

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 653**

51 Int. Cl.:

B02C 18/18 (2006.01)

B02C 18/14 (2006.01)

B29B 17/04 (2006.01)

B02C 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2006 E 06764100 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **09.04.2008 EP 1907182**

54 Título: **Método para moler artículos moldeados poliméricos por fresado**

30 Prioridad:

06.07.2005 EP 05106142

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

04.02.2013

73 Titular/es:

**PURAC BIOCHEM BV (100.0%)
ARKESEDIJK 46
4206 AC GORINCHEM, NL**

72 Inventor/es:

VAN DER WAL, ALBERT

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 394 653 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

Método para moler artículos moldeados poliméricos por fresado

5

[0001] La invención se refiere a un método para moler un artículo moldeado polimérico en partículas pequeñas.

10

15

20

25

30

[0002] Se conocen muchos métodos para moler materiales. Por ejemplo, en el documento DE 1607475 es descrito un triturador de cuchillas. Tales trituradores pueden ser usados convenientemente para moler artículos moldeados, o partes de los mismos, en partículas pequeñas, pero ellos también tienen desventajas inherentes que limitan su utilidad. Por ejemplo, artículos de formas grandes no se pueden introducir como tales en dicho aparato, y su tamaño debe ser reducido antes de entrar en el aparato de moler o deben ser hechos frágiles para facilitar el molido. Por enfriamiento del artículo moldeado con nitrógeno líquido el material puede ser hecho frágil, pero para ello es necesario equipo especial que pueda soportar tales bajas temperaturas y además los materiales atraerán fácilmente agua bajo estas condiciones. Además, estos métodos de molido llevan invariablemente a la formación de cantidades sustanciales de finos. Finos son partículas pequeñas con un tamaño inferior a 1 mm, estas partículas son difíciles de introducir en el equipamiento de procesamiento polimérico tales como extrusores o máquinas de moldeado por inyección. Estos finos deberían ser, por lo tanto, retirados, lo que hace necesario el uso de un paso de tamizado separado, y por otra parte, conduce a pérdida de material. Esto último particularmente cuenta cuando el material es costoso, tal es el caso de polímeros para uso en aplicaciones médicas. Otra desventaja de un aparato de moler tal como el triturador de cuchillas arriba mencionado es la incidencia de calor cuando son molidos pedazos grandes o partes de materiales poliméricos. El calor desarrollado pueden fundir o ablandar materiales cuyo punto de fusión o punto de transición vítrea (Tg) es relativamente-bajo. Cuando se muelen tales productos de baja fusión o baja Tg, el material adhesivo o fundido puede perjudicar el funcionamiento del aparato de moler. Tal calor es posteriormente perjudicial para aquellos polímeros que son lábiles al calor y que pueden degradarse por calentamiento. Además, es regularmente observado que muchos aparatos de moler con cuchillas liberan pequeñas partículas de metal de sus cuchillas cuando muelen pedazos grandes, particularmente cuando tales aparatos no están particularmente diseñados para moler polímeros. Es por lo tanto un objeto de la presente invención proporcionar un método para moler un artículo moldeado polimérico en pequeñas partículas sin obtener cantidades sustanciales de finos y excesiva formación de calor, y evitando obtener partículas de metal en el producto final molido.

[0003] El documento JP 61 115922 se refiere a producción de finos a partir de partículas poliméricas esféricas usando un agitador espiral y una trituradora de martillo. Esta referencia no hace referencia a prevenir la formación de finos.

35

[0004] El documento US 2003/026975 se refiere a un método para reducir el tamaño de partícula de 2 a 200 retículas, cuyo intervalo de ancho se acerca mucho al área de finos. Según los ejemplos 1-2, los finos se obtienen en tamaño de micra y por debajo, y según el ejemplo 3 el tamaño está por debajo de 40 retículas.

40

[0005] EP documento 0026574 concierne un proceso de producción de resina de colestiramina en polvo para obtener partículas por debajo de un tamaño de 30 μm .

[0006] El documento GB 676280 se refiere a suspensiones de clorotrifluoroetileno polimérico. Un proceso de molido ha sido descrito donde el material es molido, por ejemplo en un micropulverizador, a tamaño de partícula de fino.

45

[0007] Se descubrió que añadir partículas pequeñas bien definidas a aparatos de trituración previene sustancialmente la formación de finos, formación de calor excesivo, incidencia de partículas metálicas y normalmente conduce a distribuciones de partícula estrechas.

50

55

60

[0008] Con este fin, la invención pertenece a un método para moler un artículo moldeado polimérico en partículas con un tamaño de partícula medio menor que 6 mm usando un aparato de molido, caracterizado por el hecho de que el artículo moldeado antes del molido está sujeto a un paso de trituración en un aparato de trituración para sustancialmente convertir completamente el artículo moldeado en virutas, después de lo cual las virutas se introducen en el aparato de molido para más trituración dando al menos 40 % en peso menos partículas con un tamaño inferior a 1 mm que las obtenidas sólo con el paso de molido. En una forma de realización preferida al menos 50 % en peso menos, preferiblemente al menos 80 % en peso menos, incluso más preferiblemente al menos 90 % en peso menos partículas con un tamaño inferior a 1 mm son obtenidas que las obtenidas sólo por el paso de molido. En otra forma de realización la invención también se refiere a obtener partículas con al menos 40 % en peso menos partículas con un tamaño inferior a 0,5 mm que las obtenidas por el paso de molido sólo. Más preferiblemente, al menos 70 % en peso, de la forma más preferible al menos 80 % en peso menos partículas con un tamaño inferior a 0,5 mm son obtenidas que las obtenidas sólo por el paso de molido. El tamaño de partícula medio se determina por tamizado según maneras comunes conocidas por el experto.

65

[0009] La presente invención permite usar artículos poliméricos formados de cualquier forma, tales como placas, botellas, barras, proyectiles y similares. Por cuestiones económicas, se usan las placas más adecuadas, dado que estas son fácilmente manejables. Placas adecuadas tienen por ejemplo una longitud de 0,5 a 1,5 m, una anchura de 0,3 a 0,7 m, y un espesor de 0,04 a 0,06 m. Otros tamaños también pueden usarse y el espesor varía generalmente entre 0,01 y

0,16 m. Los artículos moldeados pueden en principio ser de cualquier material polimérico, pero los poliésteres son especialmente adecuados. Poliésteres interesantes para uso en el presente método son poliláctido, copolímero de poliláctido, poliglicólido, copolímero de poliglicólido, copolímero de poliláctido-poliglicólido y polímeros elásticos o flexibles como capro(copolímeros).

5

[0010] El aparato de molido puede ser cualquier aparato de molido convencional, por ejemplo una trituradora de cuchillas tal como está descrita en DE 1607475.

10

[0011] El aparato de fresado puede en principio ser cualquier aparato que haga piezas pequeñas del artículo moldeado. Tales piezas deberían ser suficientemente pequeñas para prevenir las desventajas comunes que están asociadas a aparatos de molido en general, es decir formación de calor e incidencia de finos. Fue descubierto que virutas con las dimensiones $L \times A \times E$ siendo de 1 a 16 cm (más preferiblemente de 3 a 10 cm) \times 0,5 a 10 mm \times 0,1 a 10 mm son particularmente útiles, donde L es longitud, A anchura y E espesor de la viruta. Por ejemplo, una viruta con $L \times A \times E$ 5 cm \times 3 mm \times 2 mm puede ser hecha fácilmente y puede ser más molida en una trituradora de cuchillas sin calor excesivo y formación de finos. La L de longitud de la viruta se determina por el espesor del artículo moldeado. Así, una placa con un espesor de 5 cm llevará a virutas con $L = 5$ cm. La A de anchura de la viruta se determina por la anchura del diente del aparato de fresado y el espesor E de la viruta se determina por la altura del diente del aparato de fresado.

15

20

[0012] Las virutas anteriores pueden hacerse más fácilmente aplicando un aparato de fresado formado por un dispositivo giratoriamente montado tipo cilindro que comprende dientes para el fresado del artículo moldeado, estos dientes se configuran como por lo menos una hélice sobre el dispositivo tipo cilindro. El dispositivo tipo cilindro es un cilindro, un cilindro estrechado, un cilindro aplanado tal como tipo elipsoide o similar que gira. El dispositivo tipo cilindro (de aquí en adelante llamado cilindro) preferiblemente tiene al menos la longitud correspondiente a la anchura del artículo moldeado. Cuando la longitud del cilindro es más pequeña que la anchura del artículo moldeado, el cilíndrico debe ser transportado de izquierda a derecha y viceversa, para tomar la anchura entera del artículo moldeado. Aunque es posible, esto complica el aparato sin necesidad. Por cuestiones similares es más fácil mover el artículo moldeado en la dirección del cilindro, que mover el cilindro hacia el artículo moldeado, o mover ambos entre sí. Un aparato de fresado adecuado comprende una tabla para poner el artículo moldeado, preferiblemente una placa o bloque. Para prevenir movimiento innecesario del artículo e impedir que la humedad ataque el polímero, el aparato está preferiblemente cerrado al entorno por cierre de una tapa o cobertura sobre la tabla con el artículo y el cilindro. El espacio así cerrado puede ser llevado bajo una atmósfera inerte, tal como limpiándolo con aire seco para impedir que el polímero reaccione con agua o con nitrógeno seco para impedir que el polímero reaccione con agua y oxígeno. El cilindro con dientes de fresado se rota mientras que la placa o bloque se introduce en dirección al cilindro. Cuando la superficie de la placa polimérica toca el cilindro, sus dientes entonces Trituran extrayendo el material de dicha superficie de la placa. El cilindro comprende dientes para el fresado del artículo moldeado, estos dientes se configuran al menos en una hélice sobre el dispositivo tipo cilindro. Más preferiblemente, el cilíndrico contiene más, por ejemplo tres, hélices paralelas. Estas hélices de dientes permiten eliminación simultánea de materiales poliméricos del artículo al mismo tiempo en sitios diferentes, y por rotación del cilindro estos sitios se mueven de izquierda a derecha, o de derecha a izquierda, dependiendo de la dirección de las hélices. Es conveniente seleccionar la anchura de los dientes, la distancia de los dientes en una hélice, la distancia entre las hélices y la separación de las hélices, de tal manera que una rotación completa (una revolución) sea justo suficiente para eliminar la superficie entera del artículo moldeado. Por supuesto, es por ejemplo posible doblar el número de hélices, sin cambiar los otros parámetros. En este caso, se requiere media revolución para eliminar la superficie entera. También está claro para el experto en la materia hacer la configuración requerida para obtener el resultado deseado. Por ejemplo, la separación puede ser $0-60^\circ$, o incluso mayor. Normalmente, una separación de $30-40^\circ$, por ejemplo aproximadamente 35° , basta para obtener una eliminación completa de la superficie después de una revolución del cilindro. Los dientes de fresado pueden tener una anchura de 0,5 a 10 mm y una altura de 0,1 a 10 mm. Estos valores determinan la anchura y, en gran parte también, el espesor de las virutas. Preferiblemente, los dientes tienen una anchura de aproximadamente 3 mm y una altura de aproximadamente de 2 a 3 mm. Si los dientes tienen una anchura de a mm, y el número de hélices es b, la distancia entre los dientes dentro de una hélice es preferiblemente $a \cdot b$ mm. Así, con tres hélices, una anchura dental de 3 mm y una distancia de 9 mm entre los dientes, la superficie total de la placa se elimina en una revolución. Cuando la altura de los dientes es 3 mm, el espesor de la viruta es de 3 mm como máximo, pero puede ser más pequeña cuando el cilindro se rota más rápido o la introducción del artículo moldeado se hace más lentamente. El espesor de viruta máximo c mm se obtiene con una altura de diente de c mm, usando una velocidad de rotación del cilindro y una introducción del artículo moldeado, donde la proporción de la misma es c, en el caso de que la superficie completa se quite en una revolución del cilindro. En el ejemplo de arriba con tres hélices, una velocidad de rotación del cilindro de 20 r.p.m. y una introducción de 60 mm/min da un espesor de 3 mm cuando se usan dientes de 3 mm altura. Si el material a ser molido es muy sensible al calor es posible refrescar el cilindro de fresado, por ejemplo aplicando una espiral de enfriamiento al lado interno del cilindro. Tal espiral de enfriamiento se puede enfriar mediante agua. Si ninguna espiral de enfriamiento está presente o el enfriamiento es insuficiente, el cilindro se puede usar intermitentemente, es decir el cilindro es posteriormente girado para triturar y detenido para permitir que el polímero se refresque, o la introducción del artículo al triturador puede ser detenida intermitentemente para obtener un efecto similar.

35

40

45

50

55

60

65

[0013] La invención es posteriormente ilustrada por las figuras.

Fig. 1 muestra una vista lateral de un cilindro de fresado.

Fig. 2 muestra un detalle de un diente del cilindro de fresado de Fig. 1.

Figuras 3A, B, y C muestran un detalle de un corte por el cilindro de fresado de la figura 1 durante la rotación del cilindro.

Fig. 4 muestra una proyección de un corte longitudinal del cilindro con un modelo de tres hélices de dientes.

5

[0014] Fig. 1 muestra un cilindro 1 con tres dientes 2, cada uno pertenece a una de las hélices 3, y espirales de enfriamiento 4. En Fig. 2 es dado un detalle de una vista lateral de un diente, mostrando un ángulo dental de 65° y una altura de 3 mm. En Fig. 3 las líneas de corte obtenidas por los dientes tienen una anchura de 3 mm (los números en esta figura están en mm). Estas líneas de corte son movidas 3 mm en cada nuevo diente, así después de 3 dientes (que es una revolución), la superficie completa es quitada. El artículo es movido lentamente en la dirección del cilindro, después de lo cual en cada revolución completa del cilindro es quitada completamente la superficie del artículo. En Fig. 4 son mostradas tres hélices a, b, y c, cada una con una multitud de dientes 2. La separación 5 es 35°.

10

[0015] Los siguientes experimentos muestran la ventaja de la invención con respecto a la cantidad de finos formados.

15

Ejemplo 1

[0016] Una placa de un copolímero de láctido-glicólico (53/47 % de mol, viscosidad inherente (IV) 0,99 dl/g, cloroformo 25° C) (500 x 50 x 200 mm) fue molida en un triturador de cuchillas (Rapid GK 600RC) y la distribución de partícula (p/p %) fue determinada usando tamices estándar (técnica anterior). El experimento fue repetido pero antes del molido la placa fue triturada por una trituradora, bajo las siguientes condiciones (invención).

20

Anchura de cilindro de fresado: 55 cm.

Tres hélices de dientes con una separación de 35°, distancia entre hélices 3 mm, anchura dental 3 mm, distancia entre dientes en una hélice 9 mm. Velocidad de rotación del cilindro 20 r.p.m., velocidad de placa 49 mm/min.

25

Tamaño de partícula mm	Técnica anterior	Invención
>4	0	0
4,00-2,36	4,5	27,0
2,36- 2,00	10,3	20,7
2,00-1,40	47,1	31,7
1,40-1,00	20,7	12,1
1,00- 0,5	14,4	7,4
<0,5	3,8	1,7

30

[0017] Resultado: 50% de mejora con respecto a partículas < 1 mm y 55% de mejora con respecto a partículas < 0,5 mm.

Ejemplo 2

[0018] Una placa de un poli L-láctido (500 x 50 x 200 mm; IV 3,4 dl/g, cloroformo 25° C) fue molida con y sin aplicación de un aparato de fresado como en el ejemplo 1. Los resultados son:

35

Tamaño de partícula mm	Técnica anterior	Invención
>4	0	0
4,00-2,36	4,5	44,9
2,36- 2,00	12,1	21,8
2,00-1,40	51,4	22,5
1,40-1,00	18,7	6,2
1,00- 0,5	10,8	4,4
<0,5	2,8	1,0

[0019] Resultado: 60% de mejora con respecto a partículas < 1 mm: y 64% de mejora con respecto a partículas <

0,5 mm.

Ejemplo 3

5 [0020] Según los métodos previamente descritos, las placas de polímero fueron molidas con (según invención) o sin (según la técnica anterior) una etapa de fresado. La siguiente tabla muestra las cantidades de finos obtenidas por estos métodos.

Polímero	Tamaño de artículo (mm)	Técnica anterior (%)	Invención (%)
PLLA (2,05-2,55)*	<1	18,7 (3)	2,6 (2)**
PLLA (2,05-2,55)	<0,5	5,4 (1)	1,6 (1)
PLLA (2,3-2,8)	<0,5	3,1 (2)	0,1 (4) [#]
PLLA (2,7-3,5)	<0,5	2,9 (2)	0,07 (4)
PLLA (3,4-4,0)	<0,5	2,0(1)	1,0 (3)
UD/G 85/5/10 (5,0-6,3)	<0,5	0,7(1)	0,2(1)
UDL 70/30 (5,5-7,0)	<0,5	1,4(1)	0,04(1)
UG 85/15 (2,7-3,3)	<0,5	1,7(1)	0,5 (3)
UG 85/15 (2,0-2,5)	<0,5	1,7 (3)	0,03(1)
PLLA = poli-L-láctido L/D/G = copolímero de L-láctido-D-láctido-glicólido L/DL = L-láctido-D, copolímero de L-láctido L/G = copolímero de L-láctido-glicólido * Números entre paréntesis son viscosidades intrínsecas en dl/g ** Números enteros entre paréntesis son número de experimentos. Porcentaje es promedio de experimentos # IV 2,2-2,7 dl/g			

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para moler un artículo moldeado polimérico en partículas con un tamaño de partícula medio inferior a 6 mm usando un aparato de molienda, **caracterizado por el hecho de que** el artículo moldeado antes de la molienda es sujeto a una etapa de fresado en un aparato de fresado para convertir prácticamente completamente el artículo moldeado en virutas, después de lo cual las virutas se introducen en el aparato de molienda para más molienda dando al menos un 40 % menos en peso de partículas con un tamaño inferior a 1 mm respecto a lo que se obtiene solo por la etapa de molienda.
- 10 2. Método según la reivindicación 1 para obtener al menos un 40 % menos en peso de partículas con un tamaño inferior a 0,5 mm con respecto a lo que se obtiene sólo por la etapa de molienda.
3. Método según la reivindicación 1 ó 2, donde el aparato de molienda es un triturador de cuchillas.
- 15 4. Método según la reivindicación 1 ó 2 para obtener virutas con las dimensiones L x A x E siendo de 1 a 16 cm x 0,1 a 10 mm x 0,5 a 10 mm, donde L es longitud, A anchura y E espesor de la viruta.
- 20 5. Método según la reivindicación 1 ó 2 donde las virutas se obtienen moviendo una superficie del artículo moldeado hacia el aparato de fresado, que comprende un dispositivo tipo cilindro montado giratoriamente que incluye dientes para el fresado del artículo moldeado, configurándose estos dientes en forma de al menos una hélice sobre el dispositivo tipo cilindro.
- 25 6. Método según la reivindicación 5, donde los dientes para el fresado del artículo moldeado se configuran en tres hélices paralelas con tal distancia entre sí que la superficie entera del artículo moldeado que se introduce en el aparato de fresado es fresado del artículo en una revolución del dispositivo tipo cilindro.
- 30 7. Método según la reivindicación 5 ó 6, donde el aparato de fresado tiene dientes con una longitud de 0,1 a 10 mm y una altura de 0,1 a 10 mm, estando configurados estos dientes en al menos una hélice con una separación de 0-60°, de la forma más preferible de 30- 40°.
- 35 8. Método según cualquiera de las reivindicaciones 5-7, donde el dispositivo tipo cilindro del aparato de fresado se enfría durante la etapa de fresado.
9. Método según cualquiera de las reivindicaciones 5-8, donde la etapa de fresado se realiza en un aparato de fresado donde el artículo moldeado y el dispositivo tipo cilindro montado giratoriamente están comprendidos en un alojamiento que puede estar cerrado al ambiente.
- 40 10. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el artículo moldeado es una placa con un espesor de 1 a 16 cm.
11. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el artículo moldeado es un poliéster, incluyendo poliláctido, copolímero de poliláctido, poliglicólido, copolímero de poliglicólido, copolímero de poliláctido-poliglicólido y polímeros flexibles o elásticos incluyendo capro(co)polímeros.

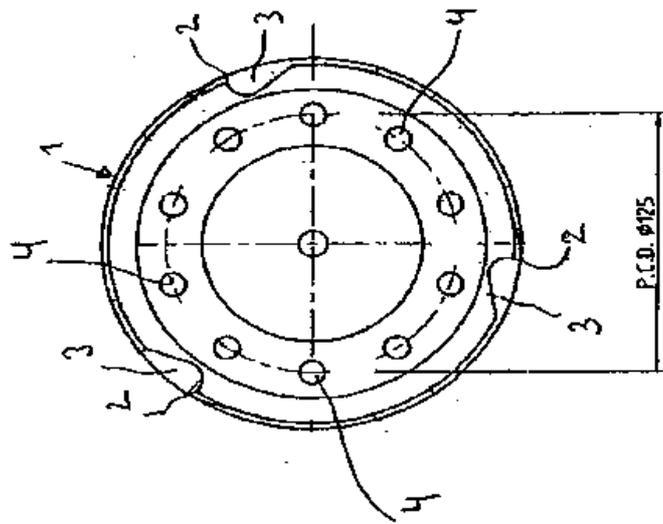


Fig. 1

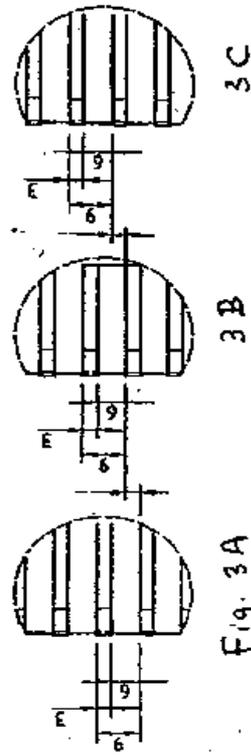


Fig. 3A

3B

3C

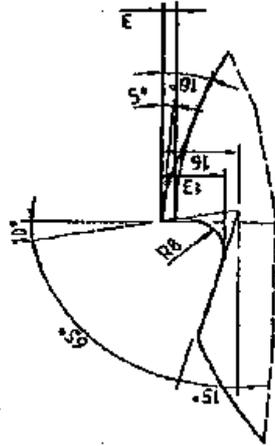


Fig. 2

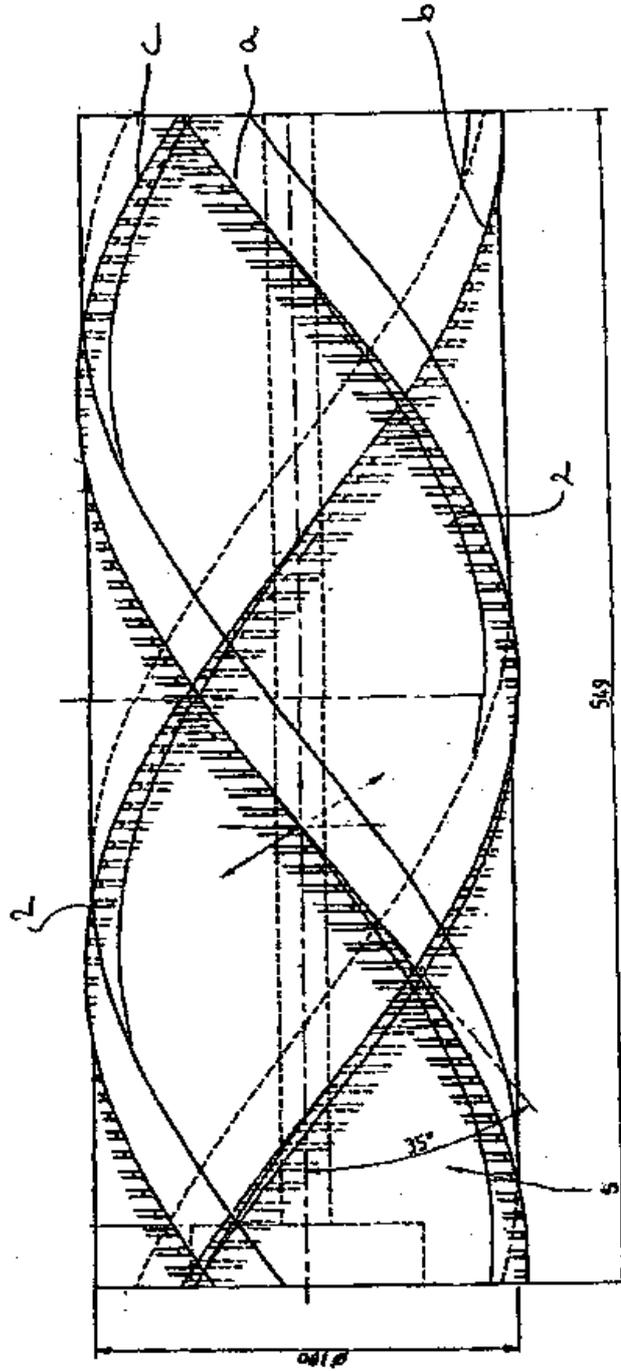


Fig. 4