

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7155127号
(P7155127)

(45)発行日 令和4年10月18日(2022.10.18)

(24)登録日 令和4年10月7日(2022.10.7)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L 67/04 (2006.01)

C 0 8 L 67/04

C 0 8 K 9/02 (2006.01)

C 0 8 K 9/02

C 0 8 K 3/014(2018.01)

C 0 8 K 3/014

B 3 3 Y 70/00 (2020.01)

B 3 3 Y 70/00

C 0 1 F 11/18 (2006.01)

C 0 1 F 11/18

H

請求項の数 16 (全53頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-535441(P2019-535441)

(86)(22)出願日 平成29年9月7日(2017.9.7)

(65)公表番号 特表2019-534932(P2019-534932
A)

(43)公表日 令和1年12月5日(2019.12.5)

(86)国際出願番号 PCT/EP2017/001064

(87)国際公開番号 WO2018/046127

(87)国際公開日 平成30年3月15日(2018.3.15)

審査請求日 令和2年3月23日(2020.3.23)

(31)優先権主張番号 16001955.0

(32)優先日 平成28年9月8日(2016.9.8)

(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)

前置審査

(73)特許権者 519082784

シェーファー・カーク・ゲーエムベーハ
ー・ウント・コンパニー・カーゲー
SCHAEFER KALK GMBH &
CO. KGドイツ連邦共和国、6 5 5 8 2 ディー
ツ、ルイーゼーゼーアーシュトラッセ
6Louise-Seher-Stras
se 6, 6 5 5 8 2 Diez, Ger
many

(74)代理人 100108855

弁理士 蔵田 昌俊

(74)代理人 100179062

弁理士 井上 正

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 阻害性炭酸カルシウム添加剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

セルロースとは異なる少なくとも1つのポリマーを含有するポリマー組成物のための添加剤としての、阻害性炭酸カルシウムの使用であって、前記阻害性炭酸カルシウムが、各場合において弱酸組成物の総重量に対して、少なくとも0.1重量%の少なくとも1つのカルシウム錯化剤および／または少なくとも1つの共役塩基を、少なくとも0.1重量%の少なくとも1つの弱酸と一緒に含む弱酸組成物で炭酸カルシウム粒子がコーティングされる方法を用いることによって得ることができることを特徴とし、前記ポリマーは、乳酸、ヒドロキシ酪酸および／またはグリコール酸の繰り返し単位を含む吸収性ポリマーであり、前記ポリマー組成物の水分は2.5重量%未満であり、前記共役塩基はヘキサメタリン酸ナトリウムであり、前記弱酸はリン酸であり、かつ、前記炭酸カルシウム粒子に前記弱酸を添加する前に前記カルシウム錯化剤および／または前記共役塩基を添加する、使用。

【請求項2】

前記ポリマー組成物の熱安定性を増大するための、請求項1に記載の使用。

【請求項3】

前記ポリマー組成物のピーク温度を増大するための、請求項1または2に記載の使用。

【請求項4】

前記ポリマー組成物の機械特性を改善するための、請求項1～3のいずれか1項に記載の使用。

【請求項5】

セルロースとは異なる少なくとも1つのポリマーおよび阻害性炭酸カルシウムを含有するポリマー組成物であって、前記阻害性炭酸カルシウムが、各場合において弱酸組成物の総重量に対して、少なくとも0.1重量%の少なくとも1つのカルシウム錯化剤および／または少なくとも1つの共役塩基を、少なくとも0.1重量%の少なくとも1つの弱酸と一緒に含む弱酸組成物で炭酸カルシウム粒子がコーティングされる方法を用いることによって得ることができることを特徴とし、前記ポリマーは、乳酸、ヒドロキシ酪酸および／またはグリコール酸の繰り返し単位を含む吸収性ポリマーであり、前記ポリマー組成物の水分は2.5重量%未満であり、前記共役塩基はヘキサメタリン酸ナトリウムであり、前記弱酸はリン酸であり、かつ、前記炭酸カルシウム粒子に前記弱酸を添加する前に前記カルシウム錯化剤および／または前記共役塩基を添加する、ポリマー組成物。

10

【請求項6】

前記カルシウム錯化剤が、ヘキサメタリン酸ナトリウムおよび一般的な多座キレート配位子からなる群から選択されることを特徴とする、請求項5に記載のポリマー組成物。

【請求項7】

前記一般的な多座キレート配位子が、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、トリエチレンテトラアミン、ジエチレントリアミン、*o*-フェナントロリン、シュウ酸およびそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項6に記載のポリマー組成物。

【請求項8】

前記カルシウム錯化剤または前記共役塩基の含量が、100重量部の炭酸カルシウム粒子に対して0.1重量部～25.0重量部の範囲内であり、前記弱酸の含量が、100重量部の炭酸カルシウム粒子に対して0.1重量部～30.0重量部の範囲内であることを特徴とする、請求項5～7のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

20

【請求項9】

前記炭酸カルシウム粒子が、5未満のアスペクト比を有することを特徴とする、請求項5～8のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

【請求項10】

前記炭酸カルシウム粒子が、球状炭酸カルシウム粒子を含むことを特徴とする、請求項5～9のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

【請求項11】

前記吸収性ポリマーが、25℃および0.1%ポリマー濃度のクロロホルム中で測定して、0.3dL/g～8.0dL/gの範囲内の固有粘度を有することを特徴とする、請求項5～10のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

30

【請求項12】

前記吸収性ポリマーが、ポリ-D-、ポリ-L-および／またはポリ-D，L-乳酸を含むことを特徴とする、請求項5～11のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

【請求項13】

前記阻害性炭酸カルシウムの重量割合が、前記ポリマー組成物の総重量に対して少なくとも0.1重量%であることを特徴とする、請求項5～12のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

40

【請求項14】

前記ポリマー組成物が、前記ポリマー組成物の総重量に対して40.0重量%～80.0重量%のPLLAおよび20.0重量%～60.0重量%の阻害性炭酸カルシウムを含むことを特徴とする、請求項5～13のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

【請求項15】

前記ポリマー組成物が、阻害性炭酸カルシウムおよび少なくとも1つのポリマーからなることを特徴とする、請求項5～14のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

【請求項16】

食品パッケージ、農業および園芸用製品、ケータリング物品、オフィス物品、医療技術製品、複合物、ならびに／または3D印刷法における、請求項5～15のいずれか1項に

50

記載のポリマー組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【発明の概要】

【0001】

本発明は、セルロースとは異なる少なくとも1つのポリマーを含有する組成物のための添加剤としての阻害性炭酸カルシウムの使用、セルロースとは異なる少なくとも1つのポリマーおよび阻害性炭酸カルシウムを含有する組成物、ならびにその組成物の適用可能領域に関する。

【0002】

炭酸カルシウム、 CaCO_3 は、今日、日々の生活の多くの領域で使用されている炭酸カルシウム塩である。特に、紙、塗料、プラスチック、インク、接着剤および治療薬における添加剤または改変剤として使用される。プラスチックにおいて、炭酸カルシウムは、主に、比較的高価なポリマーを置きかえるための賦形剤として働く。

【0003】

酸に対して安定化されている炭酸カルシウムも、既に知られている。例えば、米国特許第5,043,017号は、微粉碎した炭酸カルシウム粒子に、カルシウム錯化剤および／または少なくとも1つの共役塩基、例えばヘキサメタリン酸ナトリウムを添加し、次に弱酸、例えばリン酸を添加することによって酸に対して安定化されている炭酸カルシウム形態を記載している。中性から酸性の紙に使用される場合、得られる材料は、その紙の光学特性を改善するとされている。しかしその文書では、ポリマーには言及されていない。

【0004】

さらに、少なくとも1つのポリマーを含有する組成物および少なくとも1つのポリマーを含む複合物は、やはり既に説明されている。複合物とは、材料の個々の構成要素と比較して異なる材料特性を有する、2つまたはそれよりも多い材料の組合せから構成された材料を指す。構成要素の材料特性および形状は、複合物の特性にとって重要である。特に、サイズ効果がしばしば重要である。組合せは、一般に、一体的結合または形態的嵌合または両者の混合によって達成される。

【0005】

さらに、カルシウム塩、特に炭酸カルシウムを含有する微細構造複合粒子も、既に知られている。

【0006】

例えば、WO2012/126600A2は、大粒子が小粒子と合わされる方法を用いることによって得ることができる微細構造複合粒子を開示しており、ここで、

- 大粒子は、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ～ 10 mm の範囲内の平均粒径を有し、
 - 小粒子の平均粒径は、大粒子の平均粒径の $1/10$ 以下であり、
 - 大粒子は、少なくとも1つのポリマーを含み、
 - 小粒子は、炭酸カルシウムを含み、
 - 小粒子は、大粒子の表面上に配置され、かつ／または大粒子内に不均質に分布し、
- 小粒子は、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ ～ 1.0 mm の範囲内の平均粒径を有する沈殿した炭酸カルシウム粒子を含む。

【0007】

さらに、WO2012/126600A2は、大粒子が小粒子と合わされる方法を用いることによって得ることができる微細構造複合粒子を開示しており、ここで、

- 大粒子は、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ～ 10 mm の範囲内の平均粒径を有し、
 - 小粒子の平均粒径は、大粒子の平均粒径の $1/10$ 以下であり、
 - 大粒子は、少なくとも1つのポリマーを含み、
 - 小粒子は、少なくとも1つのカルシウム塩を含み、
 - 小粒子は、大粒子の表面上に配置され、かつ／または大粒子内に不均質に分布し、
- 大粒子は、 500 g/mol ～ 1000000 g/mol の範囲内の数平均分子量を有する少なくとも1つの吸収性ポリエステルを含む。

10

20

30

40

50

【0008】

WO2012/126600A2に示されている複合粒子は、構成要素の生成のため、医療技術および／もしくは微細加工技術における適用のため、ならびに／または発泡物品の生成のための、添加剤、特にポリマー添加剤、添加物質または出発材料として特に適しているとされている。

【0009】

WO2012/126600A2から、炭酸カルシウム粒子を弱酸でコーティングするいかなる指示も収集することは不可能である。

【0010】

さらに、WO2012/126600A2に従って得ることができ、少なくとも1つのポリマーを含有する組成物の特性は、多くの点で改善可能である。例えば、少なくとも1つのポリマーを含有する組成物の熱安定性を増大する、より良好なやり方が望ましい。特に、組成物のピーク温度の上昇に対して研究が行われている。さらに、組成物の機械特性、特に弾性率は、可能な限り改善されるべきである。さらに、組成物の最良の可能な生体適合性および酸に対する安定性が、達成されるべきである。

10

【0011】

WO2012/018327A1は、PLAおよびコーティングされた炭酸カルシウムを含む組成物を記載している。PLAの熱安定性に対する、コーティングされた炭酸カルシウムの添加の影響は、その文書に論じられている。しかし、その文書は、現在必要な量の弱塩基を含む組成物でコーティングされた炭酸カルシウム粒子の使用を記載していない。

20

【0012】

さらに、WO2012/018327A1の例において使用されている材料（Specialty Minerals製の、有機コーティング炭酸カルシウムEM Force Bio）は、その組成およびその特性に関してより正確に特定（specificized）されておらず、商業的に利用可能な材料であるとされていない。したがって、本発明による材料の特性を前記文書の例の材料と比較することは、不可能である。

【0013】

WO2016/113285A1は、コーティングされた炭酸カルシウム粒子を記載している。しかし、前記コーティングされた炭酸カルシウム粒子は、基本的に研磨剤としてのみ使用され、ポリマーのための添加剤としては使用されていない。

30

【0014】

この背景の下で、本発明の一目的は、セルロースとは異なる少なくとも1つのポリマーを含有する組成物の熱安定性を増大するやり方を示すことである。特に、組成物のピーク温度の上昇に対して研究を行う。さらに、組成物の機械特性、特に弾性率は、可能な限り改善されるべきである。さらに、組成物の最良の可能な生体適合性および酸に対する安定性が、達成されるべきである。さらに、特に生成物中の溶媒残留物の存在に関して制限がある領域においていかなる困難も伴わずに使用することができる、溶媒を含まない生成物に対して研究を行う。この状況では、一般に完全に溶媒を含んではならない医療技術適用のための生成物が、特に取り上げられるべきである。最後に、最終生成物の生成中の熱分解、特にポリマー分解を最適に防止するやり方も探求される。

40

【0015】

これらの目的、および具体的に言及されていないが、先の状況から直接的に誘導することができるさらなる目的は、請求項1に記載される阻害性炭酸カルシウムの使用によって達成される。請求項1に再び言及する従属請求項は、阻害性炭酸カルシウムの特に好都合な使用変形態様を記載する。生成物の独立請求項は、セルロースとは異なる少なくとも1つのポリマーおよび阻害性炭酸カルシウムを含む、特に好都合な組成物に関する。生成物の独立請求項に再び言及する従属請求項は、組成物の特に好都合な変形態様を記載する。さらに、組成物の特に有利な適用領域が保護される。

【0016】

セルロースとは異なる少なくとも1つのポリマーを含有する組成物のための添加剤とし

50

て、組成物の総重量に対して少なくとも0.1重量%の少なくとも1つの弱酸を含む組成物で炭酸カルシウム粒子がコーティングされる方法を用いることによって得ることができる阻害性炭酸カルシウムを使用することによって、容易に予測可能ではない方式で、セルロースとは異なる少なくとも1つのポリマーを含有する組成物の熱安定性を増大するやり方を示すことが可能である。特に、組成物のピーク温度の上昇が達成される。さらに、組成物の機械特性、特に弾性率は、可能な限り改善される。さらに、組成物の最良の可能な生体適合性および酸に対する安定性が、達成される。

【0017】

このようにして得ることができる組成物は、改善された特性プロファイルを有する生成物を形成するための簡単な方式で処理することができる。特に、改善された表面の質および表面性質、ならびに改善された生成物密度を有する生成物を生成することが可能である。同時に、得られた生成物は、特に、より良好な縮み挙動および改善された寸法安定性を示す。さらに、より良好な熱伝導率挙動が、一般に確立され得る。

【0018】

さらに、本発明による手順は、生成物のより効率的な生成を可能にする。本発明による組成物から得ることができる生成物は、極めて高い質によって区別され、従来の材料を使用して生成された生成物と比較して、欠陥が明らかに少なく、生成物密度が、好ましくは95%超、特に97%超と高く、多孔性がより低い。同時に、得られた生成物の分解生成物の量は、明らかにより少なく、生成物の細胞適合性は極めて高い。

【0019】

このようにして得ることができる生成物のその他の特性も優れている。この生成物は、非常に良好な機械特性および非常に良好なpH安定性を有する。同時に、生成物の生物学的適合性は、明らかに改善される。高純度ポリマーを使用しても、同等の生成物を得ることはできない。

【0020】

本発明のさらなる利点は、ポリマーおよび阻害性炭酸カルシウムの使用量および特性によって、特に阻害性炭酸カルシウムの特性によって、特に阻害性炭酸カルシウム粒子の粒径によって、ならびに阻害性炭酸カルシウム粒子の量によって、組成物の特性、特に組成物の熱安定性を具体的に制御し、調整できることであるとみなすことができる。

【0021】

特に、ポリマーとしてのポリラクチドと組み合わせると、本発明に従って以下の利点が得られる。

【0022】

阻害性炭酸カルシウムを使用すると、制御可能な吸収反応速度および調整可能な機械特性を有する分解性医療デバイスを作製することが可能である。好ましくは本発明による組成物に存在するポリラクチドは、乳酸に基づく生分解性ポリマーである。生物において、ポリラクチドは、加水分解によって分解される。カルシウム塩、特にリン酸カルシウムおよび炭酸カルシウムは、カルシウムに基づくミネラル材料であり、骨の自然な再生プロセスによって体内で分解される。炭酸カルシウムは、ポリラクチドの分解の場合には、時として骨細胞にとって毒性を有する酸性環境を緩衝する、特に有利な特性を有する。リン酸カルシウム(pH4)と比較して、炭酸カルシウムは、既にpH約7で、すなわち生理的な値7.4近くで緩衝作用を有する。ポリマー、特にポリラクチドの分子鎖長および化学組成によって、完全な分解が生じるまでの時間を調整することが可能である。ポリマーの機械特性についても、類似の調整が可能である。

【0023】

本発明による組成物は、追加の製造方法である選択的レーザー溶融(SLM)を用いて処理して、インプラント構造を形成することができる。ここでは、材料および製造方法を互いに、医療要件に合わせて具体的に調節することが可能である。追加の製造自由度および関連する形状自由度を利用することによって、外科医の要望を満たし、インプラントが至る所に確実に供給されるようにする、内部の開いた細孔構造を有するインプラントを

10

20

30

40

50

提供できる可能性がもたらされる。さらに、顔および頭蓋領域の大面積の骨欠損の処置に必要とされる場合、追加の製造を用いることによって個々に調節されたインプラントを、迅速に経済的に生成することができる。SLM処理に関する本発明による組成物の利点は、特に、ポリマーが、相対的に低温で、好ましくは300℃未満でレーザー放射によって溶融することができ、阻害性炭酸カルシウム粒子が、前記温度でも依然として熱安定性があるということである。したがって、本発明による組成物の合成を調節することによって、阻害性炭酸カルシウム粒子を、レーザー放射が原因となる熱損傷を伴わずに、ポリラクチドマトリックスのインプラントの全体積に均質に埋め込むことができる。インプラントの強度は、まずポリラクチドマトリックスによって、次に炭酸カルシウム粒子の形態によって決定され、好ましくは使用される構成要素の混合比によっても決定される。さらに、インプラントは、材料の選択および成長刺激タンパク質（rhBMP-2）によるその後のコーティングによって、周辺骨組織による骨の活性な構築および足場構造（インプラント）の置きかえを誘導するので、生理活性がある。

【0024】

SLMを用いることによって追加的に製造され、好ましくは複合粉末として存在する本発明による組成物から構成されたインプラントの主な利点は、特に以下のものである。

○生分解性の骨伝導性材料の使用により、大面積の欠損の場合でも、インプラントを介して骨成長が活性に刺激され、処置される骨欠損における完全な骨再生を伴って、完全な分解が達成される。細孔構造を相互接続することにより、BMPコーティングは、インプラントの全「体積」において活性な効果を有することができる。

○骨組織の内部発芽：適切な細孔構造の導入によって、インプラントへの新しい骨組織の内部発芽が促進される。追加の製造プロセスを用いることによって、画定された細孔構造を、再生可能な方式で構成要素に導入することが可能になる。

○提案解決法によって、長期間にわたるインプラントの医学的合併症を最適に防止し、永久的な異物感覚を回避することによって患者の福祉を改善し、特に子どもおよび若年者の場合には、「共に成長する」インプラントを最適に実現するという利点がさらに提供される。

○最適な緩衝化：炭酸カルシウムの使用により、材料のポリラクチドの酸分解は、既にpHが約7に緩衝されており、このことは、インプラント周辺に生じる酸性環境が回避され、したがって炎症性または細胞傷害性作用が回避され得ることを意味する。さらに、ポリマー、特に乳酸ポリマーの分解プロセスは、最適に抑制される。

○高強度：SLMプロセスによって、完全な融合複合物が作製され、したがって構成要素が高密度および高強度となり、その結果、生分解性材料および開口細孔構造から構成された、個々に調節されたインプラントを用いて、大面積の欠損を処置することも可能である。

【0025】

さらに、本発明による生成物は、従来の溶媒を使用せずに生成することができ、したがって好ましくは、この「溶媒を含まない」ことによって区別される。このことによって、本発明による生成物は、ここではいかなる困難も伴わずに使用され得るので、特に生成物中の溶媒残留物の存在に関して制限がある領域において使用することが可能になる。この状況では、一般に完全に溶媒を含んではならない医療技術適用が、特に取り上げられるべきである。最後に、本発明による複合粉末を、比較的簡単な方式でさらに処理して、望ましい最終生成物を形成することができる。最終生成物の生成中の熱分解、特にポリマー分解は、最適に防止される。

【0026】

したがって、本発明は、セルロースとは異なる少なくとも1つのポリマーを含有する組成物のための添加剤としての阻害性炭酸カルシウムの使用を提供する。これに関連して、阻害性炭酸カルシウムは、好ましくは組成物の熱安定性を増大するため、特に組成物のピーク温度を増大するために使用され、そのピーク温度は、好ましくは320℃超、好ましくは325℃超、特に好ましくは330℃超、さらに好ましくは335℃超、特に340℃超である。さらに、阻害性炭酸カルシウムは、好ましくは、組成物の機械特性を改

10

20

30

40

50

善するために使用される。好都合には、阻害性炭酸カルシウムを使用すると、弾性率が増大し、組成物の弾性率は、好ましくは 3500 N/mm^2 超、好ましくは 3750 N/mm^2 超、特に好ましくは 4000 N/mm^2 超、さらにより好ましくは 4250 N/mm^2 超、特に 4500 N/mm^2 超である。さらに、組成物は、好都合には可能な最良の3点曲げ強度を有し、曲げ強度は、好ましくは 50 MPa 超、好ましくは 55 MPa 超、特に好ましくは 60 MPa 超、さらにより好ましくは 65 MPa 超、特に非常に好ましくは 70 MPa 超、特に 75 MPa 超である。

【0027】

本発明はさらに、セルロースとは異なる少なくとも1つのポリマーおよび阻害性炭酸カルシウムを含有する組成物を提供する。

【0028】

本発明の状況では、組成物は、根本的に如何なるさらなる制限を受けない、セルロースとは異なる少なくとも1つのポリマーを含有する。しかし、ポリマーは、好ましくは熱可塑性ポリマー、好都合にはバイオポリマー、ゴム、特に天然ゴムもしくは合成ゴム、および／またはポリウレタンである。

【0029】

この状況では、「熱可塑性ポリマー」という用語は、ある特定の温度範囲、好ましくは $25^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$ の範囲内で（熱可塑的に）変形することができるプラスチックを指す。このプロセスは可逆的であり、すなわち過熱の結果として材料のいわゆる熱分解が開始しない限り、冷却し、すぐに熔融状態に再加熱することによって、しばしば所望に応じて反復することができる。このことによって、熱可塑性ポリマーは、熱硬化性樹脂およびエラストマーとは区別される。

【0030】

「バイオポリマー」という用語は、生体原材料（再生可能な原材料）からなり、かつ／または生分解性（生体および／または生分解性ポリマー）である材料を指す。したがって、前記用語は、生分解性であるか、または生分解性ではない生体バイオポリマー、ならびに生分解性である石油ベースのポリマーを包含する。これは、生分解性ではない従来の石油ベースの材料またはプラスチック、例えばポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）およびポリ塩化ビニル（PVC）などに関して区別される。

【0031】

「ゴム」という用語は、室温（ 25°C ）でゴム弾性特性を有する、高分子量の非架橋ポリマー材料を指す。より高い温度または変形力の影響下で、ゴムは、流れの粘度の上昇を示し、したがって適切な条件下で再成形することが可能になる。

【0032】

ゴム弾性挙動は、やや低い温度依存を伴う、相対的に低せん断の弾性率によって特徴付けられる。ゴム弾性挙動は、エントロピーの変化によって引き起こされる。伸張の結果、ゴム弾性材料は、強制的により規則正しい配置になり、それによってエントロピーが低下する。したがって、力を除去すると、ポリマーはそれらの本来の位置に戻り、エントロピーが上昇して戻る。

【0033】

「ポリウレタン」（PU、DIN [ドイツ規格協会] 略語：PUR）という用語は、それぞれジオールまたはポリオールとポリイソシアネートの重付加反応から生じる、プラスチックまたは合成樹脂を指す。ポリウレタンの特徴は、ウレタン基である。

【0034】

本発明の状況では、熱可塑性ポリマーを使用することが特に好ましい。これに関連して、特に適切なポリマーには、以下のポリマー：アクリロニトリル-エチレン-プロピレン（ジエン）-スチレンコポリマー、アクリロニトリル-メタクリレートコポリマー、アクリロニトリル-メチルメタクリレートコポリマー、アクリロニトリル-塩素化ポリエチレン-スチレンコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマー、アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-スチレンコポリマー、芳香族ポリエステル、アク

10

20

30

40

50

リロニトリルースチレンーアクリル酸エステルコポリマー、ブタジエーンスチレンコポリマー、ポリ塩化ビニル、エチレンーアクリル酸コポリマー、エチレンーブチルアクリレートコポリマー、エチレンークロロトリフルオロエチレンコポリマー、エチレンーエチルアクリレートコポリマー、エチレンーメタクリレートコポリマー、エチレンーメタクリル酸コポリマー、エチレンーテトラフルオロエチレンコポリマー、エチレンービニルアルコールコポリマー、エチレンーブテンコポリマー、ポリスチレン、ポリフルオロエチレンプロピレン、メチルメタクリレートーアクリロニトリルーブタジエーンスチレンコポリマー、メチルメタクリレートーブタジエーンスチレンコポリマー、ポリアミド 11、ポリアミド 12、ポリアミド 46、ポリアミド 6、ポリアミド 6-3-T、ポリアミド 6-テレフタル酸コポリマー、ポリアミド 66、ポリアミド 69、ポリアミド 610、ポリアミド 612、ポリアミド 6I、ポリアミド MXD 6、ポリアミド PDA-T、ポリアミド、ポリアリールエーテル、ポリアリールエーテルケトン、ポリアミドイミド、ポリアクリルアミド、ポリアミノビスマレイミド、ポリアリレート、ポリブテンー1、ポリブチルアクリレート、ポリベンゾイミダゾール、ポリビスマレイミド、ポリオキサジアゾベンゾイミダゾール、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリエステルカーボネート、ポリアリールエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリエチレンオキシド、ポリアリールエーテルスルホン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリイソブチレン、ポリイソシアヌレート、ポリイミドスルホン、ポリメタクリルイミド、ポリメタクリレート、ポリー4-メチル-1-ペンテン、ポリアセタール、ポリプロピレン、ポリフェニレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルホン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリウレタン、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドン、スチレンーブタジエンコポリマー、スチレンーイソブレンコポリマー、スチレンー無水マレイン酸コポリマー、スチレンー無水マレイン酸ーブタジエンコポリマー、スチレンーメチルメタクリレートコポリマー、スチレンーメチルスチレンコポリマー、スチレンーアクリロニトリルコポリマー、塩化ビニルーエチレンコポリマー、塩化ビニルーメタクリレートコポリマー、塩化ビニルー無水マレイン酸コポリマー、塩化ビニルーマレイミドコポリマー、塩化ビニルーメチルメタクリレートコポリマー、塩化ビニルーオクチルアクリレートコポリマー、塩化ビニルー酢酸ビニルコポリマー、塩化ビニルー塩化ビニリデンコポリマーおよび塩化ビニルー塩化ビニリデンーアクリロニトリルコポリマーが含まれる。

【0035】

さらに、以下のゴムの使用も、特に有利である。自然に存在するポリイソブレン、特に *c i s* -1, 4-ポリイソブレン(天然ゴム; NR) および *t r a n s* -1, 4-ポリイソブレン(グッタペルカ)、特に天然ゴム; ニトリルゴム(ブタジエンおよびアクリロニトリルのコポリマー); ポリ(アクリロニトリルーコ-1, 3-ブタジエン; NBR; いわゆる *B u n a* -N ゴム); ブタジエンゴム(ポリブタジエン; BR); アクリル系ゴム(ポリアクリル系ゴム; ACM、ABR); フッ素ゴム(FPM); スチレンーブタジエンゴム(スチレンおよびブタジエンのコポリマー; SBR); スチレンーイソブレンーブタジエンゴム(スチレン、イソブレンおよびブタジエンのコポリマー; SIBR); ポリブタジエン; 合成イソブレンゴム(ポリイソブレン; IR); エチレンープロピレンゴム(エチレンおよびプロピレンのコポリマー; EPM); エチレンープロピレンージエンゴム(エチレン、プロピレンおよびジエン構成要素のターポリマー; EPDM); ブチルゴム(イソブチレンおよびイソブレンのコポリマー; IIR); エチレンー酢酸ビニルゴム(エチレンおよび酢酸ビニルのコポリマー; EVM); エチレンーメチルアクリレートゴム(エチレンおよびメチルアクリレートのコポリマー; AEM); エポキシゴム、例えばポリクロロメチルオキシラン(エピクロロヒドリンポリマー; CO)、エチレンオキシド(オキシラン)ークロロメチルオキシラン(エピクロロヒドリンポリマー; ECO)、エ

ピクロロヒドリンーエチレンオキシドーアリルグリシジルエーテルターポリマー（GECO）、エピクロロヒドリンーアリルグリシジルエーテルコポリマー（GCO）およびプロピレンオキシドーアリルグリシジルエーテルコポリマー（GPO）；ポリノルボルネンゴム（ビシクロ〔2.2.1〕ヘプター-2-エン（2-ノルボルネン）のポリマー；PNR）；ポリアルケニレン（シクロオレフィンのポリマー）；シリコーンゴム（Q）、例えばポリマー鎖上にメチル置換基だけを有するシリコーンゴム（MQ；例えば、ジメチルポリシロキサン）、ポリマー鎖上にメチルビニルおよびビニル置換基を有するシリコーンゴム（VMQ）、ポリマー鎖上にフェニルおよびメチル置換基を有するシリコーンゴム（PMQ）、ポリマー鎖上にフルオロおよびメチル基を有するシリコーンゴム（FMQ）、ポリマー鎖上にフルオロ、メチルおよびビニル置換基を有するシリコーンゴム（FVMQ）；ポリウレタンゴム；チオコールゴム；ハロブチルゴム、例えばブロモブチルゴム（BIER）およびクロロブチルゴム（CIER）；クロロポリエチレン（CM）；クロロスルホンポリエチレン（CSM）；水素化ニトリルゴム（HNBR）；ならびにポリホスファゼン。

【0036】

特に好ましいニトリルゴムには、アクリロニトリル、ブタジエンおよびカルボン酸、例えばメタクリル酸のランダムターポリマーが含まれる。この状況では、ニトリルゴムは、好ましくは、ポリマーの総重量に対して以下の主な構成要素を含む。15.0重量%～42.0重量%のアクリロニトリルポリマー、1.0重量%～10.0重量%のカルボン酸、および主にブタジエンである残部（例えば、38.0重量%～75.0重量%）。典型的に、その組成は、20.0重量%～40.0重量%のアクリロニトリルポリマー、3.0重量%～8.0重量%のカルボン酸、および40.0重量%～65.0重量%または67.0重量%のブタジエンである。特に好ましいニトリルゴムには、アクリロニトリル、ブタジエンおよびカルボン酸のターポリマーが含まれ、このターポリマーにおいて、アクリロニトリル含量は35.0重量%未満であり、カルボン酸含量は10.0重量%未満であり、残りの残部はブタジエン含量に相当する。さらに好ましいニトリルゴムは、以下の量を含むことができる。20.0重量%～30.0重量%のアクリロニトリルポリマー、4.0重量%～6.0重量%のカルボン酸、および主にブタジエンである残部。

【0037】

本発明の状況では、窒素性ポリマー、特にポリアミドの使用が、特に好ましい。特に、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド46、ポリアミド6、ポリアミド6-3-T、ポリアミド6-テレフタル酸コポリマー、ポリアミド66、ポリアミド69、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド6I、ポリアミドMXD6および／またはポリアミドPDA-Tが好ましく、特にポリアミド12が好ましい。

【0038】

さらに本発明の目的では、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）、特に平均モル質量1000kg/mol超、好ましくは2000kg/mol超、特に好ましくは3000kg/mol超、特に5000kg/mol超を有するポリエチレンも、特に有利である。これに関連して、平均分子量は、好都合には10000kg/mol以下である。特に適切な超高分子量ポリエチレンの密度は、0.94～0.99g/cm³の範囲内である。特に適切な超高分子量ポリエチレンの結晶化度は、50%～90%の範囲内である。特に適切な超高分子量ポリエチレンの引張強度は、30N/mm²～50N/mm²の範囲内である。特に適切な超高分子量ポリエチレンの引張弾性率は、800N/mm²～2700N/mm²の範囲内である。特に適切な超高分子量ポリエチレンの溶融範囲は、135℃～155℃の範囲内である。

【0039】

さらに、吸収性（自然分解性）ポリマーの使用も、特に好都合である。「吸収性」という用語（ラテン語：resorbere＝「吸収する」）は、生物系、特にヒト生物への物質の取込みを意味すると理解される。ここでは、特に吸収性インプラントを生成するために使用され得る材料が対象となる。

10

20

30

40

50

【0040】

本発明によれば、特に好ましい吸収性ポリマーは、乳酸、ヒドロキシ酪酸および／またはグリコール酸、好ましくは乳酸および／またはグリコール酸、特に乳酸の繰り返し単位を含む。これに関連して、ポリ乳酸が特に好ましい。

【0041】

「ポリ乳酸」（ポリラクチド）は、ここでは、乳酸単位から構築されるポリマーを意味すると理解される。このようなポリ乳酸は、通常は乳酸の縮合によって生成されるが、適切な条件下でのラクチドの開環重合でも得られる。

【0042】

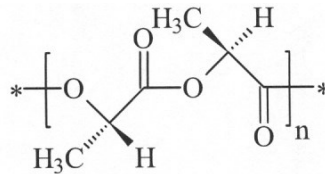
本発明によれば、特に適した吸収性ポリマーには、ポリ（グリコリド−コー−ラクチド）、ポリ（L−ラクチド）、ポリ（L−ラクチド−コー−ε−カプロラクトン）、ポリ（L−ラクチド−コー−グリコリド）、ポリ（L−ラクチド−コー−D, L−ラクチド）、ポリ（D, L−ラクチド−コー−グリコリド）およびポリ（ジオキサノン）が含まれ、本発明によれば、乳酸ポリマー、特にポリ−D−、ポリ−L−またはポリ−D, L−乳酸、特にポリ−L−乳酸（PLLA）およびポリ−D, L−乳酸が特に非常に好ましく、特にポリ−L−乳酸（PLLA）の使用が、特に非常に有利である。

【0043】

本発明によれば、ポリ−L−乳酸（PLLA）は、好ましくは、以下の構造を有する。

【0044】

【化1】



【0045】

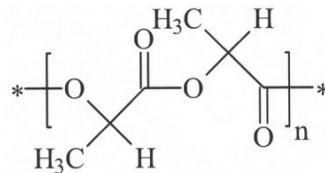
式中、nは、好ましくは10より大きい整数である。

【0046】

ポリ−D, L−乳酸は、好ましくは、以下の構造を有する。

【0047】

【化2】



【0048】

式中、nは、好ましくは10より大きい整数である。

【0049】

本発明の目的に適した乳酸ポリマーは、例えば、Evonik Nutrition & Care GmbHから、Resomer（登録商標）GL903、Resomer（登録商標）L206S、Resomer（登録商標）L207S、Resomer（登録商標）R208G、Resomer（登録商標）L209S、Resomer（登録商標）L210、Resomer（登録商標）L210S、Resomer（登録商標）LC703S、Resomer（登録商標）LG824S、Resomer（登録商標）LG855S、Resomer（登録商標）LG857S、Resomer（登録商標）LR704S、Resomer（登録商標）LR706S、Resomer（登録商標）LR708、Resomer（登録商標）LR927S、Resomer（登録商標）RG50

9 S および Resomer (登録商標) X 2 0 6 S の商標名で商業的に利用可能である。

【0050】

本発明の目的のために特に有利な、好ましくは吸収性ポリエステル、好ましくは乳酸ポリマー、特に好ましくはポリ-D-、ポリ-L-またはポリ-D, L-乳酸、特にポリ-L-乳酸である吸収性ポリマーは、好ましくは、狭い分布のポリスチレン標準物質に対するゲル浸透クロマトグラフィーによって、または末端基滴定によって決定される、500 g/mol 超、好ましくは1000 g/mol 超、特に好ましくは5000 g/mol 超、好都合には10000 g/mol 超、特に25000 g/mol 超の数平均分子量 (M_n) を有する。他方では、好ましい吸収性ポリマーの数平均は、1000000 g/mol 未満、好都合には500000 g/mol 未満、好都合には1000000 g/mol 未満、特に50000 g/mol 以下である。本発明の状況では、500 g/mol ~ 50000 g/mol の範囲内の数平均分子量が特に非常に有効であることが見出されている。

10

【0051】

好ましくは狭い分布のポリスチレン標準物質に対するゲル浸透クロマトグラフィーによって決定される、好ましくは吸収性ポリエステル、好都合には乳酸ポリマー、特に好ましくはポリ-D-、ポリ-L-またはポリ-D, L-乳酸、特にポリ-L-乳酸である、好ましい吸収性ポリマーの重量平均分子量 (M_w) は、好ましくは750 g/mol ~ 5000000 g/mol の範囲内、好ましくは750 g/mol ~ 1000000 g/mol の範囲内、特に好ましくは750 g/mol ~ 500000 g/mol の範囲内、特に750 g/mol ~ 250000 g/mol の範囲内であり、前記ポリマーの多分散度は、好都合には1.5 ~ 5 の範囲内である。

20

【0052】

25℃および0.1%ポリマー濃度のクロロホルム中で測定される、好ましくは乳酸ポリマー、特に好ましくはポリ-D-、ポリ-L-またはポリ-D, L-乳酸、特にポリ-L-乳酸である、特に適切な吸収性ポリマーの固有粘度は、0.3 dL/g ~ 8.0 dL/g の範囲内、好ましくは0.5 dL/g ~ 7.0 dL/g の範囲内、特に好ましくは0.8 dL/g ~ 2.0 dL/g の範囲内、特に0.8 dL/g ~ 1.2 dL/g の範囲内である。

【0053】

さらに、30℃のヘキサフルオロ-2-プロパノールおよび0.1%ポリマー濃度中で測定される、好ましくは乳酸ポリマー、特に好ましくはポリ-D-、ポリ-L-またはポリ-D, L-乳酸、特にポリ-L-乳酸である、特に適切な吸収性ポリマーの固有粘度は、1.0 dL/g ~ 2.6 dL/g の範囲内、特に1.3 dL/g ~ 2.3 dL/g の範囲内である。

30

【0054】

さらに、本発明の状況では、20℃超、好都合には25℃超、好ましくは30℃超、特に好ましくは35℃超、特に40℃超のガラス転移温度を有するポリマー、好都合には熱可塑性ポリマー、好ましくは乳酸ポリマー、特に好ましくはポリ-D-、ポリ-L-またはポリ-D, L-乳酸、特にポリ-L-乳酸が、極めて有利である。本発明の特に非常に好ましい態様の状況では、ポリマーのガラス転移温度は、35℃ ~ 70℃の範囲内、好都合には55℃ ~ 65℃の範囲内、特に60℃ ~ 65℃の範囲内である。

40

【0055】

さらに、50℃超、好都合には少なくとも60℃、好ましくは150℃超、特に好ましくは130℃ ~ 210℃の範囲内、特に175℃ ~ 195℃の範囲内の熔融温度を有するポリマー、好都合には熱可塑性ポリマー、好ましくは乳酸ポリマー、特に好ましくはポリ-D-、ポリ-L-またはポリ-D, L-乳酸、特にポリ-L-乳酸が、特に適している。

【0056】

これに関連して、ポリマーのガラス温度および熔融温度は、好ましくは、示差走査熱量測定 (省略してDSC) を用いることによって確認される。以下の手順は、この状況において特に非常に有効であることが見出されている。

50

【0057】

DSC測定は、Mettler-Toledo DSC30Sにより窒素中で実施される。較正は、好ましくはインジウムを使用して行われる。測定は、好ましくは酸素を含まない乾燥窒素（流速：好ましくは40ml/分）中で行われる。試料重量は、好ましくは15mg～20mgで選択される。試料を、まず0℃から、好ましくは調査しながらポリマーの熔融温度を超える温度に加熱し、次に0℃に冷却し、再び0℃から、10℃/分の加熱速度で記載の温度に加熱する。

【0058】

特に非常に好ましい熱可塑性ポリマーは、ポリアミド、UHMWPEおよび吸収性ポリマー、特に吸収性ポリエステル、例えばポリ酪酸、ポリグリコール酸（PGA）、乳酸ポリマー（PLA）および乳酸コポリマーであり、本発明によれば、乳酸ポリマーおよび乳酸コポリマー、特にポリ-L-ラクチド、ポリ-D，L-ラクチド、ならびにD，L-PLAおよびPGAのコポリマーが、特に非常に有効であることが見出されている。

【0059】

本発明の目的のためには、特に以下のポリマーが、特に非常に適している。

1) 好ましくは0.5dL/g～2.5dL/gの範囲内、好都合には0.8dL/g～2.0dL/gの範囲内、特に0.8dL/g～1.2dL/gの範囲内の固有粘度（各場合、25℃のクロロホルム中0.1%で測定した場合）を有し、好ましくは60℃～65℃の範囲内のガラス転移温度を有し、さらに好ましくは180℃～185℃の範囲内の熔融温度を有し、さらに好ましくは、エステル末端化されているポリ-L-ラクチド（PLLA）、

2) 好ましくは1.0dL/g～3.0dL/gの範囲内、好都合には1.5dL/g～2.5dL/gの範囲内、特に1.8～2.2dL/gの範囲内の固有粘度（各場合、25℃のクロロホルム中0.1%で測定した場合）を有し、好ましくは55℃～60℃の範囲内のガラス転移温度を有するポリ（D，L-ラクチド）。

最良の結果は、好ましくは0.5dL/g～2.5dL/gの範囲内、好都合には0.8dL/g～2.0dL/gの範囲内、特に0.8dL/g～1.2dL/gの範囲内の固有粘度（各場合、25℃のクロロホルム中0.1%で測定した場合）、好ましくは60℃～65℃の範囲内のガラス転移温度を有し、さらに好ましくは180℃～185℃の範囲内の熔融温度を有し、さらに好ましくはエステル末端化されているポリ-L-ラクチドを使用して達成される。

【0060】

本発明の状況では、組成物は、阻害性炭酸カルシウムを含み、この阻害性炭酸カルシウムは、組成物の総重量に対して少なくとも0.1重量%の少なくとも1つの弱酸を含む組成物で炭酸カルシウム粒子がコーティングされる方法を用いることによって得ることができる。

【0061】

本発明の特に好ましい態様の状況では、阻害性炭酸カルシウムは、各場合において組成物の総重量に対して少なくとも0.1重量%の少なくとも1つのカルシウム錯化剤および／または弱酸のアルカリ金属塩もしくはカルシウム塩である少なくとも1つの共役塩基の混合物を、少なくとも0.1重量%の少なくとも1つの弱酸と一緒に含む組成物で炭酸カルシウム粒子がコーティングされる方法を用いることによって得ることができる。

【0062】

この状況では、「阻害性炭酸カルシウム」は、ポリマーにおける添加剤として、添加剤を含まない同じポリマーと比較して、ポリマーの熱分解、特に酸触媒分解を緩徐するか、または最良の場合には完全に抑制する炭酸カルシウムを指す。

【0063】

これに関連して、コーティングされる炭酸カルシウム粒子、特に沈殿した炭酸カルシウム粒子の形状は、如何なるさらなる制限を受けず、具体的な所期の適用に適合させることができる。しかし、犬牙状、菱面体、針状、血小板形状または球状（球形）の粒子を使用

10

20

30

40

50

することが好ましい。

【0064】

本発明の特に非常に好ましい態様の状況では、普通は等方性特性プロファイルを有することから、沈殿した球状炭酸カルシウム粒子が使用される。したがって組成物は、好都合には、可能な限り等方性である特性プロファイルによって同様に区別される。

【0065】

本発明によれば、「炭酸カルシウム粒子」という用語は、例えば、炭酸カルシウムを粉碎することによって得ることができる粒子の破片も包含する。しかし破片、特に球状破片の割合は、各場合において好ましくは沈殿した炭酸カルシウムの総量に対して、好ましくは95%未満、好ましくは75%未満、特に好ましくは50%未満、特に25%未満である。

10

【0066】

炭酸カルシウム、特に沈殿した炭酸カルシウム粒子のアスペクト比は、好ましくは5未満、好ましくは4未満、特に好ましくは3未満、好都合には2未満、さらにより好ましくは1.5未満、特に非常に好ましくは1.0~1.25の範囲内、好ましくは1.1未満、特に1.05未満である。

【0067】

この状況では、炭酸カルシウム、特に沈殿した炭酸カルシウム粒子のアスペクト比は、最大粒径と最小粒径から形成された商を指す。このアスペクト比は、好ましくは電子顕微鏡写真を用いることによって、(数)平均値として確認される。この状況では、球状炭酸カルシウム粒子については、好ましくは0.1 μm ~40.0 μm の範囲内、特に0.1 μm ~30.0 μm の範囲内の粒径を有する粒子だけが考慮される。菱面体炭酸カルシウム粒子については、好ましくは0.1 μm ~30.0 μm の範囲内、特に0.1 μm ~20.0 μm の範囲内の粒径を有する粒子だけが考慮される。他の炭酸カルシウム粒子については、好ましくは0.1 μm ~2.0 μm の範囲内の粒径を有する粒子だけが考慮される。

20

【0068】

さらに、すべての粒子の好ましくは少なくとも90%、好都合には少なくとも95%は、5未満、好ましくは4未満、特に好ましくは3未満、好都合には2未満、さらにより好ましくは1.5未満、特に非常に好ましくは1.0~1.25の範囲内、好ましくは1.1未満、特に1.05未満のアスペクト比を有する。

30

【0069】

さらに、球状炭酸カルシウム粒子が、特に非常に好都合である。

【0070】

本発明によれば、好ましくは球状の炭酸カルシウム粒子は、好都合には、主に個々の粒子として存在する。さらに、完全な粒子形状、特に完全な球状からの相対的に小さい偏差が許容され、ただし、粒子の特性は根本的に変化しない。例えば、粒子の表面は、偶発的な欠陥またはさらなる沈着を有する場合がある。

【0071】

本発明の特に好ましい変形態様の状況では、炭酸カルシウム粒子、特に沈殿した炭酸カルシウム粒子は、好ましくは球状であり、実質的に非晶質である。ここで「非晶質」という用語は、含まれる原子が、規則正しい構造の代わりに少なくとも部分的に不規則なパターンを形成し、したがって短距離秩序だけを有するが、長距離秩序を有していない炭酸カルシウム形態を指す。結晶形における原子が短距離秩序および長距離秩序の両方を有する、例えば方解石、バテライトおよびアラゴナイトなどの炭酸カルシウムの結晶形は、それらとは区別され得る。

40

【0072】

しかし、本発明のこの好ましい変形態様の状況では、結晶性構成物の存在は分類上除外されない。しかし好ましくは、結晶性炭酸カルシウムの割合は、50重量%未満、特に好ましくは30重量%未満、特に非常に好ましくは15重量%未満、特に10重量%未満で

50

ある。本発明の特に好ましい変形態様の状況では、結晶性炭酸カルシウムの割合は、各場合において炭酸カルシウムの総重量に対して8.0重量%未満、好ましくは6.0重量%未満、好都合には4.0重量%未満、特に好ましくは2.0重量%未満、特に非常に好ましくは1.0重量%未満、特に0.5重量%未満である。

【0073】

非晶質および結晶性画分の確認のために、リートベルト精密化法を伴う、内部標準、好ましくは石英を用いるX線回折が、特に非常に有効であることが見出されている。

【0074】

本発明のこの好ましい態様の状況では、好ましくは非晶質である炭酸カルシウム粒子は、好都合には、好ましくは球状の炭酸カルシウム粒子の表面上に好ましくは配置されている、少なくとも1つの物質、特に少なくとも1つの表面活性物質によって安定化される。本発明の状況では、「表面活性物質」は、好都合には、界面（水／炭酸カルシウム粒子）においてそれらの溶液から強力に構築され、それによって好ましくは25℃で測定される表面張力を低減する有機化合物を指す。さらなる詳細については、技術文献、特にRoempp-Lexikon Chemie [Roempp's Chemistry Lexicon] / editors Juergen Falbe; Manfred Regitz, revised by Eckard Amelingmeier; Stuttgart, New York; Thieme; volume 2: Cm-G; 10th edition (1997); keyword: "surface-active substances" を参照されたい。

【0075】

好ましくは、物質、特に表面活性物質は、100g/mol超、好ましくは125g/mol超、特に150g/mol超のモル質量を有し、式R-X_nを満たす。

【0076】

これに関連して、ラジカルRは、少なくとも1個、好ましくは少なくとも2個、好ましくは少なくとも4個、特に好ましくは少なくとも6個、特に少なくとも8個の炭素原子を含むラジカルを表し、好ましくは、脂肪族または脂環式ラジカルを表し、これは任意にさらなるラジカルXを含んでもよく、任意に1つ以上のエーテル連結を有していてもよい。

【0077】

ラジカルXは、少なくとも1つの酸素原子および少なくとも1つの炭素原子、硫黄原子、リン原子および／または窒素原子、好ましくは少なくとも1つのリン原子および／または少なくとも1つの炭素原子を含む基を表す。以下の基が、特に好ましい。

【0078】

カルボン酸基～COOH、
カルボキシレート基～COO⁻、
スルホン酸基～SO₃H、
スルホネート基～SO₃⁻、
硫酸水素基～OSO₃H、
スルフェート基～OSO₃⁻、
ホスホン酸基～PO₃H₂、
ホスホネート基～PO₃H⁻、～PO₃²⁻、
アミノ基～NR¹R²、および
アンモニウム基～N⁺R¹R²R³、

特にカルボン酸基、カルボキシレート基、ホスホン酸基およびホスホネート基。

【0079】

この状況では、ラジカルR¹、R²およびR³は、互いに独立に、水素、または1～5個の炭素原子を有するアルキル基を表す。また、ラジカルR¹、R²およびR³の1つは、ラジカルRであり得る。

【0080】

前述のアニオンのための好ましい対イオンは、金属カチオン、特にアルカリ金属カチオン、好ましくは Na^+ および K^+ であり、またアンモニウムイオンである。

【0081】

前述のカチオンのための好ましい対イオンは、ヒドロキシルイオン、炭酸水素イオン、炭酸イオン、硫酸水素イオン、硫酸イオンおよびハロゲン化物イオンであり、特に塩化物イオンおよび臭化物イオンである。

【0082】

n は、好ましくは1～20の範囲内、好ましくは1～10の範囲内、特に1～5の範囲内の整数を表す。

【0083】

本発明の目的に特に適した物質は、アルキルカルボン酸、アルキルカルボキシレート、アルキルスルホン酸、アルキルスルホネート、アルキルスルフェート、好ましくは1～4個のエチレングリコールエーテル単位を有するアルキルエーテルスルフェート、好ましくは2～20個のエチレングリコールエーテル単位を有する脂肪アルコールエトキシレート、アルキルフェノールエトキシレート、任意に置換されていてもよいアルキルホスホン酸、任意に置換されていてもよいアルキルホスホネート、ソルビタン脂肪酸エステル、アルキルポリグルコシド、 N -メチルグルカミド、アクリル酸のホモポリマーおよびコポリマーを包含し、また、それらの対応する塩形態およびブロックコポリマーを包含する。

【0084】

特に非常に有利な物質の第1の群は、任意に置換されていてもよいアルキルホスホン酸、特にアミノトリス（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチレン-（1，1-ジホスホン酸）、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ヘキサメチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）、および特に前述の酸の任意に置換されていてもよいアルキルホスホネートである。これらの化合物は、金属イオンおよびスケール抑制剤のための多官能性捕捉剤として知られている。

【0085】

さらに、アクリル酸のホモポリマーおよびコポリマー、好ましくはホモポリマー、ならびにそれらの対応する塩形態、特に $1000\text{ g/mol} \sim 10000\text{ g/mol}$ の範囲内の重量平均分子量を有するものも、特に有効であることが見出されている。

【0086】

さらに、特にポリエチレンオキシドまたはポリプロピレンオキシドのブロックコポリマー、好ましくは二重親水性ブロックコポリマーの使用が、特に好都合である。

【0087】

好ましくは表面活性がある物質の割合は、原則として自由に選択され、特定の適用に合わせて具体的に調整され得る。しかしその割合は、粒子の炭酸カルシウム含量に対して、好ましくは0.1重量%～5.0重量%の範囲内、特に0.3重量%～1.0重量%の範囲内である。

【0088】

好ましくは球状の、好ましくは非晶質の炭酸カルシウム粒子は、それ自体公知の方式で、例えばカルシウムカチオンを含む溶液中のジアルキルカーボネートまたはアルキレンカーボネートの加水分解によって生成することができる。

【0089】

安定化されていない球状炭酸カルシウム粒子の生成は、例えば、特許出願WO 2008/122358に詳説されており、その開示は、特にこのような安定化されていない球状炭酸カルシウム粒子の生成の特に好都合な変形態様に関して、参照によってここに明確に組み込まれる。

【0090】

ジアルキルカーボネートまたはアルキレンカーボネートの加水分解は、好都合には、水酸化物が存在する状態で行われる。

10

20

30

40

50

【0091】

Ca^{2+} イオンを含み、本発明の目的にとって好ましい物質は、ハロゲン化カルシウム、好ましくは CaCl_2 、 CaBr_2 、特に CaCl_2 であり、また、水酸化カルシウムである。本発明の第1の特に好ましい態様の状況では、 CaCl_2 が使用される。本発明のさらに特に好ましい一態様では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が使用される。

【0092】

本発明の第1の特に好ましい態様の状況では、ジアルキルカーボネートが使用される。特に適切なジアルキルカーボネートは、3～20個、好ましくは3～9個の炭素原子を含み、特にジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、ジ-sec-ブチルカーボネートおよびジ-tert-ブチルカーボネートを含み、この状況では、ジメチルカーボネートが特に非常に好ましい。

【0093】

本発明のさらに特に好ましい一態様では、アルキレンカーボネートが反応する。特に好都合なアルキレンカーボネートは、3～20個、好ましくは3～9個、特に好ましくは3～6個の炭素原子を含み、3～8個、好ましくは4～6個、特に5個の原子から構成され、好ましくは2個の酸素原子およびそれ以外は炭素原子から構成される環を含む化合物を特に含む。この状況では、プロピレンカーボネート（4-メチル-1,3-ジオキソラン）が特に非常に有効であることが見出されている。

【0094】

アルカリ金属水酸化物、特に NaOH 、および水酸化カルシウムは、水酸化物として特に適していることが見出されている。本発明の第1の特に好ましい態様の状況では、 NaOH が使用される。本発明のさらに特に好ましい態様の状況では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が使用される。

【0095】

さらに、反応混合物における Ca^{2+} 、好ましくは塩化カルシウムと、 OH^- 、好ましくはアルカリ金属水酸化物のモル比は、好ましくは0.5:1超、特に好ましくは>0.5:1～1:1の範囲内、特に0.6:1～0.9:1の範囲内である。

【0096】

反応混合物における Ca^{2+} 、好ましくは塩化カルシウムと、ジアルキルカーボネートおよび／またはアルキレンカーボネートのモル比は、好都合には0.9:1.5～1.1:1の範囲内、特に好ましくは0.95:1～1:0.95の範囲内である。本発明の特に非常に好都合な変形態様の状況では、ジアルキルカーボネートおよび／またはアルキレンカーボネートおよび Ca^{2+} 、特に塩化カルシウムは、等モルで使用される。

【0097】

本発明の第1の特に非常に好ましい変形態様の状況では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、 OH^- 供給源として使用されない。これに関連して、反応のための構成要素は、好都合には以下の濃度で使用される。

【0098】

a) Ca^{2+} : >10 mmol/L～50 mmol/L、好ましくは15 mmol/L～45 mmol/L、特に17 mmol/L～35 mmol/L、

b) ジアルキルカーボネートおよび／またはアルキレンカーボネート: >10 mmol/L～50 mmol/L、好ましくは15 mmol/L～45 mmol/L、特に17 mmol/L～35 mmol/L、

c) OH^- : 20 mmol/L～100 mmol/L、好ましくは20 mmol/L～50 mmol/L、特に好ましくは25 mmol/L～45 mmol/L、特に28 mmol/L～35 mmol/L。

【0099】

これに関連して、それぞれの特定濃度は、反応混合物における記載の構成要素の濃度に対する濃度である。

10

20

30

40

50

【0100】

本発明のさらに特に非常に好ましい変形態様の状況では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、好ましくは石灰乳、特に飽和石灰乳が、 OH^- 供給源として使用される。これに関連して、反応のための構成要素は、好都合には以下の濃度で使用される。

【0101】

a) $\text{Ca}(\text{OH})_2$: $> 5 \text{ mmol/L} \sim 25 \text{ mmol/L}$ 、好ましくは $7.5 \text{ mmol/L} \sim 22.5 \text{ mmol/L}$ 、特に $8.5 \text{ mmol/L} \sim 15.5 \text{ mmol/L}$ 、

b) ジアルキルカーボネートおよび／またはアルキレンカーボネート : $> 5 \text{ mmol/L} \sim 25 \text{ mmol/L}$ 、好ましくは $7.5 \text{ mmol/L} \sim 22.5 \text{ mmol/L}$ 、特に $8.5 \text{ mmol/L} \sim 15.5 \text{ mmol/L}$ 。

10

【0102】

これに関連して、それぞれの特定濃度は、反応混合物における記載の構成要素の濃度に対する濃度である。

【0103】

構成要素は、好ましくは $15^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で反応する。

【0104】

炭酸カルシウム粒子の具体的サイズは、それ自体公知の方式で、過飽和によって制御することができる。

【0105】

炭酸カルシウム粒子は、前述の条件下で反応混合物から沈殿する。

20

【0106】

好ましくは非晶質の炭酸カルシウム粒子は、好都合には、好ましくは表面活性がある物質を反応混合物に添加することによって安定化される。

【0107】

これに関連して、物質の前記添加は、炭酸カルシウム粒子を形成するための反応が開始された後に初めて、すなわち反応物を添加した後に初めて行われるべきであり、反応物を混合してから好ましくは1分以上後、好ましくは2分以上後、好都合には3分以上後、特に好ましくは4分以上後、特に5分以上後に行われるべきである。さらに、添加のタイミングは、好ましくは表面活性がある物質が、沈殿が終了する直前に、好ましくは非晶質である炭酸カルシウムが結晶形に変換し始める、可能な限り直前に添加されるように選択されるべきである。というのは、「安定化された球状非晶質炭酸カルシウム粒子」の収量および純度は、このようにして最大化され得るからである。好ましくは表面活性がある物質の添加が、より早期に行われる場合、一般に、望ましい安定化された球状非晶質炭酸カルシウム粒子を含むだけでなく、超微細な非晶質炭酸カルシウム粒子を二次生成物として含む二峰性生成物が得られる。好ましくは表面活性がある物質の添加がより後期に行われる場合、結晶形への望ましい「安定化された炭酸カルシウム粒子」の変換は、既に開始されていることになる。

30

【0108】

この理由から、好ましくは表面活性がある物質は、 11.5 またはそれ未満、好ましくは 11.3 またはそれ未満、特に 11.0 またはそれ未満の pH で添加される。各場合において反応温度、好ましくは 25°C で測定して、 $11.5 \sim 10.0$ の範囲内、好ましくは $11.3 \sim 10.5$ の範囲内、特に $11.0 \sim 10.8$ の範囲内の pH で添加されることが、特に好都合である。

40

【0109】

得られた安定化された、好ましくは球状の非晶質炭酸カルシウム粒子は、それ自体公知の方式で、例えば遠心分離によって脱水および乾燥させることができる。アセトンを用いる洗浄および／または真空乾燥オープン内での乾燥は、もはや全く不要である。

【0110】

乾燥を用いることによって、「安定化された炭酸カルシウム粒子」から「構造的含水量が少ない炭酸カルシウム粒子」を得ることができる。

50

【0111】

本発明の目的では、得られた炭酸カルシウム粒子は、好ましくは、望ましい残留含水量を有するように乾燥させられる。この目的を達成するために、炭酸カルシウム粒子を、好ましくは、まず150℃までの温度で予備乾燥させ、次に炭酸カルシウム粒子を、好ましくは150℃超～250℃の範囲内、好ましくは170℃～230℃の範囲内、特に好ましくは180℃～220℃の範囲内、特に190℃～210℃の範囲内の温度で乾燥させる手順が、特に有効であることが見出されている。乾燥は、好ましくは、乾燥オープン内で空気循環を用いて行われる。前記手順では、炭酸カルシウム粒子は、好都合には少なくとも3時間、特に好ましくは少なくとも6時間、特に少なくとも20時間乾燥させられる。

【0112】

本発明のさらに特に好ましい変形態様の状況では、好ましくは沈殿した炭酸カルシウム粒子は、実質的に結晶性であり、特に実質的に方解石である。しかし、本発明の前記好ましい変形態様の状況では、他の構成物、特に非晶質構成物の存在は、分類上除外されない。しかし、他の非晶質炭酸カルシウム形態の割合は、好ましくは50重量%未満、特に好ましくは30重量%未満、特に非常に好ましくは15重量%未満、特に10重量%未満である。さらに、非方解石の炭酸カルシウム形態の割合は、好ましくは50重量%未満、特に好ましくは30重量%未満、特に非常に好ましくは15重量%未満、特に10重量%未満である。さらに、好ましくは沈殿した炭酸カルシウム粒子は、可能な限り相純粋である。他のカルシウム塩のピークの割合は、好ましくは5%未満、好ましくは2%未満、特に0.5%未満である。最良の場合、他のカルシウム塩無機物のピークは、X線回折を用いて検出することができない。

【0113】

材料の非晶質および結晶性画分、ならびに相純度を確認するために、リートベルト精密化法を伴う、内部標準、好ましくは酸化アルミニウムを用いるX線回折が、特に非常に有効であることが見出されている。相純度は、好ましくは、測定された粉末ディフラクトグラムとシミュレーションされた粉末ディフラクトグラムを比較することによってチェックされる。

【0114】

炭酸カルシウム粒子の平均直径は、好ましくは0.01 μm～1.0 mmの範囲内、好ましくは0.05 μm～50.0 μmの範囲内、特に2.5 μm～30.0 μmの範囲内である。

【0115】

本発明の特に好ましい態様の状況では、炭酸カルシウム粒子の平均直径は、3.0 μm超、好ましくは4.0 μm超、好都合には5.0 μm超、好都合には6.0 μm超、好ましくは7.0 μm超、特に好ましくは8.0 μm超、さらにより好ましくは9.0 μm超、特に非常に好ましくは10.0 μm超、さらにより好ましくは11.0 μm超、特に12.0 μm超、特に13.0 μm超である。

【0116】

犬牙状炭酸カルシウム粒子では、炭酸カルシウム粒子の平均直径は、好都合には0.05 μm～5.0 μmの範囲内、好ましくは0.05 μm～2.0 μmの範囲内、好ましくは1.75 μm未満、特に好ましくは1.5 μm未満、特に1.2 μm未満である。さらにこの場合、平均粒径は、好都合には0.1 μm超、好ましくは0.2 μm超、特に0.3 μm超である。

【0117】

さらに、好都合には1.0 μm～5.0 μmの範囲内、好ましくは4.5 μm未満、特に好ましくは4.0 μm未満、特に3.5 μm未満の炭酸カルシウム粒子の平均直径を有する犬牙状炭酸カルシウム粒子が、特に有効であることも見出されている。さらにこの場合、平均粒径は、好都合には1.5 μm超、好ましくは2.0 μm超、特に3.0 μm超である。

【0118】

菱面体炭酸カルシウム粒子では、炭酸カルシウム粒子の平均直径は、好都合には $0.05\text{ }\mu\text{m}\sim 30.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内、好ましくは $0.05\text{ }\mu\text{m}\sim 2.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内、好ましくは $1.75\text{ }\mu\text{m}$ 未満、特に好ましくは $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満、特に $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 未満である。さらにこの場合、平均粒径は、好都合には $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 超、好ましくは $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 超、特に $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 超である。

【0119】

さらに、好都合には $1.0\text{ }\mu\text{m}\sim 30.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内、好ましくは $1.0\text{ }\mu\text{m}\sim 20.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内、好ましくは $18.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満、特に好ましくは $16.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満、特に $14.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満の平均直径を有する菱面体炭酸カルシウム粒子が、特に有効であることも見出されている。さらにこの場合、平均粒径は、好都合には $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 超、好ましくは $4.0\text{ }\mu\text{m}$ 超、特に $6.0\text{ }\mu\text{m}$ 超である。

【0120】

針状炭酸カルシウム粒子では、炭酸カルシウム粒子の平均直径は、好都合には $0.05\text{ }\mu\text{m}\sim 2.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内、好ましくは $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満、特に好ましくは $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満、特に $0.75\text{ }\mu\text{m}$ 未満である。さらにこの場合、平均粒径は、好都合には $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 超、好ましくは $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 超、特に $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 超である。

【0121】

針状カルシウム塩粒子、特に針状炭酸カルシウム粒子では、粒子のアスペクト比は、好ましくは2超、好ましくは5超、特に好ましくは10超、特に20超である。さらに、針の長さは、好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 100.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内、好ましくは $0.3\text{ }\mu\text{m}\sim 85.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内、特に $0.5\text{ }\mu\text{m}\sim 70.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内である。

【0122】

血小板形状の炭酸カルシウム粒子では、炭酸カルシウム粒子の平均直径は、好都合には $0.05\text{ }\mu\text{m}\sim 2.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内、好ましくは $1.75\text{ }\mu\text{m}$ 未満、特に好ましくは $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満、特に $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 未満である。さらにこの場合、平均粒径は、好都合には $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 超、好ましくは $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 超、特に $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 超である。

【0123】

球形（球状）炭酸カルシウム粒子では、炭酸カルシウム粒子の平均直径は、好都合には $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 超、好都合には $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 超、好ましくは $4.0\text{ }\mu\text{m}$ 超、特に好ましくは $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 超、特に $6.0\text{ }\mu\text{m}$ 超である。さらに、平均粒径は、好都合には $30.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満、好都合には $20.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $18.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満、特に好ましくは $16.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満、特に $14.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満である。

【0124】

本発明の状況では、炭酸カルシウム粒子の前述の平均粒径は、好都合には、走査型電子顕微鏡写真（SEM画像）の評価によって確認され、好ましくは、少なくとも $0.01\text{ }\mu\text{m}$ のサイズの粒子だけが考慮され、数平均は、好ましくは少なくとも20個、特に好ましくは少なくとも40個の粒子で形成される。さらに、特に針状炭酸カルシウム粒子では、沈降分析法が特に有効であることも見出されており、この状況では、Sedigraph 5100（Micromeritics GmbH）の使用が特に有利である。

【0125】

非球状炭酸カルシウム粒子の場合、好ましくは球相当粒径が使用される。

【0126】

炭酸カルシウム粒子のサイズ分布は、比較的狭く、好ましくは少なくとも90.0重量%のあらゆる炭酸カルシウム粒子が、平均粒径 -50% の範囲内、好ましくは平均粒径 -40% の範囲内、特に平均粒径 -30% の範囲内から、平均粒径 $+70\%$ 、好ましくは平均粒径 $+60\%$ 、特に平均粒径 $+50\%$ の粒径を有するような分布である。これに関連して、サイズ分布は、好ましくは走査型トンネル顕微鏡を用いることによって確認される。

【0127】

最大粒径と最小粒径から形成された商としてここで定義される、炭酸カルシウム粒子の球状係数は、好都合には、あらゆる粒子の少なくとも90%、好都合には少なくとも95

10

20

30

40

50

%について0.90超、特に好ましくは0.95超である。この状況では、球状炭酸カルシウム粒子については、好ましくは0.1 μm ～30.0 μm の範囲内の粒径を有する粒子だけが考慮される。菱面体炭酸カルシウム粒子については、好ましくは0.1 μm ～20.0 μm の範囲内の粒径を有する粒子だけが考慮される。他の炭酸カルシウム粒子については、好ましくは0.1 μm ～2.0 μm の範囲内の粒径を有する粒子だけが考慮される。

【0128】

さらに、炭酸カルシウム粒子は、好都合には含水量が比較的低いことによって区別される。炭酸カルシウム粒子は、それらの総重量に対して、好都合には5.0重量%以下、好ましくは2.5重量%以下、好ましくは1.0重量%以下、特に好ましくは0.5重量%以下、さらにより好ましくは0.4重量%未満、好都合には0.3重量%未満、好都合には0.2重量%未満、特に >0.1 重量%～ <0.2 重量%の範囲内の含水量（200℃における残留水分）を有する。

10

【0129】

本発明の状況では、カルシウム塩粒子、特に炭酸カルシウム粒子の含水量は、好ましくは、熱重量分析を用いることによって、あるいは赤外急速乾燥機、例えばSartorius製のMA35もしくはMA45、またはMettler製のハロゲン水分分析器HB43を用いることによって確認され、測定は、好ましくは窒素中で（好ましくは、20ml/分の窒素流量）、好都合には40℃またはそれよりも低温から250℃またはそれよりも高温の温度範囲にわたって行われる。さらに測定は、好ましくは10℃/分の加熱速度で行われる。

20

【0130】

炭酸カルシウム粒子の比表面積は、好ましくは0.1 m^2/g ～100 m^2/g の範囲内、特に好ましくは0.1 m^2/g ～20.0 m^2/g の範囲内、特に4.0 m^2/g ～12.0 m^2/g の範囲内である。菱面体炭酸カルシウム粒子では、本発明の特に好ましい変形態様の状況における比表面積は、1.0 m^2/g 未満、好ましくは0.75 m^2/g 未満、特に0.5 m^2/g 未満であり、菱面体炭酸カルシウム粒子の平均直径は、好都合には2.5 μm 超、好ましくは4.0 μm 超、特に6.0 μm 超である。

【0131】

球状炭酸カルシウム粒子では、本発明の特に好ましい変形態様の状況における比表面積は、3.0 m^2/g 未満、好ましくは2.0 m^2/g 未満、特に1.5 m^2/g 未満である。さらにこの場合、比表面積は、好都合には0.25 m^2/g 超、好ましくは0.5 m^2/g 超、特に0.75 m^2/g 超である。

30

【0132】

この状況では、比表面積が、乾燥中に相対的に一定のままであり、各場合において出発値に対して、好ましくは200%以下、好ましくは150%以下、特に100%以下で変化する炭酸カルシウム粒子が、特に非常に好ましい。

【0133】

炭酸カルシウム粒子の塩基性度は、比較的低い。EN ISO 787-9に従って測定されるそれらの粒子のpHは、好ましくは11.5未満、好ましくは11.0未満、特に10.5未満である。

40

【0134】

好ましくは球状の炭酸カルシウム粒子は、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）水性懸濁液の炭酸化によって生成することができる。この目的を達成するために、 CO_2 または CO_2 含有気体混合物が、好都合には水酸化カルシウム懸濁液に導入される。

【0135】

以下を含む手順が、特に有効であることが見出されている。

- まず、水酸化カルシウム水性懸濁液を充填し、
- 二酸化炭素または二酸化炭素含有気体混合物を、工程aから得られた懸濁液に導入し、
- 得られた炭酸カルシウム粒子を分別し、

50

0.3重量%~0.7重量%、好ましくは0.4重量%~0.6重量%、特に0.45重量%~0.55重量%の少なくとも1つのアミノトリスアルキレンホスホン酸を、さらに添加する。

【0136】

水酸化カルシウム懸濁液の濃度は、いかなる特定の制限も受けない。しかし、1gのCaO/L~100gのCaO/Lの範囲内、好ましくは10gのCaO/L~90gのCaO/Lの範囲内、特に50gのCaO/L~80gのCaO/Lの範囲内の濃度が、特に好都合である。

【0137】

添加されるアミノトリスアルキレンホスホン酸は、好ましくは、アミノトリスメチレンホスホン酸、アミノトリスエチレンホスホン酸、アミノトリスプロピレンホスホン酸および/またはアミノトリスブチレンホスホン酸、特にアミノトリスメチレンホスホン酸である。

10

【0138】

導入されるCO₂の量によって、反応物の変換を制御することが可能である。しかし、二酸化炭素または二酸化炭素含有気体混合物は、反応混合物が、好ましくは9未満、好ましくは8未満、特に7.5未満のpHを有するまで導入される。

【0139】

さらに、二酸化炭素または二酸化炭素含有気体混合物は、好都合には、0.02LのCO₂/(h* g Ca(OH)₂)~2.0LのCO₂/(h* g Ca(OH)₂)の範囲内、好ましくは0.04LのCO₂/(h* g Ca(OH)₂)~1.0LのCO₂/(h* g Ca(OH)₂)の範囲内、特に好ましくは0.08LのCO₂/(h* g Ca(OH)₂)~0.4LのCO₂/(h* g Ca(OH)₂)の範囲内、特に0.12LのCO₂/(h* g Ca(OH)₂)~0.2LのCO₂/(h* g Ca(OH)₂)の範囲内の気体流速で水酸化カルシウム懸濁液に導入される。

20

【0140】

その他に、二酸化炭素または二酸化炭素含有気体混合物を用いる水酸化カルシウム懸濁液の変換は、好ましくは25℃未満、好ましくは20℃未満、特に15℃未満の温度で行われる。他方では、反応温度は、好ましくは0℃超、好ましくは5℃超、特に7℃超である。

30

【0141】

少なくとも1つのアミノトリスアルキレンホスホン酸の添加は、好都合には反応過程中に、好ましくは反応混合物の伝導性の急激な低下後に行われる。好都合には、少なくとも1つのアミノトリスアルキレンホスホン酸は、反応混合物の伝導率が0.5mS/cm/分を超えて低下したら添加される。これに関連して、反応混合物の伝導性の低下は、好ましくは30秒間以内に少なくとも0.25mS/cm、特に60秒間以内に少なくとも0.5mS/cmである。本発明の特に好ましい態様の状況では、少なくとも1つのアミノトリスアルキレンホスホン酸の添加は、塩基性炭酸カルシウム(BCC; 2CaCO₃*Ca(OH)₂*nH₂O)の沈殿の最後に行われる。

【0142】

炭酸カルシウム粒子は、前述の条件下で反応混合物から沈殿し、それを、それ自体公知の方式で分別し、乾燥させることができる。

40

【0143】

本発明の好ましい一態様の状況では、本発明による組成物は、阻害性炭酸カルシウムおよびさらなるカルシウム塩、特にリン酸カルシウム、特にCa₃(PO₄)₂、CaHPO₄、Ca(H₂PO₄)₂および/またはCa₅(PO₄)₃(OH)を含む混合物を含有する。これに関連して、炭酸カルシウムとリン酸カルシウムの重量比は、好ましくは99:1~1:99の範囲内、特に50:50~99:1の範囲内である。

【0144】

本発明の状況では、阻害性炭酸カルシウムは、組成物の総重量に対して少なくとも0.

50

1重量%の少なくとも1つの弱酸を含む組成物で炭酸カルシウム粒子がコーティングされる方法を用いることによって得ることができる。

【0145】

特に好ましくは、阻害性炭酸カルシウムは、各場合において組成物の総重量に対して少なくとも0.1重量%の少なくとも1つのカルシウム錯化剤および／または弱酸のアルカリ金属塩もしくはカルシウム塩である少なくとも1つの共役塩基の混合物を、少なくとも0.1重量%の少なくとも1つの弱酸と一緒に含む組成物で炭酸カルシウム粒子がコーティングされる方法を用いることによって得ることができる。

【0146】

カルシウム錯化剤および共役塩基のアニオンは、同じであってよいが、このことは必ずしも必要であるとは限らない。

【0147】

リン酸ナトリウム、すなわちリン酸のナトリウム塩、特にオルトリン酸、メタリン酸およびポリリン酸のナトリウム塩は、カルシウム錯化剤として特に非常に有利であることが見出されている。好ましいリン酸ナトリウムは、オルトリン酸ナトリウム、例えば第一リン酸二水素ナトリウム NaH_2PO_4 、第二リン酸水素二ナトリウム Na_2HPO_4 および第三リン酸三ナトリウム Na_3PO_4 ；イソポリリン酸ナトリウム、例えば二リン酸四ナトリウム（ピロリン酸ナトリウム） $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、三リン酸五ナトリウム（トリポリリン酸ナトリウム） $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ；ならびに高分子量リン酸ナトリウム、例えばメタリン酸ナトリウムおよびポリリン酸ナトリウム、例えば融合または焼成リン酸塩、Graham塩（近似の組成物 $\text{Na}_2\text{O}^*\text{P}_2\text{O}_5$ 、時としてヘキサメタリン酸ナトリウムと呼ばれる）、Kurröl塩およびMaddrell塩を包含する。本発明によれば、ヘキサメタリン酸ナトリウムを使用することが、特に非常に好ましい。この場合、リン酸塩は骨形成をさらに促進するので、特に医療技術適用のための組成物において、前述のリン酸塩の使用が特に有利である。

【0148】

さらに適切なカルシウム錯化剤には、一般的な (gemeinsame) 多座キレート配位子、特にエチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、トリエチレントトラアミン、ジエチレントリアミン、*o*-フェナントロリン、シュウ酸およびそれらの混合物が含まれる。

【0149】

本発明の目的に特に適した弱酸は、25℃で測定して1.0超、好ましくは1.5超、特に2.0超の pK_a を有する。同時に、25℃で測定される適切な弱酸の pK_a は、好ましくは20.0未満、好ましくは10.0未満、特に好ましくは5.0未満、好都合には4.0未満、特に3.0未満である。本発明に従って特に非常に適切な弱酸は、リン酸、メタリン酸、ヘキサメタリン酸、クエン酸、ホウ酸、亜硫酸、酢酸およびそれらの混合物を包含する。リン酸は、特に非常に好ましくは弱酸として使用される。

【0150】

本発明に従って好ましい共役塩基には、特に前述の弱酸のナトリウム塩またはカルシウム塩が含まれ、ヘキサメタリン酸ナトリウムが、特に非常に好ましい。

【0151】

阻害性炭酸カルシウム粒子は、それ自体公知の方式で、少なくとも1つの弱酸を含む組成物で炭酸カルシウム粒子をコーティングすることによって生成することができる。

【0152】

特に好ましくは、阻害性炭酸カルシウム粒子は、それ自体公知の方式で、少なくとも1つのカルシウム錯化剤および／または弱酸のアルカリ金属塩もしくはカルシウム塩である少なくとも1つの共役塩基を、少なくとも1つの弱酸と一緒に含む組成物で、炭酸カルシウム粒子をコーティングすることによって生成される。少なくとも1つの弱酸と一緒に少なくとも1つのカルシウム錯化剤および／または弱酸のアルカリ金属塩もしくはカルシウム塩である少なくとも1つの共役塩基で同時にコーティングすることによって、特に好ましい炭酸カルシウム粒子が得られる。

10

20

30

40

50

【0153】

好都合には、コーティングされる炭酸カルシウム粒子の水性懸濁液が最初に充填され、この懸濁液は、懸濁液の総重量に対して、好都合には1.0重量%～80.0重量%の範囲内、好ましくは5.0重量%～50.0重量%の範囲内、特に10.0重量%～25.0重量%の範囲内の炭酸カルシウム粒子含量を有する。

【0154】

炭酸カルシウム粒子は、好都合には、純粋形態または水溶液中の1つまたは複数の記載される物質を添加することによってコーティングされ、1つまたは複数の記載される構成要素の水溶液は、可能な限り均質な炭酸カルシウム粒子のコーティングを達成するために、本発明に従って特に非常に有利であることが見出されている。

【0155】

さらに本発明の状況では、弱酸の前に、カルシウム錯化剤および／または弱酸のアルカリ金属塩もしくはカルシウム塩である共役塩基を添加することが特に好都合である。

【0156】

カルシウム錯化剤または共役塩基は、好ましくは、各場合において100重量部のコーティングされる炭酸カルシウム粒子に対して0.1重量部～25.0重量部の範囲内、好ましくは0.5重量部～10.0重量部の範囲内、特に1.0重量部～5.0重量部の範囲内の量で使用される。これに関連して、カルシウム錯化剤または共役塩基の量は、好都合には、カルシウム錯化剤 共役塩基によって、炭酸カルシウム粒子の表面の完全なコーティングが達成されるように選択される。

【0157】

弱酸は、好ましくは、各場合において100重量部のコーティングされる炭酸カルシウム粒子に対して0.1重量部～30.0重量部の範囲内、好ましくは0.5重量部～15.0重量部の範囲内、特に好ましくは1.0重量部～10.0重量部の範囲内、特に4.0重量部～8.0重量部の範囲内の量で使用される。

【0158】

このようにして得ることができる阻害性炭酸カルシウム粒子は、中程度の酸性環境において安定であり、この可能性は、弱酸が原因となって、好ましくは炭酸カルシウム粒子および弱酸の表面上で吸収されるかまたは反応したカルシウム錯化剤または共役塩基が原因となって緩衝効果に起因し、特に炭酸カルシウム粒子の表面上にカルシウム錯化剤および／または共役塩基を適用すると、炭酸カルシウム粒子の表面の溶解度が低減され、したがって炭酸カルシウム粒子が安定化されるが、本発明の教示はこの理論に縛られるものではない。

【0159】

阻害性炭酸カルシウム粒子、好ましくは沈殿した阻害性炭酸カルシウム粒子、特に阻害性球状炭酸カルシウム粒子の重量割合は、組成物の総重量に対して、好ましくは少なくとも0.1重量%、好ましくは少なくとも1.0重量%、特に好ましくは少なくとも5.0重量%であり、好都合には5.0重量%～80.0重量%の範囲内、特に好ましくは10.0重量%～60.0重量%の範囲内、好都合には20.0重量%～50.0重量%の範囲内である。好ましくは球状の炭酸カルシウム粒子の総量に対して15.0重量%超の20 μm未満のサイズの粒子および／または250 μm超のサイズの粒子を含有する、好ましくは球状の炭酸カルシウム粒子では、好ましくは球状の炭酸カルシウム粒子の総量は、35.0重量%～45.0重量%の範囲内であることが特に非常に有効であることが見出されている。好ましくは球状の炭酸カルシウム粒子の総量に対して15.0重量%以下の20 μm未満のサイズの粒子および／または250 μm超のサイズの粒子を含有する、好ましくは球状の炭酸カルシウム粒子では、好ましくは球状の炭酸カルシウム粒子の総量は、20.0重量%～30.0重量%の範囲内であることが特に非常に有効であることが見出されている。

【0160】

組成物の総重量に対するポリマー、好ましくは熱可塑性ポリマーの重量割合は、好まし

10

20

30

40

50

くは少なくとも0.1重量%、好ましくは少なくとも1.0重量%、特に好ましくは少なくとも5.0重量%であり、好都合には20.0重量%~95.0重量%の範囲内、好ましくは40.0重量%~90.0重量%の範囲内、好都合には50.0重量%~80.0重量%の範囲内である。

【0161】

好ましくは球状の炭酸カルシウム粒子の総量に対して20.0重量%超の20 μ m未満のサイズの粒子および／または250 μ m超のサイズの粒子を含有する、好ましくは球状の炭酸カルシウム粒子を含有する組成物では、ポリマーの総量は、55.0重量%~65.0重量%の範囲内であることが特に非常に有効であることが見出されている。好ましくは球状の炭酸カルシウム粒子の総量に対して20.0重量%以下の20 μ m未満のサイズの粒子および／または250 μ m超のサイズの粒子を含有する、好ましくは球状の炭酸カルシウム粒子を含有する組成物では、ポリマーの総量は、70.0重量%~80.0重量%の範囲内であることが特に非常に有効であることが見出されている。

10

【0162】

本発明の特に好ましい態様によれば、本発明による組成物は、阻害性炭酸カルシウムおよび少なくとも1つのポリマーだけからなり、さらなる構成要素を含有しない。このような組成物は、医療技術製品のための非常に厳しい要件を満たし、この要件では、一般にさらなる添加剤は許容されない。特に好ましい阻害性炭酸カルシウム、特に好ましいポリマーに関して、前述の注釈は、変更すべきところは変更して適用される。

【0163】

阻害性炭酸カルシウム粒子を用いることによって、特に沈殿した炭酸カルシウム粒子を用いることによって、ポリマー、特に熱可塑性ポリマーの特性に具体的に影響を及ぼし、制御することが可能になる。例えば、阻害性炭酸カルシウム粒子、特に沈殿した炭酸カルシウム粒子は、ポリマー、特に熱可塑性ポリマーを非常に良好に緩衝し、そのpHを安定化することを可能にする。さらに、ポリマー、特に熱可塑性ポリマーの生体適合性は、炭酸カルシウム粒子、特に沈殿した炭酸カルシウム粒子によって明らかに改善される。さらに、ポリマー、特に熱可塑性ポリマーの熱分解の明確な抑制が観測される。

20

【0164】

本発明による組成物は、特に熱可塑性処理法、例えば押出成形および射出成形における使用が示唆される優れた特性プロファイルによって区別される。その優れた特性は、優れた表面の質および表面性質、ならびに改善された生成物密度を有する生成物の生成を可能にする。同時に、本発明による組成物は、非常に良好な縮み挙動および優れた寸法安定性を示す。さらに、より良好な熱伝導率挙動が、確立され得る。

30

【0165】

さらに、本発明による組成物は、比較的高い等方性を有し、それによって、組成物の極めて均一な溶融が可能になる。この挙動は、質が高く、生成物密度が高く、多孔性が低く、欠陥数が少ない生成物の生成のための熱可塑性処理法において利用され得る。

【0166】

さらに、組成物における好ましくは球状の炭酸カルシウム粒子の存在は、特に、ある特定の条件下で酸基を含有し、または酸を放出することができるポリマーにおいて後に適用するのに優れたpH安定化（緩衝化）を可能にする。これらのポリマーには、例えば、ポリ塩化ビニルおよびポリ乳酸が含まれる。

40

【0167】

したがって、最終生成物の価格を抑えるために、さらに、如何なる他のより高価な材料を、本発明による組成物で置きかえることができる。

【0168】

本発明によれば、組成物の特性、特にその流動性は、組成物の水分によって制御し、必要に応じて具体的に調整することもできる。一方では、組成物の流動性は、根本的に水分の増大と共に増大し、それによって組成物の加工性が容易になる。他方では、組成物の水分がより多いと、特に組成物の熱処理の場合、特に不純物が存在し、かつ／または非常に

50

微細な粒子が存在する状態で、ポリマーの熱分解または加水分解が生じ、プロセスの外乱が生じるおそれがある。

【0169】

この背景の下で、本発明による組成物の水分は、好ましくは2.5重量%未満、好ましくは1.5重量%未満、特に好ましくは1.0重量%未満、さらにより好ましくは0.9重量%未満、好都合には0.8重量%未満、好都合には0.6重量%未満、特に非常に好ましくは0.5重量%未満、特に0.25重量%未満である。他方では、本発明による組成物の水分は、好ましくは0.000重量%超、好ましくは0.010重量%超、特に0.025重量%超である。

【0170】

この状況では、阻害性炭酸カルシウムの使用によって、組成物の熱加工性を改善することが可能になる。処理ウィンドウ（温度ウィンドウ）は、明らかに従来の炭酸カルシウムによるものを超えており、ポリマーの熱分解または加水分解は、著しく抑制される。

【0171】

組成物の望ましい水分は、本来的に公知の、処理前の組成物の予備乾燥によって達成することができ、生成プロセスにおける乾燥は、根本的に得策である。安定なプロセス管理のために、この状況では、0.01重量%～0.1重量%の範囲内の水分含量まで乾燥させることが特に非常に好都合であることが見出されている。さらに、マイクロ波真空乾燥機の使用は、特に非常に有効であることが見出されている。

【0172】

本発明による組成物は、それ自体公知の方式で、構成要素を混合することによって生成することができる。これを、明確に行った後、または直後に組成物をさらに処理すると、望ましい最終生成物を得ることができる。これに関連して、構成要素を、24時間以上、好ましくは12時間以上、特に好ましくは6時間以上、特に非常に好ましくは3時間以上、好都合には1時間以上混合した後に、組成物の好ましくはさらなる熱可塑処理を行うことが有利であり、前記混合は、好ましくは、特に押出機または射出成型デバイスにおけるさらなる熱可塑処理のためのデバイス内で、さらなる熱可塑処理の開始時に直接的に行われる。この手順によって、操作者は、最終生成物の特性を望ましい所期の適用に合わせて調節するために、特に構成要素および使用量ならびにそれらの変動を、より自由に具体的に、間際になって選択することが可能になる。さらに、このようにして、材料調達および倉庫保管のための費用を最適化することが可能である。

【0173】

一般に、本発明による組成物を処理する場合、さらなる処理助剤、特に具体的な溶媒を添加する必要はない。このことにより、特に薬学部門および食品部門における組成物の適用可能領域が拡大する。

【0174】

次に組成物は、通例の方式でさらに処理することができ、特に造粒し、粉碎し、押出し、射出成型し、発泡させ、または3D印刷法で使用するができる。

【0175】

さらに組成物は、直接的に、すなわち追加のポリマーを添加せずにさらに処理し、かつ／または使用することができる。

【0176】

これに関連して、本発明による組成物の利点は、特に複合粉末を造粒し、粉碎し、押出し、射出成型し、熔融圧縮し、発泡させ、かつ／または3D印刷する場合に著しい。

【0177】

さらに、本発明による組成物は、骨折のための従来の金属インプラントを置きかえることができるインプラントの生成に、特に適している。インプラントは、骨折が治癒するまで骨を固定するように働く。金属インプラントは、普通は体内に残存し、またはさらなる操作によって除去しなければならないが、本発明による複合粉末から得ることができるインプラントは、一時的な補助として作用する。本発明によるインプラントは、好都合には

10

20

30

40

50

、身体自体が分解することができるポリマーを含み、骨形成のためのカルシウムおよび有益なリン物質を供給する物質を含む。患者にとっての利点は、インプラントを除去するためのさらなる操作がなく、急速に骨が再生されることから、明らかである。

【0178】

本発明の特に好ましい変形態様によれば、本発明による組成物は、選択的レーザー焼結を用いることによって、構成要素、特にインプラントの生成のために使用される。好都合には、本発明による組成物の粉末床は、レーザー走査装置ユニット、直接偏向電子ビームまたは赤外加熱器と形状を表す(geometry-representing)マスクを用いると、局所的に(ポリマーだけ)、部分的または完全に容易に熔融する。本発明による組成物のポリマーは、熱伝達の結果として冷却されると凝固し、したがって合わさって固体層を形成する。部分的に熔融していない粉末粒子は、構成要素における支持材料として残存し、好ましくは、構成プロセスが終了した後に除去される。本発明による組成物による新たなコーティングを用いることによって、第1の層と同様に、さらなる層が硬化し、第1の層と合わさることが可能である。

10

【0179】

レーザー焼結法に特に適したレーザーのタイプは、本発明による組成物のポリマーを焼結させ、融合させ、または架橋させるあらゆるレーザー、特にCO₂レーザー(10 μm) ND-YAGレーザー(1060 nm)、He-Neレーザー(633 nm)または色素レーザー(350~1000 nm)である。CO₂レーザーを使用することが好ましい。

20

【0180】

照射の場合、充填床のエネルギー密度は、好ましくは0.1 J/mm³~10 J/mm³である。

【0181】

レーザービームの有効直径は、適用に応じて、好ましくは0.01 nm~0.5 nm、好ましくは0.1 nm~0.5 nmである。

【0182】

パルスレーザーを使用することが好ましく、高パルス周波数、特に1 kHz~100 kHzが特に適していることが見出されている。

【0183】

好ましい手順は、以下の通り説明され得る。レーザービームを、本発明に従って使用される材料から構成された充填床の最上層に照射すると同時に、材料をある特定の層厚さ以内に焼結する。前記層厚さは、0.01 mm~1 mm、好ましくは0.05 mm~0.5 mmであり得る。望ましい構成要素の第1の層は、このようにして作製される。その後、使用空間は、一緒に焼結された層の厚さよりも小さい量だけ小さくなる。使用空間は、追加のポリマー材料で、本来のレベルまで充填される。レーザーによる新たな照射を用いることによって、構成要素の第2の層を焼結し、その前の層と合わせる。この操作を反復することによって、構成要素が完成するまでさらなる層を作製する。

30

【0184】

レーザー走査の場合の曝露速度は、好ましくは1 mm/秒~1000 mm/秒である。典型的に、約100 mm/秒の速度が使用される。

40

【0185】

本発明の場合、ポリマーを部分的または完全に熔融するには、60℃~250℃の範囲内、好ましくは100℃~230℃の範囲内、特に150℃~200℃の範囲内の温度まで加熱することが特に有効であることが見出されている。

【0186】

本発明による組成物を使用して得ることができる生成物は、好都合には以下の特性によって区別される。

- 優れた表面の質、
- 優れた表面性質、

50

- － 好ましくは95%超、特に97%超の優れた生成物密度、
- － 優れた縮み挙動、
- － 優れた寸法安定性、
- － 非常に少ない欠陥、
- － 相対的に非常に低い多孔性、
- － 非常に低含量の分解生成物、
- － 好ましくは60MPa超、特に好ましくは65MPa超、特に70MPa超の優れた3点曲げ強度、
- － 好ましくは3420N/mm²、特に好ましくは3750N/mm²超、好都合には4000N/mm²超、特に4500N/mm²超の優れた弾性率、
- － 優れたpH安定性、
- － 優れた生物学的適合性、
- － 優れた生体適合性、
- － 優れた骨伝導能、
- － 優れた吸収性、
- － 優れた生分解性。

10

【0187】

紙への本発明による組成物の使用は、本発明の主題ではない。

【0188】

本発明の好ましい変形態様の状況では、本発明による組成物は、大粒子が小粒子と合わされる方法を用いることによって得ることができる微細構造粒子を含有する複合粉末である。

20

【0189】

本発明では、材料の顕微鏡的特性は、微細構造と呼ばれる。その微細構造には、分解できる微細構造および粒子構造が含まれる。これらの構造は、液体および気体では存在しない。この場合、個々の原子または分子は、不規則状態で存在している。非晶質固体は、ほとんどの場合、隣接する原子の領域内に構造的な短距離秩序を有するが、長距離秩序を有していない。それに対して、結晶固体は、短距離領域だけでなく長距離領域においても規則正しい格子構造を有している。

【0190】

本発明のこの好ましい態様の状況では、大粒子は、セルロースとは異なる少なくとも1つのポリマーを含み、このポリマーは、根本的に如何なるさらなる制限を受けず、小粒子は、阻害性炭酸カルシウム粒子を含む。

30

【0191】

複合粉末は、好ましくは、大粒が小粒子と合わされる方法を用いることによって得ることができ、ここで、

- － 大粒子は、0.1μm～10mmの範囲内、好ましくは5μm～10mmの範囲内、特に好ましくは10μm～10mmの範囲内、好都合には20μm～10mmの範囲内、有利には30μm～2.0mmの範囲内、特に60.0μm～500.0μmの範囲内の平均粒径を有し、

40

- － 小粒子の平均粒径は、大粒子の平均粒径の、好ましくは1/5以下、好ましくは1/10以下、特に好ましくは1/20以下、特に1/1000以下である。

【0192】

これに関連して、小粒子は、好ましくは大粒子の表面上に配置され、かつ／または大粒子内に不均質に分布している。しかし、特に吸収性ポリマーおよびUHMWPEに関する本発明の特に好ましい態様の状況では、小粒子が大粒子の表面上に少なくとも部分的に配置され、好ましくは大粒子を完全に覆うとは限らない場合に、優れた結果が達成される。特に非常に好ましくは、小粒子は、大粒子の表面上に配置され、好ましくは大粒子を完全に覆うとは限らない。

【0193】

50

ここで、大粒子内の小粒子またはその破片の「不均質な」分布とは、大粒子内の小粒子またはその破片の分布が、均質（均一）でないことを意味する。好ましくは、複合粉末の粒子内に、少なくとも2つ、好ましくは少なくとも3つ、好ましくは少なくとも4つ、特に少なくとも5つの小粒子またはその破片を含む少なくとも1つの第1の領域が存在し、その複合粉末の粒子内に、第1の領域と同じ体積および同じ形状を有するが、異なる数の小粒子を含む、少なくとも1つの他の領域が存在する。

【0194】

本発明の好ましい一態様の状況では、粒子内部の炭酸カルシウム、特に沈殿した炭酸カルシウムに対するポリマー、特にポリアミドの重量比は、粒子外部の炭酸カルシウム、特に沈殿した炭酸カルシウムに対するポリマー、特にポリアミドの重量比よりも大きい。好都合には、粒子内部のポリマー、特にポリアミドと、炭酸カルシウム、特に沈殿した炭酸カルシウムの重量比は、50：50超、好ましくは60：40超、好都合には70：30超、特に好ましくは80：20超、さらにより好ましくは90：10超、特に非常に好ましくは95：5超、特に99：1超である。さらに、粒子外部、好ましくは粒子の優先的

10

【0195】

本発明のさらに好ましい態様の状況では、小粒子は、大粒子の表面上に配置され、好ましくは大粒子を完全に覆うとは限らない。好都合には、大粒子の表面の少なくとも0.1%、好ましくは少なくとも5.0%、特に50.0%は、好ましくは球状の炭酸カルシウム粒子でコーティングされない。好ましくは、この効果は、個々の炭酸カルシウム粒子の間隙によって増強され、これらの間隙は、大粒子の流体物質、特にポリマー溶融物のために存在し、対応するマイクロチャネルを形成する。この構造は、複合粉末中に存在するポリマー、好ましくは熱可塑性ポリマー、特に好ましくは吸収性ポリマー、特に乳酸ポリマーが、確実に均一に、急速に溶融するので、レーザー焼結法において複合粉末を使用するのに特に有利である。

20

【0196】

本発明の特に好ましい態様の状況では、本発明による複合粉末は、具体的な粒径分布によって特徴付けられる。第一に、複合粉末の粒子は、好ましくは10 μm ～200 μm 未満の範囲内、好ましくは20 μm ～200 μm 未満の範囲内、特に好ましくは20 μm ～150 μm 未満の範囲内、好都合には20 μm ～100 μm 未満の範囲内、特に35 μm ～70 μm 未満の範囲内の平均粒径 d_{50} を有する。

30

【0197】

さらに、複合粉末の微粒子の割合は、好ましくは50.0体積%未満、好ましくは45.0体積%未満、特に好ましくは40.0体積%未満、さらにより好ましくは20.0体積%未満、好都合には15.0体積%未満、好都合には10.0体積%未満、特に5.0体積%未満である。これに関連して微粒子の割合とは、本発明によれば、二峰性または多峰性粒径分布の場合には、累積分布曲線の総量に対する最小粒子の集団の割合を指す。単峰性（単分散系）粒径分布の場合、微粒子の割合は、本発明によれば、0.0体積%と定義される。この状況では、合わされていない出発材料を含めた生成物中に存在するあらゆる粒子、特に本発明の状況における小粒子、ならびに本発明の状況における大粒子および／または小粒子の破片が考慮される。

40

【0198】

40 μm 超～200 μm 未満の範囲内の平均粒径 d_{50} を有する複合粉末では、微粒子の割合は、好ましくは20 μm 未満の粒径を有する生成物における粒子の割合が、好ましくは50.0体積%未満、好ましくは45.0体積%未満、特に好ましくは40.0体積%未満、さらにより好ましくは20.0体積%未満、好都合には15.0体積%未満、好都合には10.0体積%未満、特に5.0体積%未満となるような割合であり、この状況

50

の「粒子」は、特に本発明の状況における複合粉末の粒子、本発明の状況における小粒子、ならびに本発明の状況における大粒子および／または小粒子の破片を包含し、ただし、それらの粒子は記載の粒径を有する。

【0199】

10 μm ～40 μm の範囲内の平均粒径 d_{50} を有する複合粉末では、微粒子の割合は、好ましくは5 μm 未満の粒径を有する生成物における粒子の割合が、好ましくは50.0体積%未満、好ましくは45.0体積%未満、特に好ましくは40.0体積%未満、さらにより好ましくは20.0体積%未満、好都合には15.0体積%未満、好都合には10.0体積%未満、特に5.0体積%未満となるような割合であり、この状況の「粒子」は、特に本発明の状況における複合粉末の粒子、本発明の状況における小粒子、ならびに本発明の状況における大粒子および／または小粒子の破片を包含し、ただし、それらの粒子は記載の粒径を有する。

【0200】

さらに、微粒子の割合の密度は、好ましくは2.6 g/cm³未満、好ましくは2.5 g/cm³未満、特に好ましくは2.4 g/cm³未満、特に1.2 g/cm³超～2.4 g/cm³未満の範囲内であり、この値は、好ましくは、ふるいを用いることによって微粒子の割合を分別し、分別された画分の密度を測定することによって決定される。

【0201】

好ましくは、複合粉末の粒子は、350 μm 未満、好ましくは300 μm 未満、好ましくは250 μm 未満、特に好ましくは200 μm 未満、特に150 μm 未満の粒径 d_{90} を有する。さらに、粒径 d_{90} は、好ましくは50 μm 超、好ましくは75 μm 超、特に100 μm 超である。

【0202】

好都合には、 d_{20}/d_{50} の比は、100%未満、好ましくは75%未満、好ましくは65%未満、特に好ましくは60%未満、特に55%未満である。さらに、 d_{20}/d_{50} の比は、好都合には10%超、好ましくは20%超、好ましくは30%超、特に好ましくは40%超、特に50%超である。

【0203】

本発明の状況では、前述の変数 d_{20} 、 d_{50} および d_{90} は、以下に定義される通りである。

d_{20} は、粒子の20%が、特定された値未満の粒径を有し、粒子の80%が、特定された値以上の粒径を有する粒径分布の粒径を指す。

d_{50} は、粒径分布の平均粒径を指す。粒子の50%は、特定された値未満の粒径を有し、粒子の50%は、特定された値以上の粒径を有する。

d_{90} は、粒子の90%が、特定された値未満の粒径を有し、粒子の10%が、特定された値以上の粒径を有する粒径分布の粒径を指す。

【0204】

本発明のこの好ましい態様の粒径分布は、それ自体公知の方式で、複合粉末の分級によって、すなわち分散固体混合物を画分に分離することによって達成することができる。好ましくは、分級は、粒径または粒子密度に従って行われる。乾燥ふるい、湿式ふるいおよび空気ジェットふるい、特に空気ジェットふるい、ならびに特に空気分級を用いることによるフロー分級が、特に有利である。

【0205】

本発明の特に好ましい態様の状況では、複合粉末は、800 μm 超、好ましくは500 μm 超、特に250 μm 超の粗い画分を最大限除去するための第1の工程で分級される。この状況では、好ましくは250 μm ～800 μm の範囲内、好ましくは250 μm ～500 μm の範囲内、特に250 μm のサイズを有する粗いふるい上で乾燥ふるいにかけることが、特に有効であることが見出されており、ここでサイズとは、開口のサイズを意味する。

【0206】

10

20

30

40

50

さらなる工程において、複合粉末は、好ましくは、 $< 20 \mu\text{m}$ の微細な画分を最大限除去するために分級される。この状況では、空気ジェットふるいおよび空気分級が、特に好都合であることが見出されている。

【0207】

本発明によれば、複合粉末の粒子、大粒子および小粒子の平均直径、粒径 d_{20} 、 d_{50} 、 d_{90} 、ならびに前述の縦サイズは、好都合には、顕微鏡写真に基づいて、場合により電子顕微鏡写真に基づいて確認される。また、大粒子および小粒子、ならびに複合粉末の粒子の平均直径、ならびに粒径 d_{20} 、 d_{50} 、 d_{90} を確認するには、沈降分析が特に有利であり、ここでは、Sedi graph 5100 (Micromeritics GmbH)を使用することが特に好都合である。また、複合粉末の粒子では、レーザー回折による粒径分析が特に有効であることが見出されており、この状況では、Sympatec GmbH製のHELOS/Fレーザー回折センサーを使用することが特に有利である。これは、好ましくはRODOS乾燥分散機を含む。

【0208】

その他に、これらのデータおよび本発明の説明のあらゆる他のデータは、別段の指定がない限り、 23°C の温度に基づいて得られたものである。

【0209】

本発明のこの態様の複合粉末は、好都合には比較的緻密である。好ましくは、 0.5 g/cm^3 未満、特に 0.25 g/cm^3 未満の密度を有する複合粉末の粒子内の小領域の割合は、各場合において複合粉末の総体積に対して、 10.0% 未満、好ましくは 5.0% 未満、特に 1.0% 未満である。

【0210】

本発明のこの態様の複合粉末は、中でも、第1の材料と第2の材料の非常に良好な組合せによって区別される。第1の材料と第2の材料の強固な組合せは、好ましくはOrganikum, 17th edition, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1988, section 2.5.2.1 "Ausschuettern von Loesungen bzw. Suspensionen" [shake extraction of solutions or suspensions], pages 56–57に記載されている手順に従って、好ましくは複合粉末を機械応力に付すことによって、特に複合粉末を、ポリマーのための非溶媒および好ましくは球状の炭酸カルシウム粒子と共に 25°C で振とう抽出することによって、検証することができる。振とう時間は、好ましくは少なくとも1分、好ましくは少なくとも5分、特に10分であり、好ましくは、複合粉末の粒子の形状、サイズおよび／または組成を実質的に変化させない。特に好ましくは、振とう試験後に、複合粉末の粒子の少なくとも60重量%、好ましくは少なくとも70重量%、好ましくは少なくとも80重量%、特に好ましくは少なくとも90重量%、好都合には少なくとも95重量%、特に少なくとも99重量%について、それらの組成、それらのサイズ、好ましくはそれらの形状に関して変化がない。この状況において特に適切な非溶媒は、特にポリアミド含有複合粉末については、水である。

【0211】

さらに、本発明のこの態様の複合粉末の粒子は、通常、比較的等方性の粒子形状を有しており、この形状は、SLM法において複合粉末を使用するのに特に有利である。普通は、複合粉末の粒子の事実上球状の粒子形状によって、一般に、負の影響、例えば反りまたは縮みが回避され、または少なくとも低減される。結果的に、通常、複合粉末の非常に有利な溶融および凝固挙動を観測することもできる。

【0212】

それとは対照的に、例えば低温粉碎によって得られる従来の粉末粒子は、鋭い端部および尖った角を伴う不規則な（非晶質）粒子形状を有する。しかしこのような粉末は、それらの粒子形状が不利であり、さらに粒径分布が比較的広く、 $< 20 \mu\text{m}$ の粒子の微細な画分が比較的多いので、SLM法には不利である。

【0213】

本発明のこの態様の複合粉末は、それ自体公知の方式で、例えば一工程法を用いることによって、特に表面沈殿またはコーティングによって、好ましくは粉碎材料によるコーティングによって、生成することができる。さらに本発明の状況では、好ましくは懸濁形態の小粒子をさらに含有するポリマー溶液からポリマー粒子を沈殿させる手順も、特に適している。

【0214】

しかし、ポリマー粒子および好ましくは球状の炭酸カルシウム粒子を、互いに接触させ、機械力の作用によって互いに合わせる手順が、特に有効であることが見出されている。好都合には、この手順は、適切なミキサー内で、またはミル、特にインパクトミル、ピンミルもしくはウルトラローター（ultrarotor）ミル内で行われる。これに関連して、回転子の速度は、好ましくは1m/秒を超え、好ましくは10m/秒を超え、特に好ましくは25m/秒を超え、特に50m/秒～100m/秒の範囲内である。

10

【0215】

複合粉末を生成する温度は、根本的に自由に選択することができる。しかし、-200℃超、好ましくは-100℃超、好ましくは-50℃超、特に好ましくは-20℃超、特に0℃超の温度が、特に有利である。他方では、温度は、有利には120℃未満、好ましくは100℃未満、好ましくは70℃未満、特に好ましくは50℃未満、特に40℃未満である。0℃超～50℃未満の範囲内、特に5℃超～40℃未満の範囲内の温度が、特に非常に有効であることが見出されている。

20

【0216】

本発明の特に好ましい態様の状況では、ミキサーまたはミル、特にインパクトミル、ピンミルもしくはウルトラローターミルは、放出されるエネルギーを消散させるために、本発明のこの態様の複合粉末の生成中に冷却される。好ましくは、冷却は、25℃未満、好ましくは25℃未満～-60℃の範囲内、特に好ましくは20℃未満～-40℃の範囲内、好都合には20℃未満～-20℃の範囲内、特に15℃未満～0℃の範囲内の温度を有する冷却剤を用いて達成される。さらに冷却は、好ましくは、混合または粉碎操作、好ましくは粉碎操作の最後に、混合または粉碎空間、好ましくは粉碎空間内の温度が、120℃未満、好ましくは100℃未満、好ましくは70℃未満、特に好ましくは50℃未満、特に40℃未満になるように設定される。

30

【0217】

本発明の特に好ましい態様によれば、この手順によって、特にポリアミドの場合には、ポリマー粒子の内部に浸透し、可能な限り完全にポリマーによって覆われる、好ましくは球状の炭酸カルシウム粒子が得られ、その結果、それらの粒子は外側からは識別できない。このような粒子は、好ましくは球状の炭酸カルシウム粒子を伴わないポリマーと同様に処理し、使用することができ、本発明のこの態様の複合粉末の改善された特性を有することができる。

【0218】

本発明の第1の特に好ましい変形態様の状況では、複合粉末は、特許出願JP62083029Aに記載されている手順に従って生成される。この手順では、第1の材料（いわゆる母粒子（mother particle））は、より小さい粒子（いわゆる子粒子（baby particle））からなる第2の材料で、表面をコーティングされる。この目的では、高速回転子、固定子および好ましくは内部ブレードを含む球状容器を含む表面改変デバイス（「ハイブリダイザー」）を使用することが好ましい。この状況では、好ましくは回転子外径118mmを有するNARAハイブリダイゼーション系、特にNARA Machinery Co., Ltd.製の名称NHS-0またはNHS-1のハイブリダイゼーション系の使用が、特に有効であることが見出されている。

40

【0219】

母粒子および子粒子は、混合され、好ましくは細かく分布させられ、ハイブリダイザーに導入される。その混合物は、好ましくは母粒子に子粒子を均一な方式で埋め込むために

50

、さらに細かく分布させられ、好ましくは機械力、特に衝撃力、圧縮力、摩擦力およびせん断力、ならびに粒子の相互作用に繰り返し曝露される。

【0220】

好ましい回転子速度は、円周速度に基づいて50m/秒～100m/秒の範囲内である。

【0221】

この方法に関する、特に好都合な態様に特に関するさらなる詳細については、その開示が特に好都合な方法の変形態様を含む、参照によって本願に明確に組み込まれるJP62083029Aを参照されたい。

【0222】

本発明のさらに特に好ましい変形態様の状況では、複合粉末は、特許出願DE42 44 254 A1に記載されている手順に従って生成される。したがって、熱可塑性材料の表面上に物質を付着させることによって複合粉末を生成するための方法は、熱可塑性材料が100μm～10mmの平均粒径を有し、物質が、より小さい粒径を有し、熱可塑性材料よりも良好な耐熱性を有する場合、特にその方法が、以下の工程を含む場合に、特に好都合である。

○まず、より小さい粒径を有し、熱可塑性材料よりも良好な耐熱性を有する物質を、好ましくは熱可塑性材料の軟化点以上の温度に加熱すると同時に、好ましくは攪拌装置および加熱器を有するデバイス内で攪拌する工程、

○熱可塑性材料をデバイスに添加する工程、

○より良好な耐熱性を有する物質を、熱可塑性材料の表面上に付着させる工程。

【0223】

この方法に関する、特に好都合な態様に特に関するさらなる詳細については、その開示が特に好都合な方法の変形態様を含む、参照によって本願に明確に組み込まれるDE42 44 254 A1を参照されたい。

【0224】

本発明のまたさらに特に好ましい変形態様の状況では、複合粉末は、特許出願EP0 922 488 A1および／または米国特許6,403,219 B1に記載されている手順に従って生成される。したがって、衝撃を与えることにより、コアとして作用する固体粒子の表面上に微粒子を付着させるか、または接着させ、その後、コア表面上に1つ以上の結晶を成長させることによって複合粉末を生成するための方法が、特に有利である。

【0225】

この方法に関する、特に好都合な態様に特に関するさらなる詳細については、その開示が特に好都合な方法の変形態様を含む、参照によって本願に明確に組み込まれる特許出願EP0 922 488 A1および／または米国特許6,403,219 B1を参照されたい。

【0226】

本発明のさらに特に好ましい態様の状況では、複合粉末は、特許出願EP0 523 372 A1に記載されている手順に従って、固定化操作を受ける。この手順は、特許出願JP62083029Aに記載されている方法に従って得られた複合粉末にとって特に好都合である。これに関連して、複合粉末の粒子は、好ましくは熱プラズマスプレーを用いることによって固定され、好ましくは少なくとも30kWの出力を有する減圧プラズマスプレーデバイス、特にEP0 523 372 A1に記載されている機器を使用することが好ましい。

【0227】

この方法に関する、特に好都合な態様に特に関するさらなる詳細については、その開示が特に好都合な方法の変形態様を含む、参照によって本願に明確に組み込まれる特許出願EP0 523 372 A1を参照されたい。

【0228】

本発明のこの態様の複合粉末は、特にレーザー焼結法における使用が示唆される優れた特性プロファイルによって区別される。レーザー焼結の場合には、その優れた注入可能性

10

20

30

40

50

(pourability) およびその優れた流動性によって、優れた表面の質および表面性質、ならびに改善された構成要素密度を有する構成要素の生成が可能になる。同時に、本発明のこの態様の複合粉末は、非常に良好な縮み挙動および優れた寸法安定性を示す。さらに、レーザーで処理した領域の外側に、より良好な熱伝導率挙動が確立され得る。

【0229】

本発明による組成物の特に好ましい適用領域は、食品パッケージ、農業および園芸用製品、ケータリング物品、オフィス物品、医療技術製品、複合物、ならびに／または3D印刷法における本発明による組成物の使用を含む。特に好ましい使用領域は、衣類、家具クッション材、買物用バッグ、ブロー成型瓶および中空物品、ヨーグルトおよび飲料用カップ、生鮮製品用パッケージフィルム、冷蔵食品用の熱成型パッケージ、発泡トレイ、ならびに果物、野菜および肉用のシェル、縫合材料、スクリュー、ネイル、抗菌創傷被覆材、インプラントを包含する。

10

【0230】

パッケージ、好ましくはパッケージフィルムの生成では、ポリ乳酸含有組成物が、特に適している。ポリ乳酸含有組成物から構成されたパッケージ、特にフィルムは、一般に、特に心地良い軟質表面を有する。通気性の高さと、同時に存在する液体バリアの組合せは、例えば、子ども用おむつまたは他の衛星製品のための「バックシート」フィルムとして特に適している。

【0231】

ポリ乳酸含有組成物から構成された化粧品パッケージ、特に化粧品のためのパッケージフィルムは、優れた審美的特色、特に輝き、引っ掻き抵抗性および着色性、ならびに優れた技術的特性、例えば強度および化学的抵抗性によって区別される。

20

【0232】

ポリ乳酸含有組成物から構成されたパッケージの好ましい使用のさらなる例は、生分解性の買物用バッグおよびエアクッションバッグである。

【0233】

農業および園芸では、ポリ乳酸含有組成物から構成された生成物、特にマルチフィルムも同様に、特に有利である。例えば、ポリ乳酸含有組成物から構成されたマルチフィルムは、ポリエチレン(PE)から構成された従来のマルチフィルムに匹敵する。従来のマルチフィルムは、使用後の収集、洗浄および適切な廃棄に費用がかかってしまうが、ポリ乳酸含有組成物から構成されたマルチフィルムは、使用後に耕して粉碎するだけでよい。これらの適用では、当該の生成物は、好ましくは機械加工が簡単であり、導入が容易である。さらに、ポリ乳酸含有組成物から構成されたマルチフィルムの組成は、好ましくは、マルチフィルムが田畑表面上で保護機能を果たす間に、あまり急速には生分解されないが、使用後に耕されて地中に埋め込まれたときに望ましい生分解性を有するように選択される。この目的では、マルチフィルムにおけるデンプンまたはデンプン誘導体の割合は、例えば天候の変動が生じた後に水分感受性を可能な限り低く抑え、したがって耐用年数を相対的に長くするために、好ましくは可能な限り少なく、好ましくは5.0重量%未満、特に好ましくは1.0重量%未満、さらにより好ましくは0.1重量%未満、特に0.0重量%である。

30

40

【0234】

農業におけるさらに好ましい適用領域は、例えば、植物の出芽をポールに安定化するためのホルダーおよび留め具である。これらは、植物の成長中または収穫中に落下するので、労力をかけて探し、収集しなければならない。ポリ乳酸含有組成物から構成された材料は、収集する必要がない実用的な代替を提供する。リビングのヒンジも、このようにして実現され得る。

【0235】

ケータリング物品、例えば使い捨てカトラリーの生成でも、本発明によるポリ乳酸含有組成物が特に有利である。得られたケータリング物品は、従来のPLA物品よりも高温でより強度が高いことによって区別され、したがって、特に温かい食事および飲料の消費に

50

特に適している。従来のPLA物品は、温度が50℃を超える前に軟らかくなり過ぎ、可撓性を示すようになり、したがってこのような適用には適していない。この状況において特に好ましい適用領域には、本発明によるポリ乳酸含有組成物から構成された、熱成型飲料用カップおよび屈曲領域を含む飲料用ストローが含まれる。

【0236】

オフィス物品では、ポリ乳酸含有組成物から構成された生成物、特に好ましくは射出成型された筆記用具および他のオフィス用具も同様に、特に有利である。

【0237】

さらに、ポリ乳酸含有組成物から構成された生成物、特に縫合材料、インプラント、ネイル、スクリー、プレートおよびステントは、医療技術適用に特に非常に有利である。

【0238】

さらに、特にマトリックス材料の形態のポリ乳酸含有組成物は、複合物の生成に非常に好ましく使用される。これに関連して、特にポリ乳酸含有組成物と天然繊維の組合せによって、従来のガラス繊維強化または充填プラスチックと比較して特により良好なライフサイクル評価および優れた特性プロファイルを有する再生可能な原材料から構成された生分解性複合物を生成することが可能になる。ポリ乳酸含有組成物は、熱可塑性の特徴により、特に射出成型および押出成形部門における使用に適している。好ましくはハイストレッチ天然繊維を添加することによって、複合物の機械特性を、やはり明らかに改善することが可能になる。さらに、右旋性乳酸ポリマーを添加または使用することによって、複合物の温度抵抗性をさらに改善することが可能になる。

【0239】

最後に、ポリ乳酸含有組成物は、特にFDM法に従って3D印刷に適用するのに特に非常に有利である。

【0240】

本発明による組成物のさらなる熱可塑処理によって、通常、組成物中に存在するポリマーの部分的または完全な熔融の結果として、組成物の少なくとも部分的な融合がもたらされる。しかし、特に炭酸カルシウム粒子は、好ましくはさらなる処理条件下で部分的または完全に熔融しないので、前記さらなる熱可塑処理は、好ましくは、ここで融合したポリマーの表面上または内部において、炭酸カルシウム粒子の均質な分布をもたらさない。したがって、得られた構成要素は、好ましくは、ここで融合したポリマー粒子の表面上または内部における炭酸カルシウム粒子の分布に関して、同等の均質性または不均質性を有する。

【図面の簡単な説明】

【0241】

【図1】

【図2】

【図3a】

【図3b】

【図3c】

【図4a】

【図4b】

【図4c】

【図5a】

【図5b】

【図5c】

【図6a】

【図6b】

【図6c】

【図7a】

【図7b】

10

20

30

40

50

【図 7 c】

【図 8 a】

【図 8 b】

【図 8 c】

【図 9 a】

【図 9 b】

【0242】

本発明は、複数の例および比較例を用いることによって以下にさらに例示されるが、その結果として本発明の概念が制限されるものではない。

【0243】

使用した材料：

- － 顆粒 1（ポリ（L-ラクチド）、固有粘度：0.8～1.2 dL/g（クロロホルム中 0.1%、25℃）、 T_g ：60～65℃； T_m ：180～185℃）、
 - － 顆粒 2（ポリ（L-ラクチド）、固有粘度：1.5～2.0 dL/g（クロロホルム中 0.1%、25℃）、 T_g ：60～65℃、
 - － 顆粒 3（ポリ（D, L-ラクチド）、固有粘度：1.8～2.2 dL/g（クロロホルム中 0.1%、25℃）、 T_g ：55～60℃；融点なしの非晶質ポリマー。
- ポリラクチド顆粒 1～3 の平均粒径は、各場合、1～6 mm の範囲内であった。

【0244】

本発明の状況の例において、以下の変数を、以下の通り確認した。

- － $CaCO_3$ 含量： $CaCO_3$ 含量は、熱重量分析を Perkin Elmer 製の STA 6000 と共に、窒素中 40℃～1000℃の範囲内で 20℃/分の加熱速度において用いることによって確認した。これに関連して、重量喪失を、約 550℃～1000℃で決定し、それから、 $CaCO_3$ 含量のパーセンテージを因数 2.274（ $CaCO_3$ ： CO_2 モル質量比）によって計算した。
- － β -リン酸三カルシウム含量（ β -TCP 含量）： β -TCP 含量は、熱重量分析を Perkin Elmer 製の STA 6000 と共に、窒素中 40℃～1000℃の範囲内で 20℃/分の加熱速度において用いることによって確認した。1000℃で残留している重量割合は、 β -TCP 含量のパーセンテージに相当する。
- － T_p ：ピーク温度 T_p は、熱重量分析を Perkin Elmer 製の STA 6000 と共に、窒素中 40℃～1000℃の範囲内で 20℃/分の加熱速度において用いることによって確認した。質量喪失曲線の第 1 の誘導のピーク温度は、ポリマー分解の最大質量喪失を伴う温度に相当する。
- － d_{20} 、 d_{50} 、 d_{90} ：炭酸カルシウムを含有する複合粉末の粒径分布は、レーザー回折（Sympatec 製の RODOS 分散系を伴う HELOS 測定範囲 R5）を使用して決定した。炭酸カルシウム粉末では、粒径分布は、Micromeritics 製の MasterTech 51 と共に Sedigraph 5100 を使用して決定した。使用した分散溶液は、0.1% ポリリン酸ナトリウム溶液（NPP）であった。
- － <20 μm の画分： d_{50} の決定。<20 μm の画分の評価。
- － 水分：炭酸カルシウムを含有する複合粉末の含水量は、Mettler Toledo 製の Karl Fischer coulometer C30 を使用して 150℃で決定した。炭酸カルシウム粉末の含水量を、Mettler 製のハロゲン水分分析器 HB43 を使用して 130℃で決定した（秤量した量：粉末 6.4～8.6 g；測定時間：8 分）。
- － 固有粘度：固有粘度（dL/g）は、25℃および 0.1% ポリマー濃度のクロロホルム中、Ubbelohde 粘度計、キャピラリー 0c を使用して決定した。
- － 流動性：試料の流動性は、Erichsen 製の起電性膜アプリケーションャーを使用して評価した。この目的を達成するために、200 μm または 500 μm のドクターブレードを使用した。フィルムタイプ 255（Leneta）に対する適用速度は 12.5 mm/秒であった。評価を以下の通り行った。1 = 非常に良好、2 = 良好、3 = 満足、4 = 適切、5 = 不適切。

10

20

30

40

50

【0245】

射出成型された試験片に関する機械特性の決定：3点曲げ強度および弾性率は、テクスチャー分析器T.A. X T plus (Stable Micro Systems、Godalming (UK))を用いることによって決定した。使用したロードセルの能力は、50kgであった。Exponent 6.1.9.0ソフトウェアを使用した。測定の詳細は、以下の表1に提示されている。

【0246】

【表1】

表1

応力デバイス	DIN EN843-1に従う3点応力 支持／応力ロールの直径:5.0mm
測定	DIN EN ISO178に従う 支持体距離:45.0mm 試験速度:0.02mm/秒 予備速度:0.03mm/秒 力および距離の記録
試験片	寸法約3mm×10mm×50mm 生成(射出成型)後から測定までデシケーター内で室温において 保存 n≥5

10

【0247】

試験片を、押出機HAAKE MiniLab IIを使用して生成し、HAAKE MiniJet IIを使用して射出成型した。試験片の生成に関する処理条件を、以下の表2にまとめる。

【0248】

【表2】

表2

複合物	押出機の 温度[°C]	射出成型の 温度[°C]	射出型の 温度[°C]	射出成型の 圧力 [バール]	射出成型の 時間[秒]
例3	180	180	80	700	10
例4	180	180	70	700	10
例5	185	185	80	700	10
例6	195	195	80	700	10
例7	175	175	72	700	10
比較1	175	175	70	700	10

30

【0249】

細胞傷害試験

細胞傷害試験(FDA/GelRed)を、以下の通り行った。使用した参照または負の対照は、組織培養ポリスチレン(TCPS)であった。試料1つ当たり4つの複製物および対照としての4つのTCPS(4×)を、各場合において使用した。

実験手順：

1. 滅菌していない(unsterile)試料を、24ウェルのマイクロタイタープレートに入れた。前記プレート中、試料およびTCPS血小板を、70%エタノール(未変性)で30分間滅菌し、次に1×PBS(リン酸緩衝食塩水溶液)で2×30分ですすぎ、その後、無菌α-媒体で平衡化した。その後、試料に、MC3T3-E1細胞を接種密度25000個の細胞/cm²(50000個の細胞/ml)で接種した。

一部の媒体の交換(1:2)を2日目に実施した。

【0250】

50

2. 細胞培養の1日後および4日後に、細胞傷害性を決定した。

【0251】

3. 生存率染色を、標準プロトコールに従って、FDAおよびGelRedから構成された染料の組合せを用いることによって、1日目および4日目に実施した。

【0252】

4. 顕微鏡写真を、Observer Z1m/LSM700で作製した。

対物：EC Plan-Neofluar 10×

Axiocam HRCカメラで撮影した画像：

緑色蛍光の励起：LED Colibri 470、フィルタセットFS10 (AF488)

赤色蛍光の励起：LED Colibri 530、フィルタセットFS14 (AF546)

レーザー走査モードで撮影した画像：

追跡1：レーザー：488nm、DBS 560nm、PMT1：488～560nm

追跡2：レーザー：555nm、DBS 565nm、PMT2：565～800nm

5. 評価は、以下の細胞傷害性尺度に従って行った。

受入れ：材料は細胞傷害性ではない（最大5%の死滅細胞）

わずかな阻害：材料はわずかに毒性がある（5%～20%の死滅細胞）

明確な阻害：材料は中程度の毒性がある（20%～50%の死滅細胞）

毒性：材料は細胞傷害性が高い（>50%～100%の死滅細胞）

6. 細胞カウントは、撮影または走査した画像断面に基づいて行う。

【0253】

結果は表3に概説されている。

電子顕微鏡 (SEM)

走査型電子顕微鏡写真は、高電圧電子顕微鏡 (Zeiss、DSM962) を15kVで使用して得た。試料に、金/パラジウム層をスプレーした。

【0254】

例1

10℃の出発温度で、20%CO₂および80%N₂を含有するCO₂気体混合物を、75g/LのCaOの濃度を有する水酸化カルシウム懸濁液4Lに導入した。気体流速は300L/時であった。反応混合物を350rpmで攪拌し、反応熱を反応中に消散させた。伝導性が急激に低下すると(0.5mS/cm/分を超えて低下し、30秒以内に0.25mS/cmを超えて伝導性が低下する)、CaO(理論参照値として)に基づいて0.7%アミノトリス(メチレンホスホン酸)を懸濁液に添加した。球状炭酸カルシウム粒子を得るための反応は、反応混合物が、定量的に炭酸化されて球状炭酸カルシウム粒子を生じ、次に反応混合物がpH7～9を有する場合に完了した。本発明の場合では、反応は、およそ2時間後に完了し、反応混合物は、反応の終了時にpH7を有していた。

【0255】

得られた球状炭酸カルシウム粒子を分別し、従来手段によって乾燥させた。それらの粒子は、平均粒径12μmを有していた。典型的なSEM画像は、図1に提示されている。

【0256】

例2(阻害性炭酸カルシウム粒子；特許請求される本発明による組成物のための反応物)
まず、脱塩水500mLを、1000mLのビーカーに充填した。例1による球状炭酸カルシウム粒子125gを、攪拌しながら添加し、得られた混合物を、5分間攪拌した。10%メタリン酸ナトリウム(NaPO₃)_n溶液37.5gをゆっくり添加し、得られた混合物を、10分間攪拌した。10%リン酸75.0gをゆっくり添加し、得られた混合物を20時間攪拌した。沈殿物を分別し、乾燥キャビネット内で130℃において一晩乾燥させた。得られた球状炭酸カルシウム粒子も同様に、平均粒径12μmを有していた。

【0257】

球状炭酸カルシウム粒子のSEM画像は、図2に提示されている。薄いリン酸層を、球状炭酸カルシウム粒子の表面上で識別することができる。

【0258】

10

20

30

40

50

例 3

球状炭酸カルシウム粒子およびポリラクチド（P L L A）から構成された複合粉末を、J P 6 2 0 8 3 0 2 9 A に記載されている方法に従って、機器 N H S - 1 を使用して生成した。冷却は、1 2 °C の冷水を使用して行った。ポリラクチド顆粒 1 および例 1 から得られた球状炭酸カルシウム粒子を、それぞれ母粒子および子粒子（賦形剤）として使用した。
【0 2 5 9】

ポリラクチド顆粒 3 9 . 5 g を、C a C O ₃ 粉末 2 6 . 3 g と共に混合し、6 4 0 0 r p m で充填した。凝集物の回転子速度を、6 4 0 0 r p m（8 0 m / 秒）に調整し、計量した材料を 1 0 分間処理した。N H S - 1 の粉碎空間の最高到達温度は、3 5 °C であった。同量の材料および同じ機械設定を用いて合計 7 回反復した。合計 4 4 9 g の複合粉末を得た。得られた複合粉末を、2 5 0 μm のふるいによって手作業で乾燥ふるいにかけた。ふるい残留物（> 2 5 0 μm の画分）は 0 . 4 % であった。

【0 2 6 0】

得られた複合粉末の S E M 画像は、図 3 a に提示されている。

【0 2 6 1】

例 5（特許請求される本発明による組成物）、ならびに例 4、6 および 7

さらなる複合物粉末を、例 3 と同様に生成したが、冷却は例 5 では約 2 0 °C で行った。ポリラクチド顆粒 3 0 g を、各場合において C a C O ₃ 粉末 2 0 g と混合した。N H S - 1 の粉碎空間の最高到達温度は、例 4 では 3 3 °C、例 5 では 5 8 °C、例 6 では 3 5 °C および例 7 では 3 5 °C であった。> 2 5 0 μm の粗い画分を可能な限り除去するために、生成物をふるいにかけた（2 5 0 μm のふるいを介する手作業による乾燥ふるい）。さらに例 4、6 および 7 では、< 2 0 μm の画分を、フロー分級（空気分級を用いることによって）またはふるい（空気ジェットふるい機を用いることによって）によって可能な限り除去した。使用した材料、ふるい / 空気分級を伴うもしくは伴わない生成手順、ならびに得られた複合粉末の特性は、以下の表 3 に概説されている。

【0 2 6 2】

図 3 a、図 3 b および図 3 c は、例 3 から得られた S E M 画像、ならびに例 3 から得られた様々なドクターブレード適用（1 2 . 5 mm / 秒）の画像を示す（図 3 b : 2 0 0 μm のドクターブレード、図 3 c : 5 0 0 μm のドクターブレード）。

【0 2 6 3】

得られた複合粉末の S E M 画像は、図 3 a に提示されている。低温粉碎粉末に典型的な尖った不規則な粒子形状とは対照的に、得られた複合粉末の粒子は、S L M 法にとって非常に有利な、丸い粒子形状または高い球形度を有している。P L L A 表面は、球状炭酸カルシウム粒子およびその破片によってまばらに占められている。試料は、微細な画分が多い、広い粒径分布を有している。

【0 2 6 4】

粉末は、限られた範囲内で流動性がある（図 3 b および 3 c）。大量の粉末を、ドクターブレードによって推し進める。おそらく微粒子の割合が相対的に高いことによって引き起こされた流れ挙動の制限が原因となり、両方のドクターブレードにより、ごく非常に薄い層が形成される。

【0 2 6 5】

図 4 a、図 4 b および図 4 c は、例 4 から得られた S E M 画像、ならびに例 4 から得られた様々なドクターブレード適用（1 2 . 5 mm / 秒）の画像を示している（図 4 b : 2 0 0 μm のドクターブレード、図 4 c : 5 0 0 μm のドクターブレード）。

【0 2 6 6】

得られた複合粉末の S E M 画像は、図 4 a に提示されている。低温粉碎粉末に典型的な尖った不規則な粒子形状とは対照的に、得られた複合粉末の粒子は、S L M 法にとって非常に有利な、丸い粒子形状または高い球形度を有している。P L L A 表面は、球状炭酸カルシウム粒子およびその破片によってまばらに占められている。試料は、微細な画分が少ない、明らかにより狭い粒径分布を有している。

【0267】

粉末は、流動性が極めて高く、ブレードでコーティング可能である（図4bおよび4c）。薄層（200 μm）も、ブレードでコーティングすることができ、ドクターブレードによる縞（溝）がほとんどない。500 μmにおけるブレードでコーティングされた粉末層は、均質であり、高密度に充填され、平坦であり、ドクターブレードによる縞がない。

【0268】

図5a、図5bおよび図5cは、例5から得られたSEM画像、ならびに例5から得られた様々なドクターブレード適用（12.5 mm/秒）の画像を示している（図5b：200 μmのドクターブレード、図5c：500 μmのドクターブレード）。粉末は、限られた範囲内で流動性がある。大量の粉末を、ドクターブレードによって押し進める。おそらく微粒子の割合が相対的に高いことによって引き起こされた流れ挙動の制限が原因となり、両方のドクターブレードにより、非常に薄い層しか形成されない。

10

【0269】

図6a、図6bおよび図6cは、例6から得られたSEM画像、ならびに例6から得られた様々なドクターブレード適用（12.5 mm/秒）の画像を示している（図6b：200 μmのドクターブレード、図6c：500 μmのドクターブレード）。粉末は、流動性が高く、ブレードでコーティング可能である。薄層（200 μm）も、ブレードでコーティングすることができる。おそらく過度に粗い粉末粒子により、ドクターブレードによる個々の縞が識別可能である。500 μmのブレードでコーティングされた粉末層は、あまり高密度には充填されていないが、ドクターブレードによる縞はない。

20

【0270】

図7a、図7bおよび図7cは、例7から得られたSEM画像、ならびに例7から得られた様々なドクターブレード適用（12.5 mm/秒）の画像を示している（図7b：200 μmのドクターブレード、図7c：500 μmのドクターブレード）。粉末は、流動性があり、ブレードでコーティング可能である。薄層（200 μm）も、ブレードでコーティングすることができる。粉末は不均質であり、ドクターブレードによるより多くの縞がある。おそらく過度に粗い粉末粒子によって、流れ挙動がいくらか制限される。500 μmのブレードでコーティングされた粉末層は、均質であり、ドクターブレードによる縞がない。

【0271】

30

比較1（比較例）

例1から得られた球状炭酸カルシウム粒子および非晶質ポリラクチド（PDLA）から構成された微細構造複合粒子を、JP 62083029Aに記載されている方法に従って、機器NHS-1を使用して生成した。冷却は、12℃の冷水を使用して行った。ポリラクチド顆粒3および例1から得られた球状炭酸カルシウム粒子を、それぞれ母粒子および子粒子として使用した。

【0272】

ポリラクチド顆粒39.5 gを、CaCO₃粉末10.5 gと混合し、8000 rpmで充填した。凝集物の回転子速度を、8000 rpm（100 m/秒）に調整し、計量した材料を1.5分間処理した。NHS-1の粉碎空間の最高到達温度は、71℃であった。同量の材料および同じ機械設定を用いて合計49回反復した。合計2376 gの構造化複合粒子を得た。得られた構造化複合粒子を、粒径分布の測定のために800 μmのふるいによって手作業で乾燥ふるいにかけた。ふるい残留物（>800 μmの画分）は47%であった。

40

【0273】

得られた微細構造複合粒子の特性は、以下の表3に概説されている。

【0274】

図8a、図8bおよび図8cは、比較1から得られたSEM画像、ならびに比較1から得られた様々なドクターブレード適用（12.5 mm/秒）の画像を示している（図8b：200 μmのドクターブレード、図8c：500 μmのドクターブレード）。粉末は流

50

動性が低く、 $200\text{ }\mu\text{m}$ または $500\text{ }\mu\text{m}$ の薄い層厚を形成するためのブレードではコーティングすることができない。過度に粗い不規則な粒子は、ブレードコーティング中に詰まってしまう。ドクターブレードによる顕著な縞が非常に頻繁に見られる不均質な層が生じる。

【0275】

SEM分析は、構造化複合粒子の表面が、球状炭酸カルシウム粒子およびその破片によってまばらに占められていることを示している。例3～7と比較すると、粒子は、より不規則な粒子形状を有している。

【0276】

例8

β -リン酸三カルシウム粒子およびポリラクチド(PDLLA)から構成された複合粉末を、JP62083029Aに記載されている方法に従って、機器NHS-1を使用して生成した。冷却は、 12°C の冷水を使用して行った。ポリラクチド顆粒3および β -リン酸三カルシウム(β -TCP、 $d_{20}=30\text{ }\mu\text{m}$ 、 $d_{50}=141\text{ }\mu\text{m}$ 、 $d_{90}=544\text{ }\mu\text{m}$)を、それぞれ母粒子および子粒子として使用した。使用した β -TCPのSEM画像は、図9aおよび図9bに示されている。

【0277】

ポリラクチド顆粒30.0gを、 β -TCP粉末20.0gと混合し、 6400 rpm で充填した。凝集物の回転子速度を、 6400 rpm (80 m/秒)に調整し、計量した材料を10分間処理した。同量の材料および同じ機械設定を用いて合計5回反復した。合計249gの複合粉末を得た。生成物を、 $>250\text{ }\mu\text{m}$ の粗い画分を可能な限り除去するためにふるいにかけた($250\text{ }\mu\text{m}$ のふるいを介する手作業による乾燥ふるい)。その後、 $<20\text{ }\mu\text{m}$ の微細な画分を、空気ジェットふるい機を用いることによって $20\text{ }\mu\text{m}$ のふるいを介して分別した。

【0278】

例9

菱面体炭酸カルシウム粒子およびポリラクチド(PDLLA)から構成された複合粉末を、JP62083029Aに記載されている方法に従って、機器NHS-1を使用して生成した。冷却は、 12°C の冷水を使用して行った。ポリラクチド顆粒3および菱面体炭酸カルシウム粒子($d_{20}=11\text{ }\mu\text{m}$ 、 $d_{50}=16\text{ }\mu\text{m}$ 、 $d_{90}=32\text{ }\mu\text{m}$)を、それぞれ母粒子および子粒子として使用した。

【0279】

ポリラクチド顆粒30.0gを、菱面体炭酸カルシウム粒子20.0gと混合し、 6400 rpm で充填した。凝集物の回転子速度を、 6400 rpm (80 m/秒)に調整し、計量した材料を10分間処理した。同量の材料および同じ機械設定を用いて合計5回反復した。合計232gの複合粉末を得た。生成物を、 $>250\text{ }\mu\text{m}$ の粗い画分を可能な限り除去するためにふるいにかけた($250\text{ }\mu\text{m}$ のふるいを介する手作業による乾燥ふるい)。その後、 $<20\text{ }\mu\text{m}$ の微細な画分を、空気ジェットふるい機を用いることによって $20\text{ }\mu\text{m}$ のふるいを介して分別した。

【0280】

例10

粉碎炭酸カルシウム粒子およびポリラクチド(PDLLA)から構成された複合粉末を、JP62083029Aに記載されている方法に従って、機器NHS-1を使用して生成した。冷却は、 12°C の冷水を使用して行った。ポリラクチド顆粒3および粉碎炭酸カルシウム(GCC、 $d_{20}=15\text{ }\mu\text{m}$ 、 $d_{50}=46\text{ }\mu\text{m}$ 、 $d_{90}=146\text{ }\mu\text{m}$)を、それぞれ母粒子および子粒子として使用した。

【0281】

ポリラクチド顆粒30.0gを、GCC20.0gと混合し、 6400 rpm で充填した。凝集物の回転子速度を、 6400 rpm (80 m/秒)に調整し、計量した材料を10分間処理した。同量の材料および同じ機械設定を用いて合計5回反復した。合計247

g の複合粉末を得た。生成物を、 $> 250 \mu\text{m}$ の粗い画分を可能な限り除去するためにふるいにかけた ($250 \mu\text{m}$ のふるいを介する手作業による乾燥ふるい)。その後、 $< 20 \mu\text{m}$ の微細な画分を、空気ジェットふるい機を用いることによって $20 \mu\text{m}$ のふるいを介して分別した。

【0282】

【表3-1】

表3	例3	例4	例5	例6	例7	比較1
微細構造粒子を含む複合粉末の生成のための組成						
m(例1) [重量%]	40	40	0	40	40	20
m(例2) [重量%]	0	0	40	0	0	0
ポリラクチド m(ポリラクチド) [重量%]	顆粒1 60	顆粒1 60	顆粒1 60	顆粒2 60	顆粒3 60	顆粒3 80
微細構造粒子を含む複合粉末の生成						
ふるい	$< 250 \mu\text{m}$	$< 250 \mu\text{m}$ $< 20 \mu\text{m}$ (空気分級)	$< 250 \mu\text{m}$	$< 250 \mu\text{m}$ $< 20 \mu\text{m}$ (空気ジェット ふるい)	$< 250 \mu\text{m}$ $< 20 \mu\text{m}$ (空気ジェット ふるい)	$< 800 \mu\text{m}$ (粒径分布の測定 のためだけ)
CaCO ₃ 含量 [重量%] ¹	41.0	22.4	35.0	19.5	22.3	22.4 (5回の測定から 得られた平均)
T _P [°C] ¹	291	310	341	304	286	319 (5回の測定から 得られた平均)
d ₅₀ [μm] ¹	25	47	26	112	136	228

【0283】

10

20

30

40

50

【表 3 - 2】

< 20 μmの 画分[体積%] ¹	43.6	13.7	37.7	0.3	2.3	20.6
d ₂₀ [μm] ¹	9	26	14	69	80	
d ₆₀ [μm] ¹	86	102	70	223	247	
d ₂₀ /d ₅₀ [%]	36	52	54	62	59	
水分[重量%] ¹	0.8	0.6	0.5	0.9	0.9	0.3
固有粘度 [dL/g]	1.0	1.0	0.9	1.9	1.9	1.9
3点曲げ強度 [MPa]	66	68	77	84	67	79
弾性率 [N/mm ²]	4782	3901	4518	3530	3594	3420
流動性	4	1	4	2	3	5
細胞傷害試験	細胞傷害性が ない	細胞傷害性 がない	細胞傷害性 がない	-	細胞傷害性 がない	細胞傷害性 がない

¹ : 少なくとも二つ組による決定

【表 3 - 3】

表3(続き)

	例8	例9	例10
微細構造粒子を含む複合粉末の生成のための組成			
m(賦形剤) [重量%]	40	40	40
ポリラクチド	顆粒3	顆粒3	顆粒3
m(ポリラクチド) [重量%]	60	60	60
微細構造粒子を含む複合粉末の生成			
ふるい	< 250 μm < 20 μm (空気ジェットふるい)	< 250 μm < 20 μm (空気ジェットふるい)	< 250 μm < 20 μm (空気ジェットふるい)
賦形剤含量 [重量%]*	24.9	24.2	26.6
T _P [°C]	341°C	303°C	303°C
d ₂₀ [μm]	85	74	75
d ₅₀ [μm]	131	128	120
d ₉₀ [μm]	226	257	230
< 20 μmの画分 [体積%]	3.0	4.5	1.6
水分 [重量%]	0.6	0.6	0.6
固有粘度 [dL/g]	1.8	1.8	1.9

【0285】

比較2、例11、例12（特許請求される本発明による組成物）、例13、例14（特許請求される本発明による組成物）および例15

PLAペレットを、純粋なペレットとして、Brabender Plasti-Corderを使用して4種の異なる賦形剤（25重量%）と共に混合し、溶融させた。チャンバ温度は、回転速度50rpmで190℃であった。ペレットおよび賦形剤粉末を5分間混合し、その後、混合物約16gを、液圧プレス機内で圧力0.96～1.2MPaにおいて5分間圧縮した。

【0286】

すべての例において、使用したポリマーはPLAであった（NatureWorks Ingeo（商標）Biopolymer 3251D）。比較2では、炭酸カルシウム粒子は添加しなかった。例11では、例1による炭酸カルシウム粒子を添加した。例12では、例2による炭酸カルシウム粒子を添加した。例13では、リン酸を添加せずに例2

と同様にして生成した炭酸カルシウム粒子を添加した。例 14 では、メタリン酸ナトリウム (NaPO_3)_n を添加せずに例 2 と同様にして生成した炭酸カルシウム粒子を添加した。例 15 では、従来の手段によって得られたステアリン酸でコーティングされた炭酸カルシウム粒子を添加した。

【0287】

比較 2 および例 11 ~ 15 の PLA 複合物の特徴付け

a) 機械特性

PLA および複合物の機械特性を、Zwick/Roell 製の一般的試験機 UTM 1445 を使用して試験した。ここで、引張強度、弾性率および材料の伸びを決定した。測定長さ 50 mm において、試験速度は 10 mm/分であった。

10

b) 熱特性

試料の熱安定性を、熱重量分析を用いることによって決定した。熱重量測定を、Perkin Elmer 製の STA 6000 を使用して、窒素中 40 °C ~ 1000 °C の範囲内で、加熱速度 20 °C/分で行った。

c) 試料の光学評価 (** 1 ~ 3 のグレード)

1 = 純粋な透明ポリマー；熱分解による識別可能な変色はない

2 = 白色ポリマー化合物；賦形剤の添加による白色への変色；熱分解による識別可能な変色はない

3 = 化合物の熱分解による褐変

CaCO₃ 粒子を PLA マトリックスに添加すると、例 15 を除いてすべての賦形剤について純粋な透明 PLA から白色複合物への変色があった。ステアリン酸でコーティングされた炭酸カルシウム粒子の試料の場合、ポリマー分解を示す淡褐色への変色があった。その他のすべての試料は、分解の徴候を全く示さない。

20

【0288】

観測された特性は、表 4 に概説されている。

【0289】

30

40

50

【表 4】

表 4

	比較2	例11	例12	例13	例14	例15
CaCO ₃ 粒子		例1	例2	リン酸を添加しない場合の例2	メタリン酸ナトリウムを添加しない場合の例2	ステアリン酸(1.0%)でコーティングした
pH ¹⁾ (直後/24時間)		10.0/10.0	6.1/6.2	8.9/9.0	7.0/7.0	-
水分 [%]		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
d ₅₀ [μm]		12.1	12.2	12.0	14.3	14.2
比表面積 [m ² /g]		1.1	0.2	0.6	0.9	4.9
P ₂ O ₅ 含量 [%]		0.3	3.1	0.4	6.8	-
質的相分析		方解石	方解石	方解石	方解石+ブラジシユ石	
引張強度 [MPa]	47.99	44.57	40.56	40.20	37.95	41.39
弾性率 [MPa]	1345.0	1680.4	1718.9	1601.9	1625.8	1627.1
開始温度 (TGA) [°C]	348.8	326.1	360.3	337.4	358.4	322.9
ピーク温度 (TGA) [°C]	377.6	356.5	380.3	368.1	380.8	354.5
試験片の格付け**	1	2	2	2	2	3

以下に、本願の出願時の特許請求の範囲に記載された発明を付記する。

〔1〕 セルロースとは異なる少なくとも1つのポリマーを含有する組成物のための添加剤としての、阻害性炭酸カルシウムの使用であって、前記阻害性炭酸カルシウムが、組成物の総重量に対して少なくとも0.1重量%の少なくとも1つの弱酸を含む前記組成物で炭酸カルシウム粒子がコーティングされる方法を用いることによって得ることができることを特徴とする、使用。

〔2〕 前記阻害性炭酸カルシウムが、各場合において組成物の総重量に対して少なくとも0.1重量%の少なくとも1つのカルシウム錯化剤および／または弱酸のアルカリ金属塩もしくはカルシウム塩である少なくとも1つの共役塩基の混合物を、少なくとも0.1

重量%の少なくとも1つの弱酸と一緒に含む前記組成物で炭酸カルシウム粒子がコーティングされる方法を用いることによって得ることができることを特徴とする、〔1〕に記載の使用。

〔3〕 前記組成物の熱安定性を増大するための、〔1〕または〔2〕に記載の使用。

〔4〕 前記組成物のピーク温度を増大するための、〔1〕～〔3〕の少なくとも一つに記載の使用。

〔5〕 前記組成物の機械特性を改善するための、〔1〕～〔4〕の少なくとも一つに記載の使用。

〔6〕 セルロースとは異なる少なくとも1つのポリマーおよび阻害性炭酸カルシウムを含有する組成物であって、前記阻害性炭酸カルシウムが、組成物の総重量に対して0.1重量%の少なくとも1つの弱酸を含む前記組成物で炭酸カルシウム粒子がコーティングされる方法を用いることによって得ることができることを特徴とする、組成物。

10

〔7〕 前記阻害性炭酸カルシウムが、各場合において組成物の総重量に対して少なくとも0.1重量%の少なくとも1つのカルシウム錯化剤および／または弱酸のアルカリ金属塩もしくはカルシウム塩である少なくとも1つの共役塩基の混合物を、少なくとも0.1重量%の少なくとも1つの弱酸と一緒に含む前記組成物で炭酸カルシウム粒子がコーティングされる方法を用いることによって得ることができることを特徴とする、〔6〕に記載の組成物。

〔8〕 前記弱酸が、リン酸、メタリン酸、ヘキサメタリン酸、クエン酸、ホウ酸、亜硫酸、酢酸およびそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、〔6〕または〔7〕に記載の組成物。

20

〔9〕 前記共役塩基が、弱酸のナトリウム塩またはカルシウム塩であることを特徴とする、〔7〕～〔8〕の少なくとも一つに記載の組成物。

〔10〕 前記共役塩基が、ヘキサメタリン酸ナトリウムであることを特徴とする、〔7〕～〔9〕の少なくとも一つに記載の組成物。

〔11〕 前記共役塩基が、ヘキサメタリン酸ナトリウムであり、前記弱酸が、リン酸であることを特徴とする、〔7〕～〔10〕の少なくとも一つに記載の組成物。

〔12〕 前記カルシウム錯化剤が、ヘキサメタリン酸ナトリウムおよび一般的な多座キレート配位子からなる群から選択されることを特徴とする、〔7〕～〔11〕の少なくとも一つに記載の組成物。

30

〔13〕 前記一般的な多座キレート配位子が、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、トリエチレントトラアミン、ジエチレントリアミン、o-フェナントロリン、シュウ酸およびそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、〔12〕に記載の組成物。

〔14〕 前記カルシウム錯化剤または前記共役塩基の含量が、100重量部の炭酸カルシウム粒子に対して0.1重量部～25.0重量部の範囲内であり、前記弱酸の含量が、100重量部の炭酸カルシウム粒子に対して0.1重量部～30.0重量部の範囲内であることを特徴とする、〔7〕～〔13〕の少なくとも一つに記載の組成物。

〔15〕 前記炭酸カルシウム粒子が、5未満のアスペクト比を有することを特徴とする、〔6〕～〔14〕の少なくとも一つに記載の組成物。

40

〔16〕 前記炭酸カルシウム粒子が、球状炭酸カルシウム粒子を含むことを特徴とする、〔6〕～〔15〕の少なくとも一つに記載の組成物。

〔17〕 前記組成物が、少なくとも1つの熱可塑性ポリマーを含むことを特徴とする、〔6〕～〔16〕の少なくとも一つに記載の組成物。

〔18〕 前記組成物が、少なくとも1つの吸収性ポリマーを含むことを特徴とする、〔6〕～〔17〕の少なくとも一つに記載の組成物。

〔19〕 前記吸収性ポリマーが、25℃および0.1%ポリマー濃度のクロロホルム中で測定して、0.3 dL/g～8.0 dL/gの範囲内の固有粘度を有することを特徴とする、〔18〕に記載の組成物。

〔20〕 前記組成物が、ポリ-D-、ポリ-L-および／またはポリ-D、L-乳酸を

50

含むことを特徴とする、〔6〕～〔19〕の少なくとも一つに記載の組成物。

〔21〕 前記組成物が、 $500\text{ g/mol} \sim 1000000\text{ g/mol}$ の範囲内の数平均分子量を有する少なくとも1つの吸収性ポリエステルを含むことを特徴とする、〔6〕～〔20〕の少なくとも一つに記載の組成物。

〔22〕 前記阻害性炭酸カルシウムの重量割合が、前記組成物の総重量に対して少なくとも0.1重量%であることを特徴とする、〔6〕～〔21〕の少なくとも一つに記載の組成物。

〔23〕 前記組成物が、前記組成物の総重量に対して40.0重量%～80.0重量%のPLLAおよび20.0重量%～60.0重量%の阻害性炭酸カルシウムを含むことを特徴とする、〔6〕～〔22〕の少なくとも一つに記載の組成物。

〔24〕 前記組成物が、阻害性炭酸カルシウムおよび少なくとも1つのポリマーからなることを特徴とする、〔6〕～〔23〕の少なくとも一つに記載の組成物。

〔25〕 前記弱酸が、リン酸であることを特徴とする、〔1〕～〔5〕の少なくとも一つに記載の使用。

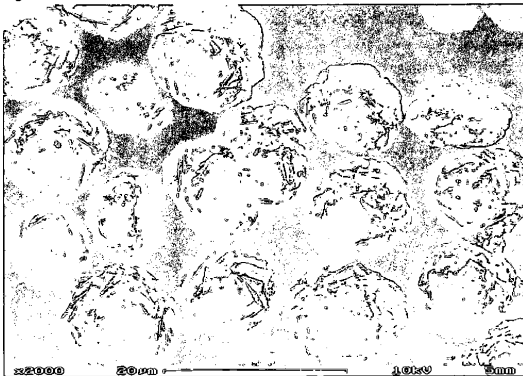
〔26〕 前記弱酸が、リン酸であることを特徴とする、〔6〕～〔24〕の少なくとも一つに記載の組成物。

〔27〕 食品パッケージ、農業および園芸用製品、ケータリング物品、オフィス物品、医療技術製品、複合物、ならびに／または3D印刷法における、〔6〕～〔24〕または〔26〕の少なくとも一つに記載の組成物の使用。

【図面】

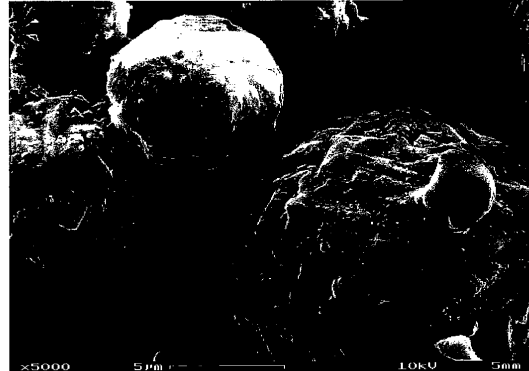
【図1】

Fig. 1



【図2】

Fig. 2



10

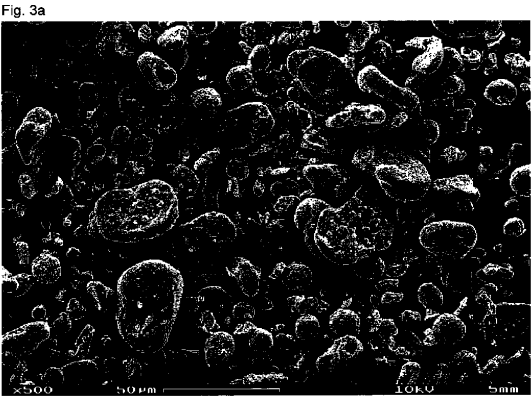
20

30

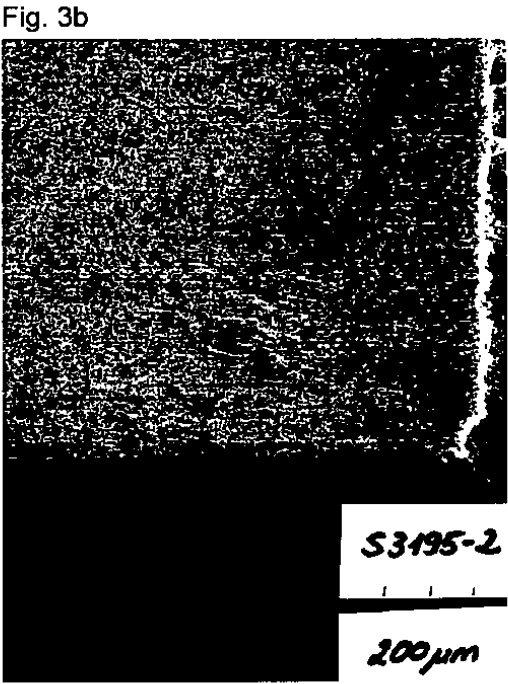
40

50

【図 3 a】



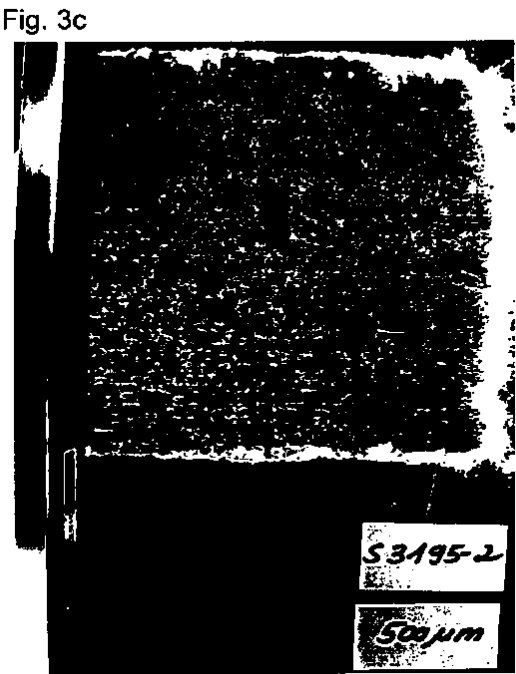
【図 3 b】



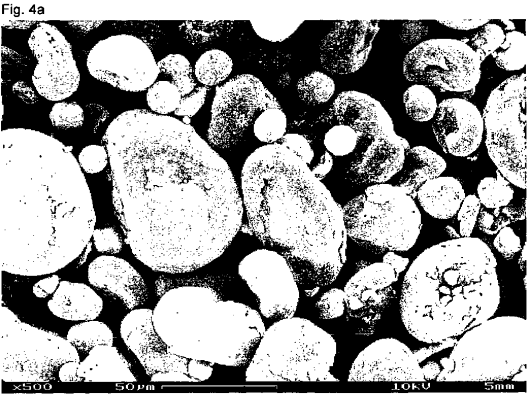
10

20

【図 3 c】



【図 4 a】

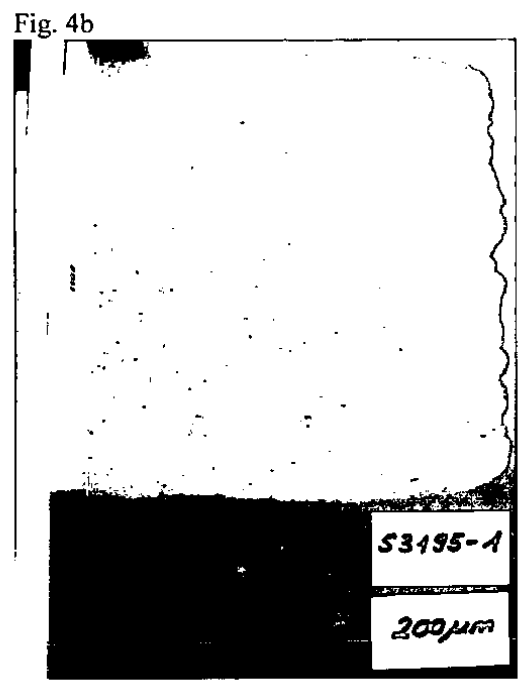


30

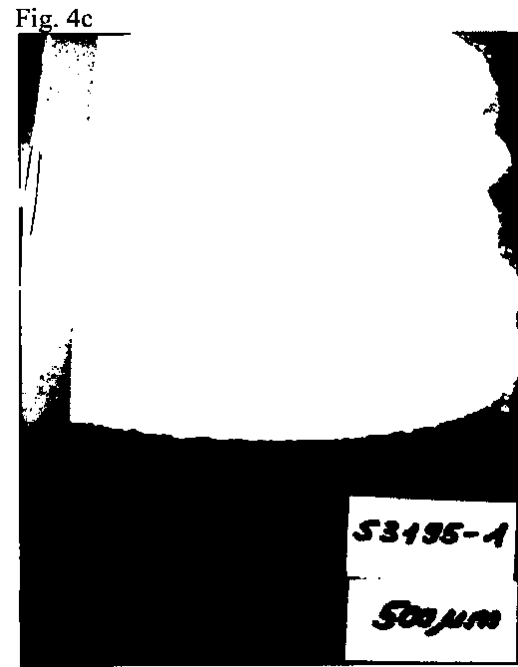
40

50

【図 4 b】



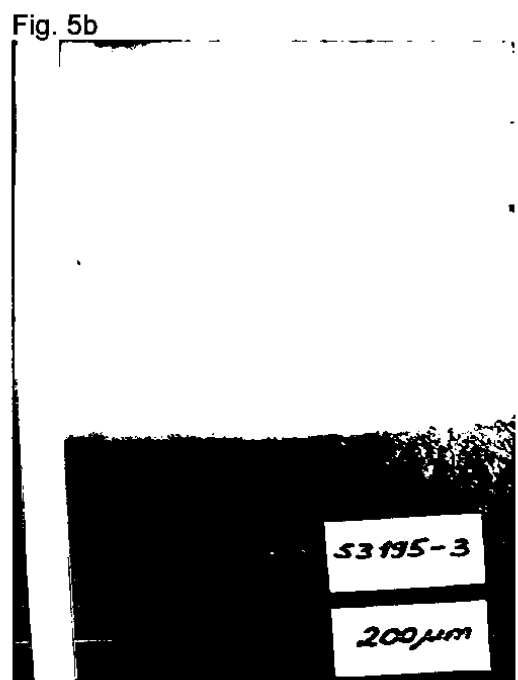
【図 4 c】



【図 5 a】



【図 5 b】



10

20

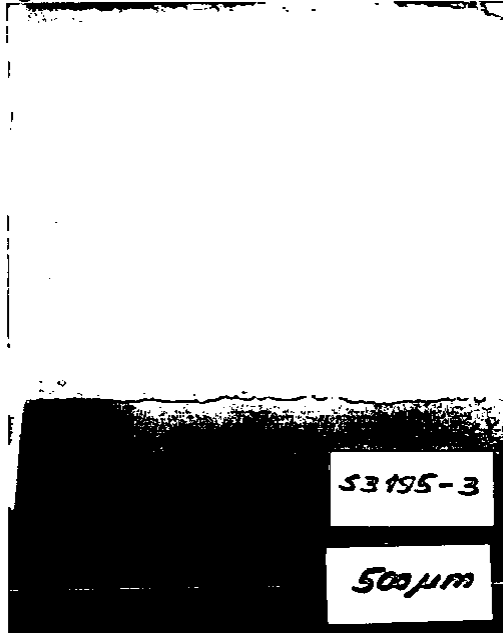
30

40

50

【図 5 c】

Fig. 5c



【図 6 a】

Fig. 6a

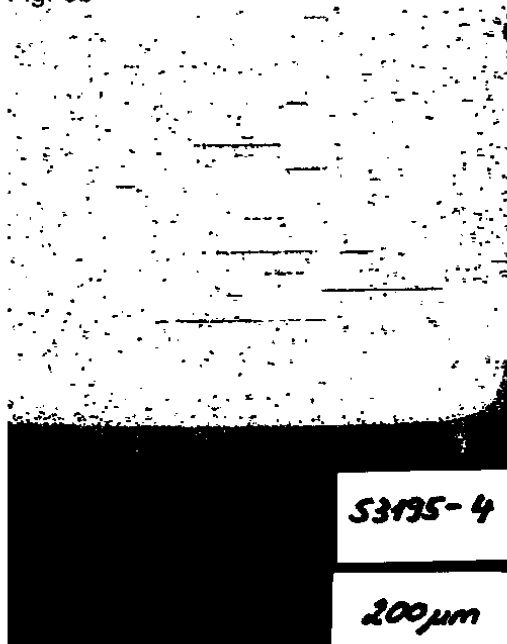


10

20

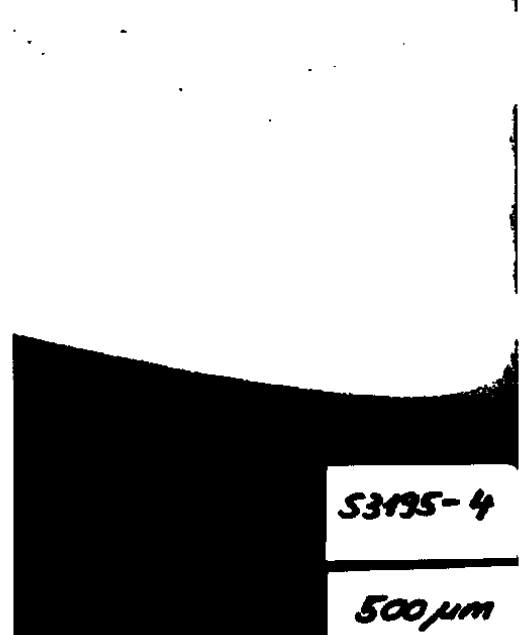
【図 6 b】

Fig. 6b



【図 6 c】

Fig. 6c



30

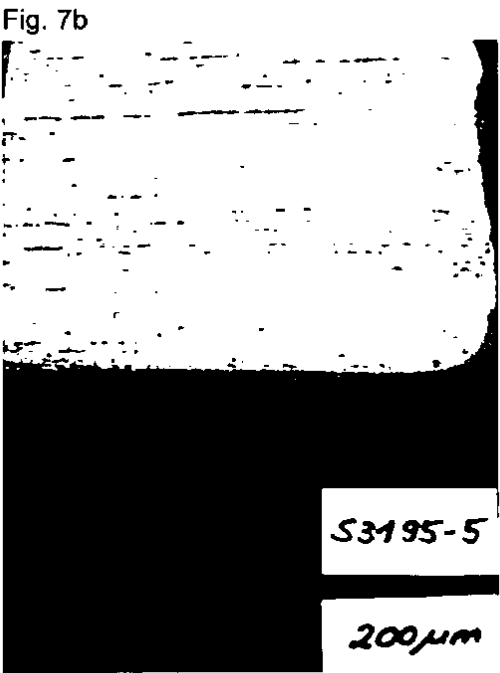
40

50

【図 7 a】



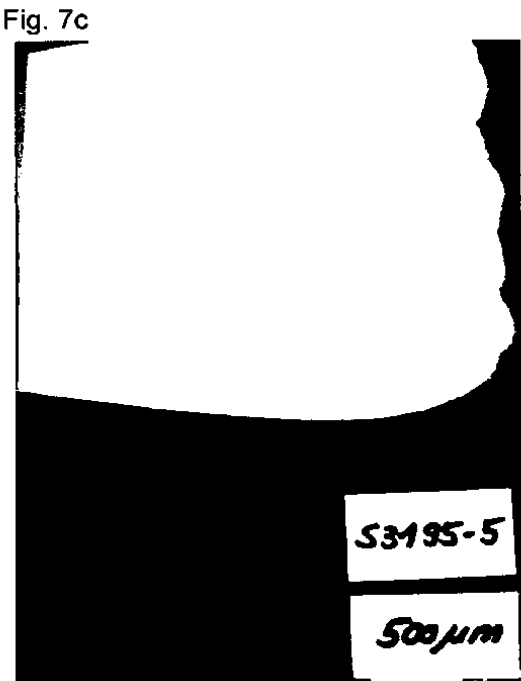
【図 7 b】



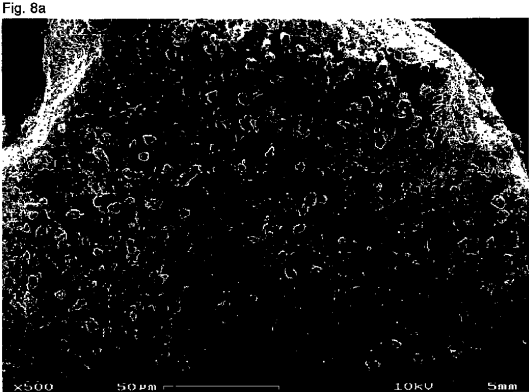
10

20

【図 7 c】



【図 8 a】



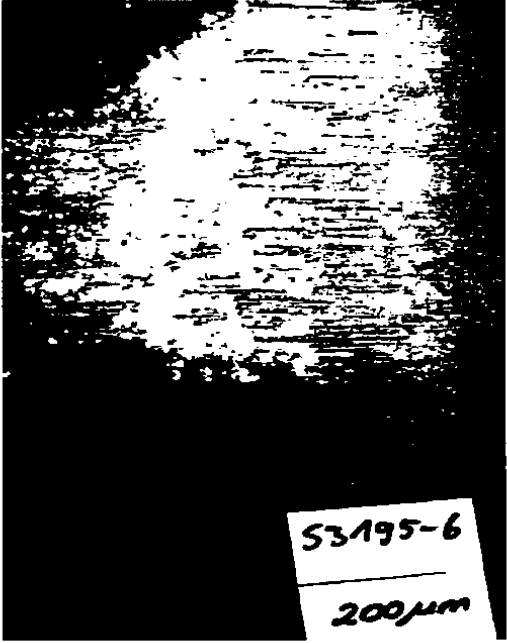
30

40

50

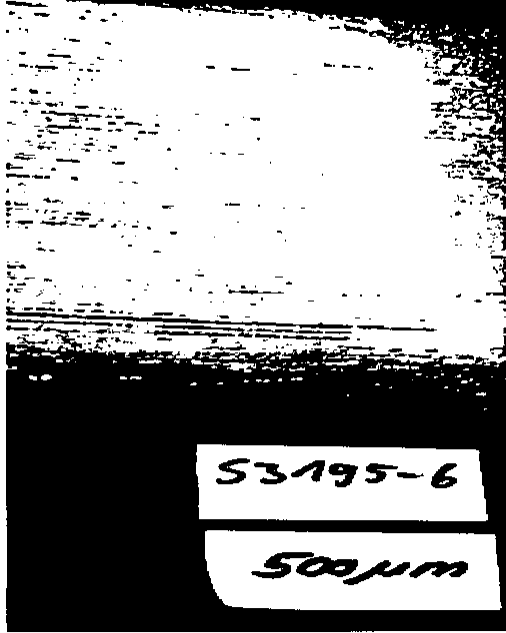
【図 8 b】

Fig. 8b



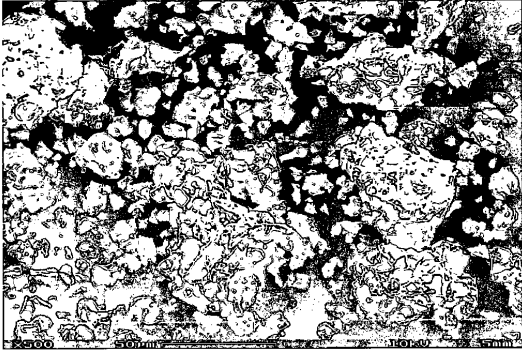
【図 8 c】

Fig. 8c



【図 9 a】

Fig. 9a



【図 9 b】

Fig. 9b



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 1 F

11/18

C

(74)代理人 100199565

弁理士 飯野 茂

(74)代理人 100153051

弁理士 河野 直樹

(74)代理人 100162570

弁理士 金子 早苗

(72)発明者 フカク、マリヤン

ドイツ連邦共和国、6 5 6 2 4 アルテンディウ、ランシュトラッセ 3

審査官 三宅 澄也

(56)参考文献

特開平 0 4 - 0 0 4 2 5 2 (J P, A)

国際公開第 2 0 1 2 / 0 7 3 6 6 0 (W O, A 1)

特開平 0 7 - 3 3 1 0 3 8 (J P, A)

特表 2 0 1 0 - 5 1 1 7 5 1 (J P, A)

特表 2 0 1 4 - 5 0 8 8 4 0 (J P, A)

特開 2 0 1 6 - 1 5 3 3 5 4 (J P, A)

特表 2 0 1 9 - 5 2 8 8 4 1 (J P, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4

C 0 1 F 1 / 0 0 - 1 7 / 3 8

B 3 3 Y 7 0 / 0 0