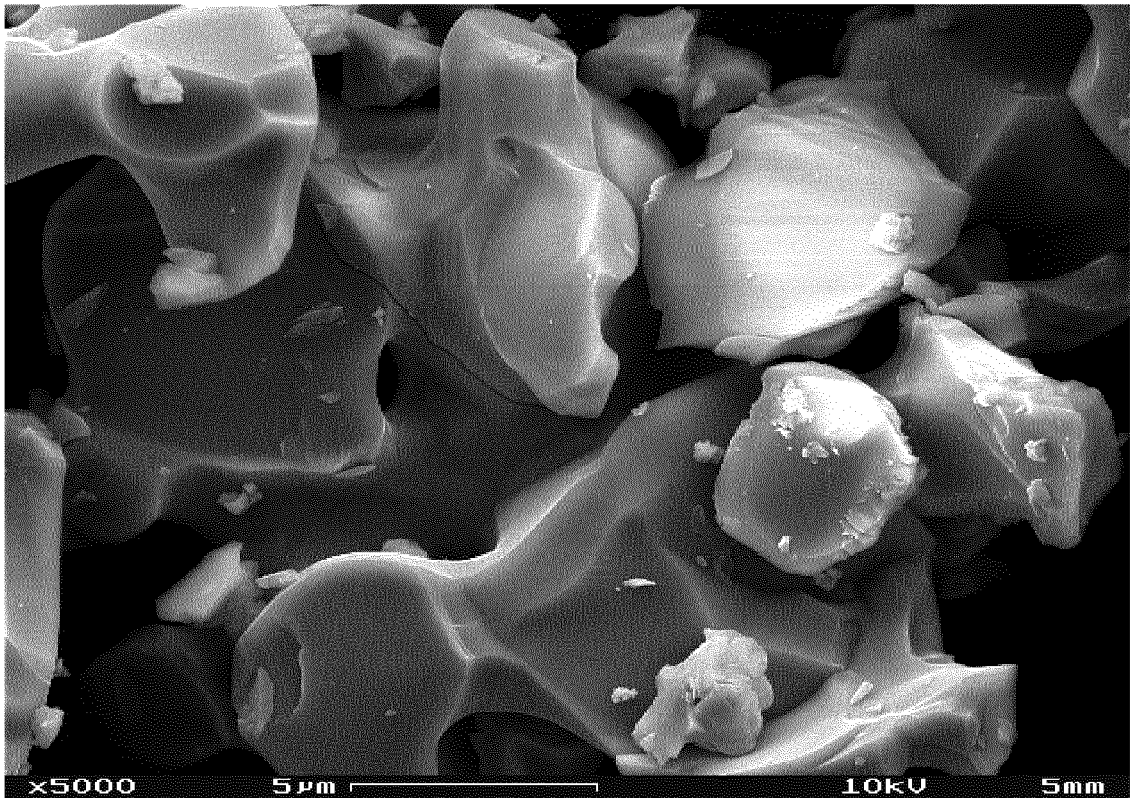



Fig. 9b