



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 360**

51 Int. Cl.:

A61B 17/58 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

A61L 31/12 (2006.01)

C08J 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07864978 .7**

96 Fecha de presentación : **30.11.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2120745**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.11.2009**

54 Título: **Material compuesto reforzado con fibra.**

30 Prioridad: **30.11.2006 US 867978 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2011

73 Titular/es: **SMITH & NEPHEW, Inc.**
150 Minuteman Road
Andover, Massachusetts 01810, US

72 Inventor/es: **Rose, John;**
Brown, Malcolm;
Macauley, Nicola y
Hall, Mike

74 Agente: **Martín Santos, Victoria Sofía**

ES 2 361 360 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

Material compuesto reforzado con fibra.

5

Referencia a usos relacionados

Esta solicitud es una solicitud internacional PCT con prioridad de una solicitud de patente de los Estados N° 60/867,978 presentada en 30 de noviembre 2006, divulgación que se incorpora a la presente por referencia en su totalidad.

10

Antecedentes de la invención - Campo de la invención

La presente divulgación se relaciona con los compuestos biorreabsorbibles y más específicamente a un polímero de material compuesto reforzado con fibras que se utiliza para hacer productos biorreabsorbibles.

15

Estado de la técnica

Los productos metálicos se han utilizado para la fijación de fracturas debido a su alta resistencia. Mientras que estos productos funcionan bien, hay un número importante de casos en los que estos productos pueden causar problemas al paciente. En algunos casos la presencia del implante metálico puede causar irritación de los tejidos blandos alrededor del implante, en los casos graves es necesario la extracción del implante. El procedimiento para eliminar los productos de metal expone al paciente a los riesgos asociados a someterse a un procedimiento médico importante y también aumenta el costo global de la curación de la fractura original. Una posible solución para reducir sustancialmente la necesidad de remover material de fijación de fracturas es el uso de dispositivos biorreabsorbibles para fijar la fractura. Sin embargo, los materiales bioabsorbibles y productos disponibles en la actualidad no tienen la combinación necesaria de fuerza inicial y la retención de esta fuerza para que se produzca una adecuada curación de la fractura .

20

25

Los productos biorreabsorbibles que se comercializan actualmente incluyen productos fabricados a partir de polímeros de moldeado por inyección, las mezclas de polímeros y copolímeros. Estos productos se han utilizado en las áreas de implantes craniomaxilofacial e implantes que no soportan carga de fijación de la fractura, tales como pernos y tornillos, para las aplicaciones en la muñeca y el tobillo y para volver a colocar tejidos blandos, como los ligamentos y los tendones a los huesos. Además, también hay disponibles algunos productos para la columna vertebral que hacen uso de las propiedades de compresión de estos polímeros. Los productos, incluidos estos materiales, son fáciles de procesar, pero están limitados por las propiedades mecánicas de los materiales. Estos materiales tienen una resistencia a la tensión en el rango de entre cerca de 50 MPa a 100 MPa. Dependiendo de la elección de polímero o copolímero, los productos de esta categoría mantienen la mayor parte de su fuerza por menos de 12 semanas. Por lo tanto, estos materiales no son adecuados para aplicaciones de fijación de fracturas más allá de simples pasadores sin carga y tornillos.

30

35

40

Otros productos biorreabsorbibles que se comercializan actualmente incluyen productos auto-reforzados que han mejorado su resistencia debido a la orientación del polímero durante el procesamiento del producto. A pesar de que estos productos tienen una mayor fuerza, su resistencia a la flexión es apenas de sólo alrededor de 250 MPa. Esto limita el uso de esta tecnología a la fijación de fracturas con tornillos y pernos.

45

Recientemente, se han fabricado dispositivos con polímeros compuestos reforzados con fibra utilizando de compuestos con fibras de ácido poliglicólico (PGA). Estos compuestos tienen una fuerza inicial buena, pero sufren una rápida pérdida de fuerza debido a la rápida hidrólisis de estas fibras. Se han fabricado dispositivos con fibras PLLA y PDLLA como material matriz, por ejemplo como se describe en EP0299004. Desafortunadamente, esta matriz se rompe rápidamente y da como resultado que los compuestos pierden rápidamente la fuerza. Otros intentos han utilizado co-polímeros que contienen PLLA como fibra de refuerzo, tales como copolímeros PLLA-co-PGA en una proporción de 82:18. Sin embargo, ha habido dificultades para encontrar un adecuado material con un polímero matriz que pueda ser transformado en un compuesto sin degradar o romper la fibra de refuerzo. Más recientemente, se han hecho compuestos en donde la matriz ha sido un polímero con la misma composición química que la fibra o donde la matriz era una mezcla, siendo la mayoría de la mezcla un polímero con la misma composición química que la matriz. Estos compuestos tienen una dotación inicial de flexión de entre 120 a 140 MPa, perdiendo la mayor parte de su en aproximadamente 12 semanas de uso.

50

55

Los intentos de frenar la degradación de la matriz polimérica han incluido la modificación de la composición para aumentar la hidrofobicidad del polímero. Sin embargo, esto aumenta tanto la cristalinidad del polímero matriz del

60

polímero, que no es deseable desde una perspectiva biológica, o hace que el polímero sea muy dúctil si se añade un componente de goma hidrofóbicas, tal como la policaprolactona (PCL). También se han añadido materiales amortiguación, como el carbonato de calcio, a los polímeros para reducir las tasas de degradación y mejorar las propiedades biológicas, tales como la osteoconductividad. Sin embargo, con el fin de obtener los efectos beneficiosos de carbonato de calcio se necesita su presencia en altos niveles de alrededor del 30% por peso de la composición. Puesto que un compuesto de polímero de fibra contiene al menos el 50% de fibra en volumen, se prevé que un carbonato de calcio que contiene la matriz pueda interferir negativamente con la interfaz entre el polímero matriz y las fibras de refuerzo. Esto podría resultar en que el material compuesto reforzado con fibra se debilite de forma sustancial o incluso se rompa en pedazos antes de la curación completa de una fractura.

Para poder fabricar un material adecuado con compuestos reforzados con fibra, la fibra y material de la matriz deben tener ciertos requisitos. La fibra tiene que tener tanto una alta resistencia inicial a la tensión y la capacidad de retener la mayor parte de esta fuerza para que la fractura se cure. Para tener una alta resistencia inicial, las fibras deben ser altamente orientadas y estar presentes en alrededor del 40% en volumen del compuesto. Además, las fibras también debe tener cierta cristalinidad, ya que esto da estabilidad contra la relajación de la orientación de la fibra.

El material de la matriz también debe ser capaz de retener la mayor parte de su fuerza durante un tiempo adecuado, aproximadamente entre 6 a 12 semanas, para que la fractura se cure. Para lograr esto, la matriz debe tener un alto y suficiente peso molecular inicial. A medida que se degradan los polímeros, las disminuciones de peso molecular y los polímeros se vuelven frágiles y pierden sus propiedades mecánicas. Aditivos tales como materiales de carbonato de calcio u otros materiales de amortiguación, se pueden agregar a la matriz para controlar la velocidad de degradación. La cantidad del material de amortiguamiento debe ser alrededor de 30% en peso de la matriz sin que ello interfiera con la interfaz entre la matriz polimérica y las fibras de refuerzo.

Además, el material de la matriz debe ser procesable a una temperatura que sea lo suficientemente baja para no afectar significativamente la resistencia de la fibra y para que se adhieran lo suficiente a la fibra para permitir la transferencia de la tensión de la matriz a la fibra. Para lograr esto, co-polímeros tanto semi-cristalinos y amorfos pueden ser utilizados. Los co-polímeros semi-cristalinos están compuestos de ácido láctico y una o más unidades monoméricas adicionales cuya función es bajar el punto de fusión de los co-polímeros de matriz a un punto donde la fuerza de la fibra no se vea afectada durante la etapa de consolidación. Materiales amorfos o no cristalinos, tales como polímeros de ácido poli (D-láctico), son adecuados para el procesamiento de la fibra, ya que se ablandan a temperaturas relativamente bajas. Sin embargo, estos materiales no tienen un tiempo de retención de la fuerza largo. Esta retención de la fuerza se puede mejorar mediante la incorporación de un material de amortiguación, como el carbonato de calcio, en el material de la matriz. En este caso, el carbonato de calcio actúa tanto como un amortiguador y también como reductor la sensibilidad térmica del polímero a la ruptura durante el proceso. En conjunto, el efecto del carbonato de calcio es tanto reducir la tasa de degradación del polímero y ayudar a conservar el peso molecular durante el proceso, sin que ello interfiera con la interfaz entre la matriz polimérica y las fibras de refuerzo.

La presente divulgación incorpora estos requisitos para producir un material reabsorbible que tiene una alta resistencia inicial y conserva una parte importante de esta fuerza durante un tiempo útil.

Resumen de la invención

En un aspecto, la presente divulgación se relaciona con un material compuesto reforzado con fibra incluyendo un material de fibra de PLLA, tal como un material de fibra continua PLLA, y un material matriz que no tiene el mismo elemento de la composición química que el material de la fibra. En una realización, el compuesto más futuro incluye un agente de la degradación de control dispersos en el material de la matriz. En otra realización, el control de la degradación del agente incluye un material de amortiguación seleccionados de un grupo que incluye el carbonato de calcio, carbonato de calcio de hidrógeno, fosfatos de calcio, fosfato tricálcico, fosfato dicálcico, carbonato de magnesio y carbonato de sodio. En otra realización, la degradación de control incluye un agente de sal común. En una realización, el agente de la degradación de control se selecciona de un grupo que incluye un material de amortiguación, una sal común, y sus combinaciones. En otra realización, el control de la degradación de agente está entre 0,1% a alrededor del 40% en peso del material de la matriz. En otra realización, el compuesto más futuro incluye un acelerador dispersos en la fibra o material de la matriz. En otra realización, el PLLA material de la fibra es de aproximadamente 50% en volumen del compuesto. En una realización, el material de fibra, que es bioabsorbibles, tiene una resistencia a la tensión de entre cerca de 500 MPa a 2000 MPa y un peso molecular de entre cerca de 290.000 g / mol y cerca de 516.000 g / mol.

En una realización, el material de la matriz es biorreabsorbibles y se selecciona de un grupo que incluye un polímero, un copolímero, y la mezcla de un polímero. En otra realización, cuando una mezcla de polímeros se utiliza

5 como la matriz, la mezcla incluye por lo menos dos polímeros y por lo menos uno de los polímeros tiene una composición de elementos químicos que es diferente a la de la fibra. En otra realización, el polímero que tiene una composición de elementos químicos que es diferente a la de la fibra consta de al menos el 50% de la mezcla del polímero. En otra realización, el polímero que tiene una composición de elementos químicos que es diferente a la de la fibra está compuesta por más de 50% de la mezcla del polímero. En otra realización, el material de la matriz es bioabsorbibles.

10 En otra realización, el compuesto tiene una resistencia inicial a la tensión mínima de 250 MPa y conserva al menos el 75% de la resistencia inicial de por lo menos 8 semanas. En una realización, el material compuesto incluye una resistencia a la flexión de unos 200 MPa y una resistencia al corte de al menos 140 MPa.

15 La presente divulgación incluye un material compuesto reforzado con fibra de tener un material matriz, un material de fibra de vidrio, y un agente de control de la degradación. En una realización, el material de la matriz se selecciona de un grupo que incluye un polímero, un copolímero, y la mezcla de un polímero. En una realización, el material de la matriz es bioabsorbibles. En otra realización, el material de fibra de vidrio es bioabsorbibles. En otra realización, el material de fibra de vidrio incluye una resistencia a la tensión entre cerca de 300 MPa y cerca de 1.200 MPa. En otra realización, el material de fibra de vidrio incluye un material hidrofóbico. En otra realización, el material de fibra de vidrio es cerca de 50% en volumen del compuesto.

20 En una realización, el control de la degradación del agente se dispersa en el material de la matriz. En otra realización, el agente de control de la degradación es recubierta por una superficie del material de fibra. En otra realización, el control de la degradación del agente es de entre 0,1% a alrededor del 40% en peso del material de la matriz. En otra realización, el control de la degradación de agente incluye un material de amortiguación seleccionados de un grupo que incluye el carbonato de calcio, carbonato de calcio de hidrógeno, fosfatos de calcio, fosfato tricálcico, fosfato dicálcico, carbonato de magnesio y carbonato de sodio. En otra realización, la degradación de control incluye un agente de sal común. En una realización, el agente de la degradación de control se selecciona de un grupo que incluye un material de amortiguación, una sal común, y sus combinaciones.

30 En otra realización, el compuesto tiene una resistencia inicial a la tensión mínima de 250 MPa y mantiene la resistencia inicial a la tensión por lo menos 8 semanas. En una realización, el compuesto incluye una dotación inicial de flexión de entre cerca de 250 MPa y 400 MPa. En otra realización, el compuesto incluye un módulo inicial de flexión de entre 20-30 GPa. En otra encarnación, el compuesto conserva alrededor del 98% de la masa inicial de al menos 2 semanas.

35 La presente divulgación acceso incluye un material compuesto reforzado con fibra de tener un material de la matriz, un material de fibra, y un agente de control de la degradación.

40 La presente divulgación incluye un material compuesto reforzado con fibra de tener un material de la matriz y un material de fibra de vidrio, donde el material de fibra de vidrio incluye una resistencia a la tensión de entre cerca de 300 MPa MPa y cerca de 1200.

45 La presente divulgación incluye un material compuesto reforzado con fibra de tener un material de fibra de PLLA y una matriz material, en donde el material de fibra incluye un peso molecular de entre cerca de 290.000 g / mol y cerca de 516.000 g / mol.

Descripción detallada de las realizaciones (Realización preferente)

50 La siguiente descripción de la puesta en práctica prefente es simplemente un ejemplo, y no es hábil para limitar la divulgación, aplicación o uso de la invención.

55 En un aspecto, la divulgación se relaciona con un material compuesto reforzado con fibra conteniendo un material con fibra de PLLA y un material matriz que no tiene la misma composición química que el material fibroso.

Una fibra continua de PLLA se saca y se dirige a proporcionar a la fibra con una resistencia a la tensión de entre cerca de 500 MPa a 2000 MPa y un peso molecular de entre cerca de 290.000 g/mol a cerca de 516.000 g mol. El proceso de extrusión y el dibujo utilizado para hacer la fibra puede ser de cualquier proceso de extrusión y dibujo conocido para un experto en la materia. El material de fibra de PLLA supone cerca del 50% del volumen de material compuesto y es bioabsorbible.

60 El material matriz, que es bioabsorbible y seleccionado de entre un grupo que incluye a un polímero, un copolímero,

y una mezcla de polímeros, se compone entonces. A los efectos de esta descripción, un material matriz que no tiene la misma composición química que el material de la fibra se define como la siguiente: Si el material matriz es un polímero, el polímero no puede ser un material polilactida puro. Si el material matriz es un copolímero, por lo menos una de las especies monoméricas no es un monómero de lactona. Si el material matriz es una mezcla de polímeros, por lo menos uno de los polímeros tiene una composición de elementos químicos que es diferente a la de la fibra. El polímero que tiene una composición de elementos químicos diferentes a la de la fibra consta de al menos el 50% o más de la mezcla del polímero. Alternativamente, un material de la matriz que tiene la misma composición química que el material de fibra, opción que queda incluida en esta divulgación, se define como la siguiente: Si el material matriz es un polímero, el polímero es un material polilactida puro. Si el material matriz es un copolímero, entonces ambas especies monoméricas son monómeros lactona. Si el material matriz es una mezcla de polímeros, entonces, los dos polímeros son materiales puros polilactida.

El compuesto puede incluir además un agente de control de la degradación. A los efectos de esta divulgación, el agente de la degradación de control puede incluir un material de amortiguación, una sal común, y sus combinaciones. El material amortiguador se selecciona de un grupo que incluye, pero no limitado a, el carbonato de calcio, carbonato de calcio de hidrógeno, fosfatos de calcio, fosfato tricálcico, fosfato dicálcico, carbonato de magnesio y carbonato de sodio. La sal común es soluble en agua y puede ser orgánica o inorgánica. Además, la sal puede basarse, sin limitación alguna, en uno de los siguientes: un metal del Grupo I, incluyendo pero no limitado a, el litio, sodio y potasio, un metal del grupo II, incluyendo pero no limitado a, el berilio, magnesio, calcio, estroncio y bario, metales de transición, incluyendo pero no limitado a, cobre, zinc, plata, oro, hierro y titanio, un metal del grupo III, incluyendo pero no limitado a, el aluminio y el boro. Además, la sal puede incluir, sin limitación, un carbonato, un carbonato de hidrógeno, un fosfato, un fosfato de hidrógeno, silicatos, polifosfatos y polisilicatos. Por último, la sal puede ser un solo elemento, un compuesto o una mezcla de los mismos.

El agente de la degradación de control se dispersa en el material de la matriz y se utiliza como agente de amortiguamiento y para frenar la degradación del compuesto. El agente de control de la degradación supone entre el 0,1% a alrededor de un 40% del peso del material matriz. El compuesto puede incluir además un acelerador, como el ter-butil éster del ácido láurico o el éster ditertiary butílico del ácido fumárico, disperso en el material matriz o en el material fibroso. Otros aceleradores conocidos por el experto en la materia pueden ser utilizados. El uso de estos aceleradores acelera la velocidad de degradación de la fibra o matriz.

El material compuesto tiene una resistencia inicial a la tensión mínima de 250 MPa y conserva al menos el 75% de esta resistencia por lo menos 8 semanas. A los efectos de esta divulgación, una resistencia a la tensión inicial se entiende la resistencia a la tensión del material compuesto antes de la degradación. Además, el compuesto tiene una resistencia a la flexión de 200 MPa y una resistencia al corte de al menos 140 MPa.

En otro aspecto, la presente divulgación se relaciona con un material compuesto reforzado con fibra incluyendo un material matriz, un material de fibra de vidrio, y un agente de control de la degradación.

El material matriz puede ser cualquier polímero biodegradable, mezcla del polímero, copolímero, u otro material biodegradable conocido por el experto en la materia. Ejemplos de polímeros biodegradables incluyen ácidos polihidroxilados alfa, poliglicolida (PGA), poli (L-láctico), poli (D, L-láctico), poli (. Epsilon.-caprolactona), poli (carbonato de trimetileno), polióxido de etileno (PEO), poli (.beta.hidroxi butirato) (PHB), poli (.Beta.-hidroxivalerato) (PHVA), poli (p-dioxanona) (PDS), poli (ortoésteres), policarbonatos derivados de la tirosina, polipéptidos, poliuretano, y sus combinaciones.

El material de fibra de vidrio es biobsoorbible y representa alrededor del 50% en volumen del compuesto. El material de fibra de vidrio puede ser extruído y tirado por cualquier proceso de extrusión y dibujo conocido para un experto en la materia. La fibra incluye una resistencia a la tensión de entre cerca de 300 MPa y cerca de 1200 MPa. Además, el material de fibra puede incluir un material hidrofóbico para frenar la degradación del material de fibra de vidrio. El material hidrofóbico puede ser un componente de la composición del material de fibra de vidrio o recubierta por una superficie del material de fibra de vidrio. Ejemplos de materiales hidrofóbicos incluyen, sin limitación, policaprolactona, poli-para-xylylene (Parileno por ejemplo), isómeros y co-polímeros de polilactida, polipéptido, materiales cerámicos (por ejemplo, hidroxapatita u otra forma de fosfato de calcio), y cualquier otro material orgánico o inorgánico hidrofóbico que disminuya la penetración del agua en la fibra. A los efectos de esta divulgación, las fibras de vidrio son cerca del 50 mol% de óxido de potasio (K₂O), cerca de 30 mol% de óxido de calcio (CaO), cerca de 15 mol% de óxido de sodio (Na₂O), y 5 mol% de óxido de hierro (Fe₂O₃). En cualquier caso, fibras de vidrio con diferentes composiciones pueden ser utilizadas.

El agente de control de la degradación puede ser del mismo tipo que los descritos anteriormente y se pueden dispersar en el material matriz o recubrir la superficie del material fibroso. El agente actúa como un medio para

controlar la degradación del compuesto y / o la fibra de vidrio. En concreto, en lo que respecta a las fibras de vidrio, se cree que la sal común reduce sustancialmente la liberación de iones de las fibras. Cuando el agente de control de la degradación se dispersa en el material matriz, el agente representa entre el 0,1% a alrededor del 40% en peso del material matriz.

5 El compuesto tiene una resistencia inicial a la tensión mínima de 250 MPa y es capaz de mantener esta resistencia a la tensión inicial por lo menos 8 semanas. Además, el compuesto incluye una dotación inicial de flexión de entre cerca de 250 MPa y 400 MPa. Además, el compuesto conserva alrededor del 98% de la masa inicial al menos 2

10 Las fibras de refuerzo de los dos compuestos, como se describió anteriormente, de preferencia con propiedades mecánicas que no quedan afectadas cuando se probó en un entorno fisiológico (acuoso, 37 ° C). Las fibras son preferentemente insolubles en el disolvente utilizado para disolver la matriz polimérica. Además, el agente que controla la degradación de ambos compuestos debe ser uno que reacciona con el ácido de los subproductos que se generan durante la degradación de la fibra de polímero o matriz o la fibra de vidrio, incluyendo, sin limitación, el ácido láctico, ácido glicólico, ácido caproico, y las diferentes formas de ácido fosfórico. Cuando el agente de control de la degradación es en forma de partículas, las partículas pueden tener varios tamaños, que van desde cerca de 1 mm a unos 10 nm, y diferentes geometrías tales como agujas, plaquetas cúbicas, fibras, esferas y otras geometrías conocidas por el experto en la materia. Es importante, pero no obligatorio, que las partículas tengan una forma que mejore las propiedades mecánicas de las partículas.

Los agentes biológicos, tales como células, factores de crecimiento, antibióticos, antimicrobianos, u otros factores, pueden agregarse a uno o más componentes de los materiales compuestos para promover la curación de la fractura. Más detalles se pueden derivar de los ejemplos a continuación.

25 **EJEMPLO 1**

La fibra PLLA se hizo por primera vez tomando gránulos PLLA con una viscosidad intrínseca nominal de 3,8 extruyendo los gránulos en una fibra. Se utilizó un estirador de tornillo equipado con una bomba de engranajes y un dado hilera de 2 mm. La extrusora también disponía de un elemento para el enfriamiento del aire. La fibra fue sacada por lotes en los carretes para el paso siguiente del proceso. Posteriormente, la fibra se extendió progresivamente a temperaturas elevadas para producir un diámetro final de ca. 100 μm y un cociente de drenaje de entre 8 y 15. El peso molecular final de la fibra estaba entre cerca de 290.000 g/mol^{-1} a cerca de 516.000 g/mol^{-1} . La fibra resultante tenía una fuerza media de tensión de más de 800 MPa.

35 Se hicieron entonces compuestos con un 85:15 copolímero de PDLLA y PGA con una adición de 35% en peso de carbonato de calcio (CaCO_3) como material matriz. Las fibras de poli (L-láctico) resultantes fueron heridas a continuación, en torno a un soporte con barras paralelas separadas a una distancia constante. Cada muestra de fibra fue envuelta alrededor de 75 veces en el soporte, lo que resulta en 150 fibras de cada compuesto. La matriz se disolvió en un disolvente, acetato de metilo, a un 10% peso / volumen de disolvente. Las fibras se recubrieron con la mezcla de disolvente y polímero. El compuesto fue colocado entonces en un horno de vacío a 40 ° C durante 12 horas para eliminar el disolvente.

45 El compuesto fue colocado entonces en un molde cilíndrico a 165 ° C. Esta temperatura se utiliza para fundir el material de la matriz y permitir que fluya, consolidando el compuesto. Una vez que se alcanza el equilibrio térmico, se aplica una ligera tensión a las fibras para alinearlas en el molde. El molde se cierra para que se complete la consolidación de las fibras y la matriz. El molde cerrado se mantiene a 165 ° C durante 5 minutos y luego se retira de la prensa caliente y se coloca entre bloques de metal frío para enfriar el compuesto a temperatura ambiente y permitir que la tensión de las fibras se libere.

50 Las muestras de los compuestos tenían en solución amortiguadora de fosfato (PBS) a 37 ° C. El diámetro medio de las muestras fue alrededor de 1,7 mm. Los compuestos fueron retirados de la solución de envejecimiento, secados, y probados con un test de flexión en 3 puntos. Como se muestra en la Tabla 1, las muestras fueron analizadas por su resistencia inicial a la tensión y su resistencia a la tensión a los 6, 10, 12, y 16 semanas. En comparación con la resistencia a la tensión inicial, la resistencia a la tensión del material compuesto durante las semanas siguientes se mantuvo alta.

TABLA 1

Semana	Fuerza tensora /MPa
0	325
6	319
10	338
12	291
16	315

EJEMPLO 2

- 5 Se realizaron compuestos con el método descrito en el ejemplo 1, con y sin mezcla de CaCO₃ en la matriz, y con una gama de diferentes materiales de la misma. Los compuestos resultantes fueron probados por su resistencia a la flexión en 3 puntos. Los pines fueron de 2 mm de diámetro y probados en una horquilla de 16:1 de ratio de diámetro. Los resultados se presentan en la Tabla 2. Está claro que las propiedades mecánicas de los compuestos que contienen un agente de control de la degradación no quedan significativamente comprometidos por la presencia del material.
- 10

TABLA 2

Material matriz	Fuerza tensora flexural /MPa
PLLA-co-PGA (85:15)	342
PLLA-co-PGA (82:18)	299
PLLA-co-PGA (82:18) + 30 wt% CaCO ₃	311
PDLA-co-PGA (85:15) + 35 wt% CaCO ₃	323

EJEMPLO 3

- 15 Se realizaron compuestos que incluían fibras de ácido poli-L-láctico (PLLA) y matriz de copolímero de ácido poli-L-láctico (PLLA) y ácido poliglicólico (PGA) (PLGA 85:15) utilizando el método descrito en el ejemplo 1.
- 20 El compuesto no incluye carbonato de calcio u otros agentes de control de la degradación. Las propiedades de flexión y corte de los pernos resultantes fueron probados, a través de una prueba de flexión de 3 puntos, después del envejecimiento en PBS a 37 ° C. Los resultados se presentan en la Tabla 3.

EJEMPLO 4

- 25 40 g de poli (D, L-láctico-co-glicólico) se disolvieron en 360 ml de CHCl₃ para producir una solución clara y 61,54 g de carbonato de calcio (CaCO₃) lleno de poli (D, L-láctico-co-glicólico) fueron disueltos en 360 ml de CHCl₃ para producir una suspensión de partículas de CaCO₃ en la solución del polímero. 1m de madejas de fibra de vidrio, con las propiedades que se muestran en la Tabla 4 y un peso de entre 4,56 gy 7,32 g, se sumergieron entonces en las soluciones y se introdujo en una campana de humo para permitir que el disolvente se evaporase. Las tiras de fibras recubiertas resultantes se secaron en vacío a 80 ° C por debajo de 1 mbar hasta llegar a masa constante. Los pesos y las composiciones de las madejas secas se muestran en la Tabla 5.
- 30

TABLA 4

Fibra	A	B	C
Número de especímenes	n=15	n=16	n=11
Diámetro (μm)	18 ± 5	36 ± 6	24 ± 5
Fuerza tensora al punto de quiebra (MPa)	1200 ± 320	560 ± 190	313 ± 280
Acorde de módulo tensil (GPa) (tensión 0.1% a 0.3%)	101 ± 18	82 ± 24	39 ± 15

TABLA 5

Solución de recubrimiento	madeja (g)	madeja recubierta (g)	Fibra (% v/v)
Relleno Poli (D,L-lactido-co-glicólico)	5.75	9.45	53.7
	7.32	9.95	67.5
Poli (D,L-lactido-co-glicólico)	4.56	6.31	58.0
	6.68	8.58	65.1

5

10

15

Las tiras de fibra recubiertas se cortaron en tramos de 120 mm de longitud y se moldearon por compresión a 160°C para producir barras de compuestos con medidas nominales de $10 \times 3 \times 120$ mm. Las barras se miden y se pesan con precisión para el cálculo de sus composiciones. Las propiedades mecánicas de flexión de los materiales compuestos se probaron utilizando un test de flexión en 3 puntos. La relación entre longitud y distancia de los compuestos fue de 32 y la velocidad de la prueba fue de $4,74$ mm / min. Los tramos se determinan a partir de tres mediciones y la resistencia al fallo en un espécimen. Las composiciones y los resultados de las propiedades mecánicas se muestran en la Tabla 6. El cuadro muestra que los compuestos de fibra de vidrio tiene una resistencia a la flexión muy similar a los compuestos de polímero de fibra en la Tabla 2. A los efectos de esta divulgación, el módulo es una magnitud que expresa el grado en que una sustancia posee cierta propiedad, como la elasticidad por ejemplo.

TABLA 6

Polímero de matriz	Fibra (% v/v)	Módulo (Gpa)	Fuerza (Mpa)	Tensión para fallo (%)
Relleno Poli (D,L-lactido-co-glicólico)	60.6	26.6 ± 1.1	297.4	1.1
Poli (D,L-lactido-co-glicólico)	61.6	25.9 ± 0.3	297.1	1.2

20

EJEMPLO 5

25

Se preparan soluciones de 10% w/w de poli (DL-láctico-co-glicólico) 85:15 y 35% w/w (del peso del polímero) CaCO_3 en CH_2Cl_2 . Aprox. Se pesan 50 cm de longitud de fibra de vidrio (50% mol de P_2O_5 , 30-40% molar de CaO , Na_2O 5.15 mol%, 5% mol de Fe_2O_3) con un peso entre 1,5 y 7 g, se sumerge en la solución de polímero, y se

introduce en una campana de humos para su secado durante una noche. Las fibras luego se secan al vacío a 80 ° C y se vuelven a pesar. Las tiras de composite se cortan en tramos de 12 mm de longitud y se mezclan.

- 5 Los compuestos se moldean por compresión en un molde de aluminio con una cavidad de 120 x 3 x 10 mm. El molde se llena de una tira de tela de vidrio impregnada de PTFE para que el producto se elimine con mayor facilidad. El moldeado se realiza a 160 ° C bajo presión de 100 kN. El molde se precalienta y luego se colocan una o dos tiras en la cavidad. Una vez que el molde se llena, la presión se aplica durante unos segundos, el molde se vuelve a abrir, y se agregan más tiras. Esto se repite hasta que no quepan más tiras en el molde. El molde se enfría a temperatura ambiente bajo presión. Las barras compuestas se recortan y, a continuación se cubren con una capa de llenado de la matriz para sellar los extremos. El peso y la composición de las fibras se muestran en la Tabla 7.
- 10

TABLE 7

Tipo de compuesto	n	Peso (g) antes de cierre		Volumen (ml)		densidad (g/ml)		Fracción de fibra (v/v)			
		significa	desviación standar (σD)	significa	desviación standar (σD)	mean	desviación standar (σD)	significa	desviación standar (σD)	Max	Min
15% Na2O	11	7.1146	0.2102	3.34	0.06	2.13	0.06	69.9	5.8	76.2	57.4
5% Na2O	13	6.9774	0.1987	3.30	0.09	2.12	0.03	67.9	3.5	74.3	63.6

- 15 Todas las muestras fueron analizadas para evaluar la rigidez a la flexión y probadas para el fracaso. Las pruebas se realizaron con un test de flexión en 3 puntos, con un período de prueba de 90 mm y el grosor y la anchura medidos para cada muestra. Para las mediciones de módulo, la desviación realiza en un desplazamiento de la cruceta de 4.74 mm / min utilizando una célula de carga 100N. La fuerza se mide utilizando una célula de carga de 10 kN. Las composiciones y los resultados de las propiedades mecánicas se muestran en la Tabla 8.

20

TABLA 8

Tipo de compuesto	Tensión flexural (MPa)	Módulo flexural (GPa)
15% Na2O	272.2 ± 31.0	26.8 ± 1.7
5% Na2O	334.6 ± 22.5	27.3 ± 1.9

EJEMPLO 6

- 25 Se sumergen materiales compuestos de fibra de vidrio, como los preparados en el ejemplo 5, con y sin CaCO3 mezclado en la matriz en frascos de 300 ml de solución salina tampón fosfato (PBS) y se coloca en una incubadora a 37 ° C. Las muestras se retiran para su análisis después de 14 días, y se registra su masa seca. Las muestras que contienen CaCO3 habían conservado el 98% de su masa seca inicial, mientras que los que no contenían CaCO3 habían conservado sólo el 63% de su peso seco inicial.

- 30 El material de fibra de polímero de la presente descripción incluye una fibra de ácido poliláctico de alta resistencia y un material matriz que es adecuado para trabajar con esta fibra. La matriz permite una buena resistencia interfacial entre la fibra y la matriz, que proporciona al compuesto una alta resistencia mecánica y una tasa de degradación reducida. También se divulgan los materiales poliméricos y compuestos de fibra de vidrio con una concentración del tampón material que se ha demostrado que no causará perjuicio interferir con la relación entre las matrices de polímeros y los materiales de fibra. Por el contrario, los resultados de las pruebas muestran que el material de amortiguación trabaja para proporcionar al compuesto con la capacidad de retener la mayor parte de su fuerza inicial durante un largo periodo de tiempo al hacer más lenta la velocidad de degradación de la matriz del polímero y, en el material compuesto de fibra de vidrio, la tasa de degradación de la fibra de vidrio.
- 35

- 40 Un material compuesto que contiene un material matriz y una mezcla de las anteriormente descritas fibras de vidrio y de polímeros, con o sin un agente de control de la degradación, está también dentro del alcance de esta divulgación. La matriz y las fibras de vidrio y polímero pueden ser del mismo tipo y fabricadas por los mismos procesos que las matrices descritas anteriormente. Además, los agentes de control de la degradación pueden ser del mismo tipo que se describe anteriormente. Por otra parte, las condiciones de transformación para la fabricación de material compuesto pueden ser las mismas que las condiciones de transformación para hacer las anteriormente descritos compuestos de fibra de polímero.
- 45

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un material compuesto reforzado con fibras que comprende:
un material de fibra de PLLA, y un material matriz que no tiene el mismo elemento de la composición química que el material de la fibra.
2. El material compuesto de la reivindicación 1 que comprende además un agente de control de degradación disperso en el material de la matriz.
- 10 3. El material compuesto de la reivindicación 1 que comprende además un acelerador disperso en al menos uno de los materiales de la matriz o el material de fibra PLLA.
- 15 4. El material compuesto de la reivindicación 2 ó 3 en donde el agente de control de degradación se selecciona del grupo que incluye un material de amortiguación, una sal común o combinaciones de los mismos.
5. El material compuesto de la reivindicación 4 en donde el material de amortiguación es seleccionado de un grupo que consiste esencialmente de carbonato de calcio, carbonatos de hidrogeno de calcio, fosfatos de calcio, fosfatos dicálcicos, fosfatos tricálcicos, carbonato de magnesio y carbonato de sodio.
- 20 6. El material compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5 en donde el agente de control de degradación comprende entre 0,1% y un 40% de peso del material de la matriz.
- 25 7. El material compuesto de una reclamación anterior en donde el material de fibra de PLLA cuenta con un material continuo de fibra PLLA.
8. El material compuesto de una reivindicación anterior en donde el material de fibra PLLA abarca cerca de 50% en volume del compuesto.
- 30 9. El material compuesto de cualquiera de las anteriores reivindicaciones en donde el material de fibra comprende una resistencia a la tensión de entre 500 MPa a 2000 MPa.
10. El material compuesto de la reivindicación 9 en donde el material de fibra comprende una resistencia a la tensión de 800 MPa.
- 35 11. El material compuesto de cualquiera de las anteriores reivindicaciones en donde el material de fibra incluye un peso molecular de entre 290.000 g / mol a 516.000 g / mol.
- 40 12. El material compuesto de cualquiera de las anteriores reivindicaciones en donde el material de la matriz se selecciona de un grupo que consiste esencialmente en un polímero, un copolímero, y la mezcla de un polímero.
13. El material compuesto de la reivindicación 12 en donde la mezcla del polímero incluye al menos dos polímeros, en donde por lo menos un polímero de la mezcla tiene un elemento de la composición química que es diferente al de la fibra.
- 45 14. El material compuesto de la reivindicación 13 en donde el polímero que tiene una composición de elementos químicos que es diferente a la de la fibra constituye al menos el 50% de la mezcla del polímero.
- 50 15. El material compuesto de cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en donde el material de la fibra o el material compuesto es bioabsorbible.
- 55 16. El material compuesto de cualquiera de las anteriores reivindicaciones en donde el compuesto tiene una resistencia mínima inicial a la tensión de 250 MPa.
17. El material compuesto de la demanda 16 en donde el compuesto conserva al menos el 75% de la resistencia inicial de por lo menos 8 semanas.
18. El material compuesto de cualquiera de las anteriores reivindicaciones en donde el compuesto tiene una resistencia a la flexión de 200 MPa.