(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 728 913**

(51) Int. Cl.:

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

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.03.2012** **PCT/EP2012/001197**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **27.09.2012** **WO12126600**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2012** **E 12709292 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019** **EP 2686026**

(54) Título: **Partículas de material compuesto microestructuradas**

(30) Prioridad:

18.03.2011 EP 11002245

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.10.2019

(73) Titular/es:

SCHAEFER KALK GMBH & CO. KG (100.0%)
Louise-Seher-Strasse 6
65582 Diez, DE

(72) Inventor/es:

VUCAK, MARIJAN y
NOVER, CHRISTOPH

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 728 913 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

Partículas de material compuesto microestructuradas

La presente invención se refiere a partículas de material compuesto microestructuradas y a su uso.

Los materiales compuestos (*composite*) son ya conocidos y designan un material de dos o más materiales unidos, que tiene unas propiedades de material distintas a las de sus componentes individuales. Para las propiedades de los materiales compuestos son de gran importancia las propiedades materiales y la geometría de los componentes. En particular, con frecuencia, los efectos de tamaño desempeñan un papel. La unión tiene lugar por regla general mediante arrastre de materia o de forma o una combinación de ambos.

Son en sí ya conocidas también las partículas de material compuesto microestructuradas.

Por ejemplo, la solicitud de patente europea EP 0 523 372 A1 haciendo referencia a la solicitud de patente japonesa JP62083029 A, divulga un procedimiento en el que un primer material (las denominadas partículas madre) con un segundo material, que se compone de partículas más pequeñas (las denominadas partículas hijas), se aplica como recubrimiento sobre la superficie. Con este fin se emplea preferentemente un dispositivo de modificación de superficie ("*hibridador*"), que comprende un rotor de alta velocidad, un estator y un recipiente esférico, que preferentemente presenta medidores internos.

Las partículas madre y las partículas hijas se mezclan, preferentemente de manera finamente distribuida y se introducen en el hibridador. Allí se distribuye finamente de manera preferente adicionalmente y preferentemente se expone repetidamente a fuerzas mecánicas, en particular fuerzas de propulsión, fuerzas de compresión, fuerzas de fricción y fuerzas de cizalladura así como a las interacciones mutuas de las partículas, para incrustar de manera homogénea las partículas hijas en las partículas madre. Las velocidades de rotor preferidas se encontrarán en el intervalo de 50 m/s a 100 m/s, con respecto a la velocidad circunferencial.

Además la solicitud de patente europea EP 0 523 372 A1 describe una fijación de las partículas de material compuesto mediante proyección de plasma térmica, empleándose preferentemente un dispositivo de pulverización de plasma de presión negativa ("*reduced pressure plasma spraying device*"), que presenta preferentemente una potencia de al menos 30 kW.

De esta manera se obtiene un material médico que comprende un sustrato de un material de alta resistencia y alta bioestabilidad así como una capa formada sobre el mismo, que puede obtenerse mediante pulverización de plasma de una sustancia con alta bioafinidad. Sustancias preferidas con alta bioafinidad comprenden hidroxiapatita, fosfato de tricalcio, biovidrios y otras sustancias con propiedades similares.

La solicitud de patente alemana DE 42 44 254 A1 se refiere a un procedimiento para la fabricación de partículas de material compuesto mediante fijación de una sustancia sobre la superficie de un material termoplástico, que tiene un diámetro de partícula promedio de 100 µm a 10 mm, comprendiendo la sustancia un diámetro de partícula menor y una resistencia al calor mejor que el material termoplástico, comprendiendo el procedimiento las etapas:

- o en primer lugar calentar la sustancia, que tiene el diámetro de partícula menor y la resistencia al calor mejor que el material termoplástico, hasta una temperatura, que no es menor que el punto de reblandecimiento del material termoplástico, con agitación en un dispositivo que tiene un mecanismo agitador y un equipo calefactor;
- o añadir el material termoplástico al dispositivo; y
- o fijar la sustancia con la mejor resistencia al calor sobre la superficie del material termoplástico.

Como material termoplástico (partículas madre) de las partículas de material compuesto se mencionan por ejemplo microgránulos o perlas de distintas resinas termoplásticas que pueden obtenerse comercialmente o plásticos, tales como por ejemplo ABS, AS, MBS, poli(cloruro de vinilo), poliacetal, poliamida, polietileno, polipropileno, poli(tereftalato de etileno), poliestireno, policarbonato, poliacrilatos. El diámetro de partícula promedio de las partículas madre estará preferentemente en el intervalo de 100 µm a 10 mm.

Como sustancia (partículas hijas) se mencionan en particular partículas de material inorgánico, tales como partículas que contienen silicato (por ejemplo perlas de vidrio, entre otras), partículas de óxido de aluminio y partículas de óxido de zirconio así como partículas de distintos metales, que son extraordinariamente resistentes al calor y resistente al desgaste. El diámetro de partícula promedio de las partículas hijas será menor que el de las partículas madre y preferentemente será 1/10 o menos del diámetro de partícula promedio de las partículas madre, es decir habitualmente en el intervalo de 1 µm a 1 mm.

La solicitud de patente europea EP 0 922 488 A2 se refiere a partículas de material compuesto sólidas que se obtienen mediante modificación de la superficie de una partícula sólida, fijándose partículas finas a la superficie de la partícula que funciona como núcleo, en el que puede crecer un cristal o cristales de las partículas finas sobre una combinación del núcleo y de las partículas finas, para fijar invariablemente las partículas finas sobre la partícula de

núcleo de una manera resistente al pelado.

Núcleos adecuados comprenden, entre otros, derivados de celulosa, derivados de almidón así como polímeros sintéticos, tales como nailon, polietileno y poliestireno.

Las partículas finas adecuadas comprenden, entre otros, carbonatos, fosfatos y hidrogenofosfatos, tales como monohidrogenofosfato de calcio.

La patente americana US 6.403.219 B1 divulga partículas de material compuesto sólidas, que se obtienen mediante modificación de la superficie de una partícula de núcleo sólida, fijándose partículas a la superficie de la partícula de núcleo de manera no pelable, en donde se hace crecer un cristal de un componente de partícula fijado en forma de columna o en forma de aguja sobre la partícula de núcleo, estando pegadas las partículas fijadas sobre la superficie de la partícula de núcleo.

Los núcleos adecuados comprenden, entre otros, derivados de celulosa, derivados de almidón así como polímeros sintéticos, tales como nailon, polietileno y poliestireno.

Las partículas finas adecuadas comprenden, entre otros, carbonatos, fosfatos e hidrogenofosfatos, tales como monohidrogenofosfato de calcio.

El ejemplo de trabajo de este documento describe la fabricación de partículas de material compuesto a partir de nailon 12 con un diámetro de partícula medio de 50 µm y monohidrogenofosfato de calcio en forma de tabla con longitud lateral media de aproximadamente 50 µm, ascendiendo la relación de cantidades a 10:1. Las partículas de material compuesto se obtienen con el uso de un dispositivo de modificación de superficie (Nara Machinery Co. NHS-0). A este respecto se tratan un polvo de nailon 12 y monohidrogenofosfato de calcio en primer lugar con el dispositivo de modificación de superficie y el producto resultante se suspende entonces en una suspensión de monohidrogenofosfato de calcio, para hacer crecer los cristales sobre la superficie. El modo de proceder de la patente US 6.403.219 B1 está relacionado por lo tanto con un esfuerzo considerable.

La solicitud de patente japonesa JP 9239020 A describe un material de implante para tejido duro, que comprende partículas de material compuesto, en el que partículas de un material con bioafinidad, tal como por ejemplo hidroxiapatita o fosfato de tricalcio, están dotadas de un revestimiento de un material con alta dureza, tal como por ejemplo dióxido de zirconio u óxido de aluminio.

La solicitud de patente US 2003/0124242 A1 se refiere a cápsulas con un recubrimiento mineral y un núcleo que comprende un compuesto polihidroxilado.

Como constituyentes del recubrimiento mineral se mencionan carbonatos de metal alcalinotérreo o carbonatos básicos, carbonatos de metal de transición básicos, sulfatos de metal alcalinotérreo y de metal de de transición, boratos de metal alcalinotérreo, haluros de metal alcalino y sílice precipitada. Los metales alcalinotérreos preferidos comprenderán magnesio y calcio.

Como compuesto polihidroxilado se mencionan polisacáridos, tales como treosa, eritrosa, arabinosa, xilosa, ribosa, desoxirribosa, ramnosa, fucosa, glucosamina, galactosamina, N-acetilglucosamina, N-acetilgalactosamina, almidón, amilopectina, amilosa, arabana, alginatos, carragenano, celulosa, quitosán, sulfato de condroitina, dextrano, dextrina, fructosano, galactano, manano, goma arábiga, pectina, goma Ghatti, galactósido, glicano, glicógeno, hemicelulosa, ácido hialurónico, inulina, lamarinarina, levano, sulfato de mucoitina, nigerano, pentosano, polidextrosa y xilano.

Los Ejemplos de este documento describen la fabricación de partículas de material compuesto a partir de Guar con un tamaño de partícula medio de 32 µm e hidroxiapatita con un tamaño de partícula medio de 1,5 µm o a partir de almidón con un tamaño de partícula medio de 10 µm y fosfato de calcio con un tamaño de partícula medio de 1 µm. Las partículas de material compuesto se obtienen en cada caso con el uso de un dispositivo de modificación de superficie (Nara Machinery Co. NHS-0).

La patente US 5.011.862 describe esferas huecas termoplásticas, por ejemplo de PVC, PAN, poli(metacrilato de alquilo), PS, que comprenden opacificantes incorporados o fijados en su superficie, tales como TiO_2, ZnO, $CaCO_3$, talco, materiales de arcilla o similares.

La patente US 4.915-884 divulga un granulado que se obtiene mediante mezclado homogéneo de una resina termoplástica, tal como por ejemplo PE, y de un aditivo, tal como por ejemplo carbonato de calcio, posterior extrusión de esta mezcla y trituración de la hebra de extrusión resultante.

La solicitud de patente europea EP 2163 569 A1 se refiere a un procedimiento para la fabricación de partículas de resina a partir de una resina o elastómero termoplástico, que contiene grupos ácidos y un material de relleno, tal como por ejemplo carbonato de calcio. El procedimiento genera partículas de resina mediante fusión y mezclado de

una resina o elastómero termoplástico, que contiene grupos ácidos con partículas de material de relleno y un material soluble en agua, para proporcionar una composición de resina con partículas de resina finas, que se forman mediante la resina termoplástica y las partículas de material de relleno. La composición de resina se dispersa en una matriz que comprende el material soluble en agua. A continuación se retira de nuevo el componente de matriz de la composición de resina, para proporcionar las partículas de resina. Las partículas de resina resultantes comprenden en cada caso una partícula de núcleo que comprende la resina o elastómero termoplástico que contiene el grupo ácido, y partículas de material de relleno, que están inmovilizadas en el lado exterior de la partícula de núcleo. A este respecto el modo de proceder especial, extremadamente costoso de este documento lleva a una estructura porosa de las partículas de resina.

Los documentos Y. Shi, Y. Sun Fabrication and Characterization of a Novel Biporous Spherical Adsorbent for Protein Chromatography Chromatographia 2003, 57, páginas 29-35 y L. Wu, S. Bai y Y. Sun Development of Rigid Bidisperse Porous Microspheres for High-Speed Protein Chromatography Biotechnol. Prog. 2003, 19, páginas 1300-1306 describen la fabricación de perlas de polímero mediante polimerización en suspensión de copolímeros de poli(metacrilato de glicidilo) en presencia de carbonato de calcio súper fino. Después de la polimerización se lava el carbonato de calcio para obtener perlas de polímero con estructuras porosas.

Ninguno de los documentos mencionados anteriormente tiene en cuenta sin embargo el uso de partículas de carbonato de calcio precipitadas (PCC) o de poliésteres reabsorbibles como constituyente de las partículas de material compuesto descritas.

Además, si bien por la bibliografía se conoce ya también el uso de carbonato de calcio precipitado junto con compuestos, en cambio no lo es como constituyente de partículas de material compuesto.

De este modo, la publicación T. D. Lam, T. V. Hoang, D. T. Quang, J. S. Kim Effect of nanosized and surface-modified precipitated calcium carbonate on properties of CaCO3/polypropylene nanocomposites Materials Science and Engineering A 501 (2009) 87-93 describe el efecto de nanopartículas de carbonato de calcio modificadas en superficie sobre las propiedades de nanomateriales compuestos de $CaCO_3$/polipropileno. A este respecto, las partículas de carbonato de calcio se dispersan de manera homogénea sin embargo como material de relleno en el polímero.

La publicación L. Jiang, Y. C. Lam, K. C. Tam, D. T. Li, J. Zhang The influence of fatty acid coating on the rheological and mechanical properties of thermoplastic polyurethane (TPU)/nano-sized precipitated calcium carbonate (NPCC) composites Polymer Bulletin 57, 575-586 (2006) trata de la influencia de recubrimientos de ácido graso sobre las propiedades reológicas y mecánicas de materiales compuestos, que comprenden poliuretano termoplástico y nanopartículas de carbonato de calcio precipitado. También en este caso las partículas de carbonato de calcio se dispersan de manera homogénea como material de relleno en el polímero.

El tratado J. Cayer-Barrioz, L. Ferry, D. Frihi, K. Cavalier, R. Séguéla, G. Vigier Microstructure and Mechanical Behavior of Polyamide 66-Precipitated Calcium Carbonate Composites: Influence of the Particle Surface Treatment Journal of Applied Polymer Science, Vol. 100, 989-999 (2006) discute la microestructura y el comportamiento mecánico de materiales compuestos que comprenden poliamida 66 y nanopartículas de carbonato de calcio precipitado. A su vez, las partículas de carbonato de calcio se dispersan de manera homogénea como material de relleno en el polímero.

La solicitud de patente japonesa JP 41 39020 A describe la polimerización de ácidos carboxílicos polibásicos o isocianatos polifuncionales en una composición de carbonato de calcio que comprende carbonato de calcio coloidal o en forma de partículas. También en este caso las partículas de carbonato de calcio como material de relleno se dispersan de manera homogénea en el polímero.

La publicación M. Avella, S. Cosco, M. L. Di Lorenzo, E. Di Pace, M. E. Errico Influence of CaCO3 Nanoparticles Shape on Thermal and Crystallization Behavior of Isotactic Polypropylene based Nanocomposites Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 80 (2005) 131-136 describe la influencia de la forma de nanopartículas de $CaCO_3$ sobre el comportamiento térmico y el comportamiento de cristalización de nanomateriales compuestos a base de polipropileno isotáctico. A este respecto las partículas de carbonato de calcio como material de relleno se dispersan de manera homogénea en el polímero.

La publicación S S. Weihe, M. Wehmöller, C. Schiller, C. Rasche, H. Eufinger, M. Epple Formgebung degradierbarer Werkstoffe mit Hilfe der Verfahrenskette zur Fertigung individueller CAD/CAM-Implantate Biomedizinische Technik/Biomedical Engineering, volumen 46, número s1, páginas 214-215 divulga una fabricación de implante por medio de prensado en fundido de poliglicolida-co-lactida (PGLA), poli-L-lactida (PLLA) y materiales graduados de varios polímeros y prensado con el uso de un molde de acero fino.

Además se describe un procedimiento de gasificación con el uso de poli-DL-lactida (PDLLA) y un molde de teflón. Este se basa en una gasificación CO_2 bajo alta presión a temperatura ambiente. A este respecto se absorbe CO_2 por el polímero y se baja su temperatura de transición vítrea. Con la reducción de presión se produce la espumación del

PDLLA amorfo y vaciado exacto del molde. El procedimiento permitirá con ello la incorporación de sustancias termolábiles, por ejemplo antibióticos y proteínas osteoinductivas, y también será aplicable a otros polímeros amorfos, tales como por ejemplo PGLA.

Una desventaja de los materiales de implante de polilactida convencionales se aprecia en que no son visibles en la radiografía. Por lo tanto, no es posible un control por rayos X del progreso del tratamiento.

En este contexto, la presente invención se basaba en el objetivo de presentar una solución lo más eficiente y económica posible en particular para los siguientes planteamientos del problema:
por un lado se buscan posibilidades para mejorar de manera dirigida las propiedades de polímeros, preferentemente de polímeros procesables de manera termoplástica, de manera especialmente preferente de poliamidas y de polímeros reabsorbibles, preferentemente de poliésteres reabsorbibles, en particular de poli-D-, poli-L- y/o poli-D,L-ácido láctico, preferentemente en cuanto a sus propiedades mecánicas y/o su aptitud para aplicaciones.

Además se señalarán posibilidades de cómo pueden dispersarse sales de calcio, en particular carbonato de calcio, de la manera más homogénea posible en un polímero, preferentemente en un polímero procesable de manera termoplástica, de manera especialmente preferente en una poliamida y/o en un polímero reabsorbible, preferentemente en un poliéster reabsorbible, en particular en poli-D-, poli-L- y/o poli-D,L-ácido láctico.

A este respecto, la solución de acuerdo con la invención podrá realizarse de la manera más sencilla posible, de la manera más económica posible.

Además se deseaba una reprocesabilidad de los polímeros resultantes de la manera más sencilla posible.

Especialmente, se encontraba en primer plano el deseo de unas propiedades mecánicas lo mejor posible así como una estabilización del valor de pH lo mejor posible, que son ventajosas en particular para aplicaciones en el ámbito de la tecnología médica.

Además, se pretendían materiales, en particular para aplicaciones de tecnología médica, que presenten una capacidad de absorción lo mejor posible. Especialmente se deseaba una solución para el problema de que poliésteres reabsorbibles, en particular poli(ácido láctico) solo es en cierta medida adecuado para aplicaciones de sinterizado por láser, dado que solo pueden molerse con mucha dificultad, si acaso es posible, hasta tamaños de partícula inferiores a 150 µm, convenientemente inferiores a 125 µm, en particular en el intervalo de 50 µm a 70 µm. Eran deseables en este contexto soluciones que impiden en la medida de lo posible un levantamiento de polvo del producto molido y en particular su uso también para la fabricación de microelementos constructivos y su uso en salas limpias.

Además se mejorarán también las propiedades de espumas de polímero, en particular de aquellas para aplicaciones de tecnología médica, tales como implantes.

Por último se señalarán también posibilidades tales como en el caso del uso de materiales de implante pueden establecerse y comprobarse etapas de tratamiento de la manera más sencilla posible.

Estos objetivos así como otros no mencionados en concreto, que pueden derivarse directamente de los contextos anteriores, se consiguen mediante la provisión de partículas de material compuesto microestructuradas con todas las características de la presente reivindicación 1. Las reivindicaciones dependientes de la 1 describen variantes especialmente convenientes de las partículas de material compuesto. Además se ponen bajo protección aplicaciones especialmente convenientes de las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención.

Mediante la puesta a disposición de partículas de material compuesto microestructuradas, que pueden obtenerse mediante un procedimiento en el que se unen partículas grandes con partículas pequeñas, en donde

- las partículas grandes presentan un diámetro de partícula medio en el intervalo de 0,1 µm a 10 mm,
- el diámetro de partícula medio de las partículas pequeñas es como máximo 1/10 del diámetro de partícula medio 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 distribuidas de manera no homogénea dentro de las partículas grandes,
- las partículas pequeñas comprenden partículas de carbonato de calcio precipitado con un tamaño de partícula medio en el intervalo de 0,01 µm a 1,0 mm, se logra de manera previsible sin más resolver los problemas mencionados anteriormente de manera extraordinariamente eficiente y económica.

Por un lado es posible, mediante la adición de las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención como aditivo a polímeros que van a procesarse de manera termoplástica, principalmente a polímeros termoplásticos, preferentemente a poliamidas y a polímeros reabsorbibles, preferentemente a poliésteres reabsorbibles, en

particular a poli-D-, poli- L- y/o poli-D,L-ácido láctico, mejorar de manera dirigida sus propiedades, principalmente en cuanto a sus propiedades mecánicas así como su idoneidad para aplicaciones de la tecnología médica.

Además, de esta manera puede dispersarse carbonato de calcio de manera extraordinariamente homogénea en un polímero, preferentemente en un polímero procesable de manera termoplástica, de manera especialmente preferente en una poliamida y/o en un polímero reabsorbible, preferentemente en un poliéster reabsorbible, en particular en poli-D-, poli-L- y/o poli-D,L-ácido láctico.

A este respecto los polímeros resultantes pueden reprocesarse de manera comparativamente sencilla.

Si se comparan las partículas individuales entre sí, entonces las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención son muy uniformes y se caracterizan por una homogeneidad muy alta, tanto en cuanto a su composición, como con respecto a su estructura.

Además, las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención, tanto como componente individual, y también como aditivo en un polímero de matriz, en cada caso en comparación con el polímero termoplástico puro o mezcla de polímeros, presenta por regla general propiedades mecánicas mejoradas así como una estabilidad del valor de pH mejorada. Estas propiedades las hacen interesantes en particular para aplicaciones en el ámbito de la tecnología médica.

Además, las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención presentan una muy buena capacidad de reabsorción, en el organismo humano.

Las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención pueden molerse de manera relativamente sencilla. La formación de polvo en este sentido es extraordinariamente baja, dado que con la molienda se reduce un pegado de las partículas de polímero por el carbonato de calcio y se consigue un mejor resultado de molienda. Además se evita del mejor modo posible un sobrecalentamiento local del material molido, de modo que también pueden procesarse muy fácilmente polímeros degradables térmicamente. Además se evita una adición separada de los componentes individuales (sal de calcio y polímero), que reduce claramente asimismo la formación de polvo durante el procesamiento. En conjunto, este modo de proceder permite por lo tanto el ajuste dirigido del tamaño de partícula de las partículas molidas, sus propiedades de flujo, su no aglomeración así como su tendencia a la formación de polvo y por lo tanto, sobre todo, también el uso de los productos molidos en superficies ultrafinas y en aplicaciones sensibles al polvo, en particular también para la fabricación de microelementos constructivos y para el uso en salas limpias. Además también en el caso de las partículas de material compuesto no molidas no puede observarse ninguna tendencia a la formación de polvo. La solución de acuerdo con la invención es adecuada por lo tanto principalmente para la fabricación de partículas de poli(ácido láctico) para el prototipado rápido (procedimiento de fabricación aditivo), en particular para aplicaciones de sinterizado por láser, presentando las partículas de poli(ácido láctico) en este contexto preferentemente un tamaño de partícula medio inferior a 150 µm, preferentemente inferior a 125 µm, en particular en el intervalo de 50 µm a 70 µm.

Además se mejoran claramente también las propiedades de espumas de polímero, en particular de aquellas para aplicaciones de la tecnología médica, tales como implantes.

Además, el uso de las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención en materiales de implante permite también un control relativamente sencillo y una verificación de la progresión del tratamiento, dado que las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención son visibles con rayos X y por lo tanto el implante en el cuerpo puede observarse directamente mediante rayos X.

Son objeto de la presente invención por consiguiente partículas de material compuesto microestructuradas (partículas de *composite*), que pueden obtenerse mediante un procedimiento en el que se unen partículas grandes con partículas pequeñas.

Se denomina microestructura en la presente invención las propiedades microscópicas de un material. A esto pertenecen, entre otras, la estructura fina disoluble y la estructura. En el caso de líquidos así como gases estas no están presentes. En este caso, los átomos o moléculas individuales se encuentran en un estado desordenado. Los cuerpos sólidos amorfos presentan en la mayoría de los casos un orden de corto alcance estructural en la zona de los átomos adyacentes, sin embargo ningún orden de largo alcance. Por el contrario, los cuerpos sólidos cristalinos no solo en corto alcance, sino también en el largo alcance presentan una estructura reticular ordenada.

En el contexto de la presente invención, las partículas grandes comprenden al menos un polímero.

En el caso de las partículas de material compuesto según la reivindicación 1, este polímero no está sujeto en principio a ninguna otra limitación. Se trata sin embargo preferentemente de un polímero termoplástico, convenientemente un biopolímero, un caucho, en particular caucho natural o caucho sintético, y/o un poliuretano.

La expresión "*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 irreversible, es decir, puede repetirse mediante enfriamiento y recalentamiento hasta el estado fundido con la frecuencia necesaria siempre que mediante sobrecalentamiento no se inicie la denominada descomposición térmica del material. En esto se diferencian los polímeros termoplásticos de los duroplásticos y elastómeros.

El término "*biopolímero*" designa un material que se compone de materias primas biogénicas (materias primas renovables) y/o que puede degradarse biológicamente (polímero biogénico y/o biológicamente degradable). Es decir, en este término entran también biopolímeros de base biológica, que son biológicamente degradables o también que no son biológicamente degradables, como también polímeros a base de petróleo, que son biológicamente degradables. Por lo tanto tiene lugar una demarcación de los materiales a base de petróleo convencionales o plásticos, que no son biológicamente degradables, tales como por ejemplo polietileno (PE), polipropileno (PP) y poli(cloruro de vinilo) (PVC).

El término "*caucho*" designa un material polimérico no ramificado, de alto peso molecular con propiedades elásticas como el caucho a temperatura ambiente (25 °C). A temperaturas elevadas o bajo 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 se caracteriza por un módulo de cizalladura relativamente bajo con una dependencia de la temperatura más bien baja. Se provoca por cambios de entropía. Mediante estiraje se fuerza el material elástico como el caucho a una configuración ordenada, que lleva a una disminución de la entropía. Después de la retirada de la fuerza, los polímeros regresan por lo tanto de nuevo a su posición original y se aumenta de nuevo la entropía.

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

En el contexto de la presente invención se emplean de manera especialmente preferente polímeros termoplásticos. 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 MXD 6, poliamida PDA-T, poliamida, poliaril éter, poliaril éter cetona, poliamidimida, poliarilamida, poliaminobismaleinimida, poliarilatos, polibuten-1, poli(acrilato de butilo), polibenzimidazol, polibismaleinimida, polioxadiazobenzimidazol, poli(tereftalato de butileno), policarbonato, policlorotrifluoroetileno, polietileno, poliestercarbonato, poliaril éter cetona, polieteretercetona, polieterimida, polietercetona, poli(óxido de etileno), poliaril éter sulfona, poli(tereftalato de etileno), poliimida, poliisobutileno, poliisocianurato, poliimidsulfona, polimetacrilimida, polimetacrilato, poli-4-metilpenten-1, poliacetal, polipropileno, poli(óxido de fenileno), poli(óxido de propileno), poli(sulfuro de fenileno), polifenilensulfona, poliestireno, polisulfona, politetrafluroetileno, 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 de ácido maleico, copolímero de estireno-anhídrido de ácido 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 de ácido 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 natural, en particular cis-1,4-poliisopreno (caucho natural; NR) y trans-1,4-poliisopreno (gutapercha), principalmente 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 de acrilo (caucho de poliacrilo; ACM, ABR); caucho de flúor (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 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), epiclorhidrina - óxido de etileno - terpolímero de alilglicidil éter (GECO), epiclorhidrina - copolímero de alilglicidil éter (GCO) y óxido de propileno - copolímero de alilglicidil éter (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 polimérica (MQ; por ejemplo dimetilpolisiloxano), caucho de silicona con grupos sustituyentes metilvinilo y vinilo en la cadena polimérica (VMQ), caucho de silicona con sustituyentes fenilo y metilo en la cadena polimérica (PMQ), caucho de silicona con grupos flúor y metilo en la cadena polimérica (FMQ), caucho de silicona con sustituyentes flúor, metilo y vinilo en la cadena polimérica (FVMQ); caucho de poliuretano; caucho de tiol; 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.

Cauchos de nitrilo especialmente preferidos 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 principalmente butadieno (por ejemplo del 38,0 % en peso al 75,0 % en peso). Normalmente la composición es: 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. Cauchos de nitrilo especialmente preferidos incluyen un terpolímero de acrilonitrilo, butadieno y un ácido carboxílico, en el que el contenido en acrilonitrilo es inferior a la 35,0 % en peso y el contenido en ácido carboxílico es inferior al 10,0 % en peso, correspondiendo el contenido en butadieno al resto restante. Cauchos de nitrilo aún más preferidos 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 principalmente butadieno.

El empleo 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 es especialmente conveniente también el uso de polímeros reabsorbibles, en particular de poliésteres reabsorbibles. Por el término "reabsorción" (del latín resorbere = "absorber") se entiende la absorción de sustancias en sistemas biológicos, en particular en el organismo humano. En el presente caso son de interés en particular aquellos materiales que pueden usarse para la fabricación de implantes reabsorbibles.

Los polímeros reabsorbibles especialmente preferidos 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. Además es también especialmente ventajoso el empleo de poli(dioxanona).

Por "poli(ácido láctico)" se entienden en este caso polímeros que están construidos por unidades de ácido láctico. Los poli(ácidos lácticos) de este tipo se preparan habitualmente mediante condensación de ácidos lácticos, se obtienen en cambio también con la polimerización de apertura de anillo de lactidas en condiciones adecuadas.

Polímeros reabsorbibles especialmente adecuados de acuerdo con la invención incluyen poli(glicolida-co-L-lactida), poli(L-lactida), poli(L-lactida-co-ε-caprolactona), poli(Llactida-co-glicolida), poli(L-lactida-co-D,L-lactida), poli(D,L-lactida-co-glicolida) así como poli(dioxanona). Polímeros de este tipo pueden obtenerse comercialmente por ejemplo de la empresa Boehringer Ingelheim Pharma KG (Alemania) con los nombres comerciales Resomer® GL 903, Resomer® L 206 S, Resomer® L 207 S, Resomer® L 209 S, Resomer® L 210, Resomer® L 210 S, Resomer® LC 703 S, Resomer ® LG 824 S, Resomer® LG 855 S, Resomer® LG 857 S, Resomer® LR 704 S, Resomer® LR 706 S, Resomer ® LR 708, Resomer® LR 927 S, Resomer® RG 509 S y Resomer® X 206 S.

Polímeros reabsorbibles, especialmente ventajosos para los fines de la presente invención, preferentemente si se trata en este sentido de poliésteres reabsorbibles, preferentemente de polímeros de ácido láctico, en particular de poli-D-, poli-L- o poli-D,L-ácidos lácticos, tienen un promedio en número del peso molecular (Mn), preferentemente determinada mediante cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poliestireno de distribución estrecha o mediante titulación de grupos terminales, superior a 500 g/mol, preferentemente superior a 1.000 g/mol, de manera especialmente preferente superior a 5.000 g/mol, convenientemente superior a 10.000 g/mol, en particular superior a 25.000 g/mol. Por otro lado, el promedio en número de polímeros reabsorbibles preferidos es inferior a 1.000.000 g/mol, convenientemente inferior a 500.000 g/mol, favorablemente 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 probado muy especialmente su eficacia en el contexto de la presente invención.

El promedio en peso del peso molecular (Mw) de polímeros reabsorbibles preferidos, preferentemente si se trata en

este sentido de poliésteres reabsorbibles, favorablemente de polímeros de ácido láctico, en particular de poli-D-, poli-L- o poli-D,L-ácidos lácticos, preferentemente determinada mediante cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poliestireno de distribución 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 favorablemente en el intervalo de 1,5 a 5.

La viscosidad inherente de polímeros reabsorbibles especialmente adecuados, preferentemente si se trata en este sentido de poliésteres reabsorbibles, preferentemente de polímeros de ácido láctico, en particular de poli-D-, poli-L- o poli-D,L-ácidos lácticos, medida en cloroformo a 25 °C, concentración de polímero del 0,1 %, se encuentra en el intervalo de 0,5 dl/g a 8,0 dl/g, preferentemente en el intervalo de 0,8 dl/g a 7,0 dl/g, en particular en el intervalo de 1,5 dl/g a 3,2 dl/g.

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

En el contexto de la presente invención, además son extraordinariamente ventajosos polímeros, en particular polímeros termoplásticos, con una temperatura de transición vítrea superior a 20 °C, favorablemente 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 marco de una forma de realización muy especialmente preferida de la presente invención, la temperatura de transición vítrea del polímero se encuentra en el intervalo de 35 °C a 55 °C, en particular en el intervalo de 40 °C a 50 °C.

Además son especialmente adecuados polímeros que presentan una temperatura de fusión superior a 50 °C, favorablemente de al menos 60 °C, preferentemente superior a 150 °C, de manera especialmente preferente en el intervalo de 160 °C a 210 °C, en particular en el intervalo de 175 °C a 195 °C.

A este respecto, la temperatura vítrea y la temperatura de fusión del polímero se determina preferentemente por medio de calorimetría diferencial dinámica (Differential Scanning Calorimetry (calorimetría diferencial de barrido); abreviado DSC). Ha probado muy especialmente su eficacia en este contexto el siguiente modo de proceder:
Llevar a cabo la medición de DSC bajo nitrógeno en un aparato Mettler-Toledo DSC 30S. La calibración tiene lugar preferentemente con indio. Las mediciones se llevan a cabo preferentemente bajo nitrógeno seco, libre de oxígeno (velocidad de flujo: preferentemente 40 ml/min). El peso de muestra se selecciona preferentemente entre 15 mg y 20 mg. Las muestras se calientan en primer lugar de 0 °C hasta preferentemente una temperatura por encima de la temperatura de fusión del polímero que va a examinarse, entonces se enfría hasta 0 °C y se calienta una segunda vez de 0 °C hasta la temperatura mencionada con una tasa de calentamiento de 10 °C/min.

Se prefiere muy especialmente como polímeros termoplásticos poliamidas así como polímeros reabsorbibles, principalmente poliésteres reabsorbibles, en particular polímeros de ácido láctico.

En el contexto de la presente invención, las partículas pequeñas de las partículas de material compuesto comprenden al menos carbonato de calcio.

La forma de las partículas de carbonato de calcio, en particular de las partículas de carbonato de calcio precipitado, no está sujeta a este respecto a ninguna limitación adicional y puede adaptarse al fin de aplicación concreto. Preferentemente se emplean sin embargo partículas escalenoédricas, romboédricas, aciculares, en forma de placa o en forma de bola (esféricas). En el marco de una forma de realización muy especialmente preferida de la presente invención se usan partículas de carbonato de calcio esférico, en particular de carbonato de calcio precipitado, esféricas, dado que estas normalmente presentan un perfil de propiedades isotrópico. Por consiguiente, las partículas de material compuesto resultantes se caracterizan convenientemente asimismo por un perfil de propiedades lo más isotrópico posible.

La relación de aspecto (relación de los lados) de las partículas de 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, favorablemente 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.

La relación de aspecto (relación de los lados) de las partículas de sal de calcio designa en este contexto el cociente de diámetro de partícula máximo y mínimo. Se determina preferentemente por medio de imágenes de microscopio electrónico como valor medio (promedio en número). En este contexto, para partículas de sal de calcio esféricas se tienen en cuenta preferentemente solo partículas con un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 µm a 30,0 µm. Para partículas de sal de calcio romboédricas se tienen en cuenta preferentemente solo partículas con un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 µm a 20,0 µm. Para otras partículas de sal de calcio se tienen en cuenta

preferentemente solo partículas con un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 µm a 2,0 µm.

Además, preferentemente al menos el 90 %, favorablemente al menos el 95 % de todas las partículas, presentan una relación de aspecto (relación de los lados) inferior a 5, preferentemente inferior a 4, de manera especialmente preferente inferior a 3, favorablemente 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.

De manera muy especialmente favorable, además las partículas de sal de calcio esféricas, que se encuentran preferentemente en su mayoría en partículas individuales. A este respecto se aceptan desviaciones menores de la forma esférica perfecta, siempre que las propiedades de las partículas no se modifiquen fundamentalmente. De este modo, la superficie de las partículas puede presentar fallos ocasionales o depósitos adicionales.

En el marco de una variante especialmente preferida de la presente invención, las partículas de carbonato de calcio, en particular las partículas de carbonato de calcio precipitado, son preferentemente esféricas y esencialmente amorfas. El término "amorfo" designa en este punto aquellas modificaciones de sal de calcio, en las que los átomos forman al menos en parte ninguna estructura ordenada, sino un patrón irregular y por lo tanto solo disponen de un orden de corto alcance, pero no de un de largo alcance. A partir de esto pueden diferenciarse modificaciones cristalinas de la sal de calcio, tales como por ejemplo calcita, vaterita y aragonita, en las que los átomos presentan tanto un orden de corto alcance como un orden de largo alcance.

En el marco de esta variante preferida de la presente invención no se descarta sin embargo categóricamente la presencia de constituyentes cristalinos. Preferentemente, el porcentaje de carbonato de calcio cristalino sin embargo es 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 marco de una variante especialmente preferida de la presente invención, el porcentaje de carbonato de calcio cristalino es inferior al 8,0 % en peso, preferentemente inferior al 6,0 % en peso, convenientemente 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 de la sal de calcio.

Para la determinación de los porcentajes amorfos y los porcentajes cristalinos ha probado muy especialmente su eficacia la difracción de rayos X con un patrón interno, preferentemente cuarzo, junto con un refinamiento de Rietveld.

En el marco de esta forma de realización preferida de la presente invención, las partículas de carbonato de calcio, preferentemente las partículas de carbonato de calcio preferentemente amorfas, se estabilizan favorablemente por al menos una sustancia, en particular al menos una sustancia tensioactiva, que está dispuesta preferentemente sobre la superficie de las partículas de sal de calcio, en particular sobre la superficie de las partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas. "Sustancias tensioactivas" designan en el sentido de la presente invención convenientemente compuestos orgánicos que se enriquecen fuertemente a partir de su solución en interfases (agua/partículas de sal de calcio, preferentemente partículas de carbonato de calcio) y de esta manera bajan la tensión superficial, preferentemente medida a 25 °C. Para detalles adicionales se remite a la literatura especializada, en particular a Römpp-Lexikon Chemie / Hrsg. Jürgen Falbe; Manfred Regitz. Bearb. Von Eckard Amelingmeier; Stuttgart, Nueva York; Thieme; volumen 2: Cm- G; 10ª edición (1997); entrada: "grenzflächenaktive Stoffe".

Preferentemente la sustancia, en particular las sustancias tensioactivas, presenta 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 $R\text{-}X_n$.

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

en particular grupos ácido carboxílico, grupos carboxilato, grupos 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.

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

Contraiones preferidos para los cationes mencionados anteriormente son iones hidroxilo, iones hidrogenocarbonato, iones carbonato, iones hidrogenosulfato, iones sulfato y 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 los fines de la presente invención comprenden ácidos alquilcarboxílicos, carboxilatos de alquilo, ácidos alquilsulfónicos, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, alquil étersulfatos con preferentemente 1 a 4 unidades de etilenglicol éter, etoxilatos de alcohol graso con preferentemente 2 a 20 unidades de etilenglicol éter, etoxilatos de alquilfenol, ácidos alquilfosfónicos dado el caso sustituidos, alquilfosfonatos dado el caso sustituidos, ésteres de ácido graso de sorbitano, alquilpoliglucósidos, N-metilglucamidas, homo- y copolímeros del ácido acrílico así como sus formas de sal correspondientes y copolímeros de bloque.

Un primer grupo de sustancias muy especialmente ventajosas son ácidos alquilfosfónicos dado el caso sustituidos, en particular ácido amino-tri-(metilenfosfónico), ácido 1-hidroxietilen-(1,1-difosfónico), ácido etilendiamin-tetra-(metilenfosfónico), ácido hexametilendiamin-tetra-(metilenfosfónico), ácido dietilentriaminpenta-(metilenfosfónico), así como alquilfosfonatos dado el caso sustituidos, en particular de los ácidos mencionados anteriormente. Estos compuestos son conocidos como agentes secuestrantes multifuncionales para iones metálicos e inhibidores de piedra.

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

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

El porcentaje de las sustancias preferentemente tensioactivas puede seleccionarse en principio libremente y ajustarse de manera dirigida para la aplicación respectiva. 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 sal de calcio, en particular el contenido en $CaCO_3$, de las partículas.

La fabricación de las partículas de carbonato de calcio preferentemente esféricas, preferentemente amorfas, puede tener lugar de manera en sí conocida por ejemplo mediante hidrólisis de carbonato de dialquilo o de carbonato de alquileno en una solución que comprende cationes calcio.

La fabricación de partículas de carbonato de calcio esféricas no estabilizadas se describe en detalle por ejemplo en la solicitud de patente WO 2008/122358.

La hidrólisis del carbonato de dialquilo o del carbonato de alquileno se lleva a cabo convenientemente en presencia de un hidróxido.

Sustancias preferidas para los fines de la presente descripción, 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 marco de una primera forma de realización especialmente preferida de la presente invención se emplea $CaCl_2$. En una forma de realización adicional especialmente preferida de la presente invención se usa $Ca(OH)_2$.

En el marco de una primera forma de realización especialmente preferida se emplea 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 una forma de realización especialmente preferida adicional se hace reaccionar un carbonato de alquileno. Carbonatos de alquileno especialmente preferidos 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. Carbonato de propileno (4-metil-1,3-dioxolano) ha probado muy

especialmente su eficacia en este contexto. Como hidróxido han resultado especialmente adecuados hidróxidos de metal alcalino, en particular NaOH, e hidróxido de calcio. En el marco de una primera forma de realización especialmente preferida de la presente invención se emplea NaOH. En el marco de una forma de realización especialmente preferida adicional de la presente invención se usa $Ca(OH)_2$.

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 alquileno 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 marco de una variante muy especialmente conveniente de la presente invención se emplean de manera equimolar el carbonato de dialquilo y/o el carbonato de alquileno y el Ca^{2+}, en particular el cloruro de calcio.

En el marco de una primera variante muy especialmente preferida no se usa $Ca(OH)_2$ como fuente de OH^-. Los componentes para la reacción se emplean a este respecto favorablemente en las siguientes concentraciones:

a) Ca^{2+}: >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 alquileno: >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.

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

En el marco de una variante muy especialmente preferida adicional se usa $Ca(OH)_2$, preferentemente lechada de cal, en particular lechada de cal saturada, como fuente de OH^-. Los componentes para la reacción se emplean a este respecto favorablemente en las siguientes concentraciones:

a) $Ca(OH)_2$: >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 alquileno: >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.

Los datos de concentración respectivos se refieren a este respecto a las concentraciones de los componentes mencionados en la mezcla de reacción. La reacción de los componentes se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 15 °C a 30 °C.

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 en la mezcla de reacción.

La estabilización de las partículas de carbonato de calcio preferentemente amorfas tiene lugar convenientemente mediante adición de la sustancia preferentemente tensioactiva a la mezcla de reacción.

Esta adición de la sustancia tendrá lugar a este respecto solo después de comenzar la reacción para la formación de las partículas de carbonato de calcio, es decir solo después de la adición de los eductos, preferentemente como muy pronto 1 minuto, preferentemente como muy pronto 2 minutos, convenientemente como muy pronto 3 minutos, de manera especialmente preferente como muy pronto 4 minutos, en particular como muy pronto 5 minutos, después de mezclarse los eductos. Además el instante de la adición se seleccionará de modo que las sustancias preferentemente tensioactivas se añadan poco antes del final de la precipitación y en la medida de lo posible poco antes del comienzo de la conversión del carbonato de calcio preferentemente amorfo a una modificación cristalina, dado que de esta manera puede maximizarse el rendimiento y la pureza de las " *partículas de sal de calcio amorfas, esféricas, estabilizadas*". Si la adición de las sustancias preferentemente tensioactivas tiene lugar más temprano, entonces se obtiene por regla general un producto bimodal, de modo que además de las partículas de sal de calcio amorfas, esféricas, estabilizadas, deseadas comprende partículas de sal de calcio amorfas ultrafinas como producto secundario. Si la adición de la sustancia preferentemente tensioactiva tiene lugar más tarde, entonces se emplea ya la conversión de las "*partículas de sal de calcio estabilizadas*".

Por este motivo, las sustancias preferentemente tensioactivas preferentemente se añaden a un valor de pH menor o igual a 11,5, preferentemente menor o igual a 11,3, en particular menor o igual a 11,0. Es especialmente favorable

una adición a 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 una temperatura de reacción, preferentemente a 25 °C.

Las partículas de carbonato de calcio amorfas, preferentemente esféricas, estabilizadas, resultantes pueden deshidratarse y secarse de manera conocida, por ejemplo mediante centrifugación. Un lavado con acetona y/o un secado en la estufa de secado de vacío ya no es obligatoriamente necesario.

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

Para los fines de la presente invención, las partículas de carbonato de calcio obtenidas se secan preferentemente de tal manera que presentan el contenido en agua residual deseado. Para ello ha probado especialmente su eficacia un modo de proceder en el que, las partículas de carbonato de calcio se secan previamente preferentemente en primer lugar a una temperatura hasta 150 °C y a continuación las partículas de sal de calcio se secan preferentemente a una temperatura en el intervalo de superior a 150 °C a 250 °C, preferentemente en el intervalo de 170 °C a 230 °C, de manera especialmente preferente en el intervalo de 180 °C a 220 °C, en particular en el intervalo de 190 °C a 210 °C. El secado tiene lugar preferentemente en la estufa de secado de circulación. A este respecto las partículas de carbonato de calcio se secan convenientemente al menos durante 3 h, de manera especialmente preferente al menos 6 h, en particular al menos 20 h. En el marco de una variante especialmente preferida adicional de la presente invención, las partículas de carbonato de calcio precipitado son esencialmente cristalinas, en particular esencialmente calcíticas. En el marco de esta variante preferida de la presente invención, sin embargo, no se descarta categóricamente la presencia de otros constituyentes, en particular de constituyentes amorfos. Preferentemente el porcentaje de otras modificaciones de sal de calcio no cristalinas, en particular de otras modificaciones de carbonato de calcio no cristalinas, sin embargo es 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, el porcentaje de modificaciones de carbonato de calcio no calcíticas es 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.

El diámetro medio de las partículas de carbonato de calcio precipitado se encuentra en el intervalo de 0,01 µm a 1,0 mm y preferentemente en el intervalo de 0,05 µm a 30,0 µm, en particular en el intervalo de 0,1 µm a 15,0 µm.

Para partículas de carbonato de calcio amorfas, el diámetro medio de las partículas de sal de calcio está favorablemente en el intervalo de 0,05 µm a 2,0 µm, preferentemente es inferior a 1,75 µm, de manera especialmente preferente inferior a 1,5 µm, en particular inferior a 1,2 µm. Además, el diámetro de partícula medio es en este caso favorablemente superior a 0,1 µm, preferentemente superior a 0,2 µm, en particular superior a 0,3 µm.

Para partículas de carbonato de calcio escalenoédricas, el diámetro medio de las partículas de sal de calcio está favorablemente en el intervalo de 0,05 µm a 2,0 µm, preferentemente es inferior a 1,75 µm, de manera especialmente preferente inferior a 1,5 µm, en particular inferior a 1,2 µm. Además, el diámetro de partícula medio en este caso es favorablemente superior a 0,1 µm, preferentemente superior a 0,2 µm, en particular superior a 0,3 µm.

Además han probado especialmente su eficacia también las partículas de carbonato de calcio escalenoédricas, que presentan un diámetro medio favorablemente en el intervalo de 1,0 µm a 5,0 µm, preferentemente inferior a 4,5 µm, de manera especialmente preferente inferior a 4,0 µm, en particular inferior a 3,5 µm. Además, el diámetro de partícula medio es en este caso favorablemente superior a 1,5 µm, preferentemente superior a 2,0 µm, en particular superior a 3,0 µm.

Para partículas de carbonato de calcio romboédricas, el diámetro medio de las partículas de sal de calcio está favorablemente en el intervalo de 0,05 µm a 2,0 µm, preferentemente es inferior a 1,75 µm, de manera especialmente preferente inferior a 1,5 µm, en particular inferior a 1,2 µm. Además, el diámetro de partícula medio es en este caso favorablemente superior a 0,1 µm, preferentemente superior a 0,2 µm, en particular superior a 0,3 µm.

Además han probado especialmente su eficacia también partículas de carbonato de calcio romboédricas, que presentan un diámetro medio favorablemente en el intervalo de 1,0 µm a 20,0 µm, preferentemente inferior a 18,0 µm, de manera especialmente preferente inferior a 16,0 µm, en particular inferior a 14,0 µm.

Además el diámetro de partícula medio es en este caso favorablemente superior a 2,5 µm, preferentemente superior a 4,0 µm, en particular superior a 6,0 µm.

Para partículas de carbonato de calcio aciculares, el diámetro medio de las partículas de sal de calcio está favorablemente en el intervalo de 0,05 µm a 2,0 µm, preferentemente es inferior a 1,5 µm, de manera especialmente preferente inferior a 1,0 µm, en particular inferior a 0,75 µm. Además, el diámetro de partícula medio en este caso es favorablemente superior a 0,1 µm, preferentemente superior a 0,2 µm, en particular superior a 0,3 µm.

Para partículas de carbonato de calcio en forma de placa, el diámetro medio de las partículas de sal de calcio está favorablemente en el intervalo de 0,05 µm a 2,0 µm, preferentemente es inferior a 1,75 µm, de manera especialmente preferente inferior a 1,5 µm, en particular inferior a 1,2 µm. Además, el diámetro de partícula medio en este caso es favorablemente superior a 0,1 µm, preferentemente superior a 0,2 µm, en particular superior a 0,3 µm.

Para partículas de carbonato de calcio esferolíticas (esféricas) ha probado especialmente su eficacia además un diámetro medio favorablemente en el intervalo de 1,0 µm a 30,0 µm, preferentemente inferior a 20,0 µm, preferentemente inferior a 18,0 µm, de manera especialmente preferente inferior a 16,0 µm, en particular inferior a 14,0 µm. Además, el diámetro de partícula medio en este caso es favorablemente superior a 2,5 µm, preferentemente superior a 4,0 µm, en particular superior a 6,0 µm.

Los tamaños de partícula medios mencionados anteriormente de las partículas de carbonato de calcio se determinan en el contexto de la presente invención convenientemente mediante evaluación de imágenes de microscopio electrónico de barrido (imágenes de REM), teniéndose en cuenta preferentemente solo partículas con un tamaño de al menos 0,01 µm y formándose un promedio en número a través de preferentemente al menos 20, de manera especialmente preferente al menos 40 partículas. Además han probado especialmente su eficacia también procedimientos de análisis de sedimentación, principalmente para partículas de sal de calcio aciculares, siendo especialmente ventajoso en este contexto el uso de un aparato Sedigraphs 5100 (Micromeritics GmbH). En el caso de partículas de sal de calcio no esféricas se ajusta preferentemente al tamaño de partícula equivalente de esfera.

La distribución por tamaño de las partículas de carbonato de calcio es relativamente estrecha y preferentemente de tal manera que al menos el 90,0 % en peso de todas las partículas de carbonato de calcio presenta un diámetro de partícula en el intervalo de diámetro de partícula medio -50 %, preferentemente en el intervalo de diámetro de partícula medio -40 %, en particular en el intervalo de diámetro de partícula medio -30 %, hasta el diámetro de partícula medio +70 %, preferentemente diámetro de partícula medio +60 %, en particular diámetro de partícula medio +50 %. A este respecto, la distribución por tamaño se determina preferentemente por medio de microscopía de túnel de barrido.

El factor de forma de las partículas de carbonato de calcio definido en el presente caso como el cociente de diámetro de partícula mínimo y diámetro de partícula máximo, es convenientemente para al menos el 90 %, favorablemente para al menos el 95 % de todas las partículas superior a 0,90, de manera especialmente preferente superior a 0,95. En este contexto, para partículas de carbonato de calcio esférico se tienen en cuenta preferentemente solo partículas con un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 µm a 30,0 µm. Para partículas de carbonato de calcio romboédricas se tienen en cuenta preferentemente solo partículas con un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 µm a 20,0 µm. Para otras partículas de carbonato de calcio se tienen en cuenta preferentemente solo partículas con un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 µm a 2,0 µm.

Las partículas de carbonato de calcio se caracterizan favorablemente además por un contenido en agua relativamente bajo. Estas presentan, con respecto a su peso total, 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, convenientemente inferior al 0,3 % en peso, favorablemente inferior al 0,2 % en peso, en particular de como máximo el 0,1 % en peso.

En el contexto de la presente invención, el contenido en agua de las partículas de carbonato de calcio se determina preferentemente por medio de termogravimetría, llevándose a cabo la medición preferentemente bajo nitrógeno (caudal volumétrico de nitrógeno preferentemente 20 ml/min) y convenientemente a lo largo del intervalo de temperatura de 40 °C o inferior a 250 °C o superior. Además la medición tiene lugar preferentemente a una tasa de calentamiento de 10 °C/min.

Si en el contexto de la presente invención se emplean partículas de carbonato de calcio amorfas, entonces estas presentan favorablemente un bajo contenido en agua estructural. Este es preferentemente inferior a 5 mol, preferentemente inferior a 3 mol, de manera especialmente preferente inferior a 1 mol, en particular inferior a 0,5 mol de agua estructural por mol de carbonato de calcio. En una forma de realización muy especialmente preferida de la presente invención, las partículas de carbonato de calcio amorfas no presentan nada de agua estructural.

La superficie específica de las partículas de carbonato de calcio se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,1 m^2/g a 100 m^2/g, de manera especialmente preferente en el intervalo de 0,1 m^2/g a 20,0 m^2/g, en particular en el intervalo de 4,0 m^2/g a 12,0 m^2/g. Para partículas de sal de calcio romboédricas, en particular para partículas de carbonato de calcio romboédricas, la superficie específica en el marco de una variante especialmente preferida de la presente invención es inferior a 1,0 m^2/g, preferentemente inferior a 0,75 m^2/g, en particular inferior a 0,5 m^2/g, siendo el diámetro medio de las partículas de sal de calcio romboédricas, en particular de las partículas de carbonato de calcio romboédricas, favorablemente 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, que presentan preferentemente un diámetro medio superior a 2,5 µm, preferentemente superior a 4,0 µm, en particular superior a 6,0 µm, la superficie específica en el marco de una variante especialmente preferida de la presente invención es inferior a 3,0 m^2/g, preferentemente inferior a 2,0 m^2/g, en particular inferior a 1,5 m^2/g. Además la superficie específica en este caso es favorablemente superior a 0,25 m^2/g, preferentemente superior a 0,5 m^2/g, en particular superior a 0,75 m^2/g.

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

La basicidad de las partículas de carbonato de calcio es relativamente 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.

En el caso de las partículas de material compuesto según la reivindicación 1, las partículas pequeñas de acuerdo con la invención comprenden partículas de carbonato de calcio precipitado con un tamaño de partícula medio en el intervalo de 0,01 µm a 1,0 mm.

En el contexto de la presente invención, las partículas de material compuesto microestructuradas pueden obtenerse mediante un procedimiento en el que se unen partículas grandes con partículas pequeñas, en donde

- las partículas grandes presentan un diámetro de partícula medio en el intervalo de 0,1 µm a 10 mm, preferentemente en el intervalo de 0,5 µm a 2,0 mm, en particular en el intervalo de 1,0 µm a 500,0 µm,
- el diámetro de partícula medio de las partículas pequeñas es como máximo 1/10 del diámetro de partícula medio de las partículas grandes y preferentemente se encuentra en el intervalo de 0,01 µm a 1,0 mm, preferentemente en el intervalo de 0,02 µm a 200 µm, convenientemente en el intervalo de 0,05 µm a 30,0 µm, en particular en el intervalo de 0,1 µm a 15,0 µm.

A este respecto, las partículas pequeñas se disponen sobre la superficie de las partículas grandes y/o se distribuyen de manera no homogénea dentro de las partículas grandes.

Una distribución "no homogénea" de las partículas pequeñas dentro de las partículas grandes significa en este caso una distribución no homogénea (uniforme) de las partículas pequeñas dentro de las partículas grandes. Preferentemente, dentro de las partículas de material compuesto hay 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, y al menos otra zona dentro de las partículas de material compuesto, que si bien presenta el mismo volumen y la misma forma que la primera zona, en cambio comprende otro número de partículas pequeñas.

Además, la relación en peso de polímero con respecto a carbonato de calcio precipitado en el interior de partícula es superior a la relación en peso de polímero con respecto a carbonato de calcio precipitado en el intervalo exterior de las partículas. Convenientemente, la relación en peso de polímero con respecto a carbonato de calcio precipitado en el interior de partícula se superior a 50:50, preferentemente superior a 60:40, favorablemente superior a 70:30, de manera especialmente preferente superior a 80:20, aún más preferentemente superior a 90:10, de manera muy especialmente preferente superior a 95:5, en particular superior a 99:1. Además, la relación en peso de carbonato de calcio precipitado con respecto a polímero en la zona exterior de las partículas, preferentemente en el intervalo exterior preferido de las partículas, es superior a 50:50, preferentemente superior a 60:40, favorablemente superior a 70:30, de manera especialmente preferente superior a 80:20, aún más preferentemente superior a 90:10, de manera muy especialmente preferente superior a 95:5, en particular superior a 99:1.

El interior de partícula designa en este contexto la zona que desde el punto central de partícula presenta como máximo una distancia r/2, el punto central de partícula preferentemente corresponde al centro de gravedad de la partícula y en donde r corresponde al radio de la partícula esférica compacta, que se compone de los mismos componentes en las mismas relaciones de cantidades y con las mismas densidades.

El intervalo exterior de las partículas designa el intervalo que desde el punto central de partícula presenta una distancia superior a r/2. El intervalo exterior preferido de las partículas designa la zona que desde el punto central de partícula presenta una distancia superior a 0,793 r. A este respecto, el punto central de partícula y r se definen en cada caso tal como anteriormente.

Las partículas de material compuesto especialmente preferidas para los fines de la presente invención son esféricas. El diámetro medio de las partículas de material compuesto se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,1 µm a 12 mm, en particular en el intervalo de 0,5 µm a 2,4 mm.

En el marco de una forma de realización especialmente preferida de la presente invención, las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención comprenden un núcleo y una envuelta, en donde el núcleo comprende preferentemente al menos un polímero, en particular al menos un polímero termoplástico, y presenta

preferentemente un diámetro medio en el intervalo de 0,1 µm a 10 mm, en particular en el intervalo de 0,5 µm a 2 mm. La envuelta comprende al menos un carbonato de calcio precipitado, y presenta preferentemente un grosor medio de como máximo el 20 %, con respecto al diámetro de núcleo. Los diámetros medios de las partículas de material compuesto, de las partículas grandes y de las partículas pequeñas, así como los tamaños de longitud mencionados anteriormente se determinan de acuerdo con la invención convenientemente por medio de imágenes microscópicas, dado el caso por medio de imágenes de microscopio electrónico. Para la determinación de los diámetros medios de las partículas grandes y de las partículas pequeñas son especialmente ventajosos también análisis de sedimentación, siendo especialmente adecuado en este caso el uso de un aparato Sedigraphs 5100 (Micromeritics GmbH). Para las partículas de material compuesto han probado especialmente su eficacia también análisis de tamaño de partícula con difracción láser, siendo ventajoso en este contexto el uso de un sensor de difracción láser HELOS/BR de la empresa Sympatec GmbH. Este comprende preferentemente un dispersador seco RODOS. En el caso de partículas no esféricas se ajusta preferentemente al tamaño de partícula equivalente d esfera.

Por lo demás, estos datos así como todos los demás datos en la presente descripción, siempre que no se indique lo contrario, se refieren a una temperatura de 25 °C.

Las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención son relativamente compactas. Preferentemente, el porcentaje de zonas de partícula en el interior de las partículas, que presentan una densidad inferior a 0,5 g/cm^3, en particular inferior a 0,25 g/cm^3, es inferior al 10,0 %, preferentemente inferior al 5,0 %, en particular inferior al 1,0 %, en cada caso con respecto al volumen total de las partículas de material compuesto.

El porcentaje en peso del carbonato de calcio precipitado, con respecto al peso total de las partículas 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 convenientemente en el intervalo del 5,0 % en peso al 50,0 % en peso, favorablemente en el intervalo del 10,0 % en peso al 30,0 % en peso, en particular en el intervalo del 15,0 % en peso al 25,0 % en peso.

El porcentaje en peso del polímero, preferentemente del polímero termoplástico, con respecto al peso total de las partículas 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 convenientemente en el intervalo del 5,0 % en peso al 95,0 % en peso, favorablemente en el intervalo del 70,0 % en peso al 90,0 % en peso, en particular en el intervalo del 75,0 % en peso al 85,0 % en peso.

Las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención se caracterizan, entre otras cosas, por una unión muy buena de las partículas pequeñas con las partículas grandes. La unión firme de las partículas pequeñas con las partículas grandes puede verificarse preferentemente mediante solicitación mecánica de las partículas de material compuesto, en particular mediante agitación de las partículas de material compuesto con agua a 25 °C, preferentemente de acuerdo con el modo de proceder que se describe en Organikum, 17ª edición, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlín, 1988, sección 2.5.2.1 "Ausschütteln von Lösungen bzw. Suspensionen", páginas 56-57. El tiempo de agitación asciende preferentemente al menos a un minuto, preferentemente al menos 5 minutos, en particular 10 minutos, y preferentemente no lleva a un cambio esencial de la forma, el tamaño y/o la composición de las partículas de material compuesto. De manera especialmente preferente, después del tiempo 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, favorablemente al menos el 95 % en peso, en particular al menos el 99 % en peso de las partículas de material compuesto, no varía en cuanto a su composición, su tamaño y preferentemente su forma.

La fabricación de las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención puede tener lugar de manera en sí conocida, por ejemplo mediante un procedimiento de una sola etapa, en particular mediante precipitación o recubrimiento, preferentemente mediante recubrimiento con producto molido.

Especialmente ha probado su eficacia sin embargo un modo de proceder en el que se ponen en contacto entre sí partículas de polímero y partículas de carbonato de calcio y se unen entre sí mediante acción de fuerzas mecánicas. Convenientemente esto tiene lugar 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 de rotor es a este respecto preferentemente superior a 1 m/s, preferentemente, superior a 10 m/s, de manera especialmente preferente superior a 25 m/s, en particular en el intervalo de 50 m/s a 100 m/s.

De acuerdo con una forma de realización especialmente preferida de la presente invención, este modo de proceder lleva a que las partículas de carbonato de calcio penetran en el interior de las partículas de polímero y se cubren de la manera más completa posible por el polímero, de modo que no pueden apreciarse desde fuera. Las partículas de este tipo pueden procesarse y usarse como el polímero sin partículas de sal de calcio, pero presentan las propiedades mejoradas de las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención.

De acuerdo con una forma de realización especialmente preferida adicional de la presente invención, este modo de

proceder no lleva a que las partículas de carbonato de calcio penetren en el interior de las partículas de polímero, sino que las partículas de sal de calcio se fijan más bien en la superficie de las partículas de polímero y pueden apreciarse fácilmente desde fuera.

En el marco de una primera variante especialmente preferida de la invención, la fabricación de las partículas de material compuesto tiene lugar siguiendo el modo de proceder descrito en la solicitud de patente JP62083029 A. A este respecto se aplican como recubrimiento partículas grandes (denominadas partículas madre) con partículas pequeñas (denominadas partículas hijas) sobre la superficie. Para este fin se emplea preferentemente un dispositivo de modificación de superficie ("*hibridador*"), que comprende un rotor de alta velocidad, un estator y un recipiente esférico, preferentemente que comprende medidores interiores. El empleo de sistemas de hibridación NARA, que presentan preferentemente un diámetro exterior de rotor de 118 mm, ha probado especialmente su eficacia en este contexto en particular de un sistema de hibridación con el nombre NHS-0 o NHS-1 de la empresa NARA Machinery Co., Ltd.

Las partículas madre y las partículas hijas se mezclan, preferentemente se distribuyen finamente y se introducen en el hibridador. Allí se distribuye finamente de manera adicional preferentemente la mezcla y preferentemente se expone repetidamente a fuerzas mecánicas, en particular fuerzas de propulsión, fuerzas de compresión, fuerzas de fricción y fuerzas de cizalladura así como a las interacciones mutuas de las partículas, para incrustar las partículas hijas en las partículas madre. Velocidades de rotor preferidas 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, en particular con respecto a las formas de realización especialmente convenientes, se remite al documento JP62083029 A.

En el marco de una variante especialmente preferida adicional, la fabricación de las partículas de material compuesto tiene lugar siguiendo el modo de proceder descrito en la solicitud de patente DE 42 44 254 A1. Por consiguiente, es especialmente favorable un procedimiento para la fabricación de partículas 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 mm y la sustancia tiene un diámetro de partícula menor y una resistencia al calor mejor que el material termoplástico, en particular cuando el procedimiento comprende las etapas:

- o calentar en primer lugar la sustancia, que tiene el diámetro de partícula menor y la resistencia al calor mejor que el material termoplástico, hasta una temperatura, que preferentemente no es menor que el punto de reblandecimiento del material termoplástico, con agitación en un dispositivo, que tiene preferentemente un mecanismo agitador y un equipo calefactor;
- o añadir el material termoplástico al dispositivo; y
- o fijar la sustancia con la resistencia al calor mejorada sobre la superficie del material termoplástico.

Para detalles adicionales respecto a este procedimiento, en particular con respecto a las formas de realización especialmente convenientes, se remite al documento DE 42 44 254 A1.

En el marco de aún una variante especialmente preferida adicional, la fabricación de las partículas de material compuesto tiene lugar siguiendo el modo de proceder descrito en la solicitud de patente EP 0 922 488 A1 y/o en la patente US 6.403.219 B1. Por consiguiente, es especialmente ventajoso un procedimiento para la fabricación de partículas de material compuesto mediante fijación o pegado de partículas finas sobre la superficie de una partícula de sólido que funciona como un núcleo, mediante aplicación de un impacto y posterior crecimiento de uno o varios cristales sobre la superficie de núcleo. Para detalles adicionales respecto a este procedimiento, en particular con respecto a las formas de realización especialmente convenientes, se remite a la solicitud de patente EP 0 922 488 A1 y/o la patente US 6.403.219 B1.

En el marco de una forma de realización especialmente preferida adicional, las partículas de material compuesto se someten a una fijación siguiendo el modo de proceder descrito en la solicitud de patente EP 0 523 372 A1. Esta es en particular conveniente para partículas de material compuesto que se obtuvieron siguiendo el procedimiento descrito en la solicitud de patente JP62083029 A. La fijación de las partículas de material compuesto tiene lugar a este respecto preferentemente mediante proyección de plasma térmica, empleándose preferentemente un dispositivo de pulverización de plasma de presión negativa ("*reduced pressure plasma spraying device*"), que presenta preferentemente una potencia de al menos 30 kW, en particular el aparato descrito en el documento EP 0 523 372 A1.

Para detalles adicionales respecto a este procedimiento, en particular con respecto a las formas de realización especialmente convenientes, se remite a la solicitud de patente EP 0 523 372 A1.

Las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención se caracterizan por un excelente perfil de propiedades. Junto a excelentes propiedades mecánicas, estas presentan una capacidad de dispersión muy buena, una capacidad de molienda extraordinaria, una tendencia a la formación de polvo extraordinariamente baja así como

una isotropía relativamente alta.

Además, la presencia del carbonato de calcio en las partículas de material compuesto presenta una 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 estos pertenecen por ejemplo poli(cloruro de vinilo) y poli(ácido láctico). Asimismo pueden sustituirse por las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención dado el caso otros materiales caros, para así conseguir un abaratamiento del producto final.

El reprocesamiento de las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención puede tener lugar de manera relativamente sencilla, dado que según la solución de acuerdo con la invención solo puede procesarse un componente (las partículas de material compuesto) y ya no pueden procesarse dos componentes (sal de calcio y polímero). No se observan problemas de dispersión debido a la unión fija entre el polímero y el carbonato de calcio.

Además, a través de la elección y el tamaño de los componentes individuales respectivos puede controlarse de manera dirigida la microestructura, la porosidad y la permeabilidad de las partículas de material compuesto. La permeabilidad continuamente controlable, la porosidad continuamente controlable y la isotropía continuamente controlable de las partículas de material compuesto puede usarse a su vez para controlar de manera dirigida la estructura final de los elementos constructivos resultantes, en particular su microestructura, su porosidad y su permeabilidad.

Una adición de agentes auxiliares de procesamiento, en particular de disolventes especiales, no es por regla general necesaria en el caso del procesamiento de las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención. Esto amplía los campos de aplicación posibles de las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención en particular en el sector de fármacos y alimentos.

Las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención pueden emplearse directamente como tal. Debido a su excelente perfil de propiedades, las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención son adecuadas sin embargo en particular como aditivo, de manera especialmente preferente como aditivo de polímero, como sustancia añadida o material de partida para la fabricación de elementos constructivos, para aplicaciones en la tecnología médica y/o en la microtecnología y/o para la fabricación de objetos espumados. Aplicaciones de tecnología médica especialmente preferidas incluyen preferentemente implantes reabsorbibles. Campos de aplicación especialmente convenientes comprenden tornillos moldeados por inyección, placas prensadas, en particular placas prensadas en fundido, implantes espumados así como polvos fluidos para procedimientos de fabricación selectivos, siendo en el último caso el tamaño de partícula total preferentemente inferior a 3 mm y preferentemente superior a 0,5 µm.

Como aditivo de polímero, las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención se añaden 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 de las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención. Para evitar repeticiones, se remite por lo tanto a las realizaciones anteriores, en particular en cuanto a las formas preferidas del polímero. Polímeros de matriz muy especialmente preferidos incluyen poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliuretano (PU), silicona, polipropileno (PP), polietileno (PE) y poli(ácido láctico) (PLA).

En el contexto de la presente invención, el polímero de matriz y el polímero de las partículas de material compuesto preferentemente son miscibles entre sí a la temperatura de aplicación, de manera especialmente preferente son químicamente idénticos.

Las composiciones especialmente preferidas contienen del 40,0 % en peso al 99,9 % en peso de al menos un polímero de matriz y del 0,1 % en peso al 50,0 % en peso de al menos una partícula de material compuesto de acuerdo con la invención.

La fabricación de la composición puede tener lugar de manera en sí conocida mediante mezclado de los componentes.

La composición puede entonces, de manera habitual, reprocesarse, en particular granularse, molerse, extruirse, moldearse por inyección o también espumarse.

Además, las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención pueden reprocesarse y/o usarse directamente, es decir sin adición de polímeros adicionales.

Las ventajas de las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención pueden observarse a este respecto en particular en el granulado, molienda, extrusión, moldeo por inyección, prensado en fundido y/o espumación de las partículas de material compuesto.

En el marco de la presente descripción, la fabricación de espumas de polímero tiene lugar preferentemente

mediante la generación o la incorporación de una fase gaseosa en una composición, que comprende las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención y dado el caso al menos un polímero de matriz. El objetivo es a este respecto distribuir el gas de la manera más uniforme posible en la composición, para conseguir una estructura de espuma uniforme y homogénea. La incorporación del gas puede tener lugar de distinta manera.

Preferentemente la generación de la fase gaseosa tiene lugar mediante adición de un agente expansivo. Se denominan agente expansivo sustancias que liberan gases mediante reacciones químicas (agente expansivo químico) o mediante transición de fase (agente expansivo físico). En el caso de la extrusión de espuma o en la fundición inyectada de espuma, el agente expansivo químico que añade en forma de una mezcla madre a la composición o agente expansivo físico se inyecta directamente en la masa fundida de la composición bajo presión. La inyección se designa gasificación directa y se emplea en particular en el procesamiento de polímeros termoplásticos.

En particular para esta aplicación es ventajoso cuando las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención presentan una estructura que permite que una sustancia fluida, preferentemente el agente expansivo, pueda penetrar en el polímero y preferentemente este pueda disolverse al menos en parte. En el caso de partículas de material compuesto con un núcleo, que comprende al menos un polímero preferentemente termoplástico, y una envuelta, que comprende al menos un carbonato de calcio precipitado, la envuelta es al menos en parte permeable para la sustancia fluida, en particular para el agente expansivo. Esto se consigue preferentemente por que al menos el 0,1 %, preferentemente al menos el 0,5 %, en particular del 1,0 % al 5 %, de la superficie de núcleo no está recubierta con carbonato de calcio precipitado. Este efecto se intensifica preferentemente por los huecos entre partículas de carbonato de calcio precipitado individuales, que preferentemente están presentes y llevan a la formación de microcanales correspondientes para la sustancia fluida, en particular para el agente expansivo.

En el marco de una forma de realización especialmente preferida de la presente invención, las partículas de material compuesto se espuman siguiendo el modo de proceder descrito en la publicación M. Avella, S. Cosco, M. L. Di Lorenzo, E. Di Pace, M. E. Errico Influence of CaCO3 Nanoparticles Shape on Thermal and Crystallization Behavior of Isotactic Polypropylene based Nanocomposites Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 80 (2005) 131-136. A este respecto, las partículas de material compuesto de acuerdo con la invención, que comprenden preferentemente al menos un polímero reabsorbible, preferentemente al menos un poliéster reabsorbible, en particular poli(ácido láctico), se gasifican preferentemente con CO_2, preferentemente bajo alta presión, convenientemente a temperatura ambiente. A este respecto se absorbe CO_2 por el polímero y se reduce preferentemente su temperatura de transición vítrea. Con la reducción de la presión se produce la espumación de las partículas de material compuesto y preferentemente el vertido exacto del molde, preferentemente de un molde de teflón. El procedimiento permite con ello en particular la incorporación de sustancias termolábiles, principalmente de antibióticos y proteínas osteoinductivas.

A continuación se ilustra adicionalmente la presente invención mediante varios ejemplos, sin que con ello tenga lugar una limitación del espíritu de la invención.

Caracterización

Las propiedades de las partículas de material compuesto microestructuradas - partículas se determinaron tal como sigue.

Microscopio electrónico

Las tomas de imágenes de microscopio electrónico de barrido se llevaron a cabo con un

microscopio electrónico de alta tensión (Zeiss, DSM 962) a 15 kV. Las muestras se rociaron con una capa de oro-paladio.

Termogravimetría (TGA)

La termogravimetría se llevó a cabo con un aparato PerkinElmer STA 6000 bajo nitrógeno (caudal volumétrico de nitrógeno: 20 ml/min) en el intervalo de 40 °C a 1000 °C a una tasa de calentamiento de 10 °C/min.

Ejemplo 1

Se produjeron partículas de material compuesto microestructuradas a partir de carbonato de calcio amorfo y una polilactida amorfa (PLA) siguiendo el procedimiento descrito en el documento JP 62083029 A con el uso del aparato NHS-0. Se enfrió con agua fría a 12 °C. Como partículas madre se usó un granulado de polilactida (tamaño de partícula medio 3 mm) y como las partículas hijas se usó polvo de carbonato de calcio amorfo (DSACC; tamaño de partícula medio 1 µm).

Se mezclaron 16 g de granulado de polilactida con 4 g de polvo de $CaCO_3$ y se llenó a 5.000 rpm. La velocidad de

rotor del grupo se ajustó a 16.000 rpm (100 m/s) y se procesaron los materiales dosificados durante 1 min. Este procedimiento se repitió con las mismas cantidades de material y ajustes de máquina. Se obtuvieron en total 38 g de partículas de material compuesto estructuradas.

El análisis de REM mostró que la superficie de PLA está cubierta en su mayor parte con las partículas de DSACC esféricas (véanse las Figuras 1a, 1b, 1c).

Ejemplo 2

Se produjeron partículas de material compuesto microestructuradas a partir de esferas de carbonato de calcio (esferolitos; SPH) y una polilactida amorfa (PLA) con el empleo de NHS-0 tal como se describe en el Ejemplo 1.
Como partículas madre se usó el mismo granulado de polilactida, tal como se describe en el Ejemplo 1, y como las partículas hijas se usaron esferas de carbonato de calcio (esferolitos) con un diámetro de partícula medio de 7 µm.

Se mezclaron 16 g de granulado de polilactida con 4 g de polvo de $CaCO_3$ y se llenó a 5.000 rpm. La velocidad de rotor del grupo se ajustó a 16.000 rpm (100 m/s) y se procesaron los materiales dosificados durante 1 min. Se llevaron a cabo en total 5 repeticiones con las mismas cantidades de material y ajustes de máquina. Se obtuvieron en conjunto 85 g de partículas de material compuesto estructuradas.

El análisis de REM de las partículas de material compuesto estructuradas obtenidas está representado sobre las siguientes imágenes de REM. La superficie de PLA está cubierta solo en parte con las esferas de carbonato de calcio (esferolitos) (véanse las Figuras 2a, 2b).

Ejemplo 3

Partículas de material compuesto microestructuradas de un carbonato de calcio con forma de partícula mixta (escalenoedro y agujas; Schaefer Precarb® 400) y un polvo fino a base de poliamida-12 (PA12) se produjeron con el empleo de NHS-1. Se enfrió con agua fría a 12 °C. Como partículas madre se usó PA12 (tamaño de partícula medio 50 µm) y como las partículas hijas carbonato de calcio Schaefer Precarb® 400 (tamaño de partícula medio 0,7 µm).

Se mezclaron 85 g de polvo de PA12 con 15 g de polvo de $CaCO_3$ Schaefer Precarb® 400 y se llenó a una velocidad de rotor del grupo de 4.000 rpm (50 m/s). Los materiales dosificados se procesaron durante 1 min. Se llevaron a cabo en total 8 repeticiones con las mismas cantidades de material y ajustes de máquina. Se obtuvieron en total aproximadamente 760 g de partículas de material compuesto estructuradas.

El análisis de REM de las partículas de material compuesto estructuradas obtenidas está representado en las Figuras 3a, 3b.

El contenido $CaCO_3$ determinado por medio de termogravimetría ascendió al 14,4 % de PCC.

La distribución del tamaño de partícula de las partículas de material compuesto estructuradas obtenidas se determinó por medio de difracción de láser (Sympatec, Helos) (d_{50} = 48 µm).

Ejemplo 4

Partículas de material compuesto microestructuradas de un carbonato de calcio con forma de partícula mixta (escalenoedro y agujas; Schaefer Precarb® 400) y un polvo fino a base de poliamida-12 (PA12) se produjeron con el empleo de NHS-1. Se enfrió con agua fría a 12 °C. Como partículas madre se usó PA12 (tamaño de partícula medio 50 µm) y como las partículas hijas se usó carbonato de calcio Schaefer Precarb® 400 (tamaño de partícula medio 0,7 µm).

Se mezclaron 85 g de polvo de PA12 con 15 g de polvo de $CaCO_3$ Schaefer Precarb® 400 y se llenó a una velocidad de rotor del grupo de 8.000 rpm (100 m/s). Los materiales dosificados se procesaron durante 3 min. Se llevaron a cabo en total 2 repeticiones con las mismas cantidades de material y ajustes de máquina. Se obtuvieron en total aproximadamente 196 g de partículas de material compuesto estructuradas.

El análisis de REM de las partículas de material compuesto estructuradas obtenidas está representado en las Figuras 4a, 4b.

El contenido en $CaCO_3$ determinado por medio de termogravimetría ascendió al 14,1 % de PCC.

La distribución del tamaño de partícula de las partículas de material compuesto estructuradas obtenidas se determinó por medio de difracción láser (Sympatec, Helos) (d_{50} = 51 µm).

REIVINDICACIONES

1. Partículas de material compuesto microestructuradas, que pueden obtenerse mediante un procedimiento en el que se unen partículas grandes con partículas pequeñas, en donde

- las partículas grandes presentan un diámetro de partícula medio en el intervalo de 0,1 µm a 10 mm,
- el diámetro de partícula medio de las partículas pequeñas es como máximo 1/10 del diámetro de partícula medio 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 distribuidas de manera no homogénea dentro de las partículas grandes,

caracterizadas por que las partículas pequeñas comprenden partículas de carbonato de calcio precipitado con un tamaño de partícula medio en el intervalo de 0,01 µm a 1,0 mm.

2. Partículas de material compuesto según la reivindicación 1, **caracterizadas por que** el carbonato de calcio presenta una relación de aspecto inferior a 5.

3. Partículas de material compuesto según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizadas por que** el carbonato de calcio comprende carbonato de calcio esférico.

4. Partículas de material compuesto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas por que** el carbonato de calcio comprende partículas de carbonato de calcio estabilizadas, en donde las partículas de carbonato de calcio comprenden al menos una sustancia, que presenta una masa molar superior a 100 g/mol y que satisface la fórmula $R\text{-}X_n$, en donde el resto R representa un resto que comprende al menos un átomo de carbono, el resto X representa un grupo, que comprende al menos un átomo de oxígeno así como al menos un átomo de carbono, un átomo de azufre, un átomo de fósforo y/o un átomo de nitrógeno y n representa un número preferentemente entero en el intervalo de 1 a 20.

5. Partículas de material compuesto según la reivindicación 1, **caracterizadas por que** las partículas grandes comprenden al menos un polímero termoplástico.

6. Partículas de material compuesto según la reivindicación 1, **caracterizadas por que** las partículas grandes al menos comprenden un polímero reabsorbible.

7. Partículas de material compuesto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas por que** las partículas grandes comprenden poli-D-, poli-L- y/o poli-D,L-ácido láctico.

8. Partículas de material compuesto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas por que** las partículas grandes comprenden al menos una poliamida.

9. Partículas de material compuesto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas por que** las partículas pequeñas comprenden al menos un fosfato de calcio.

10. Partículas de material compuesto según la reivindicación 9, **caracterizadas por que** las partículas pequeñas comprenden $Ca_3(PO_4)_2$, $CaHPO_4$, $Ca(H_2PO_4)_2$ y/o $Ca_5(PO_4)_3(OH)$.

11. Partículas de material compuesto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas por que** las partículas de material compuesto comprenden un núcleo y una envuelta, en donde el núcleo presenta un diámetro medio en el intervalo de 0,5 µm a 2,0 mm y la envuelta un grosor medio de como máximo el 20 %, con respecto al diámetro de núcleo.

12. Partículas de material compuesto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas por que** el porcentaje en peso del carbonato de calcio, con respecto al peso total de las partículas de material compuesto, asciende al menos al 0,1 % en peso.

13. Uso de partículas de material compuesto según al menos una de las reivindicaciones anteriores como aditivo, en particular como aditivo de polímero, como sustancia añadida o material de partida para la fabricación de elementos constructivos, para aplicaciones en la tecnología médica y/o en la microtecnología y/o para la fabricación de objetos espumados.

Fig. 1a

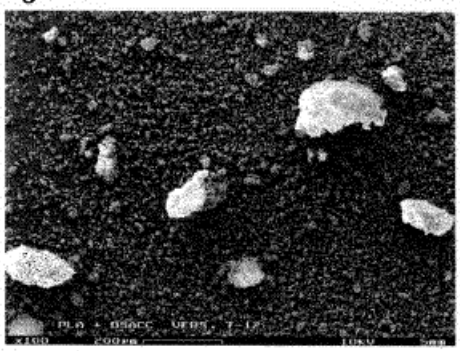

Fig. 1b

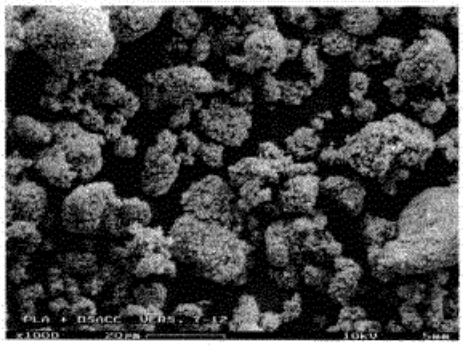

Fig. 1c

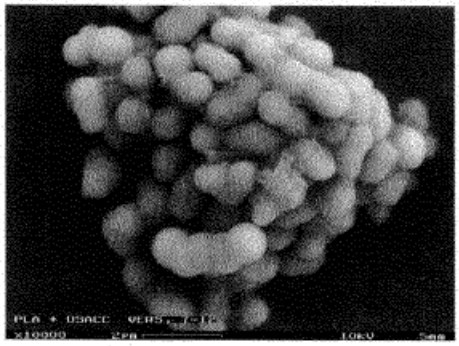

Fig. 2a

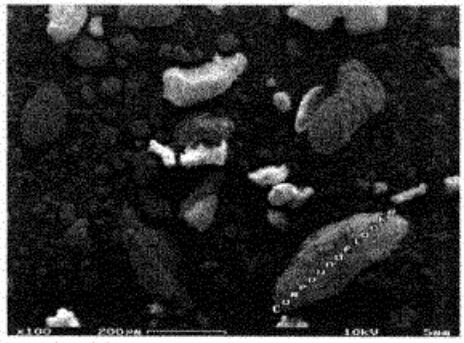

Fig. 2b

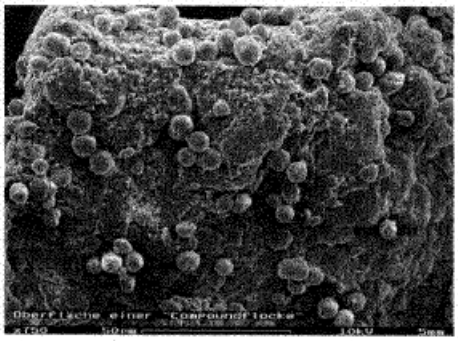

Fig. 3a

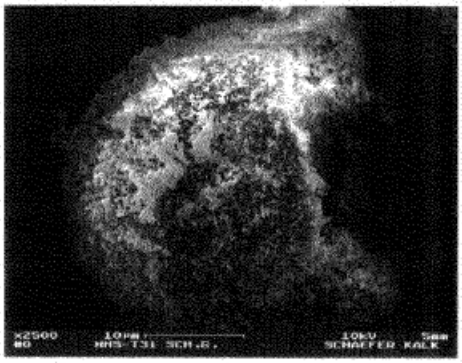

Fig. 3b

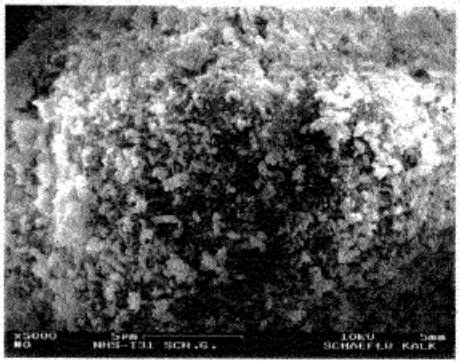

Fig. 4a

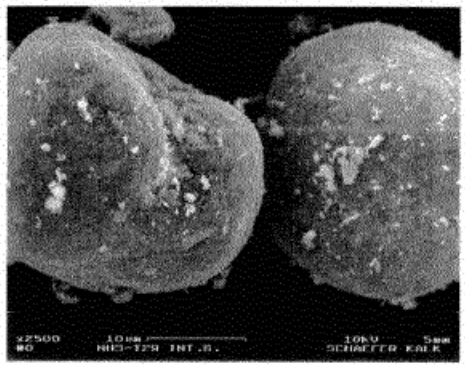
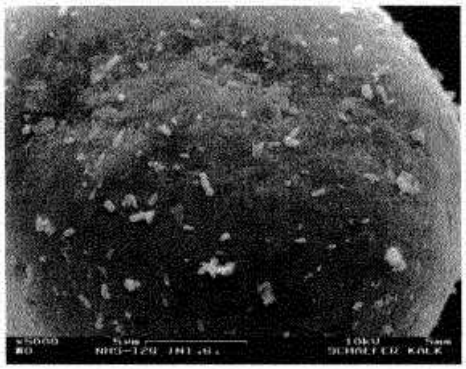
Fig. 4b