

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 823 184**

51 Int. Cl.:

A61L 27/44 (2006.01)
C01F 11/18 (2006.01)
B01J 2/00 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01)
C09C 1/00 (2006.01)
C09C 1/02 (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.08.2017** **PCT/EP2017/070858**
87 Fecha y número de publicación internacional: **15.03.2018** **WO18046274**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.08.2017** **E 17752144 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2020** **EP 3509656**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un implante que comprende polvo de material compuesto que contiene carbonato de calcio con partículas microestructuradas con carbonato de calcio inhibidor**

30 Prioridad:

08.09.2016 EP 16187901

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.05.2021

73 Titular/es:

KARL LEIBINGER MEDIZINTECHNIK GMBH & CO. KG (100.0%)
Kolbinger Strasse 10
78570 Mühlheim/Donau, DE

72 Inventor/es:

REINAUER, FRANK;
LUGER, SIEGMUND DR. y
VUCAK, MARIJAN DR.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 823 184 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de un implante que comprende polvo de material compuesto que contiene carbonato de calcio con partículas microestructuradas con carbonato de calcio inhibidor

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un implante con polvo de material compuesto que contiene carbonato de calcio con partículas microestructuradas con carbonato de calcio inhibidor en particular para el sector de la neurocirugía, cirugía bucal, maxilofacial, facial, de cuello, nasal y de oído así como de la cirugía de manos, pies, tórax, costillas y de hombro.

La invención no se refiere a la preparación del material de partida para el implante y no se refiere al uso para otros fines distintos de la producción de un implante, en particular uno preparado para aplicaciones en el sector de la neurocirugía, cirugía bucal, maxilofacial, facial, de cuello, nasal y de oído así como de la cirugía de manos, pies, tórax, costillas y de hombro.

Carbonato de calcio, CaCO_3 , es una sal de calcio del ácido carbónico, que actualmente se usa en muchos sectores de la vida diaria. Así se usa en particular como aditivo o agente de modificación en papel, pinturas, plásticos, tintas, adhesivos y productos farmacéuticos. En plásticos sirve el carbonato de calcio prioritariamente como carga, para sustituir el polímero comparativamente caro.

También se conocen ya materiales compuestos y designan un material de dos o más materiales unidos, que tiene otras propiedades de material distintas de sus componentes individuales. Para las propiedades de los materiales compuestos son importantes las propiedades materiales y la geometría de los componentes. En particular, los efectos de tamaño desempeñan con frecuencia un papel. La unión se realiza por regla general mediante adherencia de materiales o arrastre de forma o una combinación de ambos.

Además se conocen ya en sí también partículas de material compuesto microestructuradas, que contienen sales de calcio, en particular carbonato de calcio.

Así, el documento WO 2012/126600 A2 divulga partículas de material compuesto microestructuradas, que puede obtenerse mediante un procedimiento en el que se unen partículas grandes con partículas pequeñas, en el que

- las partículas grandes presentan un diámetro de partícula promedio en el intervalo de 0,1 mm a 10 mm,
- el diámetro de partícula promedio de las partículas pequeñas es como máximo 1/10 del diámetro de partícula promedio de las partículas grandes,
- las partículas grandes comprenden al menos un polímero,
- las partículas pequeñas comprenden carbonato de calcio,
- las partículas pequeñas están dispuestas sobre la superficie de las partículas grandes y/o están distribuidas de manera inhomogénea dentro de las partículas grandes,

en el que las partículas pequeñas comprenden partículas de carbonato de calcio precipitadas con un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 0,01 mm a 1,0 mm.

Además, el documento WO 2012/126600 A2 describe partículas de material compuesto microestructuradas, que puede obtenerse mediante un procedimiento en el que se unen partículas grandes con partículas pequeñas, en el que

- las partículas grandes presentan un diámetro de partícula promedio en el intervalo de 0,1 mm a 10 mm,
- el diámetro de partícula promedio de las partículas pequeñas es como máximo 1/10 del diámetro de partícula promedio 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 están dispuestas sobre la superficie de las partículas grandes y/o están distribuidas de manera inhomogénea dentro de las partículas grandes,

en el que las partículas grandes comprenden al menos un poliéster que puede reabsorberse con un promedio en número del peso molecular en el intervalo de 500 g/mol a 1.000.000 g/mol.

Las partículas de material compuesto mostradas en el documento WO 2012/126600 A2 deben ser adecuadas sobre todo como aditivo, en particular como aditivo de polímero, como sustancia de adición o material de partida para la producción de piezas de construcción, para aplicaciones en la técnica médica y/o en la microtécnica y/o para la producción de objetos espumados. El procedimiento de la sinterización por láser selectiva (procedimiento SLM) se menciona entre otras cosas en la publicación.

Sin embargo son deseables materiales más adecuados para la sinterización por láser selectiva. Un inconveniente de las partículas de material compuesto del documento WO 2012/126600 A2 es en particular su mala capacidad de flujo, que puede reducirse solo parcialmente también mediante el uso de coadyuvantes de flujo. Sobre todo para la

preparación de implantes no son ventajosas las adiciones de coadyuvantes de flujo de este tipo, dado que por regla general influyen desventajosamente en las propiedades del implante resultante, en particular su biodisponibilidad y biodegradabilidad. Además, debido a la mala capacidad de flujo es difícil el transporte en la instalación de sinterización por láser.

En la producción de piezas de construcción mediante sinterización por láser con el uso de los materiales del documento WO 2012/126600 A2 se producen los siguientes problemas adicionales. La sinterización de partículas de material compuesto molidas si bien puede realizarse, sin embargo la calidad de superficie y la naturaleza de superficie así como la densidad de la pieza de construcción de las piezas de construcción resultantes no son completamente satisfactorias. Serían deseables en particular un mejor comportamiento de contracción y una estabilidad dimensional mejorada de las piezas de construcción resultantes así como un mejor comportamiento termoconductor fuera de la zona tratada con láser. Además sería deseable un procedimiento de producción de piezas de construcción más eficaz. En particular es deseable una mejora de implantes, en particular para el sector de la neurocirugía, cirugía bucal, maxilofacial, facial, de cuello, nasal y de oído así como de la cirugía de manos, pies, tórax, costillas y de hombro.

Ante este hecho es el objetivo de la presente invención facilitar un mejor implante que hasta ahora. En particular debía usarse un material con propiedades de sinterización por láser mejoradas para un implante, que en particular tuviera una capacidad de flujo mejorada, con la sinterización por láser permitiera la producción de piezas de construcción con calidad de superficie y naturaleza de superficie mejorada así como densidad de pieza de construcción mejorada y mostrara en particular mejor comportamiento de contracción y una estabilidad dimensional mejorada de las piezas de construcción resultantes así como un mejor comportamiento termoconductor fuera de la zona tratada con láser. Adicionalmente se desea un procedimiento de producción más eficaz de tales implantes.

Se solucionan estos objetivos así como otros objetivos no mencionados de manera concreta, que pueden derivarse directamente de los contextos anteriores, mediante un procedimiento para la facilitación de un implante de un polvo de material compuesto con partículas microestructuradas con todas las características de la presente reivindicación 1. Las reivindicaciones dependientes relacionadas con la reivindicación 1 describen variantes especialmente convenientes.

Mediante el procedimiento para la facilitación de un polvo de material compuesto con partículas microestructuradas con carbonato de calcio inhibidor, en el que se unen partículas grandes con partículas pequeñas, en el que

- las partículas grandes presentan un diámetro de partícula promedio en el intervalo de 0,1 mm a 10 mm,
- las partículas grandes comprenden al menos un polímero,
- las partículas pequeñas están dispuestas sobre la superficie de las partículas grandes y/o están distribuidas de manera inhomogénea dentro de las partículas grandes,
- las partículas pequeñas comprenden carbonato de calcio,
- las partículas pequeñas presentan un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 0,01 mm a 1,0 mm,

en el que las partículas pequeñas se han obtenido mediante un procedimiento, en el que se revisten partículas de carbonato de calcio con una composición que, en cada caso con respecto a su peso total, comprende una mezcla de al menos el 0,1 % en peso al menos de un agente formador de complejo de calcio y/o al menos de una base conjugada, que es una sal de metal alcalino o de calcio de un ácido débil, junto con al menos el 0,1 % en peso al menos de un ácido débil, se logra de manera no predecible sin más hacer accesible un polvo de material compuesto que contiene carbonato de calcio con propiedades mejoradas, que son adecuadas de manera excelente en particular para su uso en procedimientos de sinterización por láser. El polvo de material compuesto tiene una capacidad de flujo mejorada, permite con la sinterización por láser la producción de piezas de construcción con calidad de superficie y naturaleza de superficie mejoradas así como densidad de pieza de construcción mejorada. Al mismo tiempo muestran las piezas de construcción resultantes en particular un comportamiento de contracción mejor y una estabilidad dimensional mejorada. Además puede detectarse un mejor comportamiento termoconductor fuera de la zona tratada con láser.

Además permite el polvo de material compuesto en cuestión una producción más eficaz de implantes, en particular según el procedimiento de sinterización por láser. El flujo de masa fundida de la masa fundida que puede obtenerse usando el polvo de material compuesto se ha elevado claramente (mejorado). El polvo de material compuesto puede procesarse mejor en comparación con materiales convencionales en particular según el procedimiento SLM y permite una estructura de capas claramente mejor en el procedimiento SLM. Las piezas de construcción que pueden obtenerse con el uso del polvo de material compuesto según el procedimiento SLM se caracterizan por una calidad extremadamente alta y presentan en comparación con piezas de construcción, que se han producido usando materiales convencionales según el procedimiento SLM, claramente menos defectos, una densidad de pieza de construcción más alta, preferentemente mayor del 95 %, en particular mayor del 97 %, así como una porosidad más baja. Al mismo tiempo, el contenido en productos de degradación en las piezas de construcción resultantes es claramente más bajo y la compatibilidad celular de las piezas de construcción es extremadamente alta.

También son excelentes las demás propiedades de los implantes que pueden obtenerse de esta manera. Los implantes presentan propiedades mecánicas muy buenas así como una estabilidad frente al pH muy buena. Al mismo tiempo se ha mejorado claramente la biocompatibilidad de las piezas de construcción. Implantes comparables no

pueden obtenerse con el uso de los polímeros puros, sobre todo porque no se conocen correspondientes polvos de polímero que pudieran procesarse según el procedimiento SLM.

Otra ventaja de la presente invención puede observarse en que las propiedades de dicho polvo de material compuesto, en particular las propiedades de flujo del polvo de material compuesto, pueden controlarse y ajustarse de manera dirigida mediante las cantidades de uso y las propiedades de las partículas grandes y de las partículas pequeñas, en particular mediante las propiedades del carbonato de calcio, sobre todo mediante el tamaño de partícula de las partículas de carbonato de calcio, así como mediante la cantidad de las partículas de carbonato de calcio. Además pueden modificarse mediante clasificación del polvo de material compuesto en particular el contenido en carbonato de calcio, sobre todo el contenido en carbonato de calcio, del polvo de material compuesto y las propiedades de flujo del polvo de material compuesto y pueden adaptarse de manera dirigida al respectivo fin de aplicación.

En particular en combinación con poliláctido como polímero resultan de acuerdo con la invención las siguientes ventajas.

Con el uso del dicho polvo de material compuesto pueden generarse implantes que pueden degradarse con cinética de reabsorción que puede controlarse y propiedades mecánicas que pueden ajustarse. Los poliláctidos que están contenidos preferentemente en el polvo de material compuesto, son polímeros biodegradables a base de ácido láctico. En el organismo se degradan poliláctidos mediante hidrólisis. Las sales de calcio, en particular fosfato de calcio y carbonato de calcio, son materiales minerales a base de calcio y se degradan en el organismo mediante el proceso de regeneración natural del hueso. El carbonato de calcio tiene la propiedad especialmente ventajosa de tamponar el medio ácido con frecuencia tóxico para células óseas durante la degradación de los poliláctidos. En comparación con el fosfato de calcio (pH 4), el carbonato de calcio tampona ya con un valor de pH de aprox. 7, es decir próximo al valor fisiológico de 7,4. A través de la longitud de cadena de la molécula y la composición química del polímero, en particular del poliláctido, Puede adaptarse el tiempo hasta la completa degradación. Lo similar es posible para las propiedades mecánicas del polímero.

El dicho polvo de material compuesto puede procesarse con ayuda del procedimiento de fabricación generativo Selective Laser Melting (SLM) para dar estructuras de implante. En este sentido es posible una adaptación dirigida de material y procedimiento de fabricación uno a otro y a los requerimientos médicos. El aprovechamiento de la fabricación generativa y de la libertad de geometría que acompaña a esto ofrece la posibilidad de dotar el implante de una estructura de poros interna y abierta, correspondiente con el deseo del cirujano, que garantiza un cuidado continuo del implante. Además pueden producirse implantes adaptados individualmente de manera generativa, tal como se requiere para el cuidado de defectos óseos de gran superficie en la zona de la cara cráneo, rápida y económicamente. La ventaja del polvo de material compuesto para el procesamiento por medio de SLM consiste en particular en que el polímero puede fundirse mediante la radiación láser a temperaturas relativamente bajas, preferentemente inferior a 300 °C, y las partículas de carbonato de calcio permanecen térmicamente estables a estas temperaturas. Mediante la síntesis apropiada del dicho polvo de material compuesto pueden incrustarse por consiguiente las partículas de carbonato de calcio sin daño térmico mediante la radiación láser de manera homogénea en todo el volumen del implante en una matriz de poliláctido. La resistencia del implante se determina por un lado mediante la matriz de poliláctido y por otro lado mediante la morfología de las partículas de carbonato de calcio así como preferentemente también mediante la relación de mezcla de los componentes usados. Los implantes son además bioactivos, dado que éstos a través de la elección del material y el posterior revestimiento con una proteína estimuladora del crecimiento (rhBMP-2) estimulan el tejido óseo circundante de manera activa para la construcción de huesos y sustitución de la estructura principal (implante).

Las ventajas esenciales de los implantes fabricados de manera generativa por medio de SLM, compuestos del dicho polvo de material compuesto son en particular:

- Con el uso de materiales biodegradables, osteoconductores se estimula de manera activa el crecimiento completo del implante con hueso y también en caso de defectos de gran superficie se consigue la degradación completa con nueva formación completa del hueso en el defecto óseo que va a cuidarse. Mediante la estructura de poros interconectada puede actuar de manera activa el revestimiento de BMP en todo el "volumen" del implante.
- Crecimiento de tejido óseo: La introducción de una estructura de poros adecuada favorece el crecimiento de nuevo tejido óseo en el implante. Con el proceso de fabricación generativo puede introducirse una estructura de poros definida de manera reproducible en las piezas de construcción.
- La solución propuesta ofrece además la ventaja de impedir lo mejor posible complicaciones médicas de implantes a largo plazo, aumentar lo mejor posible el bienestar del paciente mediante la evitación de una sensación de cuerpo extraño permanente y - sobre todo en niños y jóvenes - realizar lo mejor posible un implante "que crece conjuntamente".
- Tamponamiento óptimo: Mediante el uso de carbonato de calcio se tampona la degradación ácida del material poliláctido ya con un valor de pH de aprox. 7, de modo que puede evitarse el medio ácido producido en el entorno del implante y con ello una acción inflamatoria o citotóxica. Además se suprimen de la mejor manera posible los procesos de degradación del polímero, en particular del polímero de ácido láctico.
- Gran resistencia: Mediante el proceso SLM se genera un material compuesto fundido completo y con ello una gran densidad y resistencia de la pieza de construcción, de manera que pueden cuidarse también defectos de gran

superficie con implantes adaptados de manera individual de un material biodegradable y estructura de poros abierta.

Como microestructura se designan en la presente invención las propiedades microscópicas de un material. A esto pertenecen entre otras la estructura fina resoluble y la microestructura. En líquidos así como gases éstas no están presentes. En este caso se encuentran los átomos o moléculas individuales en un estado subordinado. Los cuerpos sólidos amorfos presentan en la mayoría de los casos un orden de corto alcance estructural en el intervalo de los átomos adyacentes, sin embargo no presentan ningún orden lejano. Por el contrario, los cuerpos sólidos cristalinos presentan no solo en la región próxima, sino también en la región lejana una estructura de red ordenada.

En el contexto de la presente invención, las partículas grandes comprenden al menos un polímero, que básicamente no está sujeto a otras limitaciones. Sin embargo se trata preferentemente de un polímero termoplástico, de manera conveniente un biopolímero, un caucho, en particular caucho natural o caucho de síntesis, y/o un poliuretano.

El término "*polímero termoplástico*" designa en este contexto un plástico, que puede deformarse (de manera termoplástica) en un intervalo de temperatura determinado, preferentemente en el intervalo de 25 °C a 350 °C. Este proceso es reversible, es decir puede repetirse de manera discrecional con frecuencia mediante enfriamiento y nuevo calentamiento hasta en el estado fundido, mientras que no se inicie mediante sobrecalentamiento la denominada descomposición térmica del material. En esto se diferencian polímeros termoplásticos de los duroplásticos y elastómeros.

El término "*biopolímero*" designa un material, que está constituido por materias primas biogénicas (materias primas renovables) y/o es biodegradable (polímero biogénico y/o biodegradable). Bajo este término se encuentran por tanto biopolímeros de base biológica, que son biodegradables o también no biodegradables, así como polímeros a base de petróleo, que son biodegradables. Con ello se realiza una limitación de las materias o bien plásticos convencionales, a base de petróleo, que no son biodegradables, tal como por ejemplo polietileno (PE), polipropileno (PP) y poli(cloruro de vinilo) (PVC).

El término "*caucho*" designa un material de alto peso molecular, polimérico no reticulado con propiedades elásticas como el caucho a temperatura ambiente (25 °C). A temperaturas más altas o con la influencia de fuerzas de deformación, un caucho muestra un flujo viscoso creciente y permite así su conformación en condiciones adecuadas.

El comportamiento elástico como el caucho está caracterizado por un módulo de cizallamiento relativamente bajo con una dependencia de la temperatura más bien baja. Se origina mediante modificaciones de entropía. Mediante estiraje se fuerza el material elástico como el caucho en una configuración ordenada, que conduce a una reducción de la entropía. Tras la eliminación de la fuerza regresan los polímeros, por tanto, de nuevo a su posición original y de nuevo se eleva la entropía.

El término "*poliuretano*" (PU, abreviatura según DIN: PUR) designa un plástico o una resina sintética, que se produce de la reacción de poliadición de dioles o polioles con poliisocianatos. Característico de un poliuretano es el grupo uretano.

En el contexto de la presente invención se usan de manera especialmente preferente polímeros termoplásticos. Los polímeros especialmente adecuados incluyen a este respecto los siguientes polímeros: copolímero de acrilonitrilo-etileno-propileno-(dieno)-estireno, copolímero de acrilonitrilo-metacrilato, copolímero de acrilonitrilo-metacrilato de metilo, copolímero de acrilonitrilo-polietileno clorado-estireno, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, copolímero de acrilonitrilo-etileno-propileno-estireno, poliésteres aromáticos, copolímero de acrilonitrilo-estireno-éster acrílico, copolímero de butadieno-estireno, acetato de celulosa, acetobutirato de celulosa, acetopropionato de celulosa, celulosa hidrogenada, carboximetilcelulosa, nitrato de celulosa, propionato de celulosa, triacetato de celulosa, poli(cloruro de vinilo), copolímero de etileno-ácido acrílico, copolímero de etileno-acrilato de butilo, copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno, copolímero de etileno-acrilato de etilo, copolímero de etileno-metacrilato, copolímero de etileno-ácido metacrílico, copolímero de etileno-tetrafluoroetileno, copolímero de etileno-alcohol vinílico, copolímero de etileno-buteno, etilcelulosa, poliestireno, polifluoroetilenpropileno, copolímero de metacrilato de metilo-acrilonitrilo-butadieno-estireno, copolímero de metacrilato de metilo-butadieno-estireno, metilcelulosa, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 46, poliamida 6, poliamida 6-3-T, copolímero de poliamida 6-ácido tereftálico, poliamida 66, poliamida 69, poliamida 610, poliamida 612, poliamida 6I, poliamida MXD6, poliamida PDA-T, poliamida, poliariléter, poliariletercetona, poliamidoimida, poliarilamida, poliaminobismaleinimida, poliarilatos, polibuteno-1, poli(acrilato de butilo), polibenzimidazol, polibismaleinimida, polioxadiazobenzimidazol, poli(tereftalato de butileno), policarbonato, policlorotrifluoroetileno, polietileno, poliestercarbonato, poliariletercetona, polieteretercetona, polieterimida, polietercetona, poli(óxido de etileno), poliariletersulfona, poli(tereftalato de etileno), poliimida, poliisobutileno, poliisocianurato, poliimidosulfona, polimetacrilimida, polimetacrilato, poli-4-metilpenteno-1, poliacetal, polipropileno, poli(óxido de fenileno), óxido de polipropileno, poli(sulfuro de fenileno), polifenilensulfona, poliestireno, polisulfona, politetrafluoroetileno, poliuretano, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), polivinilbutiral, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilo), polivinilmetil éter, polivinilpirrolidona, copolímero de estireno-butadieno, copolímero de estireno-isopreno, copolímero de estireno-anhídrido maleico, copolímero de estireno-anhídrido maleico-butadieno, copolímero de estireno-metacrilato de metilo, copolímero de

estireno-metilestireno, copolímero de estireno-acrilonitrilo, copolímero de cloruro de vinilo-etileno, copolímero de cloruro de vinilo-metacrilato, copolímero de cloruro de vinilo-anhídrido maleico, copolímero de cloruro de vinilo-maleinimida, copolímero de cloruro de vinilo-metacrilato de metilo, copolímero de cloruro de vinilo-acrilato de octilo, copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, copolímero de cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno y copolímero de cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno-acrilonitrilo.

Además es especialmente ventajoso también el uso de los siguientes cauchos: poliisopreno que se produce de manera natural, en particular cis-1,4-poliisopreno (caucho natural; NR) y trans-1,4-poliisopreno (gutapercha), sobre todo caucho natural; caucho de nitrilo (copolímero de butadieno y acrilonitrilo; poli(acrilonitrilo-co-1,3-butadieno; NBR; el denominado caucho Buna N); caucho de butadieno (polibutadieno; BR); caucho acrílico (caucho poliacrílico; ACM, ABR); fluorcaucho (FPM); caucho de estireno-butadieno (copolímero de estireno y butadieno; SBR); caucho de estireno-isopreno-butadieno (copolímero de estireno, isopreno y butadieno; SIBR); polibutadieno; caucho de isopreno sintético (poliisopreno; IR); caucho de etileno-propileno (copolímero de etileno y propileno; EPM); caucho de etileno-propileno-dieno (terpolímero de etileno, propileno y de un componente de dieno; EPDM); caucho de butilo (copolímero de isobutileno e isopreno; IIR); caucho de etileno-acetato de vinilo (copolímero de etileno y acetato de vinilo; EVM); caucho de etileno-acrilato de metilo (copolímero de etileno y acrilato de metilo; AEM); caucho de epóxido, tal como policlorometiloxirano (polímero de epiclorhidrina; CO), óxido de etileno (oxirano) - clorometiloxirano (polímero de epiclorhidrina; ECO), terpolímero de epiclorhidrina - óxido de etileno - alilglicidiléter (GECO), copolímero de epiclorhidrina - alilglicidiléter (GCO) y óxido de propileno - copolímero de alilglicidiléter (GPO); caucho de polinorborneno (polímero de biciclo[2.2.1]hept-2-eno (2-norborneno); PNR); polialquenileno (polímero de cicloolefinas); caucho de silicona (Q), tal como caucho de silicona solo con sustituyentes metilo en la cadena de polímero (MQ; por ejemplo dimetilpolisiloxano), caucho de silicona con grupos sustituyentes de metilvinilo y vinilo en la cadena de polímero (VMQ), caucho de silicona con sustituyentes de fenilo y metilo en la cadena de polímero (PMQ), caucho de silicona con grupos flúor y metilo en la cadena de polímero (FMQ), caucho de silicona con sustituyentes flúor, metilo y vinilo en la cadena de polímero (FVMQ); caucho de poliuretano; caucho de tiocol; caucho de halobutilo, tal como caucho de bromobutilo (BIIR) y caucho de clorobutilo (CIIR); cloropolietileno (CM); clorosulfonilpolietileno (CSM); caucho de nitrilo hidrogenado (HNBR); y polifosfaceno.

Los cauchos de nitrilo especialmente preferentes incluyen terpolímeros estadísticos de acrilonitrilo, butadieno y un ácido carboxílico, tal como ácido metacrílico. En este contexto, el caucho de nitrilo comprende preferentemente, con respecto al peso total del polímero, los siguientes componentes principales: del 15,0 % en peso al 42,0 % en peso de polímero de acrilonitrilo; del 1,0 % en peso al 10,0 % en peso de ácido carboxílico y el resto es predominantemente butadieno (por ejemplo del 38,0 % en peso al 75,0 % en peso). Normalmente es la composición: del 20,0 % en peso al 40,0 % en peso de polímero de acrilonitrilo, del 3,0 % en peso al 8,0 % en peso de ácido carboxílico y del 40,0 % en peso al 65,0 % en peso o el 67,0 % en peso es butadieno. Los cauchos de nitrilo especialmente preferentes incluyen un terpolímero de acrilonitrilo, butadieno y un ácido carboxílico, en el que el contenido en acrilonitrilo es inferior al 35,0 % en peso y el contenido en ácido carboxílico es inferior al 10,0 % en peso, correspondiendo el contenido en butadieno al resto que queda. Los cauchos de nitrilo aún más preferentes pueden comprender las siguientes cantidades: del 20,0 % en peso al 30,0 % en peso de polímero de acrilonitrilo, del 4,0 % en peso al 6,0 % en peso de ácido carboxílico y el resto es predominantemente butadieno.

El uso de polímeros que contienen nitrógeno, en particular de poliamidas, es especialmente favorable en el contexto de la presente invención. Se prefieren especialmente poliamida 11, poliamida 12, poliamida 46, poliamida 6, poliamida 6-3-T, copolímero de poliamida 6-ácido tereftálico, poliamida 66, poliamida 69, poliamida 610, poliamida 612, poliamida 6I, poliamida MXD 6 y/o poliamida PDA-T, en particular poliamida 12.

Además son especialmente ventajosos también polietilenos de peso molecular ultraalto (UHMWPE) para los fines de la presente invención, en particular aquellos que presentan una masa molar promedio superior a 1000 kg/mol, preferentemente superior a 2000 kg/mol, de manera especialmente preferente superior a 3000 kg/mol, en particular superior a 5000 kg/mol. A este respecto es el peso molecular promedio favorablemente como máximo 10000 kg/mol. La densidad de polietilenos de peso molecular ultraalto especialmente adecuados se encuentra en el intervalo de 0,94-0,99 g/cm³. La cristalinidad de polietilenos de peso molecular ultraalto especialmente adecuados se encuentra en el intervalo del 50 % al 90 %. La resistencia a la tracción de polietilenos de peso molecular ultraalto especialmente adecuados se encuentra en el intervalo de 30N/mm² a 50N/mm². El módulo de elasticidad de tracción de polietilenos de peso molecular ultraalto especialmente adecuados se encuentra en el intervalo de 800 N/mm² a 2700N/mm². El intervalo de fusión de polietilenos de peso molecular ultraalto especialmente adecuados se encuentra en el intervalo de 135 °C a 155 °C.

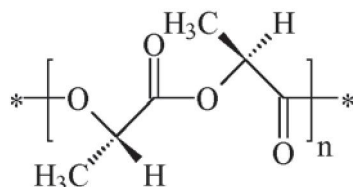
Además es también especialmente conveniente el uso de polímeros que pueden reabsorberse. Por el término "reabsorción" (del latín resorbere = "reabsorber") se entiende la absorción de sustancias en sistemas biológicos, en particular en el organismo humano. En cuestión son de interés en particular aquellos materiales, que pueden usarse para la producción de implantes reabsorbibles.

Los polímeros reabsorbibles especialmente preferentes de acuerdo con la invención comprenden unidades de repetición del ácido láctico, del ácido hidroxibutírico y/o del ácido glicólico, preferentemente del ácido láctico y/o del ácido glicólico, en particular del ácido láctico. Los poli(ácidos lácticos) se prefieren especialmente a este respecto.

Por "poli(ácido láctico)" (poliláctidos) se entiende en este caso polímeros, que están constituidos por unidades de ácido láctico. Tales poli(ácidos lácticos) se producen habitualmente mediante condensación de ácidos lácticos, sin embargo se obtienen también durante la polimerización con apertura de anillo de láctidos en condiciones adecuadas.

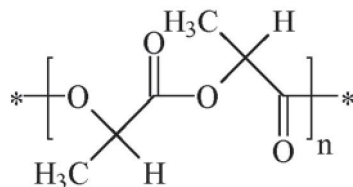
Los polímeros reabsorbibles, especialmente adecuados de acuerdo con la invención incluyen poli(glicólido-co-L-láctido), poli(L-láctido), poli(L-láctido-co-ε-caprolactona), poli(L-láctido-co-glicólido), poli(L-láctido-co-D,L-láctido), poli(D,L-láctido-co-glicólido) así como poli(dioxanona), prefiriéndose muy especialmente de acuerdo con la invención polímeros de ácido láctico, en particular poli(ácidos D-lácticos), poli(ácidos L-lácticos) o poli(ácidos D,L-lácticos), sobre todo poli(ácidos L-lácticos) (PLLA) y poli(ácidos D,L-lácticos), siendo muy especialmente ventajoso en particular el uso de poli(ácidos L-lácticos) (PLLA).

De acuerdo con la invención presenta el poli(ácido L-láctico) (PLLA) preferentemente la siguiente estructura



en la que n es un número entero, preferentemente superior a 10.

El poli(ácido D,L-láctico) presenta preferentemente la siguiente estructura



en la que n es un número entero, preferentemente superior a 10.

Los polímeros de ácido láctico adecuados para los fines de la presente invención pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo, de la empresa Evonik Nutrition & Care GmbH con los nombres comerciales Resomer® GL 903, Resomer® L 206 S, Resomer® L 207 S, Resomer® R 208 G, Resomer® L 209 S, Resomer® L 210 S, 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.

Los polímeros reabsorbibles, especialmente ventajosos para los fines de la presente invención, preferentemente se trata en este sentido de poliésteres reabsorbibles, preferentemente de polímeros de ácido láctico, de manera especialmente preferente de poli(ácidos D-lácticos), poli(ácidos L-lácticos) o poli(ácidos D,L-lácticos), en particular de poli(ácidos L-lácticos), tienen un promedio en número del peso molecular (Mn), preferentemente determinado mediante cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poliestireno distribuidos de manera estrecha o mediante nitración de grupos finales, superior a 500 g/mol, preferentemente superior a 1.000 g/mol, de manera especialmente preferente superior a 5.000 g/mol, de manera conveniente superior a 10.000 g/mol, en particular superior a 25.000 g/mol. Por otro lado, el promedio en número de polímeros reabsorbibles preferentes es inferior a 1.000.000 g/mol, de manera conveniente inferior a 500.000 g/mol, de manera favorable inferior a 100.000 g/mol, en particular como máximo 50.000 g/mol. Un promedio en número del peso molecular en el intervalo de 500 g/mol a 50.000 g/mol ha dado buen resultado muy especialmente en el contexto de la presente invención.

El promedio en peso del peso molecular (Mw) de polímeros reabsorbibles preferentes, preferentemente se trata en este sentido de poliésteres reabsorbibles, de manera favorable de polímeros de ácido láctico, de manera especialmente preferente de poli(ácidos D-lácticos), poli(ácidos L-lácticos) o poli(ácidos D,L-lácticos), en particular de poli(ácidos L-lácticos), preferentemente determinado mediante cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poliestireno distribuidos de manera estrecha, se encuentra preferentemente en el intervalo de 750 g/mol a 5.000.000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 750 g/mol a 1.000.000 g/mol, de manera especialmente preferente 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 estos polímeros está de manera favorable en el intervalo de 1,5 a 5.

La viscosidad inherente de polímeros reabsorbibles especialmente adecuados, preferentemente se trata en este sentido de polímeros de ácido láctico, de manera especialmente preferente de poli(ácidos D-lácticos), poli(ácidos L-lácticos) o poli(ácidos D,L-lácticos), en particular de poli(ácidos L-lácticos), medida en cloroformo a 25 °C, 0,1 % de

concentración de polímero, se encuentra en el intervalo de 0,3 dl/g a 8,0 dl/g, preferentemente en el intervalo de 0,5 dl/g a 7,0 dl/g, de manera especialmente preferente 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.

5 Además, la viscosidad inherente de polímeros reabsorbibles, especialmente adecuados, preferentemente se trata en este sentido de polímeros de ácido láctico, de manera especialmente preferente de poli(ácidos D-lácticos), poli(ácidos L-lácticos) o poli(ácidos D,L-lácticos), en particular de poli(ácidos L-lácticos), medida en hexafluoro-2-propanol a 30 °C, 0,1 % de concentración de polímero, está 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.

10 En el contexto de la presente invención son sumamente ventajosos además polímeros, de manera favorable polímeros termoplásticos, preferentemente polímeros de ácido láctico, de manera especialmente preferente de poli(ácidos D-lácticos), poli(ácidos L-lácticos) o poli(ácidos D,L-lácticos), en particular poli(ácidos L-lácticos), con una temperatura de transición vítrea superior a 20 °C, de manera favorable superior a 25 °C, preferentemente superior a 30 °C, de manera especialmente preferente superior a 35 °C, en particular superior a 40 °C. En el contexto de una forma de realización muy especialmente preferente de la presente invención se encuentra la temperatura de transición vítrea del polímero en el intervalo de 35 °C a 70 °C, de manera favorable en el intervalo de 55 °C a 65 °C, en particular en el intervalo de 60 °C a 65 °C.

20 Además son especialmente adecuados polímeros, de manera favorable polímeros termoplásticos, preferentemente polímeros de ácido láctico, de manera especialmente preferente de poli(ácidos D-lácticos), poli(ácidos L-lácticos) o poli(ácidos D,L-lácticos), en particular poli(ácidos L-lácticos), que presentan una temperatura de fusión superior a 50 °C, de manera favorable de al menos 60 °C, preferentemente superior a 150 °C, de manera especialmente favorable en el intervalo de 130 °C a 210 °C, en particular en el intervalo de 175 °C a 195 °C.

25 A este respecto se determina la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión del polímero preferentemente por medio de calorimetría diferencial dinámica (Differential Scanning Calorimetry; de manera abreviada DSC). Ha dado buen resultado muy especialmente en este contexto el siguiente modo de procedimiento: realización de la medición DSC bajo nitrógeno en un Mettler-Toledo DSC 30S. La calibración se realiza preferentemente con indio. Las mediciones se realizan preferentemente bajo nitrógeno seco, libre de oxígeno (velocidad de flujo: preferentemente 40 ml/min). El peso de la muestra se selecciona preferentemente entre 15 mg y 20 mg. Las muestras se calientan en primer lugar desde 0 °C hasta preferentemente una temperatura por encima de la temperatura de fusión del polímero que va a someterse a estudio, entonces se enfrían hasta 0 °C y una segunda vez desde 0 °C hasta la temperatura mencionada con una tasa de calentamiento de 10 °C/min.

35 Se prefieren muy especialmente como polímeros termoplásticos poliamidas, UHMWPE así como polímeros reabsorbibles, sobre todo poliésteres reabsorbibles, tal como poli(ácido butírico), poli(ácido glicólico) (PGA), polímeros de ácido láctico (PLA) y copolímeros de ácido láctico, habiendo dado un buen resultado muy especialmente de acuerdo con la invención los polímeros de ácido láctico y copolímeros de ácido láctico, en particular poli-L-láctido, poli-D,L-láctido, copolímeros de D,L-PLA y PGA.

Para los objetivos de la presente invención son muy especialmente adecuados en particular los siguientes polímeros:

45 1) poli-L-láctido (PLLA), preferentemente con una viscosidad inherente en el intervalo de 0,5 dl/g a 2,5 dl/g, de manera 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 (en cada caso medida al 0,1 % en cloroformo a 25 °C), preferentemente con una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 60 °C a 65 °C, además preferentemente con una temperatura de fusión en el intervalo de 180 °C a 185 °C, además preferentemente terminado con éster;
2) poli(D,L-láctido), preferentemente con una viscosidad inherente en el intervalo de 1,0 dl/g a 3,0 dl/g, de manera 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 (en cada caso medida al 0,1 % en cloroformo a 25 °C), preferentemente con una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 55 °C a 60 °C,

55 consiguiéndose los mejores resultados con el uso de un poli-L-láctido, que presenta preferentemente una viscosidad inherente en el intervalo de 0,5 dl/g a 2,5 dl/g, de manera 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 (en cada caso medida al 0,1 % en cloroformo a 25 °C), tiene preferentemente una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 60 °C a 65 °C, además presenta preferentemente una temperatura de fusión en el intervalo de 180 °C a 185 °C y además preferentemente está terminado con éster.

60 En el contexto de la presente invención, las partículas pequeñas del polvo de material compuesto que pueden usarse para la preparación del polvo de material compuesto comprenden al menos un carbonato de calcio, en particular partículas de carbonato de calcio precipitado.

65 En el contexto de la presente invención, las partículas pequeñas que pueden usarse para la preparación del dicho polvo de material compuesto comprenden carbonato de calcio inhibidor, pudiéndose obtener el carbonato de calcio inhibidor mediante un procedimiento, en el que se revisten partículas de carbonato de calcio con una composición que,

en cada caso con respecto a su peso total, comprende una mezcla de al menos el 0,1 % en peso al menos de un agente formador de complejo de calcio y/o al menos de una base conjugada, que es una sal de metal alcalino o de calcio de un ácido débil, junto con al menos el 0,1 % en peso al menos de un ácido débil.

5 "Carbonato de calcio inhibidor" designa en este contexto carbonato de calcio, que como aditivo en polímeros ralentiza la degradación térmica, en particular la degradación catalizada con ácido, del polímero en comparación con el propio polímero sin aditivo, en el mejor caso la suprime completamente.

10 La forma de las partículas de carbonato de calcio que van a revestirse, en particular de las partículas de carbonato de calcio precipitado, no está sujeta a este respecto a otras limitaciones y puede adaptarse al fin de aplicación concreto. Preferentemente se usan sin embargo partículas escalenoédricas, romboédricas, en forma de aguja, en forma de plaquita o en forma de bola (esféricas).

15 En el contexto de una forma de realización muy especialmente preferente de la presente invención se usan partículas de carbonato de calcio precipitado esféricas, dado que éstas presentan normalmente un perfil de propiedades isotrópico. De manera correspondiente a esto se caracterizan las partículas del polvo de material compuesto resultante de manera conveniente igualmente mediante un perfil de propiedades a ser posible isotrópico.

20 De acuerdo con la invención, el término "partículas de carbonato de calcio" comprende también fragmentos (trozos) de partículas, que pueden obtenerse por ejemplo mediante molienda del carbonato de calcio. La proporción de los fragmentos, en particular de fragmentos esféricos, es sin embargo preferentemente inferior al 95 %, preferentemente inferior al 75 %, de manera especialmente preferente inferior al 50 %, en particular inferior al 25 %, en cada caso con respecto a la cantidad total de carbonato de calcio preferentemente precipitado.

25 La relación de aspecto (relación de lados) del carbonato de calcio, en particular de las partículas de carbonato de calcio precipitado, es preferentemente inferior a 5, preferentemente inferior a 4, de manera especialmente preferente inferior a 3, de manera favorable inferior a 2, aún más preferentemente inferior a 1,5, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 1,0 a 1,25, preferentemente inferior a 1,1, en particular inferior a 1,05.

30 La relación de aspecto (relación de lados) del carbonato de calcio, en particular de las partículas de carbonato de calcio precipitado, designa en este contexto el cociente de diámetro de partícula máximo y mínimo. Se determina preferentemente por medio de registros de microscopía de electrones como valor medio (promedio en número). En este contexto se consideran para partículas de carbonato de calcio esféricas preferentemente solo partículas con un tamaño de partículas en el intervalo de 0,1 mm a 40,0 mm, en particular en el intervalo de 0,1 mm a 30,0 mm. Para partículas de carbonato de calcio romboédricas se consideran preferentemente solo partículas con un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 mm a 30,0 mm, en particular en el intervalo de 0,1 mm a 20,0 mm. Para otras partículas de carbonato de calcio se consideran preferentemente solo partículas con un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 mm a 2,0 mm.

40 Además presentan preferentemente al menos el 90 %, de manera favorable al menos el 95 % de todas las partículas una relación de aspecto (relación de lados) inferior a 5, preferentemente inferior a 4, de manera especialmente preferente inferior a 3, de manera favorable inferior a 2, aún más preferentemente inferior a 1,5, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 1,0 a 1,25, preferentemente inferior a 1,1, en particular inferior a 1,05.

45 De manera muy especialmente favorable son además partículas de carbonato de calcio esféricas.

50 De acuerdo con la invención, las partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas de manera conveniente se encuentran predominantemente de manera individual. Además se aceptan desviaciones más pequeñas de la forma de partícula perfecta, en particular de la forma de bola perfecta, siempre que las propiedades de las partículas no se modifiquen básicamente. Así, la superficie de las partículas puede presentar defectos ocasionales o deposiciones adicionales.

55 En el contexto de una variante especialmente preferente de la presente invención son las partículas de carbonato de calcio, en particular las partículas de carbonato de calcio precipitado, preferentemente esférica y esencialmente amorfa. El término "amorfo" designa en este punto aquellas modificaciones de carbonato de calcio en las que los átomos no forman al menos parcialmente ninguna estructura ordenada, sino un patrón irregular y por tanto disponen solo de un orden de corto alcance, sin embargo no de un orden lejano. De esto pueden diferenciarse modificaciones cristalinas del carbonato de calcio, tal como por ejemplo calcita, vaterita y aragonita, en las que los átomos presentan tanto un orden de corto alcance como también un orden lejano.

60 En el contexto de esta variante preferente de la presente invención no se excluye sin embargo de manera categórica la presencia de partes constituyentes cristalinas. Preferentemente es la proporción de carbonato de calcio cristalino sin embargo inferior al 50 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 30 % en peso, de manera muy especialmente preferente inferior al 15 % en peso, en particular inferior al 10 % en peso. En el contexto de una variante especialmente preferente de la presente invención, la proporción de carbonato de calcio cristalino es inferior al 8,0 % en peso, preferentemente inferior al 6,0 % en peso, de manera conveniente inferior al 4,0 % en peso, de manera

especialmente preferente inferior al 2,0 % en peso, de manera muy especialmente preferente inferior al 1,0 % en peso, en particular inferior al 0,5 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del carbonato de calcio.

Para la determinación de las proporciones amorfas y de las proporciones cristalinas ha dado buen resultado muy especialmente la difracción de rayos X con un patrón interno, preferentemente cuarzo, en unión con un refinamiento de Rietveld.

En el contexto de esta forma de realización preferente de la presente invención se estabilizan las partículas de carbonato de calcio preferentemente amorfas de manera favorable mediante al menos una sustancia, en particular al menos una sustancia de superficie límite activa, que está dispuesta preferentemente sobre la superficie de las partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas. "Sustancias de superficie límite activa" designan en el sentido de la presente invención de manera conveniente compuestos orgánicos, que se acumulan mucho a partir de su solución en superficies límite (partículas de agua/carbonato de calcio) y debido a ello disminuyen la tensión superficial, preferentemente medida a 25 °C. Para otros detalles se remite a la bibliografía técnica, en particular a Römpf-Lexikon Chemie / ed. Jürgen Falbe; Manfred Regitz. Adaptada por Eckard Amelingmeier; Stuttgart, Nueva York; Thieme; tomo 2: Cm-G; 10 edición (1997); palabra clave: "grenzflächenaktive Stoffe".

Preferentemente presenta la sustancia, en particular la sustancia de superficie límite activa, una masa molar superior a 100 g/mol, preferentemente superior a 125 g/mol, en particular superior a 150 g/mol, y satisface la fórmula $R-X_n$.

El resto R representa a este respecto un resto que comprende al menos 1, preferentemente al menos 2, preferentemente al menos 4, de manera especialmente preferente al menos 6, en particular al menos 8, átomos de carbono, preferentemente representa un resto alifático o cicloalifático, que puede comprender dado el caso otros restos X y que puede presentar dado el caso uno o varios enlaces éter.

El resto X representa un grupo que comprende al menos un átomo de oxígeno así como al menos un átomo de carbono, átomo de azufre, átomo de fósforo y/o átomo de nitrógeno, preferentemente al menos un átomo de fósforo y/o al menos un átomo de carbono. Se prefieren especialmente los siguientes grupos:

grupos ácido carboxílico -COOH,
grupos carboxilato -COO;
grupos ácido sulfónico $\sim\text{SO}_3\text{H}$,
grupos sulfonato $\sim\text{SO}_3^-$,
grupos hidrogenosulfato $\sim\text{OSO}_3\text{H}$,
grupos sulfato $\sim\text{OSO}_3^-$,
grupos ácido fosfónico $\sim\text{PO}_3\text{H}_2$,
grupos fosfonato $\sim\text{PO}_3\text{H}^-$, $\sim\text{PO}_3^{2-}$,
grupos amino $\sim\text{NR}^1\text{R}^2$ así como
grupos amonio $\sim\text{N}^+\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3$,

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

Los restos R^1 , R^2 y R^3 representan en este contexto independientemente entre sí hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono. Uno de los restos R^1 , R^2 y R^3 puede ser también un resto R.

Los contraiones preferentes para los aniones mencionados anteriormente son cationes metálicos, en particular cationes de metal alcalino, preferentemente Na^+ y K^+ , así como iones amonio.

Los contraiones preferentes para los cationes mencionados anteriormente son iones hidroxilo, iones hidrogenocarbonato, iones carbonato, iones hidrogenosulfato, iones sulfato e iones haluro, en particular iones cloruro y bromuro.

n representa un número preferentemente entero en el intervalo de 1 a 20, preferentemente en el intervalo de 1 a 10, en particular en el intervalo de 1 a 5.

Las sustancias especialmente adecuadas para los fines de la presente invención comprenden ácidos alquilcarboxílicos, carboxilatos de alquilo, ácidos alquilsulfónicos, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, étersulfatos de alquilo con preferentemente de 1 a 4 unidades de etilenglicoléter, etoxilatos de alcohol graso con preferentemente 2 a 20 unidades de etilenglicoléter, etoxilatos de alquifenol, dado el caso ácidos alquilsulfónicos sustituidos, dado el caso fosfonatos de alquilo sustituidos, ésteres de ácidos grasos de sorbitano, alquilpoliglucósidos, N-metilglucamidas, homo- y copolímeros del ácido acrílico así como sus formas salinas y copolímeros de bloque correspondientes.

Un primer grupo de sustancias muy especialmente ventajosas son ácidos alquilsulfónicos dado el caso sustituidos, en particular ácido amino-tri-(metilensulfónico), ácido 1-hidroxietilen-(1,1-difosfónico), ácido etilendiamin-tetra-(metilensulfónico), ácido hexametilendiamin-tetra-(metilensulfónico), ácido dietilendiamin-penta-(metilensulfónico), así como fosfonatos de alquilo dado el caso sustituidos, en particular los ácidos mencionados anteriormente. Estos

compuestos se conocen como agentes secuestradores multifuncionales para iones metálicos e inhibidores de formación de piedras.

Además han dado buen resultado especialmente también homo- y copolímeros, preferentemente homopolímeros, del ácido acrílico así como sus correspondientes formas salinas, en particular aquellos que presentan un promedio en peso del peso molecular en el intervalo de 1.000 g/mol - 10.000 g/mol.

Además es especialmente favorable el uso de copolímeros de bloque, preferentemente de copolímeros de bloque doblemente hidrófilos, en particular de poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno).

La proporción de las sustancias preferentemente de superficie límite activa puede seleccionarse en principio libremente y puede ajustarse de manera dirigida para la respectiva aplicación. Ésta se encuentra, sin embargo, preferentemente en el intervalo del 0,1 % en peso al 5,0 % en peso, en particular en el intervalo del 0,3 % en peso al 1,0 % en peso, con respecto al contenido en carbonato de calcio de las partículas.

La preparación de las partículas de carbonato de calcio preferentemente amorfo, preferentemente esféricas puede realizarse de manera en sí conocida, por ejemplo mediante hidrólisis de carbonato de dialquilo o de carbonato de alquileo en una solución que comprende cationes calcio.

La preparación de partículas de carbonato de calcio esféricas, no estabilizadas se describe en detalle por ejemplo en la solicitud de patente WO 2008/122358, en particular con respecto a variantes especialmente convenientes de la preparación de partículas de carbonato de calcio esféricas, no estabilizadas de este tipo.

La hidrólisis del carbonato de dialquilo o del carbonato de alquileo se realiza de manera conveniente en presencia de un hidróxido.

Las sustancias preferentes para los fines de la presente invención, que comprenden iones Ca^{2+} , son haluros de calcio, preferentemente CaCl_2 , CaBr_2 , en particular CaCl_2 , así como hidróxido de calcio. En el contexto de una primera forma de realización especialmente preferente de la presente invención se usa CaCl_2 . En otra forma de realización especialmente preferente de la presente invención se usa $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

En el contexto de una primera forma de realización especialmente preferente de la presente invención se usa un carbonato de dialquilo. Los carbonatos de dialquilo especialmente adecuados comprenden de 3 a 20, preferentemente 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-*terc*-butilo, prefiriéndose muy especialmente carbonato de dimetilo en este contexto.

En otra forma de realización especialmente preferente de la presente invención se lleva a reacción un carbonato de alquileo. Los carbonatos de alquileo especialmente convenientes comprenden de 3 a 20, preferentemente de 3 a 9, de manera especialmente preferente de 3 a 6, átomos de carbono e incluyen en particular aquellos compuestos que comprenden un anillo de 3 a 8, preferentemente de 4 a 6, en particular 5 átomos, con preferentemente 2 átomos de oxígeno y por lo demás átomos de carbono. El carbonato de propileno (4-metil-1,3-dioxolano) ha dado buen resultado muy especialmente en este contexto.

Como hidróxido han resultado especialmente adecuados los hidróxidos de metal alcalino, en particular NaOH, e hidróxido de calcio. En el contexto de una primera forma de realización especialmente preferente de la presente invención se usa NaOH. En el contexto de otra forma de realización especialmente preferente de la presente invención se usa $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Además, la relación molar de Ca^{2+} , preferentemente de cloruro de calcio, con respecto a OH^- , preferentemente hidróxido de metal alcalino, en la mezcla de reacción es preferentemente superior a 0,5 : 1 y de manera especialmente preferente en el intervalo de >0,5 : 1 a 1:1, en particular en el intervalo de 0,6 : 1 a 0,9 : 1.

La relación molar de Ca^{2+} , preferentemente de cloruro de calcio, con respecto a carbonato de dialquilo y/o carbonato de alquileo en la mezcla de reacción se encuentra favorablemente en el intervalo de 0,9 : 1,5 a 1,1 : 1, de manera especialmente preferente en el intervalo de 0,95 : 1 a 1 : 0,95. En el contexto de una variante muy especialmente conveniente de la presente invención se usan el carbonato de dialquilo y/o el carbonato de alquileo y el Ca^{2+} , en particular el cloruro de calcio, de manera equimolar.

En el contexto de una primera variante muy especialmente preferente de la presente invención no se usa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como fuente de OH^- . Los componentes para la reacción se usan a este respecto de manera favorable en las siguientes concentraciones:

- a) Ca^{2+} : de >10 mmol/l a 50 mmol/l, preferentemente 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 alquileo: de >10 mmol/l a 50 mmol/l, preferentemente 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, preferentemente de 20 mmol/l a 50 mmol/l, de manera especialmente preferente de 25 mmol/l a 45 mmol/l, en particular de 28 mmol/l a 35 mmol/l.

Las respectivas indicaciones de concentración se refieren a este respecto a las concentraciones de los componentes mencionados en la mezcla de reacción.

- 5 En el contexto de otra variante muy especialmente preferente de la presente invención se usa $\text{Ca}(\text{OH})_2$, preferentemente lechada de cal, en particular lechada de cal saturada, como fuente de OH^- . Los componentes para la reacción se usan a este respecto de manera favorable en las siguientes concentraciones:

- a) $\text{Ca}(\text{OH})_2$: de >5 mmol/l a 25 mmol/l, preferentemente 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 alquileo: de >5 mmol/l a 25 mmol/l, preferentemente de 7,5 mmol/l a 22,5 mmol/l, en particular de 8,5 mmol/l a 15,5 mmol/l.

- 10 Las respectivas indicaciones de concentración se refieren a este respecto a las concentraciones de los componentes mencionados en la mezcla de reacción.

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

- 15 El tamaño concreto de las partículas de carbonato de calcio puede controlarse de manera en sí conocida a través de la sobresaturación.

Las partículas de carbonato de calcio precipitan en las condiciones mencionadas anteriormente de la mezcla de reacción.

- 20 La estabilización de las partículas de carbonato de calcio preferentemente amorfas se realiza de manera conveniente mediante adición de la sustancia preferentemente de superficie límite activa a la mezcla de reacción.

- 25 Esta adición de la sustancia debía realizarse a este respecto solo tras el inicio de la reacción para la formación de las partículas de carbonato de calcio, es decir solo tras la adición de los productos de partida, preferentemente como muy pronto 1 minuto, preferentemente como muy pronto 2 minutos, de manera conveniente como muy pronto 3 minutos, de manera especialmente preferente como muy pronto 4 minutos, en particular como muy pronto 5 minutos, tras el mezclado de los productos de partida. Además debía seleccionarse el momento de la adición de modo que la sustancia preferentemente de superficie límite activa se añadiera poco antes del final de la precipitación y a ser posible poco antes del inicio de la conversión del carbonato de calcio preferentemente amorfo en una modificación cristalina, dado que puede maximizarse de esta manera el rendimiento y la pureza de las "*partículas de carbonato de calcio amorfas, esféricas, estabilizadas*". Si se realiza la adición de la sustancia preferentemente de superficie límite activa más temprano, entonces se obtiene por regla general un producto bimodal, que además de las partículas de carbonato de calcio amorfas, esféricas, estabilizadas, deseadas comprende partículas de carbonato de calcio amorfas, ultrafinas como producto secundario. Si se realiza la adición de la sustancia preferentemente de superficie límite activa más tarde, entonces comienza ya la conversión de las "*partículas de carbonato de calcio estabilizadas*" deseadas en modificaciones cristalinas.

- 40 Por este motivo se añade la sustancia preferentemente de superficie límite activa preferentemente con un valor de pH inferior igual a 11,5, preferentemente inferior igual a 11,3, en particular inferior igual a 11,0. Especialmente favorable es una adición con un valor de pH en el intervalo de 11,5 a 10,0, preferentemente en el intervalo de 11,3 a 10,5, en particular en el intervalo de 11,0 a 10,8, en cada caso medido a la temperatura de reacción, preferentemente a 25 °C.

- 45 Las partículas de carbonato de calcio amorfas, preferentemente esféricas, estabilizadas, resultantes pueden deshidratarse de manera en sí conocida, por ejemplo mediante centrifugación, y pueden secarse. Un lavado con acetona y/o un secado en el armario de secado al vacío ya no es absolutamente necesario.

Mediante el secado pueden obtenerse a partir de las *"partículas de carbonato de calcio estabilizadas"* *"partículas de carbonato de calcio con bajo contenido en agua estructural"*.

- 5 Para los fines de la presente invención se secan las partículas de carbonato de calcio obtenidas preferentemente de manera que éstas presentan el contenido en agua residual deseado. Para ello ha dado buen resultado especialmente un modo de procedimiento, en el que las partículas de carbonato de calcio se secan previamente en primer lugar a una temperatura hasta 150 °C y a continuación se secan las partículas de carbonato de calcio preferentemente a una temperatura en el intervalo de más de 150 °C a 250 °C, preferentemente en el intervalo de 170 °C a 230 °C, de manera especialmente favorable en el intervalo de 180 °C a 220 °C, en particular en el intervalo de 190 °C a 210 °C. El secado se realiza preferentemente en el armario de secado de aire circulante. A este respecto se secan las partículas de carbonato de calcio de manera conveniente al menos durante 3 h, de manera especialmente preferente al menos durante 6 h, en particular al menos durante 20 h.
- 10
- 15 En el contexto de otra variante especialmente preferente de la presente invención, las partículas de carbonato de calcio preferentemente precipitadas son esencialmente cristalinas, en particular esencialmente calcíicas. En el contexto de esta variante preferente de la presente invención no se excluye sin embargo de manera categórica la presencia de otras, en particular de partes constituyentes amorfas. Preferentemente es la proporción de otras modificaciones de carbonato de calcio no cristalinas sin embargo inferior al 50 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 30 % en peso, de manera muy especialmente preferente inferior al 15 % en peso, en particular inferior al 10 % en peso. Además es la proporción de modificaciones de carbonato de calcio no calcíicas preferentemente inferior al 50 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 30 % en peso, de manera muy especialmente preferente inferior al 15 % en peso, en particular inferior al 10 % en peso.
- 20
- 25 Para la determinación de las proporciones amorfas y de las proporciones cristalinas ha dado buen resultado muy especialmente la difracción de rayos X con un patrón interno, Preferentemente óxido de aluminio, en unión con un refinamiento de Rietveld.
- 30 El diámetro promedio de las partículas pequeñas está en el intervalo de 0,01 mm a 1,0 mm, preferentemente en el intervalo de 0,05 mm a 50,0 mm, en particular en el intervalo de 2,5 mm a 30,0 mm.
- En el contexto de una forma de realización especialmente preferente de la presente invención es el diámetro promedio de las partículas pequeñas superior a 3,0 mm, preferentemente superior a 4,0 mm, de manera conveniente superior a 5,0 mm, de manera conveniente superior a 6,0 mm, preferentemente superior a 7,0 mm, de manera especialmente preferente superior a 8,0 mm, aún más preferentemente superior a 9,0 mm, de manera muy especialmente preferente superior a 10,0 mm, aún más preferentemente superior a 11,0 mm, sobre todo superior a 12,0 mm, en particular superior a 13,0 mm.
- 35
- 40 Para pequeñas partículas que comprenden partículas de carbonato de calcio escalenoédricas está el diámetro promedio de las partículas pequeñas de manera favorable en el intervalo de 0,05 mm a 5,0 mm, preferentemente en el intervalo de 0,05 mm a 2,0 mm, preferentemente es inferior a 1,75 mm, de manera especialmente preferente inferior a 1,5 mm, en particular inferior a 1,2 mm. Además es el diámetro de partícula promedio en este caso de manera favorable superior a 0,1 mm, preferentemente superior a 0,2 mm, en particular superior a 0,3 mm.
- 45 Además han dado buen resultado especialmente también pequeñas partículas que comprenden partículas de carbonato de calcio escalenoédricas, que presentan un diámetro promedio de las partículas pequeñas de manera favorable en el intervalo de 1,0 mm a 5,0 mm, preferentemente es inferior a 4,5 mm, de manera especialmente preferente inferior a 4,0 mm, en particular inferior a 3,5 mm. Además es el diámetro de partícula promedio en este caso de manera favorable superior a 1,5 mm, preferentemente superior a 2,0 mm, en particular superior a 3,0 mm.
- 50
- Para partículas pequeñas que comprenden partículas de carbonato de calcio romboédricas está el diámetro promedio de las partículas pequeñas de manera favorable en el intervalo de 0,05 mm a 30,0 mm, preferentemente en el intervalo de 0,05 mm a 2,0 mm, preferentemente es inferior a 1,75 mm, de manera especialmente preferente inferior a 1,5 mm, en particular inferior a 1,2 mm. Además es el diámetro de partícula promedio en este caso de manera favorable superior a 0,1 mm, preferentemente superior a 0,2 mm, en particular superior a 0,3 mm.
- 55
- Además han dado buen resultado especialmente también partículas pequeñas que comprenden partículas de carbonato de calcio romboédricas, que presentan un diámetro promedio de manera favorable en el intervalo de 1,0 mm a 30,0 mm, preferentemente en el intervalo de 1,0 mm a 20,0 mm, preferentemente es inferior a 18,0 mm, de manera especialmente preferente inferior a 16,0 mm, en particular inferior a 14,0 mm. Además es el diámetro de partícula promedio en este caso de manera favorable superior a 2,5 mm, preferentemente superior a 4,0 mm, en particular superior a 6,0 mm.
- 60
- Para partículas pequeñas que comprenden partículas de carbonato de calcio en forma de aguja está el diámetro promedio de las partículas pequeñas de manera favorable en el intervalo de 0,05 mm a 2,0 mm, preferentemente es inferior a 1,5 mm, de manera especialmente preferente inferior a 1,0 mm, en particular inferior a 0,75 mm. Además es
- 65

el diámetro de partícula promedio en este caso de manera favorable superior a 0,1 mm, preferentemente superior a 0,2 mm, en particular superior a 0,3 mm.

5 Para partículas pequeñas que comprenden partículas de sal de calcio en forma de aguja, en particular partículas de carbonato de calcio en forma de aguja, es la relación de aspecto de las partículas preferentemente superior a 2, preferentemente superior a 5, de manera especialmente preferente superior a 10, en particular superior a 20. Además está la longitud de las agujas preferentemente en el intervalo de 0,1 mm a 100,0 mm, preferentemente en el intervalo de 0,3 mm a 85,0 mm, en particular en el intervalo de 0,5 mm a 70,0 mm.

10 Para partículas pequeñas que comprenden partículas de carbonato de calcio en forma de plaquita está el diámetro promedio de las partículas pequeñas de manera favorable en el intervalo de 0,05 mm a 2,0 mm, preferentemente es inferior a 1,75 mm, de manera especialmente preferente inferior a 1,5 mm, en particular inferior a 1,2 mm. Además es el diámetro de partícula promedio en este caso de manera favorable superior a 0,1 mm, preferentemente superior a 0,2 mm, en particular superior a 0,3 mm.

15 Para partículas pequeñas que comprenden partículas de carbonato de calcio esferolíticas (esféricas) es el diámetro promedio de las partículas pequeñas de manera conveniente superior a 2,5 mm, de manera favorable superior a 3,0 mm, preferentemente superior a 4,0 mm, de manera especialmente preferente superior a 5,0 mm, en particular superior a 6,0 mm. Además es el diámetro de partícula promedio de manera conveniente inferior a 30,0 mm, de manera favorable inferior a 20,0 mm, preferentemente inferior a 18,0 mm, de manera especialmente preferente inferior a 16,0 mm, en particular inferior a 14,0 mm.

25 Los tamaños de partícula promedio mencionados anteriormente de las partículas pequeñas se determinan en el contexto de la presente invención de manera conveniente mediante evaluación de registros de microscopia electrónica de barrido (registros REM), considerándose preferentemente solo partículas con un tamaño de al menos 0,01 mm y formándose un promedio en número a través de preferentemente al menos 20, de manera especialmente preferente al menos 40 partículas. Además han dado buen resultado especialmente también procedimientos de análisis de sedimentación, sobre todo para partículas pequeñas que comprenden partículas de carbonato de calcio en forma de aguja, siendo especialmente ventajoso en este contexto el uso de un Sedigraph 5100 (Micromeritics GmbH).

30 En el caso de partículas pequeñas que comprenden partículas de carbonato de calcio no esféricas se tiene en cuenta preferentemente el tamaño de partícula esféricamente equivalente.

35 La distribución de tamaño de las partículas pequeñas que comprenden 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 presenten un diámetro de partícula en el intervalo de diámetro de partícula promedio -50 %, preferentemente en el intervalo de diámetro de partícula promedio del -40 %, en particular en el intervalo de diámetro de partícula promedio del -30 %, a diámetro de partícula promedio del +70 %, preferentemente diámetro de partícula promedio del +60 %, en particular diámetro de partícula promedio del +50 %. A este respecto se determina la distribución de tamaño preferentemente por medio de microscopía de túnel de barrido.

45 El factor de forma de las partículas pequeñas, en cuestión definido como el cociente de diámetro de partícula mínimo y diámetro de partícula máximo, es de manera conveniente para al menos el 90 %, de manera favorable para al menos el 95 % de todas las partículas superior a 0,90, de manera especialmente preferente superior a 0,95. En este contexto se consideran para partículas pequeñas que comprenden partículas de carbonato de calcio esféricas preferentemente solo partículas con un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 mm a 30,0 mm. Para partículas pequeñas que comprenden partículas de carbonato de calcio romboédricas se consideran preferentemente solo partículas con un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 mm a 20,0 mm. Para partículas pequeñas que comprenden otras partículas de carbonato de calcio se consideran preferentemente solo partículas con un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 mm a 2,0 mm.

50 Las partículas de carbonato de calcio se caracterizan favorablemente además por un contenido en agua comparativamente bajo. Éstas presentan, con respecto a su peso total, de manera conveniente un contenido en agua (humedad residual a 200 °C) de como máximo el 5,0 % en peso, preferentemente de como máximo el 2,5 % en peso, preferentemente de como máximo el 1,0 % en peso, de manera especialmente preferente de como máximo el 0,5 % en peso, aún más preferentemente inferior al 0,4 % en peso, de manera conveniente inferior al 0,3 % en peso, de manera favorablemente inferior al 0,2 % en peso, en particular en el intervalo de >0,1 % en peso a <0,2 % en peso.

60 En el contexto de la presente invención se determina el contenido en agua de las partículas de sal de calcio, en particular de las partículas de carbonato de calcio, preferentemente por medio de termogravimetría o por medio de un secador rápido de infrarrojo, por ejemplo MA35 o MA45 de la empresa Sartorius o aparato medidor de humedad halógeno HB43 de la empresa Mettler, realizándose la medición preferentemente bajo nitrógeno (cantidad de flujo de nitrógeno preferentemente 20 ml/min) y de manera conveniente por el intervalo de temperatura de 40 °C o inferior a 250 °C o superior. Además se realiza la medición preferentemente con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

65 La superficie específica de las partículas de carbonato de calcio se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,1

m²/g a 100 m²/g, de manera especialmente preferente en el intervalo de 0,1 m²/g a 20,0 m²/g, en particular en el intervalo de 4,0 m²/g a 12,0 m²/g. Para partículas de carbonato de calcio romboédricas es la superficie específica, en el contexto de una variante especialmente preferente de la presente invención, inferior a 1,0 m²/g, preferentemente inferior a 0,75 m²/g, en particular inferior a 0,5 m²/g, siendo el diámetro promedio de las partículas de carbonato de calcio romboédricas de manera favorable superior a 2,5 µm, preferentemente superior a 4,0 µm, en particular superior a 6,0 µm.

Para partículas de carbonato de calcio esféricas es la superficie específica, en el contexto de una variante especialmente preferente de la presente invención, inferior a 3,0 m²/g, preferentemente inferior a 2,0 m²/g, en particular inferior a 1,5 m²/g. Además es la superficie específica en este caso de manera favorable superior a 0,25 m²/g, preferentemente superior a 0,5 m²/g, en particular superior a 0,75 m²/g.

Se prefieren muy especialmente en este contexto partículas de carbonato de calcio cuya superficie específica permanezca relativamente constante durante un secado y se modifica preferentemente en como máximo el 200 %, preferentemente en como máximo el 150 %, en particular en como máximo el 100 %, en cada caso con respecto al valor de partida.

La basicidad de las partículas de carbonato de calcio es comparativamente baja. Su valor de pH, medido según la norma EN ISO 787-9, es preferentemente inferior a 11,5, preferentemente inferior a 11,0, en particular inferior a 10,5.

La preparación de las partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas puede realizarse mediante carbonatación de una suspensión acuosa de hidróxido de calcio (Ca(OH)₂). Para ello se conduce de manera conveniente CO₂ o una mezcla de gas que contiene CO₂ en una suspensión de hidróxido de calcio.

Ha dado buen resultado especialmente un modo de procedimiento, en el que

- a. se dispone una suspensión acuosa de hidróxido de calcio,
- b. se introduce en la suspensión de la etapa a. dióxido de carbono o una mezcla de gas que contiene dióxido de carbono y
- c. se separan las partículas de carbonato de calcio producidas,

añadiéndose además del 0,3 % en peso al 0,7 % en peso, preferentemente del 0,4 % en peso al 0,6 % en peso, en particular del 0,45 % en peso al 0,55 % en peso, al menos de un ácido aminotriquelilfosfónico.

La concentración de la suspensión de hidróxido de calcio no está sujeta a ninguna limitación especial. Es especialmente favorable, sin embargo, una concentración en el intervalo de 1 g CaO/l a 100 g CaO/l, preferentemente 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.

Como ácido aminotriquelilfosfónico se añade preferentemente ácido aminotrimetilenfosfónico, ácido aminotrietilenfosfónico, ácido aminotripropilenfosfónico y/o ácido aminotributilenfosfónico, en particular ácido aminotrimetilenfosfónico.

A través de la cantidad de CO₂ introducido 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 se realiza preferentemente hasta que la mezcla de reacción presente un valor de pH inferior a 9, preferentemente inferior a 8, en particular inferior a 7,5.

Además se introduce el dióxido de carbono o la mezcla de gases que contiene dióxido de carbono de manera conveniente con una cantidad de flujo de gas en el intervalo de 0,02 l de CO₂ / (h*g de Ca(OH)₂) a 2,0 l de CO₂ / (h*g de Ca(OH)₂), preferentemente en el intervalo de 0,04 l de CO₂ / (h*g de Ca(OH)₂) a 1,0 l de CO₂ / (h*g de Ca(OH)₂), de manera especialmente preferente en el intervalo de 0,08 l de CO₂ / (h*g de Ca(OH)₂) a 0,4 l de CO₂ / (h*g de Ca(OH)₂), en particular en el intervalo de 0,12 l de CO₂ / (h*g de Ca(OH)₂) a 0,2 l de CO₂ / (h*g de Ca(OH)₂), en la suspensión de hidróxido de calcio.

Por lo demás se realiza la reacción de la suspensión de hidróxido de calcio con el dióxido de carbono o la mezcla de gases que contiene dióxido de carbono preferentemente a una temperatura inferior a 25 °C, preferentemente inferior a 20 °C, en particular inferior a 15 °C. Por otro lado, la temperatura de reacción es preferentemente superior a 0 °C, preferentemente superior a 5 °C, en particular superior a 7 °C.

La adición del al menos un ácido aminotriquelilfosfónico se realiza de manera conveniente en el transcurso de la reacción, preferentemente tras una caída abrupta de la conductancia de la mezcla de reacción. De manera conveniente se añade el al menos un ácido aminotriquelilfosfónico, tan pronto como disminuya la conductividad de la mezcla de reacción en más de 0,5 mS/cm/min. La reducción de la conductancia de la mezcla de reacción asciende a este respecto preferentemente a al menos 0,25 mS/cm en el intervalo de 30 segundos, en particular a al menos 0,5 mS/cm en el intervalo de 60 segundos. En el contexto de una forma de realización especialmente preferente de la presente invención se realiza la adición del al menos un ácido aminotriquelilfosfónico al final de la precipitación del carbonato de calcio básico (BCC; 2CaCO₃*Ca(OH)₂*nH₂O).

Las partículas de carbonato de calcio precipitan en las condiciones mencionadas anteriormente de la mezcla de reacción y pueden separarse y secarse de manera en sí conocida.

5 En el contexto de una forma de realización preferente de la presente invención contiene el polvo de material compuesto usado en el implante una mezcla que comprende carbonato de calcio y otras sales de calcio, en particular fosfatos de calcio, en particular $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ y/o $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. La relación en peso de carbonato de calcio con respecto a fosfato de calcio se encuentra a este respecto preferentemente en el intervalo de 99:1 a 1:99, en particular en el intervalo de 50:50 a 99:1.

10 De acuerdo con la invención se han obtenido las partículas pequeñas mediante un procedimiento, en el que se revisten partículas de carbonato de calcio con una composición que, en cada caso con respecto a su peso total, comprende una mezcla de al menos el 0,1 % en peso al menos de un agente formador de complejo de calcio y/o al menos de una base conjugada, que es una sal de metal alcalino o de calcio de un ácido débil, junto con al menos el 0,1 % en peso al menos de un ácido débil.

Los aniones del agente formador de complejo de calcio y de la base conjugada pueden ser iguales, aunque esto no es ninguna condición previa forzosa.

20 Como agente formador de complejo de calcio han resultado muy especialmente ventajosos fosfatos de sodio, es decir sales de sodio de ácidos fosfóricos, en particular sales de sodio de ácido ortofosfórico, ácido metafosfórico y ácido polifosfórico. Los fosfatos de sodio preferentes comprenden ortofosfatos de sodio, tal como dihidrogenofosfato de sodio primario NaH_2PO_4 , dihidrogenofosfato de sodio secundario Na_2HPO_4 y fosfato de trisodio terciario Na_3PO_4 ; isopolifosfatos de sodio, tal como difosfato de tetrasodio (pirofosfato de sodio) $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, trifosfato de pentasodio (polifosfato de sodio) $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, así como fosfatos de sodio de peso molecular más alto, tal como metafosfatos de sodio y polifosfatos de sodio, tal como fosfatos fundidos o calcinados, sal de Graham (composición aproximada $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, en ocasiones designada también como hexametafosfato de sodio), sal de Kurrol y sal de Maddrell. De manera muy especialmente preferente se usa de acuerdo con la invención hexametafosfato de sodio. El uso de los fosfatos mencionados anteriormente es especialmente ventajoso en particular en un polvo de material compuesto para implantes, dado que en este caso los fosfatos fomentan adicionalmente el crecimiento del hueso.

Otros agentes formadores de complejo de calcio adecuados incluyen ligandos formadores de quelato, multidentados comunes, en particular ácido etilendiamintetraacético (EDTA), trietilentetramina, dietilentriamina, o-fenantrolina, ácido oxálico y mezclas de los mismos.

35 Los ácidos débiles especialmente adecuados para los fines de la presente invención presentan un valor de pKs, medido a 25 °C, superior a 1,0, preferentemente superior a 1,5, en particular superior a 2,0. Al mismo tiempo es el valor de pKs de ácidos débiles adecuados, medido a 25 °C, preferentemente inferior a 20,0, preferentemente inferior a 10,0, de manera especialmente preferente inferior a 5,0, de manera conveniente inferior a 4,0, en particular inferior a 3,0. Los ácidos débiles muy especialmente adecuados de acuerdo con la invención comprenden ácido fosfórico, ácido metafosfórico, ácido hexametafosfórico, ácido cítrico, ácido bórico, ácido sulfuroso, ácido acético y mezclas de los mismos. Se usa de manera muy especialmente preferente ácido fosfórico como ácido débil.

45 Las bases conjugadas preferentes de acuerdo con la invención incluyen en particular sales de sodio o de calcio de los ácidos débiles mencionados anteriormente, prefiriéndose muy especialmente hexametafosfato de sodio.

La preparación de las partículas de carbonato de calcio inhibitoras puede realizarse de manera en sí conocida mediante revestimiento de partículas de carbonato de calcio con una composición que comprende al menos un agente formador de complejo de calcio y/o al menos una base conjugada, que es una sal de metal alcalino o de calcio de un ácido débil, junto con al menos un ácido débil.

50 De manera conveniente se dispone una suspensión acuosa de las partículas de carbonato de calcio que van a revestirse, que, con respecto a su peso total, presenta de manera favorable un contenido de partículas de carbonato de calcio en el intervalo del 1,0 % en peso al 80,0 % en peso, preferentemente 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.

El revestimiento de las partículas de carbonato de calcio se realiza de manera ventajosa mediante adición de las sustancias mencionadas en forma pura o en solución acuosa, habiendo resultado muy especialmente ventajosas de acuerdo con la invención soluciones acuosas de los componentes mencionados, para conseguir un revestimiento lo más homogéneo posible de las partículas de carbonato de calcio.

Además es especialmente favorable en el contexto de la presente invención añadir el agente formador de complejo de calcio y/o la base conjugada, que es una sal de metal alcalino o de calcio de un ácido débil, antes del ácido débil.

65 El agente formador de complejo de calcio o la base conjugada se usa preferentemente en una cantidad en el intervalo de 0,1 partes en peso a 25,0 partes en peso, preferentemente 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, en cada caso con respecto a 100 partes en peso de las partículas de carbonato de calcio que van a revestirse. A este respecto, la cantidad del agente formador de complejo de calcio o de la base conjugada se selecciona convenientemente de manera que se consiga un revestimiento completo de la superficie de las partículas de carbonato de calcio con el agente formador de complejo de calcio de la base conjugada.

El ácido débil se usa preferentemente en una cantidad en el intervalo de 0,1 partes en peso a 30,0 partes en peso, preferentemente en el intervalo de 0,5 partes en peso a 15,0 partes en peso, de manera especialmente preferente 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, en cada caso con respecto a 100 partes en peso de las partículas de carbonato de calcio que van a revestirse. Las partículas de carbonato de calcio inhibidoras que pueden obtenerse de esta manera son estables en un entorno moderadamente ácido, debiéndose esta capacidad a una acción tampón mediante el agente formador de complejo de calcio absorbido o que ha reaccionado o la base conjugada sobre la superficie de las partículas de carbonato de calcio y el ácido débil en solución, disminuyendo la aplicación del agente formador de complejo de calcio y/o la base conjugada sobre la superficie de las partículas de carbonato de calcio de nuevo la solubilidad de la superficie de las partículas de carbonato de calcio y estabilizándose por consiguiente las partículas de carbonato de calcio, sin que deba estar unida la enseñanza de la presente invención a esta teoría.

El dicho polvo de material compuesto se ha obtenido mediante un procedimiento en el que se unen partículas grandes con partículas pequeñas, en el que

- las partículas grandes presentan un diámetro de partícula promedio en el intervalo de 0,1 mm a 10 mm, preferentemente en el intervalo de 5 mm a 10 mm, de manera especialmente preferente en el intervalo de 10 mm a 10 mm, de manera favorable en el intervalo de 20 mm a 10 mm, ventajosamente en el intervalo de 30 mm a 2,0 mm, en particular en el intervalo de 60,0 mm a 500,0 mm,
- el diámetro de partícula promedio de las partículas pequeñas es preferentemente como máximo 1/5, preferentemente como máximo 1/10, de manera especialmente preferente como máximo 1/20, en particular como máximo 1/1000, del diámetro de partícula promedio de las partículas grandes.

A este respecto, las partículas pequeñas están dispuestas sobre la superficie de las partículas grandes y/o están distribuidas de manera inhomogénea dentro de las partículas grandes, en particular para polímeros reabsorbibles y para UHMWPE se consiguen sin embargo resultados excelentes cuando las partículas pequeñas están dispuestas sobre la superficie de las partículas grandes y no cubren éstas preferentemente de manera completa.

Una distribución "inhomogénea" de las partículas pequeñas o fragmentos de las mismas dentro de las partículas grandes significa en este caso una distribución no homogénea (uniforme) de las partículas pequeñas o fragmentos de las mismas dentro de las partículas grandes. Preferentemente hay dentro de las partículas del polvo de material compuesto al menos una primera zona, que comprende al menos dos, preferentemente al menos tres, preferentemente al menos cuatro, en particular al menos cinco partículas pequeñas o fragmentos de las mismas, y al menos otra zona dentro de las partículas del polvo de material compuesto, que si bien presenta el mismo volumen y la misma forma que la primera zona, sin embargo comprende otro número de partículas pequeñas.

En el contexto de una forma de realización preferente de la presente invención es la relación en peso de polímero, en particular poliamida, con respecto a carbonato de calcio, en particular con respecto a carbonato de calcio precipitado, en el interior de las partículas mayor que la relación en peso de polímero, en particular poliamida, con respecto a carbonato de calcio, en particular con respecto a carbonato de calcio precipitado, en la zona exterior de las partículas. De manera conveniente es la relación en peso de polímero, en particular poliamida, con respecto a carbonato de calcio, en particular con respecto a carbonato de calcio precipitado, en el interior de las partículas mayor de 50:50, preferentemente mayor de 60:40, de manera favorable mayor de 70:30, de manera especialmente preferente mayor de 80:20, aún más preferentemente mayor de 90:10, de manera muy especialmente preferente mayor de 95:5, en particular mayor de 99:1. Además es la relación en peso de carbonato de calcio, en particular carbonato de calcio precipitado, con respecto a polímero, en particular poliamida, en la zona exterior de las partículas, preferentemente en la zona exterior preferente de las partículas, mayor de 50:50, preferentemente mayor de 60:40, de manera favorable mayor de 70:30, de manera especialmente preferente mayor de 80:20, aún más preferentemente mayor de 90:10, de manera muy especialmente preferente mayor de 95:5, en particular mayor de 99:1.

En el contexto de otra forma de realización preferente de la presente invención están dispuestas las partículas pequeñas sobre la superficie de las partículas grandes y no cubren las partículas grandes preferentemente de manera completa. De manera conveniente al menos el 0,1 %, preferentemente al menos el 5,0 %, en particular el 50,0 %, de la superficie de las partículas grandes no está revestido con las partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas. Se refuerza este efecto preferentemente mediante los espacios entre partículas individuales de carbonato de calcio, que preferentemente están presentes y conducen a la formación 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 de material compuesto en procedimientos de sinterización por láser, dado que mediante esto se garantiza una fusión uniforme y rápida del polímero contenido en el polvo de material compuesto, preferentemente del polímero termoplástico, de manera especialmente preferente del polímero

reabsorbible, en particular del polímero de ácido láctico.

En el contexto de una forma de realización especialmente preferente de la presente invención, el polvo de material compuesto usado en el implante de acuerdo con la invención está caracterizado por una distribución de tamaño de partícula especial. Por un lado, las partículas del polvo de material compuesto presentan preferentemente un tamaño de partícula promedio d_{50} en el intervalo de 10 mm a menos de 200 mm, preferentemente en el intervalo de 20 mm a menos de 200 mm, de manera especialmente preferente en el intervalo de 20 mm a menos de 150 mm, de manera favorable en el intervalo de 20 mm a menos de 100 mm, en particular en el intervalo de 35 mm a menos de 70 mm.

Además es la proporción de grano fino del polvo de material compuesto preferentemente inferior al 50,0 % en volumen, preferentemente inferior al 45,0 % en volumen, de manera especialmente preferente inferior al 40,0 % en volumen, aún más preferentemente inferior al 20,0 % en volumen, de manera favorable inferior al 15,0 % en volumen, de manera conveniente inferior al 10,0 % en volumen, en particular inferior al 5,0 % en volumen. A este respecto designa la proporción de grano fino de acuerdo con la invención la proporción de la población de partículas más pequeña con una distribución de tamaño de grano bi- o multimodal con respecto a la cantidad total en la curva de distribución total. Con una distribución de tamaño de grano unimodal (monodispersa) se define la proporción de grano fino de acuerdo con la invención como el 0,0 % en volumen. Se consideran en este contexto todas las partículas existentes en el producto incluyendo el material de partida no unido, en particular partículas pequeñas en el sentido de la invención así como trozos o fragmentos de las partículas grandes y/o de las partículas pequeñas en el sentido de la invención.

Para el polvo de material compuesto con un tamaño de partícula promedio d_{50} en el intervalo de mayor de 40 mm a menor de 200 mm es la proporción de grano fino preferentemente de manera que la proporción de partículas en el producto con un tamaño de partícula inferior a 20 mm sea preferentemente inferior al 50,0 % en volumen, preferentemente inferior al 45,0 % en volumen, de manera especialmente preferente inferior al 40,0 % en volumen, aún más preferentemente inferior al 20,0 % en volumen, de manera favorable inferior al 15,0 % en volumen, de manera conveniente inferior al 10,0 % en volumen, en particular inferior al 5,0 % en volumen, comprendiendo "partículas" en este contexto en particular partículas del polvo de material compuesto en el sentido de la invención, partículas pequeñas en el sentido de la invención así como trozos o fragmentos de las partículas grandes y/o de las partículas pequeñas en el sentido de la invención, siempre que éstas presenten el tamaño de partícula mencionado.

Para el polvo de material compuesto con un tamaño de partícula promedio d_{50} en el intervalo de 10 mm a 40 mm es la proporción de grano fino preferentemente de manera que la proporción de partículas en el producto con un tamaño de partícula inferior a 5 mm sea preferentemente inferior al 50,0 % en volumen, preferentemente inferior al 45,0 % en volumen, de manera especialmente preferente inferior al 40,0 % en volumen, aún más preferentemente inferior al 20,0 % en volumen, de manera favorable inferior al 15,0 % en volumen, de manera conveniente inferior al 10,0 % en volumen, en particular inferior al 5,0 % en volumen, comprendiendo "partículas" en este contexto en particular partículas del polvo de material compuesto en el sentido de la invención, partículas pequeñas en el sentido de la invención así como trozos o fragmentos de las partículas grandes y/o de las partículas pequeñas en el sentido de la invención, siempre que éstas presenten el tamaño de partícula mencionado.

Además es la densidad de la proporción de grano fino preferentemente inferior a 2,6 g/cm³, preferentemente inferior a 2,5 g/cm³, de manera especialmente preferente inferior a 2,4 g/cm³, en particular en el intervalo de superior a 1,2 g/cm³ a inferior a 2,4 g/cm³, determinándose este valor preferentemente mediante separación de la proporción de grano fino por medio de tamizado y medición de la densidad en la fracción separada.

Preferentemente, las partículas del polvo de material compuesto presentan un tamaño de partícula d_{90} inferior a 350 mm, preferentemente inferior a 300 mm, preferentemente inferior a 250 mm, de manera especialmente preferente inferior a 200 mm, en particular inferior a 150 mm. Además, el tamaño de partícula d_{90} es preferentemente superior a 50 mm, preferentemente superior a 75 mm, en particular superior a 100 mm.

De manera conveniente es la relación d_{20}/d_{50} inferior al 100 %, preferentemente inferior al 75 %, preferentemente inferior al 65 %, de manera especialmente preferente inferior al 60 %, en particular inferior al 55 %. Además, la relación d_{20}/d_{50} es de manera conveniente mayor del 10 %, preferentemente mayor del 20 %, preferentemente mayor del 30 %, de manera especialmente preferente mayor del 40 %, en particular mayor del 50 %.

Los tamaños d_{20} , d_{50} y d_{90} mencionados anteriormente están definidos en el contexto de la presente invención tal como sigue:

d_{20} designa el tamaño de partícula de la distribución de tamaño de partícula, en el que el 20 % de las partículas tiene un tamaño de partícula inferior al valor indicado y el 80 % de las partículas tiene un tamaño de partícula superior o igual al valor indicado.

d_{50} designa el tamaño de partícula promedio de la distribución de tamaño de partícula. El 50 % de las partículas tiene un tamaño de partícula inferior al valor indicado y el 50 % de las partículas tiene un tamaño de partícula superior o igual al valor indicado.

d_{90} designa el tamaño de partícula de la distribución de tamaño de partícula, en el que el 90 % de las partículas tiene un tamaño de partícula inferior al valor indicado y el 10 % de las partículas tiene un tamaño de partícula superior o igual al valor indicado.

La distribución del tamaño de partícula de esta forma de realización preferente de la presente invención puede conseguirse de manera en sí conocida mediante clasificación del polvo de material compuesto, es decir mediante separación de una mezcla de sólidos dispersa en fracciones. Preferentemente se realiza una clasificación según el tamaño de partícula o densidad de partícula. Son especialmente 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 corriente de agua, en particular por medio de separación por aire.

En el contexto de una forma de realización especialmente preferente de la presente invención se clasifica el polvo de material compuesto en una primera etapa, para separar lo más posible la fracción gruesa superior a 800 mm, preferentemente superior a 500 mm, en particular superior a 250 mm. En este contexto ha dado buen resultado especialmente un tamizado en seco a través de un tamiz grueso, que presenta preferentemente un tamaño, entendiéndose el tamaño de las aberturas, en el intervalo de 250 mm a 800 mm, preferentemente en el intervalo de 250 mm a 500 mm, en particular de 250 mm.

En otra etapa se clasifica preferentemente el polvo de material compuesto, para separar lo más posible la proporción fina <20 mm. En este contexto han resultado especialmente favorables el tamizado por chorro de aire y la separación por aire.

Los diámetros promedio de las partículas del polvo de material 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 longitudes mencionados anteriormente se determinan de acuerdo con la invención de manera conveniente por medio de registros microscópicos, dado el caso por medio de registros de microscopía electrónica. Para la determinación de los diámetros promedio de las partículas grandes y de las partículas pequeñas así como de las partículas del polvo de material compuesto y para los tamaños de partícula d_{20} , d_{50} , d_{90} son especialmente ventajosos también análisis de sedimentación, siendo especialmente favorable en este caso el uso de un Sedigraphs 5100 (Micromeritics GmbH). Para las partículas del polvo de material compuesto han dado buen resultado especialmente también análisis de tamaño de partícula con difracción láser, siendo especialmente ventajoso en este contexto el uso de un detector de difracción láser HELOS/F de la empresa Sympatec GmbH. Éste comprende preferentemente un dispersador en seco RODOS.

Por lo demás se refieren estas indicaciones así como todas las otras indicaciones en la presente descripción, siempre que no se indique lo contrario, a una temperatura de 23 °C.

El polvo de material compuesto es comparativamente compacto. Preferentemente es la proporción de zonas parciales en el interior de las partículas del polvo de material compuesto, que presentan una densidad inferior a 0,5 g/cm³, en particular inferior a 0,25 g/cm³, inferior al 10,0 %, preferentemente inferior al 5,0 %, en particular inferior al 1,0 %, en cada caso con respecto al volumen total del polvo de material compuesto.

La proporción en peso de las partículas de carbonato de calcio, preferentemente de las partículas de carbonato de calcio precipitadas, en particular de las partículas de carbonato de calcio esféricas, con respecto al peso total del polvo de material compuesto, asciende preferentemente al menos al 0,1 % en peso, preferentemente al menos al 1,0 % en peso, de manera especialmente preferente al menos al 5,0 % en peso, y se encuentra de manera conveniente en el intervalo del 5,0 % en peso al 80,0 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 10,0 % en peso al 60,0 % en peso, de manera favorable en el intervalo del 20,0 % en peso al 50,0 % en peso. Para partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas, que, con respecto a la cantidad total de partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas, contienen más del 15,0 % en peso de partículas con un tamaño inferior a 20 mm y/o partículas con un tamaño superior a 250 mm, ha dado buen resultado muy especialmente una cantidad total de partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas, en el intervalo del 35,0 % en peso al 45,0 % en peso. Para partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas, que, con respecto a la cantidad total de partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas, contienen como máximo el 15,0 % en peso de partículas con un tamaño inferior a 20 mm y/o partículas con un tamaño superior a 250 mm, ha dado buen resultado muy especialmente una cantidad total de partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas en el intervalo del 20,0 % en peso al 30,0 % en peso.

La proporción en peso del polímero, preferentemente del polímero termoplástico, con respecto al peso total del polvo de material compuesto, asciende preferentemente al menos al 0,1 % en peso, preferentemente al menos al 1,0 % en peso, de manera especialmente preferente al menos al 5,0 % en peso, y se encuentra de manera conveniente en el intervalo del 20,0 % en peso al 95,0 % en peso, preferentemente en el intervalo del 40,0 % en peso al 90,0 % en peso, de manera favorable en el intervalo del 50,0 % en peso al 80,0 % en peso.

Para un polvo de material compuesto, que contiene preferentemente partículas de carbonato de calcio esféricas, que, con respecto a la cantidad total de partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas, contienen más del 20,0 % en peso de partículas con un tamaño inferior a 20 mm y/o partículas con un tamaño superior a 250 mm, ha

dado buen resultado muy especialmente una cantidad total de polímero en el intervalo del 55,0 % en peso al 65,0 % en peso. Para un polvo de material compuesto, que contiene preferentemente partículas de carbonato de calcio esféricas, que, con respecto a la cantidad total de partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas, contienen como máximo el 20,0 % en peso de partículas con un tamaño inferior a 20 mm y/o partículas con un tamaño superior a 250 mm, ha dado buen resultado muy especialmente una cantidad total de polímero en el intervalo del 70,0 % en peso al 80,0 % en peso.

El polvo de material compuesto se caracteriza entre otras cosas por una unión muy buena del primer material con el segundo material. La unión sólida del primer material con el segundo material puede verificarse preferentemente mediante sollicitación mecánica del polvo de material compuesto, en particular mediante extracción agitando del polvo de material compuesto con no disolventes para el polímero y las partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas a 25 °C, preferentemente de acuerdo con el modo de procedimiento descrito en Organikum, 17ª edición, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1988, sección 2.5.2.1 "Ausschütteln von Lösungen bzw. Suspensionen", página 56-57. El tiempo de agitación asciende preferentemente al menos a un minuto, preferentemente al menos a 5 minutos, en particular a 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 de material compuesto. De manera especialmente preferente, según el ensayo de agitación al menos el 60 % en peso, preferentemente al menos el 70 % en peso, preferentemente al menos el 80 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 90 % en peso, de manera favorable al menos el 95 % en peso, en particular al menos el 99 % en peso de las partículas del polvo de material compuesto, no se han modificado con respecto a su composición, su tamaño y preferentemente su forma. Un no disolvente especialmente adecuado en este contexto es agua, en particular para polvo de material compuesto que contiene poliamida.

Además presentan las partículas del polvo de material compuesto usado en el implante habitualmente una forma de partícula comparativamente isotrópica, que es ventajosa en particular para aplicaciones del polvo de material compuesto en procedimientos SLM. La forma de partícula habitualmente casi esférica de las partículas del polvo de material compuesto conduce por regla general a una evitación o al menos a una reducción de influencias negativas, tal como estiraje o contracción. Como consecuencia de esto ha de observarse habitualmente también un comportamiento de fusión y solidificación del polvo de material compuesto muy ventajoso.

A diferencia de esto tienen las partículas de polvo convencionales, que se obtienen por ejemplo mediante molienda criogénica, una forma de partícula irregular (amorfa) con cantos vivos y ángulos agudos. Sin embargo no son ventajosos para el procedimiento SLM los polvos de este tipo debido a su forma de partícula desventajosa así como adicionalmente debido a su distribución de tamaño de partícula comparativamente ancha y debido a su proporción fina comparativamente alta de partículas <20 mm.

Mediante las partículas de carbonato de calcio, en particular mediante las partículas de carbonato de calcio precipitadas, pueden influirse y controlarse de manera dirigida las propiedades del polímero, en particular del polímero termoplástico. Así posibilitan las partículas de carbonato de calcio, en particular las partículas de carbonato de calcio precipitado, un tamponamiento muy bueno y estabilización de pH del polímero, en particular del polímero termoplástico. Además se mejora claramente la biocompatibilidad del polímero, en particular del polímero termoplástico, mediante las partículas de carbonato de calcio, en particular mediante las partículas de carbonato de calcio precipitadas. Además, con el uso de las partículas de carbonato de calcio inhibidoras se observa una clara supresión de la degradación térmica del polímero, en particular del polímero termoplástico.

La preparación del polvo de material compuesto usado en el implante puede realizarse de manera en sí conocida, por ejemplo mediante un procedimiento de una etapa, en particular mediante precipitación o revestimiento, preferentemente mediante revestimiento con material molido. Además es también especialmente adecuado un modo de procedimiento, en el que se precipitan partículas de polímero a partir de una solución de polímero, que contiene adicionalmente partículas pequeñas en el sentido de la invención, preferentemente en forma suspendida.

Especialmente ha dado buen resultado, sin embargo, un modo de procedimiento, en el que se llevan a contacto entre sí partículas de polímero y preferentemente partículas de carbonato de calcio esféricas, y se unen entre sí mediante acción de fuerzas mecánicas. De manera conveniente se realiza esto en una mezcladora adecuada o en un molino, en particular en un molino por impacto, molino de clavijas o en un molino de ultrarrotor. La velocidad del rotor es a este respecto preferentemente mayor de 1 m/s, preferentemente, mayor de 10 m/s, de manera especialmente preferente mayor de 25 m/s, en particular en el intervalo de 50 m/s a 100 m/s.

La temperatura, a la que se realiza la preparación del polvo de material compuesto, básicamente puede seleccionarse libremente. Sin embargo, especialmente ventajosas son temperaturas superiores a -200 °C, preferentemente superiores a -100 °C, preferentemente superiores a -50 °C, de manera especialmente preferente superiores a -20 °C, en particular superior a 0 °C. Por otro lado, la temperatura es ventajosamente inferior a 120 °C, preferentemente inferior a 100 °C, preferentemente inferior a 70 °C, de manera especialmente preferente inferior a 50 °C, en particular inferior a 40 °C. Muy especialmente han dado buen resultado temperaturas en el intervalo de superior a 0 °C a inferior a 50 °C, en particular en el intervalo de superior a 5 °C a inferior a 40 °C.

En el contexto de una forma de realización especialmente preferente de la presente invención se enfría la mezcladora o el molino, en particular el molino por impacto, el molino de clavijas o el molino de ultrarrotor, durante la preparación del polvo de material compuesto de acuerdo con la invención, para evacuar la energía que se libera. Preferentemente se realiza un enfriamiento con un medio refrigerador, que presenta una temperatura inferior a 25 °C, preferentemente en el intervalo de inferior a 25 °C a -60 °C, de manera especialmente preferente en el intervalo de inferior a 20 °C a -40 °C, de manera conveniente en el intervalo de inferior a 20 °C a -20 °C, en particular en el intervalo de inferior a 15 °C a 0 °C. Además, el enfriamiento está dimensionado preferentemente de manera que al final del proceso de mezclado o molienda, preferentemente del proceso de molienda, la temperatura en el espacio de mezclado o de molienda, preferentemente en el espacio de molienda, sea inferior a 120 °C, preferentemente inferior a 100 °C, preferentemente inferior a 70 °C, de manera especialmente preferente inferior a 50 °C, en particular inferior a 40 °C.

De acuerdo con una forma de realización especialmente preferente de la presente invención, este modo de procedimiento en particular con poliamidas conduce a que las partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas se introduzcan en el interior de las partículas de polímero y se cubran lo más completamente posible por el polímero, de modo que no puedan distinguirse desde fuera. Las partículas de este tipo pueden procesarse y usarse como el polímero sin las partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas, sin embargo presentan las propiedades mejoradas del dicho polvo de material compuesto.

Se realiza la preparación del polvo de material compuesto de acuerdo con el modo de procedimiento descrito en la solicitud de patente JP62083029 A. A este respecto se reviste un primer material (las denominadas partículas madre) con un segundo material, que está constituido por partículas más pequeñas (las denominadas partículas hijas), sobre la superficie. Para este fin se usa preferentemente un dispositivo de modificación de superficie ("*hibridizador*"), que comprende un rotor de alta velocidad, un estator y un recipiente esférico, preferentemente que comprende cuchillas que se encuentra en el interior. El uso de sistemas de hibridación NARA, que presentan preferentemente un diámetro exterior 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., ha dado buen resultado especialmente en este contexto.

Las partículas madres y las partículas hijas se mezclan, preferentemente se distribuyen finamente y se introducen en el hibridador. Allí, la mezcla preferentemente se distribuye finamente de manera adicional y preferentemente se expone de manera repetida a fuerzas mecánicas, en particular fuerzas de propulsión, fuerzas de compresión, fuerzas de rozamiento y fuerzas de cizallamiento así como las interacciones recíprocas de las partículas, para incrustar las partículas hijas en las partículas madres de manera homogénea. Las velocidades de rotor preferentes se encuentran en el intervalo de 50 m/s a 100 m/s, con respecto a la velocidad circunferencial.

Para detalles adicionales con respecto a este procedimiento se remite al documento JP62083029 A.

En el contexto de otra variante especialmente preferente se realiza la preparación del polvo de material compuesto de acuerdo con el modo de procedimiento descrito en la solicitud de patente DE 42 44 254 A1. De manera correspondiente a esto es especialmente favorable un procedimiento para la preparación de un polvo de material compuesto mediante fijación de una sustancia sobre la superficie de un material termoplástico, cuando el material termoplástico tiene un diámetro de partícula promedio de 100 µm a 10 µm y la sustancia tiene un diámetro de partícula más pequeño y una mejor estabilidad frente al calor que el material termoplástico, en particular cuando el procedimiento comprende las etapas:

- en primer lugar calentar la sustancia que tiene el diámetro de partícula más pequeño y la estabilidad frente al calor mejor que el material termoplástico, hasta una temperatura que preferentemente no sea inferior a la del punto de ablandamiento del material termoplástico, con agitación en un dispositivo que tiene preferentemente un mecanismo agitador y un dispositivo de calentamiento;
- añadir el material termoplástico en el dispositivo; y
- fijar la sustancia con la mejor estabilidad frente al calor sobre la superficie del material termoplástico.

Para detalles adicionales con respecto a este procedimiento se remite al documento DE 42 44 254 A1.

Como alternativa se realiza la preparación del polvo de material compuesto de acuerdo con el modo de procedimiento descrito en la solicitud de patente EP 0 922 488 A1 y/o en la patente US 6.403.219 B1. De manera correspondiente a esto es especialmente ventajoso un procedimiento para la preparación de un polvo de material compuesto mediante fijación o adhesión de partículas finas sobre la superficie de una partícula de sólido, que actúa como un núcleo, mediante aplicación de un impacto y crecimiento posterior de uno o varios cristales sobre la superficie del núcleo.

Para detalles adicionales con respecto a este procedimiento se remite a la solicitud de patente EP 0 922 488 A1 y/o la patente US 6.403.219 B1.

El polvo de material compuesto puede someterse a una fijación de acuerdo con el modo de procedimiento descrito en la solicitud de patente EP 0 523 372 A1. Este modo de procedimiento es conveniente en particular para un polvo de material compuesto, que se obtuvo de acuerdo con el procedimiento descrito en la solicitud de patente JP62083029 A. La fijación de las partículas del polvo de material compuesto se realiza a este respecto preferentemente mediante

inyección de plasma térmica, usándose preferentemente un dispositivo de pulverización de plasma a baja presión ("reduced pressure plasma spraying device"), que preferentemente presenta una potencia de al menos 30 kW, en particular el aparato descrito en el documento EP 0 523 372 A1.

5 Para detalles adicionales con respecto a este procedimiento se remite a la solicitud de patente EP 0 523 372 A1.

El polvo de material compuesto usado en el implante se caracteriza por un perfil de propiedades excelente, que recomienda su uso en particular en procedimientos de sinterización por láser. Su excelente capacidad de goteo y su excelente capacidad de flujo permiten en la sinterización por láser la preparación de implantes con excelente calidad de superficie y naturaleza de superficie así como densidad de pieza de construcción mejorada. Al mismo tiempo, el dicho polvo de material compuesto muestra un comportamiento de contracción muy bueno así como una excelente estabilidad dimensional. Además puede detectarse un mejor comportamiento termoconductor fuera de la zona tratada con láser. Además, el dicho polvo de material compuesto presenta una isotropía comparativamente alta, que permite una fusión sumamente homogénea del polvo de material compuesto. Este comportamiento puede usarse en procedimientos SLM para la producción de piezas de construcción con alta calidad, alta densidad de pieza de construcción, de baja porosidad y bajo número de defectos.

Además, la presencia de las partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas en el polvo de material compuesto permite una excelente estabilización del valor de pH (tamponamiento) en aplicaciones posteriores, en particular en aquellos polímeros, que contienen grupos ácido o pueden liberar ácidos en determinadas condiciones. A esto pertenecen por ejemplo poli(cloruro de vinilo) y poli(ácido láctico).

Además pueden sustituirse por el dicho polvo de material compuesto dado el caso otros materiales más caros, para conseguir así una reducción de costes del producto final.

Pueden controlarse las propiedades del polvo de material compuesto, en particular su capacidad de flujo, también a través de la humedad del polvo de material compuesto y en caso necesario pueden ajustarse de manera dirigida. Por un lado básicamente aumenta la capacidad de flujo del polvo de material compuesto con humedad creciente, que facilita la procesabilidad del polvo de material compuesto. Por otro lado, una humedad más alta del polvo de material compuesto en particular en caso de procesamiento térmico del polvo de material compuesto sobre todo en presencia de impurezas y/o la existencia de partículas muy finas conducen a degradación térmica o hidrólisis del polímero así como a alteraciones de proceso.

Ante este hecho es la humedad del dicho polvo de material compuesto preferentemente inferior al 2,5 % en peso, preferentemente inferior al 1,5 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 1,0 % en peso, aún más preferentemente inferior al 0,9 % en peso, de manera favorable inferior al 0,8 % en peso, de manera conveniente inferior al 0,6 % en peso, de manera muy especialmente preferente inferior al 0,5 % en peso, en particular inferior al 0,25 % en peso. Por otro lado es la humedad del dicho polvo de material compuesto preferentemente superior al 0,000 % en peso, preferentemente superior al 0,010 % en peso, en particular superior al 0,025 % en peso.

El uso del carbonato de calcio inhibidor permite en este contexto una procesabilidad térmica mejorada del polvo de material compuesto. El intervalo de procesamiento (intervalo de temperatura) es claramente mayor que con carbonato de calcio convencional y se suprime significativamente una degradación térmica o una hidrólisis de un polímero.

La humedad deseada del polvo de material compuesto puede conseguirse mediante secado previo en sí conocido del polvo de material compuesto antes del procesamiento, pudiéndose recomendar básicamente un secado en el proceso de producción. Para una conducción del proceso estable ha resultado muy especialmente favorable en este contexto un secado hasta obtener un contenido en humedad en el intervalo del 0,01 % en peso al 0,1 % en peso. Además ha dado buen resultado especialmente el uso de un secador a vacío de microondas.

El procesamiento posterior del polvo de material compuesto puede realizarse de manera comparativamente sencilla, dado que solo ahora puede procesarse un componente (el polvo de material compuesto) y no más de dos componentes (preferentemente partículas de carbonato de calcio esféricas y polímero). No pueden observarse problemas de dispersión debido a la unión sólida entre el polímero y las partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas.

Además, a través de la elección de las proporciones y del tamaño de los respectivos componentes individuales puede controlarse de manera dirigida la microestructura, el comportamiento de fusión y el comportamiento de flujo del polvo de material compuesto. Estas propiedades del polvo de material compuesto pueden usarse a su vez para controlar de manera dirigida la estructura final de los implantes resultantes, en particular su biocompatibilidad, su biodegradabilidad y sus propiedades mecánicas.

Una adición de otros coadyuvantes de procesamiento, en particular de disolventes especiales, no es necesaria por regla general en el procesamiento del polvo de material compuesto. Esto amplía los posibles campos de aplicación del polvo de material compuesto en particular en el sector farmacéutico y de alimentos.

- El polvo de material compuesto puede usarse como tal directamente. Debido a su perfil de propiedades excelente es adecuado el polvo de material compuesto, sin embargo, en particular como aditivo, de manera especialmente preferente como aditivo de polímero, como sustancia de adición o material de partida para la preparación de mezclas, para la producción de implantes, o sea para aplicaciones en la técnica médica y/o en la microtécnica y/o para la producción de implantes espumados. Las aplicaciones técnicas médicas especialmente preferentes incluyen preferentemente implantes reabsorbibles. Los campos de aplicación especialmente convenientes comprenden tornillos moldeados por inyección, placas prensadas, en particular placas prensadas en fundido, implantes espumados así como polvos que pueden fluir para procedimientos de fabricación selectivos, siendo en el último caso el tamaño de partícula total de las partículas del polvo de material compuesto preferentemente inferior a 3 mm y preferentemente superior a 5,0 mm.
- Como aditivo de polímero se añade el polvo de material compuesto preferentemente al menos a un polímero, en particular a un polímero termoplástico, como polímero de matriz. Se prefieren especialmente en este caso los polímeros que pueden usarse también como componente del polvo de material compuesto. Para evitar repeticiones, se remite por tanto a las realizaciones anteriores, en particular en cuanto a las formas preferentes del polímero. Los polímeros de matriz muy especialmente preferentes incluyen poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliuretano (PU), silicona, polipropileno (PP), polietileno (PE), en particular UHMWPE, y poli(ácido láctico) (PLA).
- Pueden mezclarse entre sí el polímero de matriz y el polímero del polvo de material compuesto preferentemente a la temperatura de aplicación, de manera especialmente preferente químicamente idénticos.
- Las composiciones especialmente preferentes contienen del 40,0 % en peso al 99,9 % en peso al menos de un polímero de matriz y del 0,1 % en peso al 50,0 % en peso al menos de un polvo de material compuesto en cuestión.
- La preparación de la composición puede realizarse de manera en sí conocida mediante mezclado de los componentes.
- La composición puede procesarse posteriormente entonces de manera habitual, en particular granularse, molerse, extruirse, moldearse por inyección, espumarse o usarse también en procedimientos de impresión 3D.
- Además puede procesarse posteriormente y/o usarse el polvo de material compuesto directamente, es decir sin adición de polímeros adicionales.
- Las ventajas del polvo de material compuesto pueden observarse a este respecto en particular en la granulación, molienda, extrusión, moldeo por inyección, prensado por fusión, espumación y/o impresión 3D del polvo de material compuesto.
- Se realiza la preparación de espumas de polímero preferentemente mediante la generación o introducción de una fase gaseosa en una composición, que comprende el polvo de material compuesto y dado el caso al menos un polímero de matriz. El objetivo es a este respecto distribuir el gas a ser posible de manera uniforme en la composición, para conseguir una estructura de espuma uniforme y homogénea. La introducción del gas puede realizarse de distinta manera.
- Preferentemente se realiza la generación de la fase gaseosa mediante adición de un agente expansor. Como agente expansor se designan sustancias que mediante reacciones químicas (agentes expansores químicos) o mediante transición de fases (agentes expansores físicos) liberan gases. En la extrusión de espuma o en el moldeo por inyección de espuma se mezcla el agente expansor químico en forma de una mezcla básica de la composición o se inyecta el agente expansor físico directamente en la masa fundida de la composición con presión. La inyección se designa como gasificación directa y se usa en particular en el procesamiento de polímeros termoplásticos.
- Además es adecuado el dicho polvo de material compuesto per se en particular para la producción de implantes, que pueden sustituir implantes convencionales de metal en caso de fracturas de hueso. Los implantes sirven para la fijación de los huesos hasta la curación de la fractura. Mientras que los implantes de metal permanecen normalmente en el organismo o deben separarse en una operación posterior, los implantes que pueden obtenerse a partir del polvo de material compuesto de acuerdo con la invención actúan como ayudantes a término. Éstos comprenden de manera conveniente polímeros, que puede degradar el propio cuerpo, y sustancias que proporcionan calcio y sustancias de fósforo valiosas para la construcción del hueso. Las ventajas resultantes para los pacientes son claras: ninguna operación posterior para la separación del implante y una regeneración acelerada de los huesos.
- De acuerdo con la presente invención se usa el dicho polvo de material compuesto para la producción de implantes mediante sinterización por láser selectiva. De manera conveniente para dar un lecho de polvo se funden superficialmente o se funden completamente partículas empaquetadas una junto a otra de manera hermética del polvo de material compuesto de acuerdo con la invención con ayuda de una unidad de escáner-láser, de un haz de electrones directamente desviado o de una calefacción de infrarrojo con una máscara que reproduce la geometría, localmente de manera fácil (solo el polímero). Éstas solidifican mediante enfriamiento como consecuencia de la conducción de calor y se unen así para dar una capa sólida. Los granitos de polvo que no se han fundido superficialmente permanecen como material de soporte en la pieza de construcción y se separan preferentemente tras

finalizar el proceso de construcción. Mediante el nuevo revestimiento con polvo pueden solidificarse otras capas en analogía con la primera capa y pueden unirse con la primera capa.

5 Los tipos de láser especialmente adecuados para procedimientos de sinterización por láser son todos los que llevan el polímero del polvo de material compuesto de acuerdo con la invención a la unión, fusión o reticulación, en particular láser de CO₂ (10 mm) láser de ND-YAG (1.060 nm), láser de He-Ne (633 nm) o láser de colorante (350-1.000 nm). Preferentemente se usa un láser de CO₂.

10 La densidad de energía en el apilamiento asciende durante la radiación preferentemente a de 0,1 J/mm³ a 10 J/mm³.

El diámetro de acción del haz láser asciende preferentemente dependiendo de la aplicación de 0,01 mm a 0,5 mm, preferentemente de 0,1 mm a 0,5 mm.

15 Preferentemente se usan láseres pulsados, habiendo resultado especialmente adecuada una frecuencia de pulso alta, en particular de 1 kHz a 100 kHz.

La conducción del procedimiento preferente puede describirse tal como sigue:

20 El haz láser choca contra la capa superior el apilamiento del material que va a usarse de acuerdo con la invención y sinteriza a este respecto el material en un espesor de capa determinado. Este espesor de capa puede ascender a de 0,01 mm a 1 mm, preferentemente a de 0,05 mm a 0,5 mm. De esta manera se genera la primera capa del implante deseado. A continuación se reduce el espacio de trabajo en una magnitud que es más baja que el espesor de la capa sinterizada de manera conjunta. El espacio de trabajo se rellena hasta el nivel original con material de polímero adicional. Mediante nueva radiación con el láser se sinteriza la segunda capa del implante y se une con la capa precedente. Mediante repetición del proceso se generan las otras capas hasta el acabado del implante.

25 La velocidad de iluminación durante la detección del láser asciende preferentemente a de 1 mm/s a 1.000 mm/s. Normalmente se aplica una velocidad de aproximadamente 100 mm/s.

30 En el presente caso ha dado buen resultado especialmente, para la fusión superficial o fusión del polímero, un calentamiento hasta una temperatura en el intervalo de 60 °C a 250 °C, preferentemente en el intervalo de 100 °C a 230 °C, en particular en el intervalo de 150 °C a 200 °C.

35 La proporción en peso del dicho polvo de material compuesto en la composición asciende preferentemente a al menos el 50,0 % en peso, preferentemente a al menos el 75,0 % en peso, de manera especialmente preferente a al menos el 90,0 % en peso, en particular a al menos el 99,0 % en peso. En el contexto de una forma de realización muy especial de la presente invención contiene la composición exclusivamente el polvo de material compuesto de acuerdo con la invención.

Los implantes se caracterizan de manera favorable mediante las siguientes propiedades:

- 40
- calidad de superficie excelente,
 - naturaleza de superficie excelente,
 - densidad de pieza de construcción excelente, preferentemente mayor del 95 %, en particular mayor del 97 %,
 - comportamiento de contracción excelente,

45

 - estabilidad dimensional excelente,
 - muy pocos defectos,
 - porosidad mucho más baja,
 - contenido muy bajo en productos de degradación,
 - resistencia a la flexión en tres puntos excelente, preferentemente mayor de 60 MPa, de manera especialmente

50

 - preferente mayor de 65 MPa, en particular mayor de 70 MPa,
 - módulo de elasticidad excelente, preferentemente 3420 N/mm², de manera especialmente preferente mayor de 3750 N/mm², de manera favorable mayor de 4000 N/mm², en particular mayor de 4500 N/mm²,
 - estabilidad de pH excelente,
 - biotolerancia excelente,

55

 - biocompatibilidad excelente,
 - osteoconducción excelente,
 - capacidad de reabsorción excelente,
 - biodegradabilidad excelente.

60 Los siguientes ejemplos no son de acuerdo con la invención.

- Materiales usados:

- 65
- Granulado 1 (poli(L-láctido); 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-láctido); Viscosidad inherente: 1,5-2,0 dl/g (0,1 % en cloroformo, 25 °C)); Tg: 60-65 °C;

- Granulado 3 (poli(D,L-láctido); 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 de partícula promedio de los granulados de poliláctido 1 a 3 se encontraba en cada caso en el intervalo de 1 a 6 mm.

5 En el contexto de los presentes ejemplos se determinaron los siguientes parámetros tal como sigue:

- Contenido en CaCO_3 : El contenido en CaCO_3 se determinó por medio de termogravimetría con un STA 6000 de la empresa Perkin Elmer bajo nitrógeno en el intervalo de 40 °C a 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. A este respecto se determinó la pérdida de peso entre aproximadamente 550 °C y 1000 °C y a partir de esto a través del factor 2,274 (relación de masa molar de $\text{CaCO}_3 : \text{CO}_2$) se calculó el contenido en CaCO_3 en porcentaje.
- Contenido en fosfato de β -tricalcio (contenido en β -TCP): El contenido en β -TCP se determinó por medio de termogravimetría con un STA 6000 de la empresa Perkin Elmer bajo nitrógeno en el intervalo de 40 °C a 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. La proporción en peso que queda a 1000 °C corresponde al contenido en β -TCP en porcentaje.
- T_p : La temperatura pico T_p se determinó por medio de termogravimetría con un STA 6000 de la empresa Perkin Elmer bajo nitrógeno en el intervalo de 40 °C a 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. La temperatura de pico de la primera derivada 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 de tamaño de grano del polvo de material compuesto que contiene carbonato de calcio se realizó con difracción láser (zona de medición de HELOS R5 con sistema de dispersión RODOS de la empresa Sympatec). La determinación de la distribución de tamaño de grano se realizó para el polvo de carbonato de calcio con el Sedigraph 5100 con MasterTech 51 de la empresa Micromeritics. Como solución de dispersión se usó solución al 0,1 % de polifosfato de sodio (NPP).
- Proporción <20 mm: determinación de manera análoga a dso. Evaluación de la proporción < 20 mm.
- Humedad: El contenido en agua del polvo de material compuesto que contiene carbonato de calcio se determinó por medio del coulómetro Karl Fischer C30 de la empresa Mettler Toledo a 150 °C. El contenido en agua de los polvos de carbonato de calcio se determinó con el aparato medidor de la humedad halógeno HB43 de Mettler a 130 °C (peso inicial: 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 Ubbelohde Kapillare 0c en cloroformo a 25 °C y el 0,1 % de concentración de polímero.
- Capacidad de flujo: La valoración de la capacidad de flujo de las muestras se realizó con un aparato de extensión de película electromotor de la empresa Erichsen. Para ello se usó una rasqueta de 200 mm o bien 500 mm. La velocidad de aplicación sobre el tipo de lámina 255 (Leneta) ascendía a 12,5 mm/s. Valoración tal como sigue: 1=muy buena; 2=buena; 3=satisfactoria; 4=suficiente; 5=deficiente

Determinación de las propiedades mecánicas de probetas moldeadas por inyección:

Se determinaron la resistencia a la flexión en tres puntos y el módulo de elasticidad por medio de Texture Analyser TA.XT plus (Stable Micro Systems, Godalming (RU)). La capacidad de la célula de medición de fuerza usada ascendía a 50 kg. Se usó el software Exponent 6.1.9.0. Las particularidades para la medición se han descrito en la siguiente tabla 1:

Tabla 1

Dispositivo de carga:	Carga de tres puntos según la norma DIN EN 843-1 diámetro de rodillos de apoyo/carga: 5,0 mm
Medición:	de acuerdo con la norma DIN EN ISO 178 Distancia de apoyo: 45,0 mm Velocidad de ensayo: 0,02 mm/s Velocidad previa: 0,03 mm/s Registro de fuerza y recorrido
Probetas:	Dimensiones aprox. 3 mm x 10 mm x 50 mm tras la producción (moldeo por inyección) almacenamiento hasta la medición en el desecador a temperatura ambiente $n \geq 5$

45 Se prepararon probetas con la prensa extrusora HAAKE MiniLab II, o bien moldeo por inyección con la HAAKE MiniJet II. Las condiciones de proceso para la preparación de probetas están resumidas en la siguiente tabla 2:

Tabla 2

Material compuesto	Temperatura de prensa extrusora [°C]	Temperatura de moldeo por inyección [°C]	Temperatura del molde de inyección [°C]	Presión de moldeo por inyección [bar]	Tiempo de 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

(continuación)

Material compuesto	Temperatura de prensa extrusora [°C]	Temperatura de moldeo por inyección [°C]	Temperatura del molde de inyección [°C]	Presión de moldeo por inyección [bar]	Tiempo de moldeo por inyección [s]
Ejemplo 7	175	175	72	700	10
Comparación 1	175	175	70	700	10

Ensayo de citotoxicidad

- 5 El ensayo de citotoxicidad (FDA/GelRed) se realizó tal como sigue: como referencia o bien control negativo se usó poliestireno de cultivo tisular (TCPS). Se usaron como control en cada caso 4 replicas por muestra y cuatro TCPS (4x).

Realización del ensayo:

- 10 1. Las muestras no estériles se facilitaron en una placa de microtitulación de 24 pocillos. En ésta se esterilizaron las muestras así como las plaquitas de TCPS durante 30 min con etanol al 70 % (no desnaturalizado), a continuación se lavaron 2 x 30 min con 1 x PBS (solución salina tamponada con fosfato) y a continuación se equilibraron con medio α estéril. Después se inocularon las muestras con células MC3T3-E1 de una densidad de
- 15 inoculación de 25.000 células/cm² (50.000 células/ml).
Un intercambio del medio parcial (1 : 2) se realizó en el día 2.
2. Tras 1 y 4 días en cultivo celular se determinó la citotoxicidad.
3. La coloración vital se realizó en el día 1 y 4 según el protocolo estándar por medio de una coloración de combinación de FDA y GelRed.
- 20 4. Los registros microscópicos se generaron en el Observer Z1m/LSM 700. Objetivo: EC Plan-Neofluar 10x; imágenes fotografiadas con cámara AxioCam HRc:

excitación de la fluorescencia verde: LED Colibri 470; juego de filtros FS10 (AF488)

excitación de la fluorescencia roja: LED Colibri 530; juego de filtros FS14 (AF546)

Imágenes registradas en el modo Laserscan:

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 se realizó según la siguiente escala de citotoxicidad:
Aceptación: el material no es citotóxico (como máx. el 5 % de células muertas) ligera inhibición: el material es débilmente tóxico (del 5 %-20 % de células muertas) clara inhibición: el material es moderadamente tóxico (del 20 %-50 % de células muertas) Toxicidad: el material es muy citotóxico (>50 %-100 % de células muertas) 6.
- Los números de células se refieren a la sección de imagen fotografiada o bien escaneada.

Los resultados se resumen en la tabla 3.

Microscopía electrónica (REM)

Los registros electrónicos de barrido se realizaron con un microscopio electrónico de alta tensión (Zeiss, DSM 962) a 15 kV. Las muestras se pulverizaron con una capa de oro-paladio.

Ejemplo 1

En una suspensión de 4 l de hidróxido de calcio con una concentración de 75 g/l de CaO se introdujo a una temperatura de partida de 10 °C una mezcla de gases de CO₂, que contenía el 20 % de CO₂ y el 80 % de N₂. El flujo de gas ascendía a 300 l/h. La mezcla de reacción se agitó con 350 r/min y el calor de reacción se evacuó durante la reacción. Con la reducción abrupta de la conductancia (reducción de más de 0,5 mS/cm/min y disminución de la conductancia en más de 0,25 mS/cm en el intervalo de 30 segundos), se añade a la suspensión el 0,7 % de ácido aminotri(metilenfosfónico), con respecto a CaO (como magnitud de referencia teórica). La reacción para dar las partículas de carbonato de calcio esféricas se había concluido, después de que la mezcla de reacción se había carbonatado de manera cuantitativa para dar partículas de carbonato de calcio esféricas, presentando la mezcla de reacción entonces un valor de pH entre 7 y 9. En el presente caso se había finalizado la reacción tras aproximadamente 2 h y la mezcla de reacción presentaba al final de la reacción un valor de pH de 7.

Las partículas de carbonato de calcio esféricas resultantes se separaron y se secaron de manera convencional. Éstas presentaban un diámetro de partícula promedio de 12 μ m. Un registro REM típico está representado en la figura 1.

Ejemplo 2

Se dispusieron 500 ml de agua completamente desionizada en un vaso de precipitados de 1000 ml. Se añadieron 125 g de partículas de carbonato de calcio esféricas según el ejemplo 1 con agitación y la mezcla resultante se agitó durante 5 min. Se añadieron lentamente 37,5 g de una solución al 10 % de metafosfato de sodio (NaPO_3)_n y la mezcla resultante se agitó durante 10 min. Se añadieron lentamente 75,0 g de ácido fosfórico al 10 % y la mezcla resultante se agitó durante 20 h. El precipitado se separó y se secó durante la noche en el armario de secado a 130 °C. Las partículas de carbonato de calcio esféricas resultantes presentaban igualmente un diámetro de partícula promedio de 12 mm.

- 10 Un registro REM de las partículas de carbonato de calcio esféricas está representado en la figura 2. Puede distinguirse sobre la superficie de las partículas de carbonato de calcio esféricas una delgada capa de fosfato.

Ejemplo 3

- 15 Un polvo de material compuesto de partículas de carbonato de calcio esféricas y un poliláctido (PLLA) se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento JP 62083029 A con uso del aparato NHS-1. Se enfrió con agua fría a 12 °C. Como partículas madres se usaron un granulado de poliláctido 1 y como las partículas hijas (carga) las partículas de carbonato de calcio esféricas del ejemplo 1.

- 20 Se mezclaron 39,5 g de granulado de poliláctido con 26,3 g de polvo de CaCO_3 y se rellenaron con 6.400 r/min. La velocidad de rotor de la unidad se ajustó a 6.400 r/min (80 m/s) y los materiales dosificados se procesaron durante 10 min. La temperatura conseguida como máximo en el espacio de molienda del NHS-1 ascendía a 35 °C. Se realizaron en total 7 repeticiones con las mismas cantidades de material y ajustes mecánicos. Se obtuvieron en total 449 g de polvo de material compuesto. El polvo de material compuesto obtenido se tamizó en seco manualmente por un tamiz de 250 mm. El residuo de tamizado (fracción > 250 mm) ascendía al 0,4 %.

Un registro REM del polvo de material compuesto obtenido está representado en la figura 3a.

Ejemplos 4 a 7

- 30 Se prepararon otros polvos de material compuesto de manera análoga al ejemplo 3, realizándose en el ejemplo 5 el enfriamiento a aprox. 20 °C. Se mezclaron en cada caso 30 g de granulado de poliláctido con 20 g de polvo de CaCO_3 . La temperatura conseguida como máximo en el espacio de molienda del NHS-1 ascendía para el ejemplo 4 a 33 °C, para el ejemplo 5 a 58 °C, para el ejemplo 6 a 35 °C y para el ejemplo 7: 35 °C. Los productos se tamizaron, para separar la fracción gruesa >250 mm según la posibilidad (tamizado en seco manual por un tamiz de 250 mm). En los ejemplos 4, 6 y 7 se clasificó por corriente (por medio de separación por aire) adicionalmente la fracción < 20 mm según la posibilidad o se separó mediante tamizado (por medio de una máquina de tamizado por chorro de aire). Los materiales usados, la realización de la preparación con o sin tamizado/separación por aire así como las propiedades de los polvos de material compuesto obtenidos se resumen en la siguiente tabla 3.

- 40 La figura 3a, figura 3b y figura 3c muestran un registro REM del ejemplo 3 así como registros de varias aplicaciones con rasqueta (12,5 mm/s) del ejemplo 3 (figura 3b: rasqueta de 200 mm; figura 3c: rasqueta de 500 mm).

- 45 El registro REM del polvo de material compuesto obtenido está representado en la figura 3a. A diferencia de la forma de partícula angulosa, irregular, que es típica para los polvos molidos de manera criogénica, tienen las partículas del polvo de material compuesto obtenido una forma de partícula redonda o bien alta esfericidad muy ventajosa para procedimientos SLM. La superficie de PLLA está cubierta de manera escasa con partículas de carbonato de calcio esféricas y sus fragmentos. La muestra tiene una amplia distribución de tamaños de partícula con elevada proporción fina.

- 50 El polvo puede fluir de manera limitada (figura 3b y 3c). Una montaña de polvo se arrastra previamente por la rasqueta. Mediante el comportamiento de flujo limitado, provocado probablemente por una proporción más alta de partículas finas, se producen con ambas rasquetas solo capas muy finas.

- 55 La figura 4a, figura 4b y figura 4c muestran un registro REM del ejemplo 4 así como registros de varias aplicaciones con rasqueta (12,5 mm/s) del ejemplo 4 (figura 4b: rasqueta de 200 mm; Fig.4c: rasqueta de 500 mm).

- 60 El registro REM del polvo de material compuesto obtenido está representado en la figura 4a. A diferencia de la forma de partícula angulosa, irregular, que es típica para los polvos molidos de manera criogénica, tienen las partículas del polvo de material compuesto obtenido una forma de partícula redonda o bien alta esfericidad muy ventajosa para procedimientos SLM. La superficie de PLLA está cubierta de manera escasa con partículas de carbonato de calcio esféricas y sus fragmentos. La muestra tiene una distribución de tamaños de partícula claramente más estrecha con poca proporción fina.

- 65 El polvo puede fluir muy bien y puede aplicarse con rasqueta (figura 4b y 4c). También las capas delgadas (200 mm) pueden aplicarse por rasqueta y están en gran parte libres de franjas de racle (canales). La capa de polvo racleada

con 500 mm es homogénea, está empaquetada de manera hermética, es lisa y está libre de franjas de racle.

La figura 5a, figura 5b y figura 5c muestran un registro REM del ejemplo 5 así como registros de varias aplicaciones con rasqueta (12,5 mm/s) del ejemplo 5 (figura 5b: rasqueta de 200 mm; figura 5c: rasqueta de 500 mm). El polvo puede fluir de manera limitada. Una montaña de polvo se arrastra previamente por la rasqueta. Mediante el comportamiento de flujo limitado, provocado probablemente por una proporción más alta de partículas finas, se producen con ambas rasquetas solo capas muy finas.

La figura 6a, figura 6b y figura 6c muestran un registro REM del ejemplo 6 así como registros de varias aplicaciones con rasqueta (12,5 mm/s) del ejemplo 6 (figura 6b: rasqueta de 200 mm; figura 6c: rasqueta de 500 mm). El polvo puede fluir bien y raclearse. También las capas delgadas (200 mm) pueden aplicarse con rasqueta. Pueden distinguirse franjas de racle individuales mediante partículas de polvo probablemente demasiado grandes. La capa de polvo racleada con 500 mm no está empaquetada de manera completamente hermética, sin embargo está libre de franjas de racle.

La figura 7a, figura 7b y figura 7c muestran un registro REM del ejemplo 7 así como registros de varias aplicaciones con rasqueta (12,5 mm/s) del ejemplo 7 (figura 7b: rasqueta de 200 mm; figura 7c: rasqueta de 500 mm). El polvo puede fluir y raclearse. También las capas delgadas (200 mm) pueden aplicarse con rasqueta. Éstas no son homogéneas y se entremezclan cada vez más por franjas de racle. El comportamiento de flujo algo limitado se produce probablemente por partículas de polvo demasiado grandes. La capa de polvo racleada con 500 mm es homogénea y está libre de franjas de racle.

Comparación 1

Se prepararon partículas de material compuesto microestructuradas de partículas de carbonato de calcio esféricas del ejemplo 1 y un poliláctido amorfo (PDLLA) de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento JP 62083029 A con uso del aparato NHS-1. Se enfrió con agua fría a 12 °C. Como partículas madres se usaron un granulado de poliláctido 3 y como las partículas hijas las partículas de carbonato de calcio esféricas del ejemplo 1.

Se mezclaron 39,5 g de granulado de poliláctido con 10,5 g de polvo de CaCO_3 y se rellenaron con 8.000 r/min. La velocidad de rotor de la unidad se ajustó a 8.000 r/min (100 m/s) y los materiales dosificados se procesaron durante 1,5 min. La temperatura conseguida como máximo en el espacio de molienda del NHS-1 ascendía a 71 °C. Se realizaron en total 49 repeticiones con las mismas cantidades de material y ajustes mecánicos. Se obtuvieron en total 2376 g de partículas de material compuesto estructuradas. Las partículas de material compuesto estructuradas obtenidas se tamizaron en seco manualmente para la medición de la distribución de tamaño de partícula por un tamiz de 800 μm . El residuo de tamizado (fracción > 800 μm) ascendía al 47 %.

Las propiedades de las partículas de material compuesto microestructuradas obtenidas se resumen en la siguiente tabla 3.

La figura 8a, figura 8b y figura 8c muestran un registro REM de la comparación 1 así como registros de varias aplicaciones con rasqueta (12,5 mm/s) de la comparación 1 (figura 8b: rasqueta de 200 mm; figura 8c: rasqueta de 500 mm). El polvo puede fluir mal y no puede raclearse para dar espesores de capa delgados de 200 o bien 500 mm. Las partículas irregulares, demasiado grandes se atascan durante la aplicación con rasqueta. Se producen capas inhomogéneas con franjas de racle muy frecuentes y marcadas.

El análisis REM muestra que las superficies de las partículas de material compuesto estructuradas están cubiertas de manera escasa con partículas de carbonato de calcio esféricas y sus fragmentos. En comparación con los ejemplos 3 - 7 tienen las partículas una geometría de partícula irregular.

Ejemplo 8

Un polvo de material compuesto de partículas de fosfato de β -tricalcio y un poliláctido (PDLLA) se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento JP 62083029 A con uso del aparato NHS-1. Se enfrió con agua fría a 12 °C. Como partículas madres se usó un granulado de poliláctido 3 y como las partículas hijas fosfato de β -tricalcio (β -TCP; $d_{20}=30 \mu\text{m}$; $d_{50}=141 \mu\text{m}$; $d_{90}=544 \mu\text{m}$). Los registros REM del β -TCP usado se muestran en la figura 9a y figura 9b.

Se mezclaron 30,0 g de granulado de poliláctido con 20,0 g de polvo de β -TCP y se rellenaron con 6.400 r/min. La velocidad de rotor de la unidad se ajustó a 6.400 r/min (80 m/s) y los materiales dosificados se procesaron durante 10 min. Se realizaron en total 5 repeticiones con las mismas cantidades de material y ajustes mecánicos. Se obtuvieron en total 249 g de polvo de material compuesto. El producto se tamizó, para separar la fracción gruesa >250 μm según la posibilidad (tamizado en seco manual por un tamiz de 250 μm). A continuación se separó la proporción fina < 20 μm a través de un tamiz de 20 μm por medio de una máquina de tamizado por chorro de aire.

Ejemplo 9

Un polvo de material compuesto de partículas de carbonato de calcio romboédricas y un poliláctido (PDLLA) se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento JP 62083029 A con uso del aparato NHS-1. Se enfrió con agua fría a 12 °C. Como partículas madres se usó un granulado de poliláctido 3 y como las partículas hijas partículas de carbonato de calcio romboédricas ($d_{20}=11$ mm; $d_{50}=16$ mm; $d_{90}=32$ mm).

Se mezclaron 30,0 g de granulado de poliláctido con 20,0 g de partículas de carbonato de calcio romboédricas y se rellenaron con 6.400 r/min. La velocidad de rotor de la unidad se ajustó a 6.400 r/min (80 m/s) y los materiales dosificados se procesaron durante 10 min. Se realizaron en total 5 repeticiones con las mismas cantidades de material y ajustes mecánicos. Se obtuvieron en total 232 g de polvo de material compuesto. El producto se tamizó, para separar la fracción gruesa >250 mm según la posibilidad (tamizado en seco manual por un tamiz de 250 mm). A continuación se separó la proporción fina < 20 mm a través de un tamiz de 20 mm por medio de una máquina de tamizado por chorro de aire.

Ejemplo 10

Un polvo de material compuesto de partículas de carbonato de calcio molidas y un poliláctido (PDLLA) se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento JP 62083029 A con uso del aparato NHS-1. Se enfrió con agua fría a 12 °C. Como partículas madres se usó un granulado de poliláctido 3 y como las partículas hijas carbonato de calcio molido (GCC; $d_{20}=15$ mm; $d_{50}=46$ mm; $d_{90}=146$ mm).

Se mezclaron 30,0 g de granulado de poliláctido con 20,0 g de GCC y se rellenaron con 6.400 r/min. La velocidad de rotor de la unidad se ajustó a 6.400 r/min (80 m/s) y los materiales dosificados se procesaron durante 10 min. Se realizaron en total 5 repeticiones con las mismas cantidades de material y ajustes mecánicos. Se obtuvieron en total 247 g de polvo de material compuesto. El producto se tamizó, para separar la fracción gruesa >250 mm según la posibilidad (tamizado en seco manual por un tamiz de 250 mm). A continuación se separó la proporción fina < 20 mm a través de un tamiz de 20 mm 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 preparación del polvo de material 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
Poliácido	Granulado 1	Granulado 1	Granulado 1	Granulado 2	Granulado 3	Granulado 3
m(poliácido) [% en peso]	60	60	60	60	60	80
Preparación del polvo de material 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 la medición de la distribución de tamaño de partícula)
Contenido en CaCO ₃						
[% en peso] ¹	41,0	22,4	35,0	19,5	22,3	22,4 (valor medio de 5 mediciones)
T _P [°C] ¹	291	310	341	304	286	319 (valor medio de 5 mediciones)
d ₅₀ [µm] ¹	25	47	26	112	136	228
Proporción <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
Capacidad de flujo	4	1	4	2	3	5
Ensayo de citotoxicidad	no citotóxico	no citotóxico	no citotóxico	-	no citotóxico	no citotóxico

¹: al menos determinación doble

Tabla 3 (continuación)

	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Composición para la preparación del polvo de material compuesto con partículas microestructuradas			
m(carga) [% en peso]	40	40	40
Poli(láctido)			
m(poli(láctido)) [% en peso]	Granulado 3 60	Granulado 3 60	Granulado 3 60
Preparación del polvo de material 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 en carga			
[% en peso]*	24,9	24,2	26,6
Tp [°C]	341 °C	303 °C	303 °C
d ₂₀ [µm]	85	74	75
d ₅₀ [µm]	131	128	120
d ₉₀ [µm]	226	257	230
Proporción <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

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un implante por medio de un polvo de material compuesto con partículas microestructuradas con carbonato de calcio inhibidor, en el que se obtiene en primer lugar el polvo de material compuesto uniéndose partículas grandes con partículas pequeñas, en el que
 - las partículas grandes presentan un diámetro de partícula promedio en el intervalo de 0,1 mm a 10 mm,
 - las partículas grandes comprenden al menos un polímero,
 - las partículas pequeñas están dispuestas sobre la superficie de las partículas grandes y/o están distribuidas de manera inhomogénea dentro de las partículas grandes,
 - las partículas pequeñas comprenden partículas de carbonato de calcio,
 - las partículas pequeñas presentan un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 0,01 mm a 1,0 mm,
 y en el que a continuación se moldea el implante mediante sinterización por láser selectiva de una composición que comprende el polvo de material compuesto, caracterizado por que se obtienen las partículas pequeñas, revistiéndose partículas de carbonato de calcio con una composición que, en cada caso con respecto a su peso total, comprende una mezcla de al menos el 0,1 % en peso al menos de un agente formador de complejo de calcio y/o al menos de una base conjugada, que es una sal de metal alcalino o de calcio de un ácido débil, junto con al menos el 0,1 % en peso al menos de un ácido débil.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el ácido débil se selecciona del grupo que está constituido por ácido fosfórico, ácido metafosfórico, ácido hexametafosfórico, ácido cítrico, ácido bórico, ácido sulfuroso, ácido acético y mezclas de los mismos.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la base conjugada es una sal de sodio o de calcio de un ácido débil.
4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la base conjugada es hexametafosfato de sodio.
5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la base conjugada es hexametafosfato de sodio y el ácido débil es ácido fosfórico.
6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el agente formador de complejo de calcio se selecciona del grupo que está constituido por hexametafosfato de sodio y ligandos formadores de quelato, multidentados comunes.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que los ligandos formadores de quelato, multidentados comunes se seleccionan del grupo que está constituido por ácido etilendiamintetraacético (EDTA), trietilentetramina, dietilentetramina, o-fenantrolina, ácido oxálico y mezclas de los mismos.
8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el contenido del agente formador de complejo de calcio o de la base conjugada se encuentra en el intervalo de 0,1 partes en peso a 25,0 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de partículas de carbonato de calcio, y el contenido del ácido débil se encuentra en el intervalo de 0,1 partes en peso a 30,0 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de partículas de carbonato de calcio, y/o por que el carbonato de calcio presenta una relación de aspecto inferior a 5 y/o, por que el carbonato de calcio comprende carbonato de calcio esférico y/o por que las partículas grandes comprenden al menos un polímero termoplástico y/o por que las partículas grandes comprenden al menos un polímero que puede reabsorberse.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que el polímero que puede reabsorberse presenta una viscosidad inherente, medida en cloroformo a 25 °C, 0,1 % de concentración de polímero, en el intervalo de 0,3 dl/g a 8,0 dl/g.
10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las partículas grandes comprenden poli(ácido D-láctico), poli(ácido L-láctico) y/o poli(ácido D,L-láctico) y/o por que las partículas grandes comprenden al menos un poliéster que puede reabsorberse con un promedio en número del peso molecular en el intervalo de 500 g/mol a 1.000.000 g/mol.
11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las partículas grandes comprenden al menos una poliamida y/o por que las partículas grandes comprenden al menos un poliuretano.
12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la proporción en peso del carbonato de calcio, con respecto al peso total del polvo de material compuesto, asciende al menos al 0,1 % en peso.

13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el polvo de material compuesto, con respecto al peso total del polvo de material 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.

5

Fig. 1

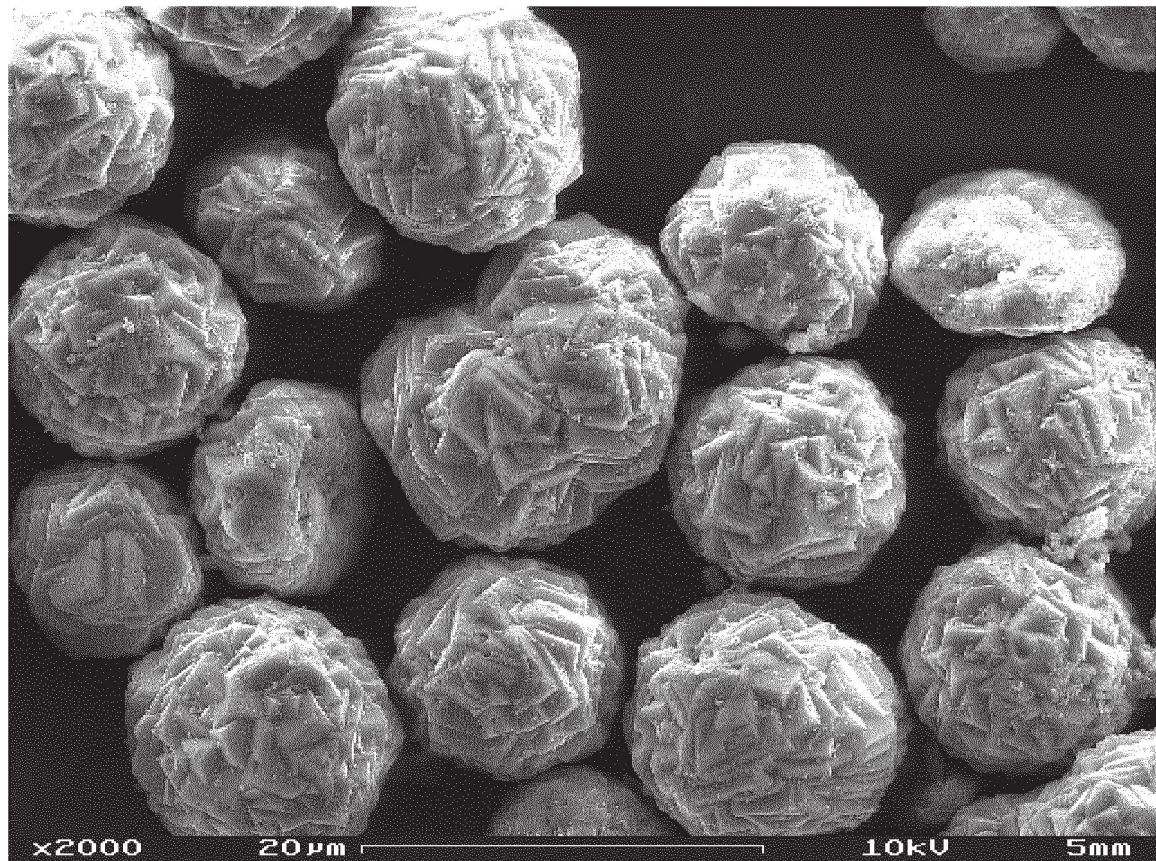


Fig. 2

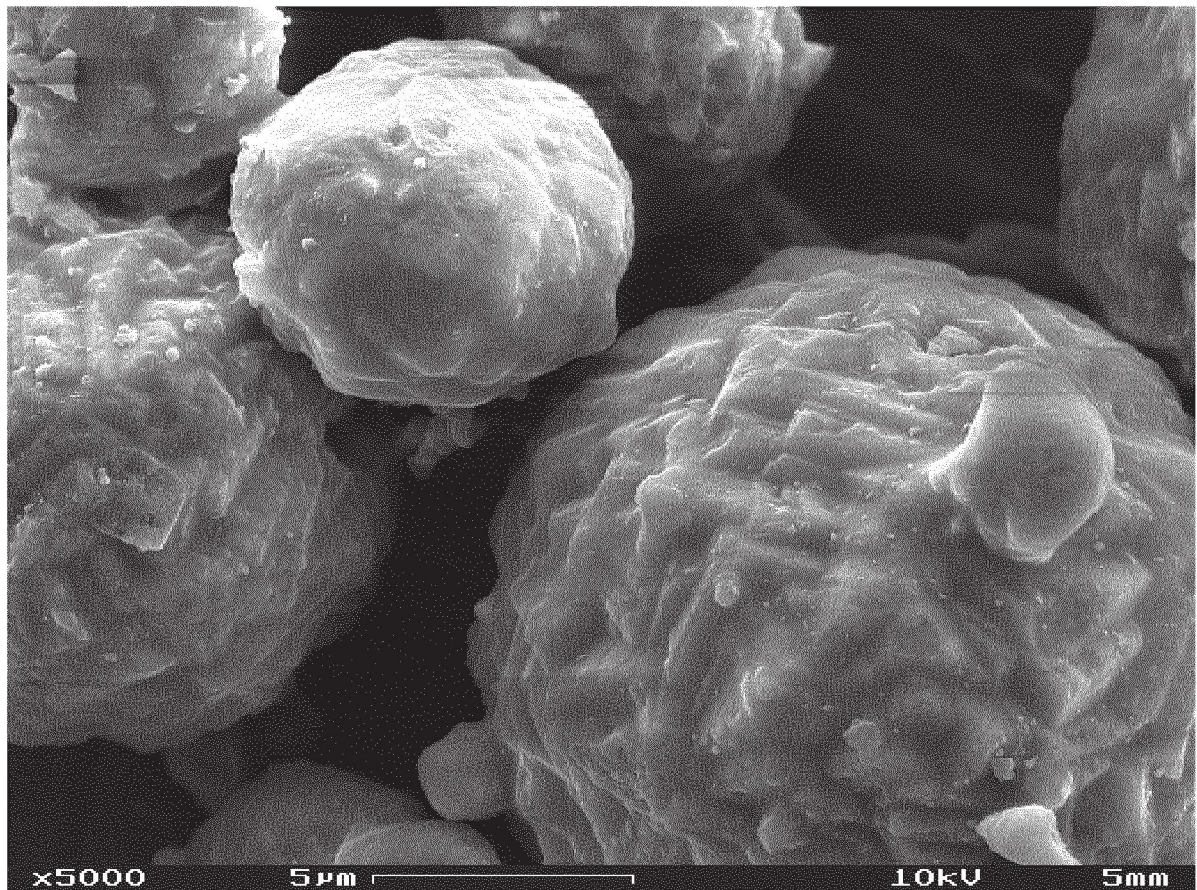


Fig. 3a

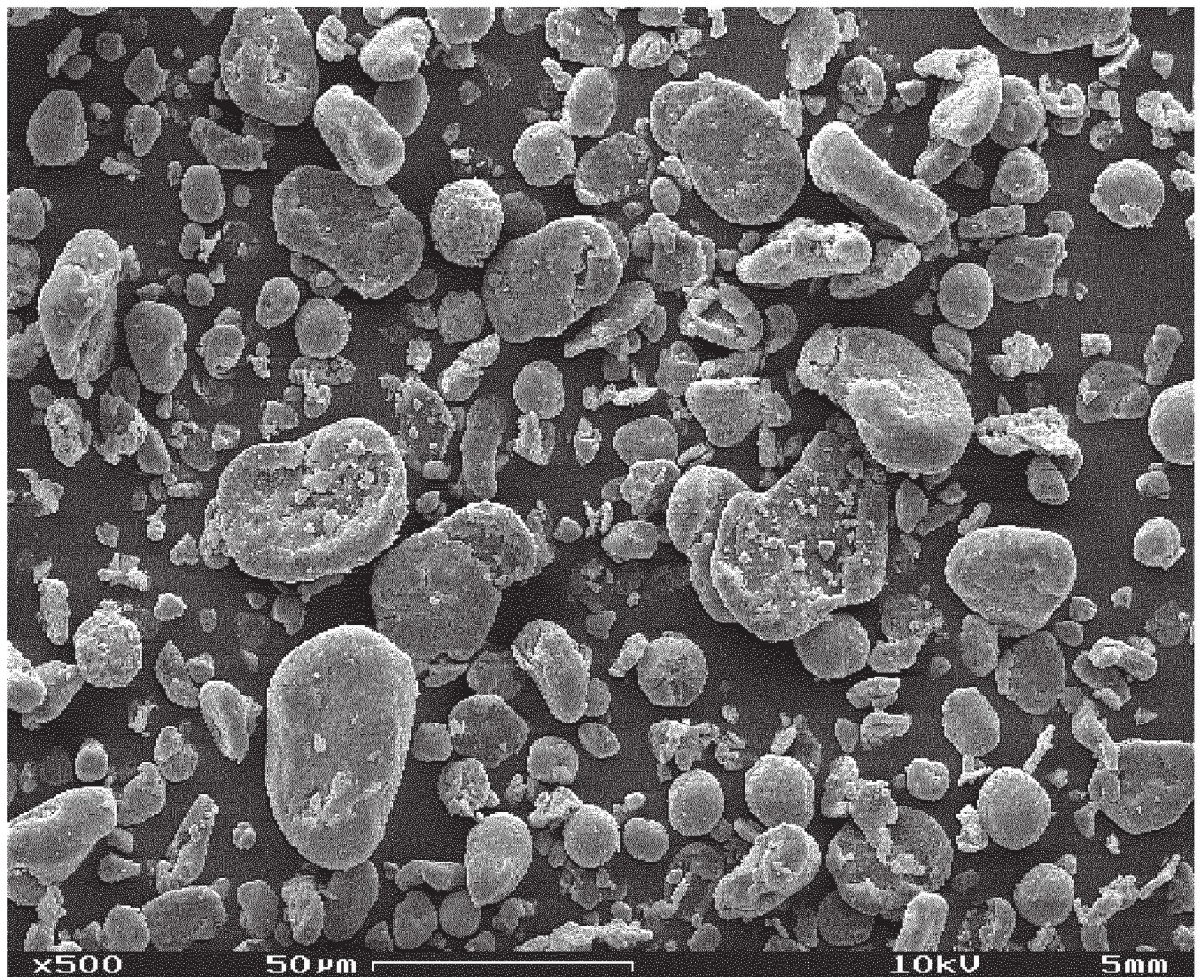


Fig. 3b

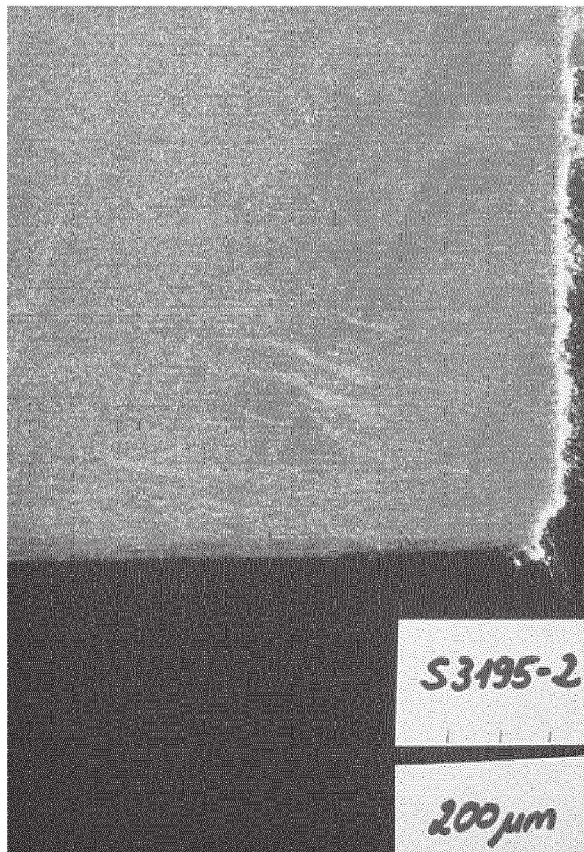


Fig. 3c

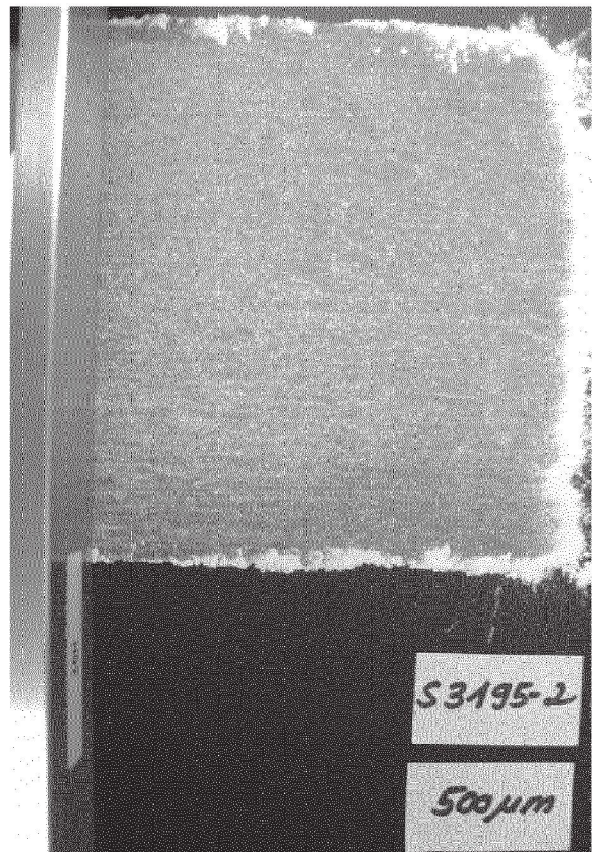


Fig. 4a

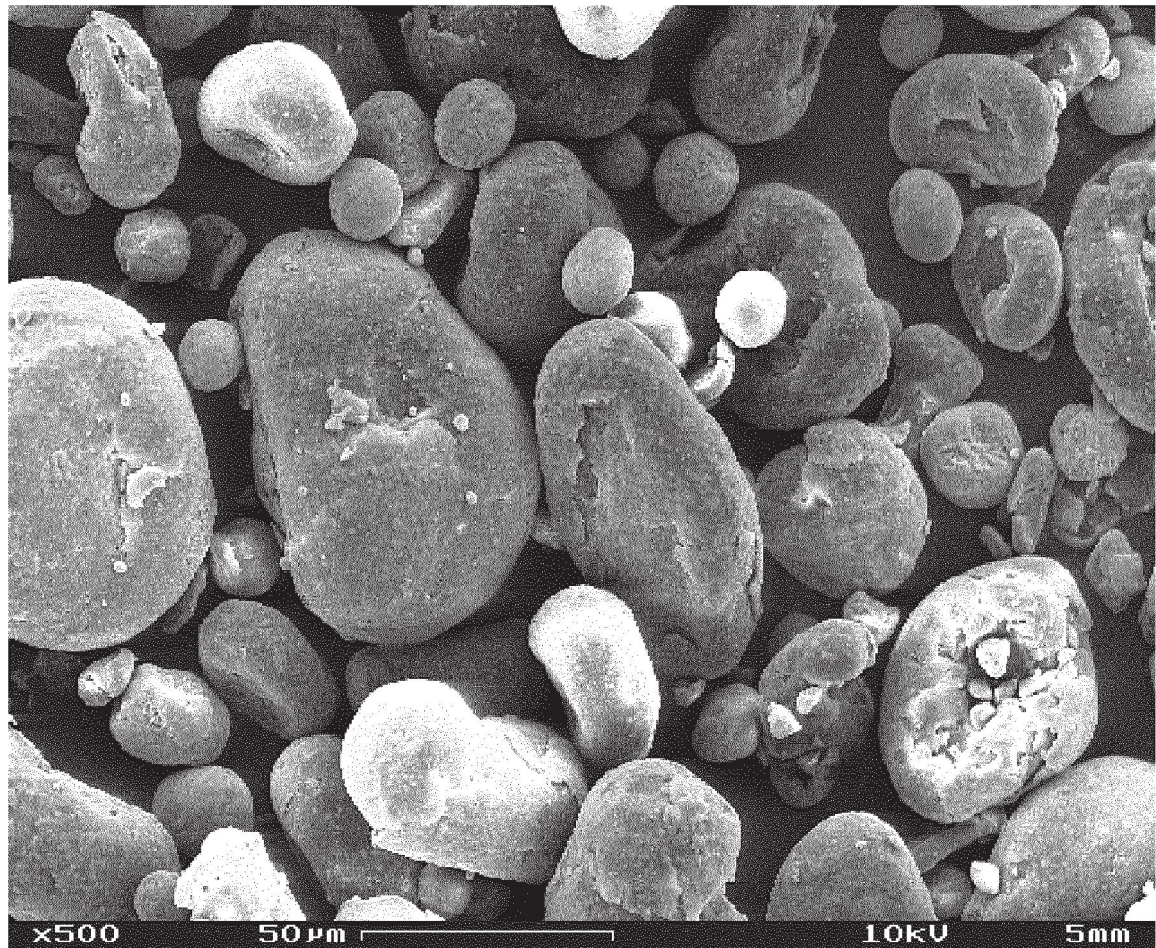


Fig. 4b

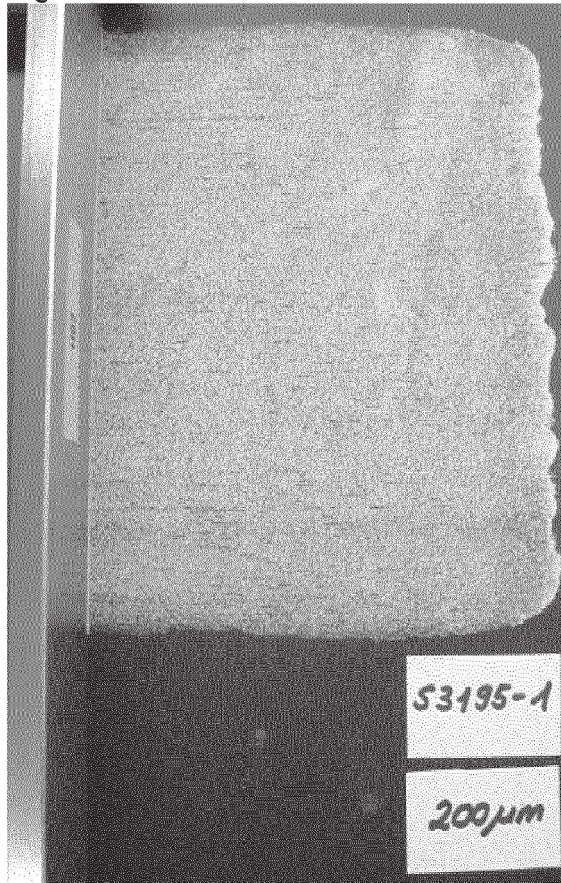


Fig. 4c



Fig. 5a

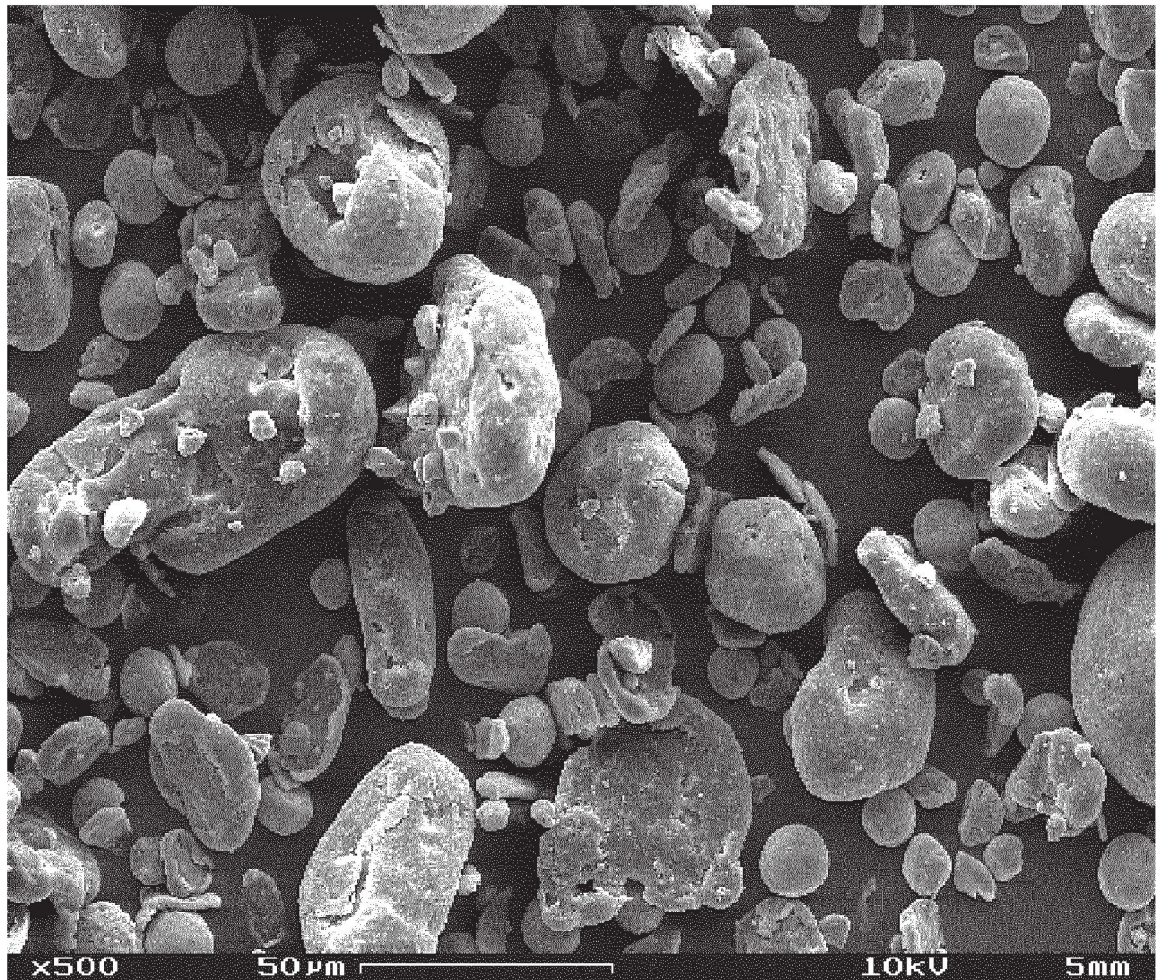


Fig. 5b

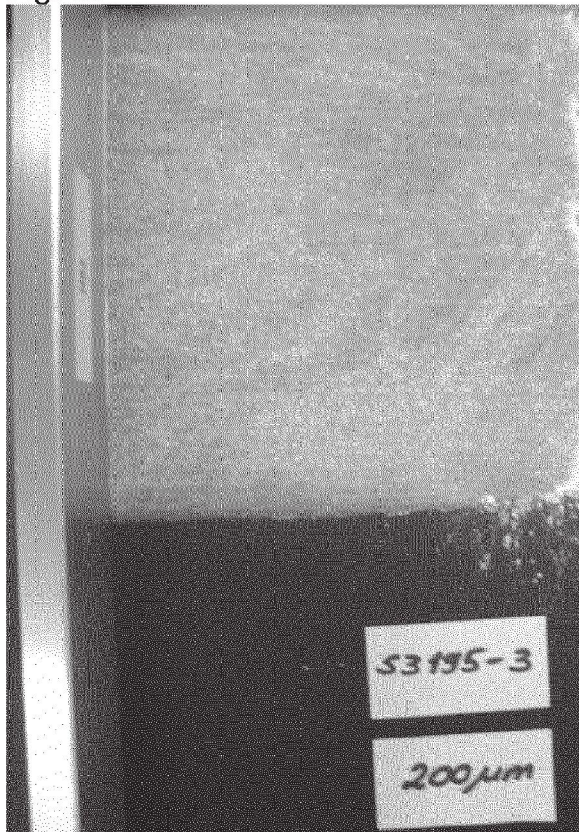


Fig. 5c

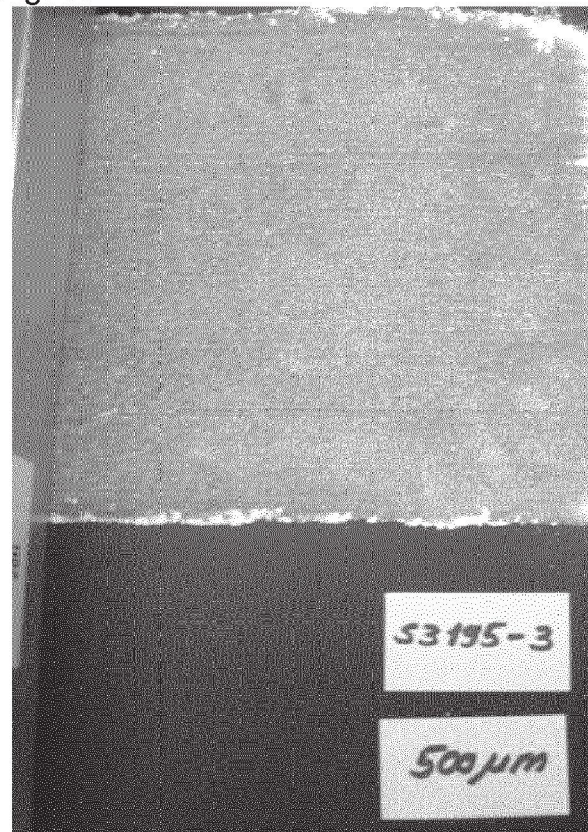


Fig. 6a

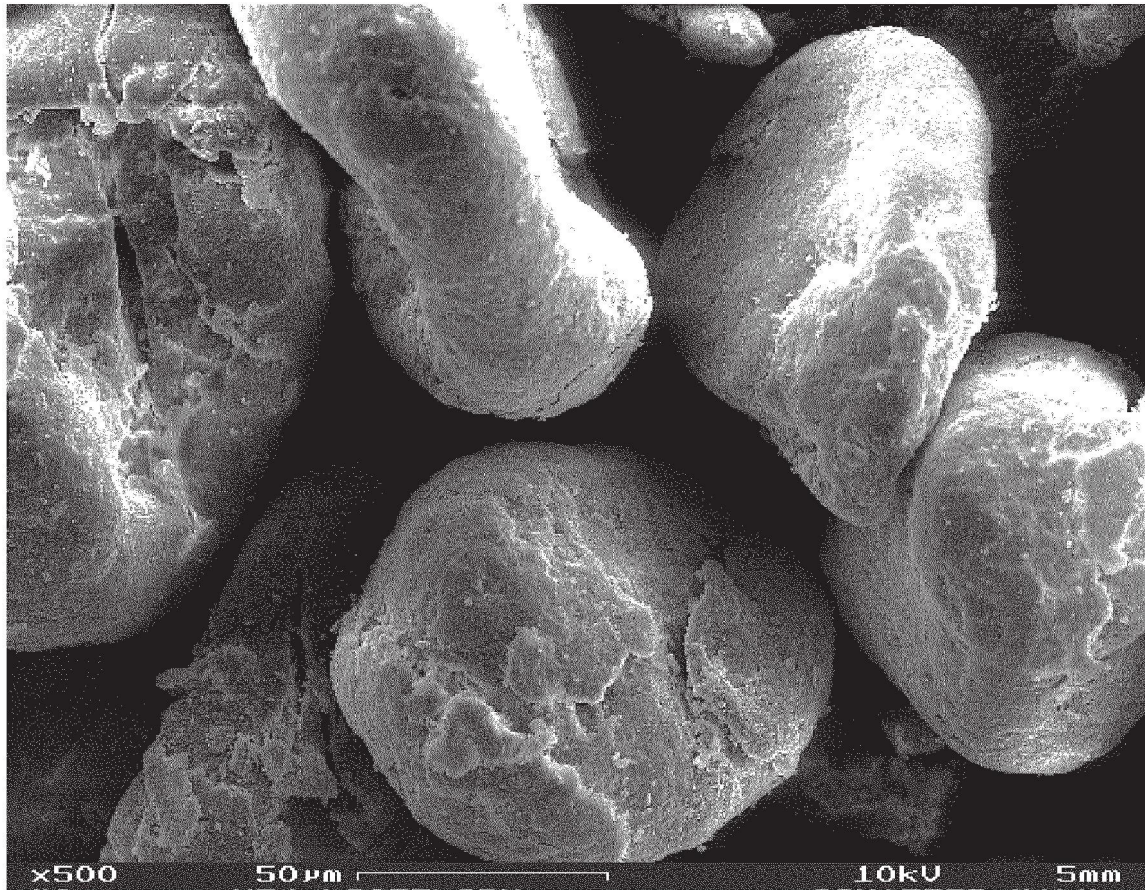


Fig. 6b

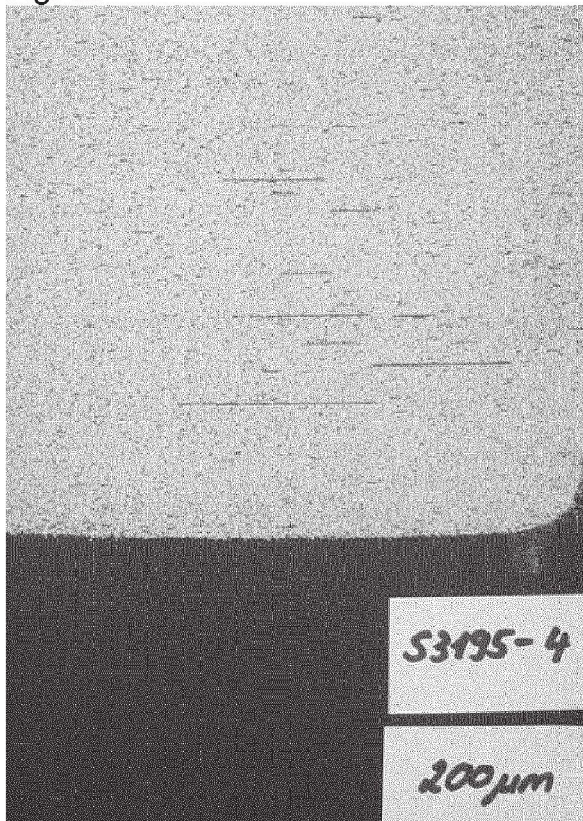


Fig. 6c

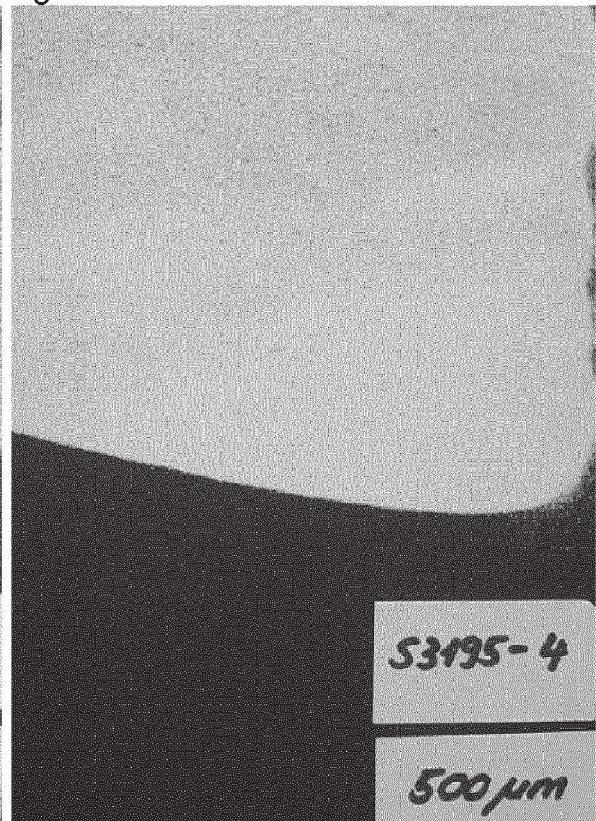


Fig. 7a

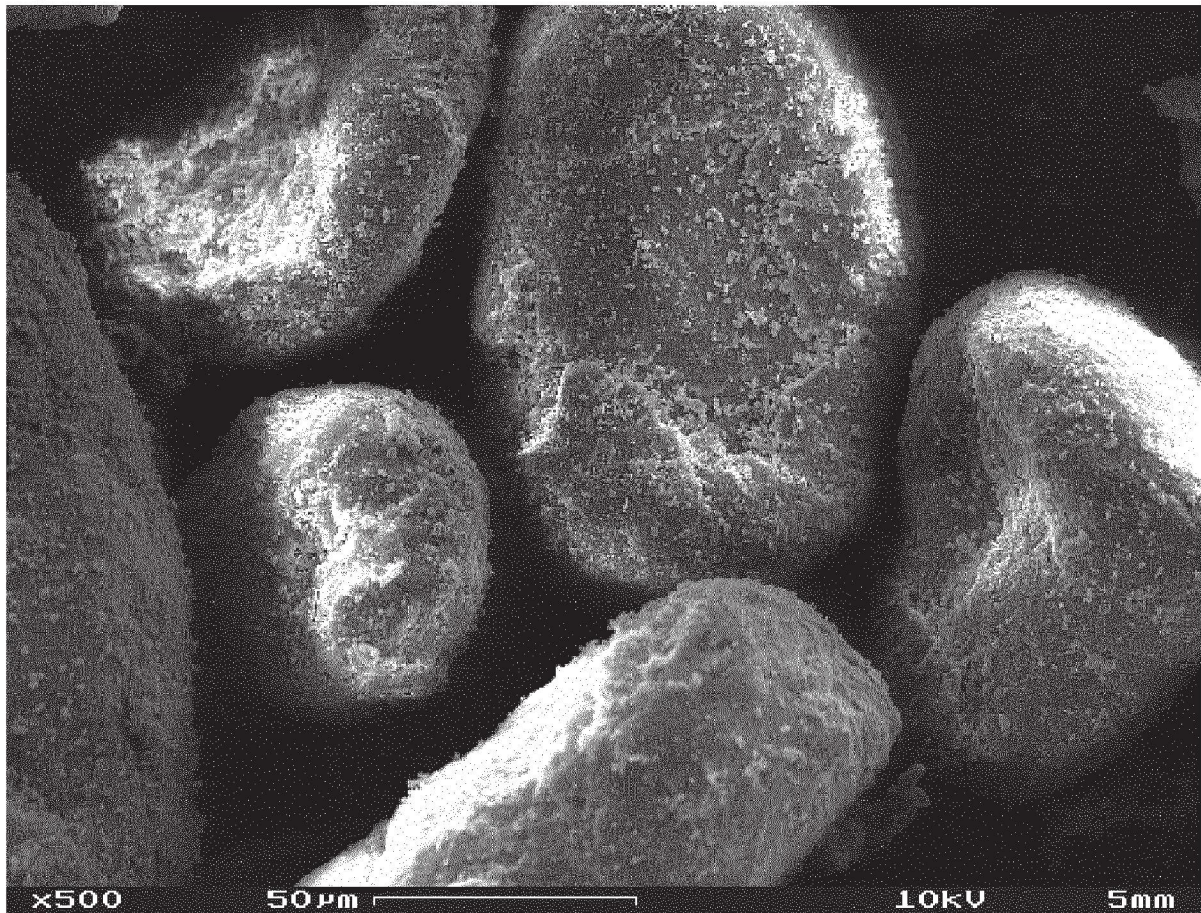


Fig. 7b

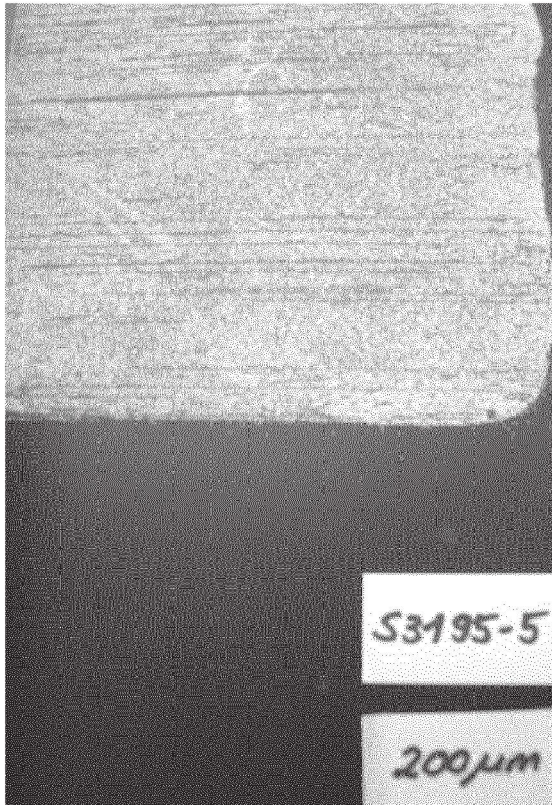


Fig. 7c

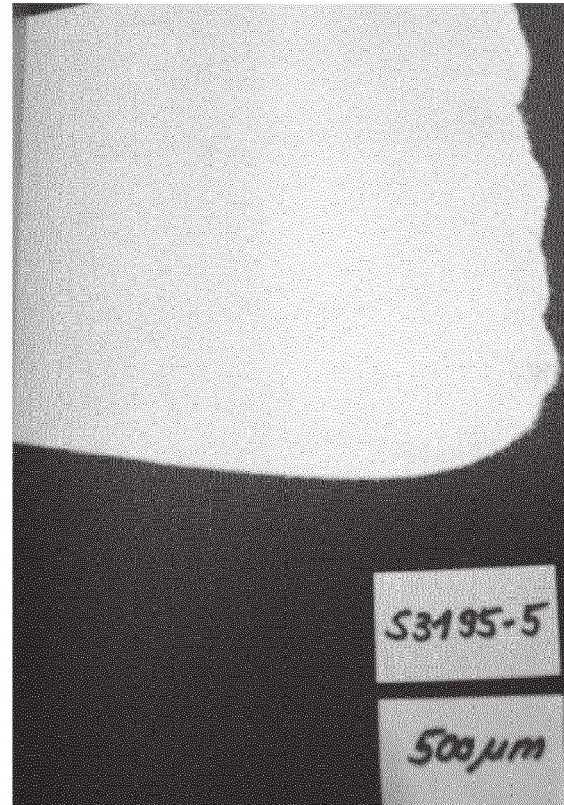


Fig. 8a

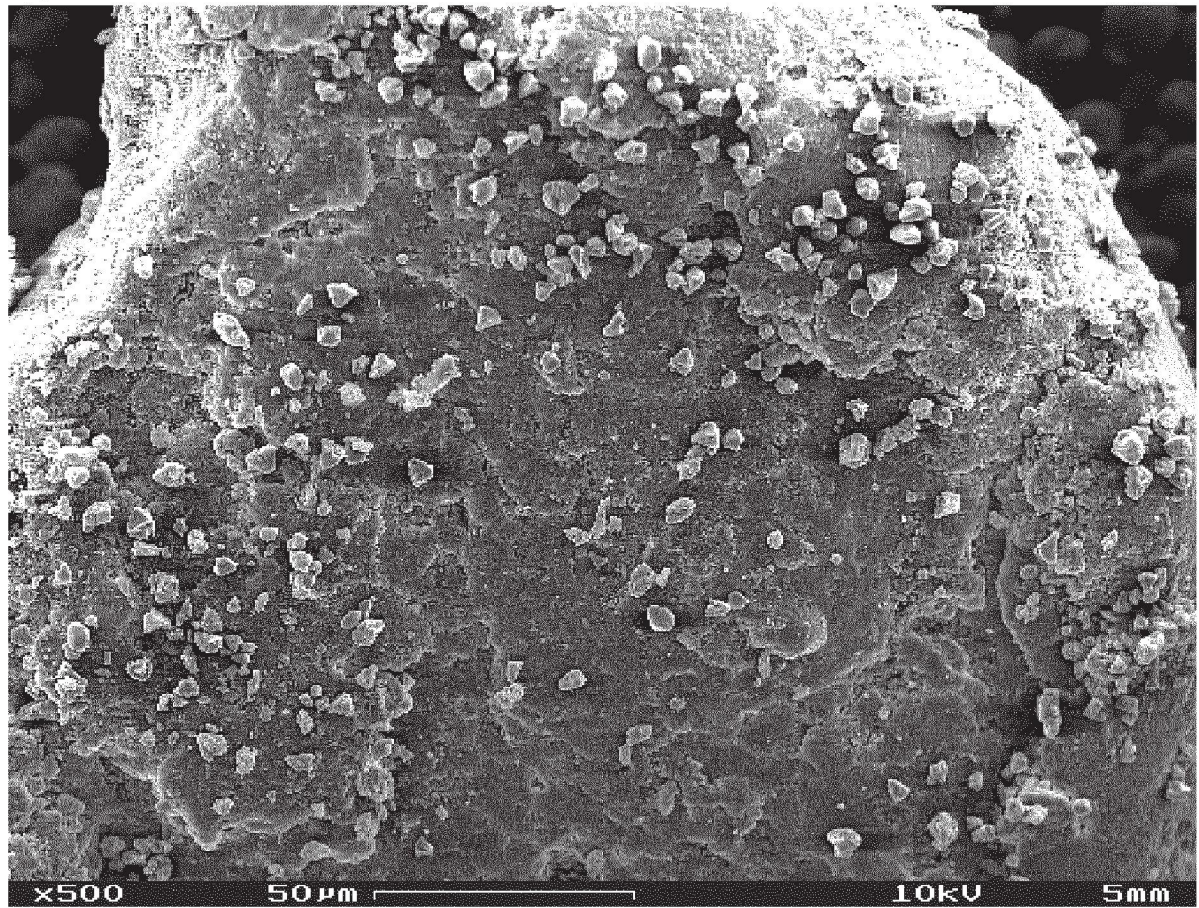


Fig. 8b



Fig. 8c

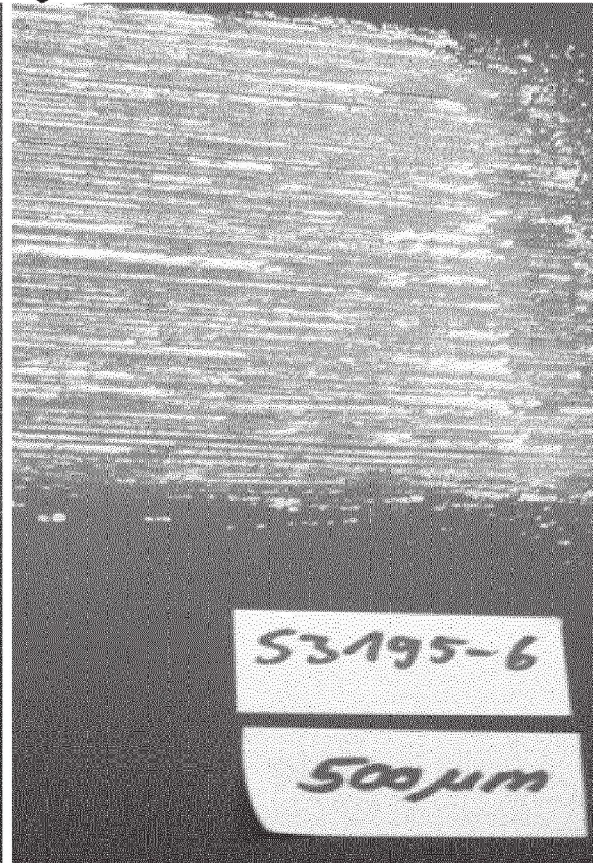


Fig. 9a

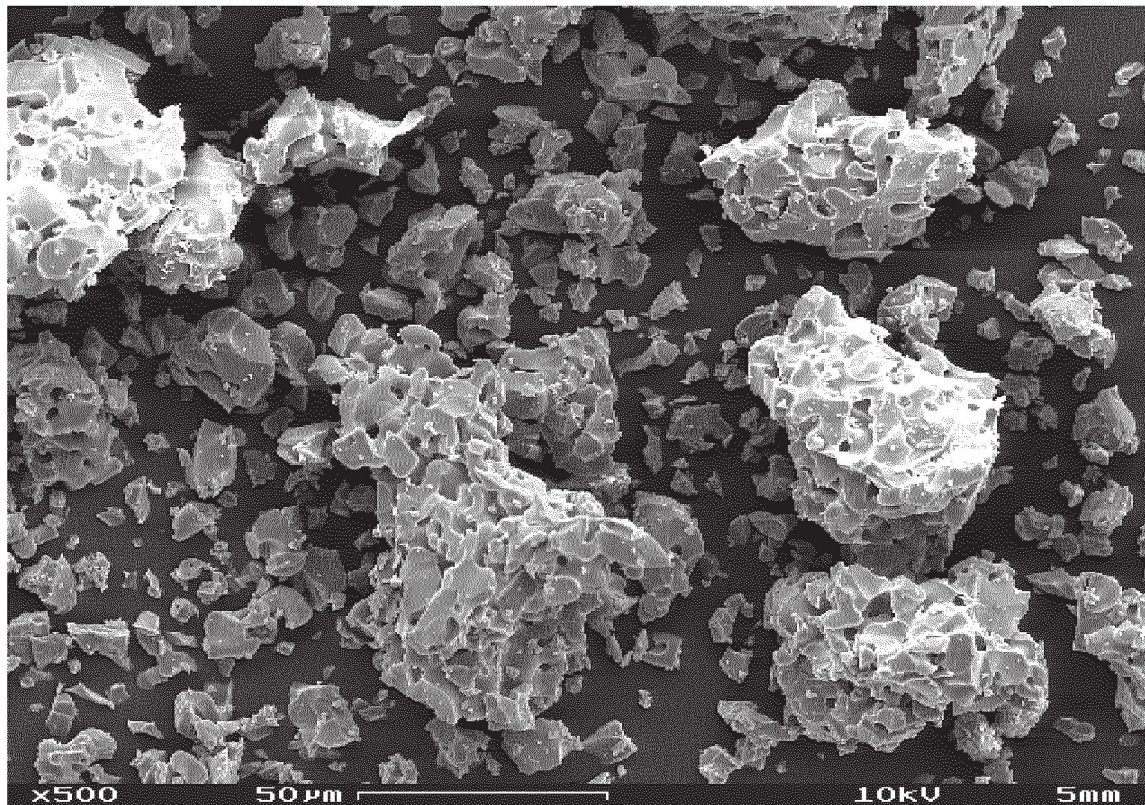


Fig. 9b

