



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 185**

51 Int. Cl.:

**C09C 3/10** (2006.01)

**C09C 1/02** (2006.01)

**C09C 3/04** (2006.01)

**C08K 9/04** (2006.01)

**C08F 290/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08719233 .2**

96 Fecha de presentación : **05.03.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2132268**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.12.2009**

54

Título: **Proceso de molienda en seco de uno o varios materiales minerales que comprenden por lo menos un carbonato de calcio.**

30

Prioridad: **05.03.2007 FR 07 01591**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**19.05.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**19.05.2011**

73

Titular/es: **OMYA DEVELOPMENT AG.**  
**Baslerstrasse 42**  
**4665 Oftringen, CH**

72

Inventor/es: **Buri, Matthias;**  
**Gane, Patrick, A.C. y**  
**Blum, Rene, Vinzenz**

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 359 185 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

Proceso de molienda en seco de uno o varios materiales minerales que comprenden por lo menos un carbonato de calcio

5 Un primer objeto de la presente invención es un proceso de molienda en seco de uno o varios materiales minerales que comprenden por lo menos un carbonato de calcio, caracterizado porque dicho proceso comprende las etapas de:

a) triturar el o los materiales minerales dentro de por lo menos una unidad de triturado hasta la obtención de un material triturado que tiene un  $d_{95}$  inferior a 10  $\mu\text{m}$ ;

b) eventualmente mejorar todo o parte del material triturado según la etapa a);

10 c) moler en seco el material triturado de la etapa a) o b) en por lo menos una unidad de molienda:

i) en presencia de por lo menos un polímero hidrófilo del tipo peine que contiene por lo menos un función de óxido de polialquileño injertada en por lo menos un monómero con insaturación etilénica,

ii) de tal manera que la cantidad de líquido dentro de la dicha unidad de molienda es inferior a 15% en peso seco del dicho material triturado dentro de la dicha unidad de molienda;

15 d) eventualmente clasificar el material molido en seco de la etapa c) con por lo menos una unidad de clasificación;

e) eventualmente repetir las etapas c) o d) con todo o parte del material molido en seco de la etapa c) o d);

y caracterizado porque el material recuperado luego de la etapa c) o d) o e) tiene un  $d_{50}$  (diámetro medio) de 0,5 a 500 micrones.

20 Otro objetivo de la presente invención es un producto obtenido de las etapas c) o d) o e) del proceso según la invención.

25 Otro objetivo de la presente invención es la utilización del producto obtenido de las etapas c) o d) o e) del proceso según la invención, en un proceso de molienda en húmedo, el dicho proceso en húmedo puede tener lugar en la presencia eventual de agentes dispersantes, con el fin de obtener un producto molido que tenga un  $d_{50}$  (diámetro medio) de 0,4 a 1,0 micrones, y preferiblemente para obtener un producto molido que tenga un  $d_{50}$  (diámetro medio) de 0,6 a 0,9 micrones.

30 Dentro del conjunto de la presente solicitud, la expresión polímero «del tipo peine» designa un polímero constituido por un esqueleto de base esencialmente lineal, sobre el cual se injertan por lo menos 3 segmentos laterales macromoleculares, el término macromolecular designa una molécula de peso molecular ponderado (PM) superior a 500 g/mol, entre los cuales por lo menos un segmento lateral está constituido por una función de óxido de polialquileño injertado en un monómero con insaturación etilénica. Este o estos polímero(s) «del tipo peine» pueden ser homopolímeros o copolímeros o polímeros de orden superior.

Los dichos segmentos laterales son introducidos dentro del polímero mediante polimerización, eventualmente también, de monómero macromolecular, es decir monómero con peso molecular superior a 500 g/mol, mediante una función etilénica insaturada situada en una de las posiciones terminales de dicho monómero.

35 En lo que se refiere a la presente invención, todos los pesos moleculares (PM) corresponden a pesos moleculares promedio ponderado determinados según el método explicado adelante, por Cromatografía de Exclusión Estérica (CES).

40 1 ml de la solución de polímero se coloca en una taza, y se evapora a temperatura ambiente bajo vacío por una bomba de paletas. El soluto es retomado con 1 ml de eluyente de la CES, y el conjunto es enseguida inyectado dentro del aparato para la CES. El eluyente de la CES es una solución acuosa de  $\text{NaHCO}_3$ : 0,05 mol/l,  $\text{NaNO}_3$ : 0,1 mol/l, trietilamina: 0,02 mol/l,  $\text{NaN}_3$ : 0,03% de la masa. La cadena de la CES contiene una bomba isocrática (Waters™ 515) cuyo caudal se regula en 0,5 ml/min, un horno que contiene una pre columna del tipo "Guard Column Ultrahydrogel Waters™", una columna lineal de 7,8 mm de diámetro interno y 30 cm de largo del tipo "Ultrahydrogel Waters™" y un detector refractométrico del tipo RI Waters™ 410. El horno se calienta a 60°C y el refractómetro a 50°C. El software de detección y del tratamiento del cromatograma es el software SECential, suministrado por 45 "L.M.O.P.S. CNRS, Chemin de Canal, Vemaison, 69277".

- 5 En el caso de polímeros hidrófilos del tipo peine según la invención, la CES se calibra por una serie de 5 estándares de poli(acrilato) de sodio suministrado por Polymer Standards Service™. En el caso de agentes de molienda EG, PEG y MPG, la CES se calibra por una serie de polietilenglicoles de estándares DIN disponibles de la sociedad Polymer Standards Service GMBH en Mayence, Alemania, bajo el nombre: PSS-dpeg400, PSS-dpeg600, PSS-dpeg1k, PSS-dpeg2k, PSS-dpeg3k, PSS-dpeg4k, PSS-dpeg6k y PSS-dpeg10k.
- Finalmente, en el conjunto de la presente Solicitud, el valor de « $d_x$ » es el valor por el cual X % en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a este valor, tal como se determinó a partir de las mediciones efectuadas con un granulómetro Malvern™ Mastersizer™ S versión 2.8 para los tamaños menores a 100 micrones y por tamizado para los tamaños de partícula superior a 100 micrones.
- 10 Los aditivos, introducidos durante la etapa de la molienda de los materiales minerales, se utilizan para facilitar el proceso de molienda, para ayudar en los procesos de reducción de tamaño de partícula, y para aumentar la capacidad y la eficacia del proceso de molienda. Tales aditivos se conocen como agentes auxiliares de molienda.
- 15 En oposición a los agentes auxiliares de molienda utilizables para moler materiales minerales en un ambiente húmedo, la aplicación de un contenido de líquido superior a 15% en peso con respecto al peso seco de los materiales minerales que se van a moler, este líquido está usualmente compuesto mayoritariamente por agua, los agentes auxiliares de molienda utilizables para la molienda de tales materiales en medio seco están sujetos a energías de absorción y desorción de superficie diferentes de aquellos relativos a los agentes de molienda en medio húmedo. Además, y entre otras diferencias, estos agentes de molienda en seco están todos particularmente destinados a aplicarse en un ambiente eventualmente hidrófobo, tal como el aire, en oposición a un ambiente hidrófilo en donde por lo general se aplican los agentes de molienda en medio húmedo.
- 20 La molienda en seco se lleva a cabo en general dentro de un molino y resulta de una operación de molienda autógena, donde las partículas que se muelen están sometidas a impacto unas contra las otras, o resultan de impactos adicionales con uno o varios otros materiales, tal como bolas de molienda, barras de molienda o peines de molienda. Una tal molienda puede tener lugar, por ejemplo, dentro de un molino de bolas, de vibración o de ruedas.
- 25 En función del tipo de molienda, la dicha molienda puede tener lugar dentro de una cámara de molienda estacionaria o giratoria. Los agentes de molienda en seco pueden ser agregados por alimentación o dentro de la cámara de molienda o durante el proceso de molienda.
- 30 Uno puede encontrar con una discusión general sobre los agentes de molienda en seco y su papel durante el proceso de molienda en "Beitrag zur Aufklärung der Wirkungsweise von Mahlhilfsmitteln" por K. Graichen et al. Publicado en "Freiberger Forschungshefte" VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Alemania (1975). Existe otro artículo general sobre molienda en seco del carbonato de calcio: "Calcium Carbonate" por F. W. Tegethoff (Birkhäuser Verlag, 2001).
- De manera general, los agentes de molienda en seco pueden ser clasificados en una de las 3 categorías siguientes.
- 35 El primer grupo de agentes de molienda en seco de materiales minerales que comprenden un carbonato de calcio está compuesto tradicionalmente por ácidos débiles de Brönstedt, tales como los ácidos fórmico, acético, láctico, lignítico, atípico, láctico, o los ácidos grasos, y en particular los ácidos palmítico, esteárico, y lignina sulfónico, o las sales de los ácidos débiles de Brönstedt, tales como las sales de sodio, y particularmente la lignina sulfonato de sodio o el acetato de sodio.
- 40 En este contexto, el documento FR 2 863 914 describe la utilización del ácido atípico durante la molienda en seco de un material mineral, para evitar la reaglomeración posterior del material molido o la formación de polvo durante la molienda. De todas formas, tal ácido limita la utilización del material molido en productos que necesitan una resistividad eléctrica elevada, tal como los cables de polímero flexible, particularmente formados de polietileno o PVC. Tales aditivos también se han usado para aumentar de manera específica la eficacia de la molienda.
- 45 Con este fin, el documento FR 2 203 670 describe un agente de dispersión para la molienda en seco bajo la forma de ésteres alifáticos como los acetatos alifáticos que tienen el inconveniente de ser volatilizados fácilmente luego de la aplicación de los productos molidos.
- Las sales de lignina sulfonatos, usualmente aplicados en la industria del cemento, presentan la desventaja de disminuir la resistividad del polímero cargado con material molido en seco por este agente, consecuencia no deseable en el dominio de los cables flexibles.
- 50 Finalmente, el documento WO 98/21158 describe un método para moler en seco caolinas calcinadas mediante aplicar un poli(acrilato) de amonio como agente auxiliar de molienda en seco y esto para mejorar la fluidez del producto molido, la eficacia de la molienda, así como las propiedades reológicas del producto final en el cual se aplican los productos molidos en seco de acuerdo con la presente invención.

Un segundo grupo de agentes auxiliares de molienda en seco está constituido por las bases débiles de Brønstedt; este grupo incluye particularmente las aminas.

5 Para ilustrar los dos grupos precedentes, la persona versada en la materia conoce el documento EP 0 510 890, que describe un dispositivo para moler materiales particularmente sólidos, y más particularmente materiales inorgánicos, que pueden estar hechos en base a carbonato, sensiblemente en estado seco, así mismo como un proceso de molienda por atrición de tales materiales con el objeto de repartir de manera uniforme el aditivo auxiliar de molienda sobre el material inorgánico. El agente de tratamiento puede ser un ácido graso, y particularmente ácido esteárico que es ilustrado, una amina o un amonio cuaternario que tiene por lo menos un grupo alquilo o un silano sustituido. Por lo tanto, se debe notar que una gran mayoría de los amonios cuaternarios son conocidos porque influyen y particularmente reducen la estabilidad térmica del PVC.

También, tales aditivos son bien conocidos por su capacidad de minimizar la formación de agregados de los materiales molidos durante o después del proceso de molienda en seco.

15 El documento GB 2 179 268 describe un proceso de molienda de un material, que puede incluir un carbonato, sensiblemente en estado seco. Los aditivos introducidos durante este proceso con el fin de minimizar la formación de agregados comprenden aditivos de cadena corta o hidrófobos, particularmente ácidos grasos, tales como el ácido esteárico (el cual es ejemplificado), y sales de ácidos grasos tales como agentes tensoactivos de naturaleza catiónica, tales como las aminas, y particularmente todas las diaminas (ejemplificadas la alquilpropilendiamina), y los silanos. También se describen los alquilos y los alquilos fenilos etoxilados, y en particular el octal fenoxi polietoxietil bencil éter. También se han mencionado los ésteres de fosfatos, las sales mono- o di-alcali metálicas de un copolímero de anhídrido maléico y el diisobutileno. En fin, los sufosuccinatos también se describen como utilizables en el proceso según este documento.

20 Con respecto a los dos grupos de agentes auxiliares de molienda en seco mencionados antes, el documento FR 2 863 914 revela un inconveniente neto con relación al ácido esteárico: este no permite obtener partículas molidas de un diámetro inferior a 25  $\mu\text{m}$ . Además, la persona versada en la materia sabe que tales ácidos grasos tienen una influencia importante en la tensión superficial de una partícula, volviéndola hidrófoba.

25 En lo que se relaciona con las aminas y las sales de aminas, se ha notado que además del hecho de que modifican la resistividad eléctrica del producto final en el cual se encuentra el material molido en seco, tales agentes auxiliares de molienda en seco se pueden comportar como agentes complejantes a nivel de aplicaciones finales en las cuales pueden ser empleados, y particularmente con respecto a los compuestos a base de cobalto empleados durante la fabricación de poliésteres, que vuelven difícil el control de la reactividad de dicho poliéster. Además, en el caso de las aminas primarias y secundarias, se puede observar la formación de aminas nitrogenadas.

30 Las bases de Lewis constituyen el tercer grupo de agentes auxiliares de molienda en seco, y contienen en particular alcoholes. Tales alcoholes son particularmente los etilenglicoles, dietilenglicoles, trietilenglicoles, propilenglicoles y dipropilenglicoles. Por ejemplo, los documentos WO 2002/081573 y US 2003/019399 describen la utilización de dietilenglicol como agente auxiliar de molienda en seco en la Tabla 1 de cada uno de estos documentos.

35 El documento WO 2005/071003 describe un centro de carbonato de calcio por lo menos parcialmente recubierto por una capa agregada por lo menos en dos etapas consecutivas distintas de tratamiento, cada etapa aplica un tratamiento diferente. El objetivo de esta invención es la de suministrar partículas de carbonato de calcio con dispersabilidad mejorada y una tendencia reducida a la aglomeración. Esta invención hace referencia de manera general a un alcohol polihídrico, que corresponde al etilenglicol, que constituye el primer o el segundo agente de tratamiento.

Algunos de estos aditivos se agregan para mejorar la compatibilidad de los materiales molidos en la aplicación final.

40 Con este propósito, la persona versada en la materia conoce el documento WO 2005/026 252 que describe una carga modificada en superficie que comprende cargas particulares, que pueden, entre otras alternativas, ser de carbonato de calcio, o las superficies de esta carga son modificadas con una pluralidad de grupos hidroxilo. Tales cargas se vuelven compatibles y dispersables en resinas poliméricas. En el caso donde dicha carga es un carbonato de calcio natural, el documento indica que el dicho carbonato de calcio natural es modificado preferiblemente mediante molido en seco en ausencia de especies químicas higroscópicas o hidrófilas. El agente auxiliar de molienda en seco puede ser una trietanolamina, un polipropilenglicol o un etilenglicol.

45 De hecho, los agentes auxiliares de molienda del tipo mono- o pluri glicol, con pesos moleculares en general inferiores a 300 g/mol, se utilizan frecuentemente en la industria y presentan numerosas ventajas entre las cuales está su bajo costo.

Sin embargo, con respecto a este tipo de agentes auxiliares de molienda, se ha destacado que los productos molidos por tales agentes presentan una cantidad de compuestos orgánicos volátiles (COV) relativamente elevada, lo que no tiene en cuenta las obligaciones relacionadas con la contaminación ambiental.

5 La persona versada en la materia debe enfrentar entonces el problema siguiente: disminuir el tamaño de partícula de uno o más materiales minerales que comprenden cada uno por lo menos un carbonato de calcio mediante un proceso de molienda en seco que permita obtener una partícula que tenga un diámetro promedio buscado por la mayor parte de los dominios de aplicación de tal partícula, y particularmente con el objeto de obtener un material molido con un  $d_{50}$  (diámetro promedio) entre 0,5 a 500 micrones, sin introducir una cantidad de compuestos orgánicos volátiles (COV) elevada dentro del producto molido.

10 Además, esta solución no debe recurrir a cantidades de agentes auxiliares de molienda que pudieran alterar sustancialmente las propiedades del material molido, así como las propiedades del producto final que contiene dicho material molido.

En respuesta a estas cuestiones, el Solicitante a puesto a punto un proceso que resuelve de manera sorprendente el conjunto de problemas mencionados antes.

15 Se trata de un proceso de molienda en seco de uno o más materiales minerales que comprenden por lo menos un carbonato de calcio, caracterizado porque dicho proceso comprende las etapas de:

a) triturar el o los materiales minerales dentro de por lo menos una unidad de triturado hasta la obtención de un material triturado que tiene un  $d_{95}$  inferior a 10 cm;

b) eventualmente mejorar todo o parte del material triturado según la etapa a);

20 c) moler en seco el material triturado de la etapa a) o b) en por lo menos una unidad de molienda:

i) en presencia de por lo menos un polímero hidrófilo del tipo peine que contiene por lo menos un función de óxido de polialquileno injertada en por lo menos un monómero con insaturación etilénica,

ii) de tal manera que la cantidad de líquido dentro de la dicha unidad de molienda es inferior a 15% en peso seco del dicho material triturado dentro de la dicha unidad de molienda;

25 d) eventualmente clasificar el material molido en seco de la etapa c) con por lo menos una unidad de clasificación;

e) eventualmente repetir las etapas c) o d) con todo o parte del material molido en seco de la etapa c) o d);

y caracterizado porque el material recuperado luego de la etapa c) o d) o e) tiene un  $d_{50}$  (diámetro medio) de 0,5 a 500 micrones.

30 Así, el Solicitante puede citar el documento EP 0 610 534 que enseña la preparación de polímeros obtenidos por copolimerización de un monómero isocianato y de monómeros apróticos, por funcionalización mediante aminas o éteres monoalquilados de polialquilenglicoles. Tales agentes son particularmente eficaces para la molienda acuosa de pigmentos orgánicos.

35 También, indica que el documento WO 00/077 058 describe polímeros a base de un derivado insaturado de un ácido mono o dicarboxílico, de un derivado insaturado con estructura de peine, de un compuesto de polisiloxano insaturado o de un éster insaturado. Estos copolímeros se utilizan como agentes dispersantes en las suspensiones acuosas de cargas minerales, particularmente en el sector de los cementos.

40 El documento WO 91/09067 describe agentes anfóteros hidrosolubles a base de monómeros etilénicos con función carboxílica, monómeros etilénicos no iónicos y monómeros etilénicos catiónicos en donde el grupo catiónico está alejado de la cadena etilénica mediante grupos oxialquilados y portadores de por lo menos posradicales alquilo. Estos agentes se utilizan, entre otros, en la molienda en fase acuosa de pigmentos o cargas minerales.

45 También conoce el documento WO 01/096 007 que describe un copolímero iónico, hidrosoluble, y que tiene una función injertada alcoxi o hidroxilo con estructura de peine, cuyo papel es el de dispersar o ayudar a la molienda de los pigmentos o de cargas minerales en medio acuoso. Dicho copolímero permite obtener suspensiones acuosas de dichos materiales refinados, con concentración en materia seca que puede ser elevada, de viscosidad Brookfield™ débil y estable en el tiempo con la propiedad de presentar una superficie pigmentaria cuya carga iónica determinada por titulación es débil: se trata entonces de un problema técnico diferente del que se resuelve con la presente invención.

También conoce igualmente el documento WO 2004/041883 que enseña la utilización de un copolímero hidrosoluble y de preferencia débilmente iónico e hidrosoluble, que tiene por lo menos una función alcoxi o hidroxilo con estructura de peine injertada en por lo menos un monómero insaturado etilénico, como agente para mejorar el brillo del producto final tal como una hoja de papel o una materia plástica.

5 Se ve por la lectura de este documento que dicho copolímero puede ser usado en un proceso que puede, entre otros, ser un proceso de molienda en medio acuoso (ejemplos 1, 2, 6), y que es la dispersión o la suspensión resultante la que aporta un brillo mejorado al producto final (pintura o pedazo de papel cuché de los ejemplos 1, 2, 3, 4, 6 y 7). Dicho copolímero puede también ser utilizado como aditivo directo, pero en medio acuoso, en el caso de la formulación de una salsa de capas de papel, dicha salsa aporta una brillantez mejorada a la hoja de papel cuché (ejemplo 5). El problema técnico resuelto por este documento es por lo tanto muy diferente de aquel que forma el objeto de la presente Solicitud.

15 El Solicitante conoce también el documento WO 2004/044 022 que describe el uso de un copolímero hidrosoluble que dispone de por lo menos una función alcoxi o hidroxilo con estructura de peine injertado en por lo menos un monómero insaturado etilénico, como agente para mejorar la activación del brillo óptico en los dominios del papel, textil, de los detergentes y de la pintura. Se puede observar que la activación del brillo óptico es una propiedad muy alejada de aquellas que son objeto de la presente Solicitud.

20 El Solicitante conoce también la solicitud de patente no publicada FR 05 11274, que se relaciona en primer lugar con un proceso de fabricación de una resina termoplástico cargada con un material mineral o carbonatado, y que contiene eventualmente un modificador de impacto de naturaleza orgánica, mediante introducir dentro de dicha resina un polímero tipo peine que dispone de por lo menos un monómero con instauración etilénica en el cual se ha injertado por lo menos una función óxido de polialquileño. Esta solicitud de patente no hace referencia a molienda en seco de uno o varios materiales minerales que comprenden por lo menos un carbonato de calcio, caracterizado porque dicho proceso comprende las múltiples etapas de la presente invención. Así, el ensayo No. 16 de esta solicitud de patente no aplica un polímero según esta solicitud de patente luego de una etapa de molienda en seco con un monopropilenglicol.

25 Finalmente, el Solicitante conoce también la solicitud de patente no publicada FR 06 09535, que se refiere en primer lugar al uso como agente de compatibilidad, en un proceso de fabricación de una resina termoplástico clorada cargada con una materia mineral, de un polímero tipo peine que dispone de por lo menos un monómero aniónico con insaturación etilénica en el cual se ha injertado por lo menos una función óxido de polialquileño. Esta solicitud de patente no hace referencia a molienda en seco de uno o varios materiales minerales que comprenden por lo menos un carbonato de calcio, caracterizado porque dicho proceso comprende las múltiples etapas de la presente invención.

30 Así, ninguno de estos documentos del estado de la técnica se relaciona con el problema siguiente que debe ser resolver la persona versada en la materia: realizar la molienda y la división de uno o varios materiales minerales que comprendan cada uno por lo menos un carbonato de calcio mediante un proceso de molienda en seco sin que se llegue a un producto que tenga una cantidad muy importante de compuestos orgánicos volátiles (COV).

Más particularmente, ninguno de los documentos del estado de la técnica describe o enseña la resolución de este problema, en combinación con las otras exigencias de la persona del oficio, a saber:

40 – suministrar un proceso de molienda eficaz (en términos de capacidad de producción y de energía de molienda requerida) de uno o varios materiales minerales que comprendan cada uno por lo menos un carbonato de calcio que conduzca a un diámetro promedio buscado por la mayor parte de dominios de aplicación de tales materiales molidos (entre 0,5 a 500 micrones), y esto particularmente con respecto a las soluciones del estado de la técnica,

– evitar recurrir a cantidades de agentes auxiliares de molienda que pudieran alterar las propiedades del producto final, con el objeto de llevar a cabo una molienda eficaz,

45 – evitar tener que recurrir a un agente auxiliar de molienda que se comporte como un formador de complejo durante la fabricación de poliésteres, que vuelvan difícil el control de la velocidad de reacción,

– suministrar un agente auxiliar de molienda que conduzca a una cantidad reducida de compuestos orgánicos volátiles (COV) en el producto molido para tener en cuenta las obligaciones relativas a la contaminación ambiental.

50 Con respecto a esta última exigencia, debe notarse que aún con presiones bajas de vapor del orden de  $10^{-2}$  mm de Hg y con puntos de ebullición del orden de 250°C o mayores, la mayor parte de los glicoles utilizados en la técnica anterior como agentes auxiliares de molienda en seco se puedan evaporar completamente, aún a temperaturas bajas del orden de 45°C y esto durante un periodo de 16 horas aproximadamente.

En particular, será importante suministrar un agente auxiliar de molienda que no conduzca a la formación de azeótropo en combinación con los solventes acuosos o de alcohol u orgánicos, entre los cuales se pudiera encontrar el producto molido, los azeótropos presentan un riesgo aumentado de contaminación ambiental.

5 El Solicitante tiende a indicar que ella conoce la solicitud de patente no publicada FR 06 04690 que trata un problema similar al problema resuelto por la presente invención. La solución de la solicitud de patente no publicada  
 10 FR 06 04690 se refiere a un proceso de molienda en seco de un material que contiene un mineral carbonatado, caracterizado porque dicho proceso comprende, entre otras, una etapa de molienda en seco de este material en presencia de por lo menos un polímero polialquilénglicol donde el 90% por lo menos de las unidades de monómeros que forman el esqueleto de dicho polímero están constituidas de óxido de etileno, óxido de propileno, o mezclas de estos, y en donde el peso molecular es por lo menos igual a 400 g/mole. Esta solicitud de patente no hace ninguna referencia al uso de polímero hidrófobo del tipo peine como agente auxiliar de molienda en seco.

Como se indicó antes, un primer objeto de la presente invención consiste en un proceso de molienda en seco de uno o varios materiales minerales que comprenden por lo menos un carbonato de calcio, caracterizado porque dicho proceso comprende las etapas de:

15 a) triturar el o los materiales minerales dentro de por lo menos una unidad de triturado hasta la obtención de un material triturado que tiene un  $d_{95}$  inferior a 10 cm;

b) eventualmente mejorar todo o parte del material triturado según la etapa a);

c) moler en seco el material triturado de la etapa a) o b) en por lo menos una unidad de molienda:

20 i) en presencia de por lo menos un polímero hidrófilo del tipo peine que contiene por lo menos un función de óxido de polialquileno injertada en por lo menos un monómero con insaturación etilénica,

ii) de tal manera que la cantidad de líquido dentro de la dicha unidad de molienda es inferior a 15% en peso seco del dicho material triturado dentro de la dicha unidad de molienda;

d) eventualmente clasificar el material molido en seco de la etapa c) con por lo menos una unidad de clasificación;

e) eventualmente repetir las etapas c) o d) con todo o parte del material molido en seco de la etapa c) o d);

25 y caracterizado porque el material recuperado luego de la etapa c) o d) o e) tiene un  $d_{50}$  (diámetro medio) de 0,5 a 500 micrones.

En lo que concierne a la presente invención, dicha etapa a) de triturado no se aplica a un polímero hidrófilo del tipo peine que contiene por lo menos una función óxido de polialquileno injertado en por lo menos un monómero con saturación etilénica.

30 Una etapa de triturado, como la de la etapa a) de la presente invención se distingue de una etapa de molienda, como la de la etapa c) de la presente invención, en que el triturado es una conminación esencialmente gruesa, que generalmente está dirigida a la obtención de fragmentos con un diámetro promedio del orden de los centímetros, al milímetro, mientras que el molido consiste en una operación de fragmentación que produce un producto netamente más fino que el producto triturado, de diámetro promedio entre 0,5 a 500 micrones.

35 El proceso según la invención también está caracterizado porque por lo menos una de las unidades de triturado de la etapa a) es un molino de martillo o una unidad de triturado autógena.

Después de la etapa a), el proceso según la invención también está caracterizado porque la cantidad de líquido en la dicha unidad de triturado es inferior a 15%, y preferiblemente es inferior a 10% en peso seco del dicho o dichos materiales minerales dentro de la dicha unidad de triturado.

40 La etapa a) del proceso según la invención también está caracterizada en que el dicho o los dichos materiales minerales son triturados hasta la obtención de un material triturado con un  $d_{95}$  inferior a 30 mm, y preferiblemente inferior a 5 mm.

45 En una variante, el procedimiento según la invención está caracterizado porque la etapa b) tiene lugar, es decir que todo o parte del material triturado según la etapa a) es mejorado. Esta etapa de mejoramiento, que corresponde a una etapa de purificación de todo o parte del material triturado según la etapa a), puede notablemente tener lugar mediante una etapa de flotación o de separación magnética o de tamizado o de tratamiento químico tal como un tratamiento de blanqueado oxidativo o reductivo.

5 En lo que se refiere a la etapa c) del proceso según la invención, el o los polímero(s) utilizado(s) según la invención se obtienen por procesos conocidos de polimerización radical en solución, en emulsión directa o inversa, en suspensión o precipitación en solventes apropiados, en presencia de sistemas catalíticos y de agentes de transferencia conocidos, o aún por procesos de polimerización radical controlada tal como el método denominado Transferencia de Fragmentación reversible por adición (RAFT), el método denominado Polimerización Radical por Transferencia de Átomos (NMP) o el método denominado Polimerización de radical libre mediada con Cobaloxima.

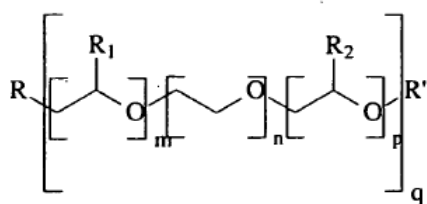
Este o estos polímero(s) son eventualmente destilados con el fin de eliminar todo solvente presente luego de la polimerización.

10 El proceso según la invención también se caracteriza porque en la etapa c), es decir en la etapa de molienda en seco, el o los monómeros con instauración etilénica en el seno del o de los polímero(s) hidrófilo(s) del tipo peine y sobre el cual o los cuales se injerta por lo menos una función óxido de polialquileno, tienen cada uno un peso molecular ponderal (PM) entre 500 y 20000 g/mole.

En una variante del proceso según la invención, el o los monómeros con instauración etilénica aplicados en la etapa c) son no iónicos o aniónicos.

15 El proceso según la invención también se caracteriza porque en la etapa c), solamente una función óxido de polialquileno es injertada en el dicho o dichos monómeros con instauración etilénica.

En otra variante del proceso según la invención, en la etapa c), por lo menos uno de los monómeros con instauración etilénica sobre el cual se injerta por lo menos una función óxido de polialquileno es un monómero de fórmula (I):



(I)

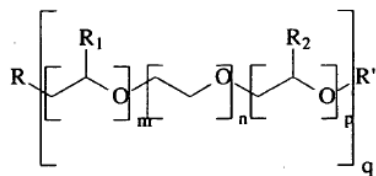
20 en la cual:

- m y p representan un número de motivos de óxido de alquileno inferior o igual a 125
- n representa un número de motivos de óxido de etileno inferior o igual a 125,
- q representa un número entero por lo menos igual a 1 y tal que  $12 \leq (m+n+p)q \leq 450$ , y preferencialmente tal que  $25 \leq (m+n+p)q \leq 140$ ,
- $R_1$  representa hidrógeno o un radical metilo o etilo,
- $R_2$  representa hidrógeno o un radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece preferiblemente al grupo de vinílicos lo mismo que al grupo de ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, protónico, vinilftálico así como al grupo de uretanos insaturados tal como por ejemplo acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ ,  $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, igual que al grupo de éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o aún más al grupo de imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa hidrógeno o un radical hidrocarbonatado con 1 a 22, y preferencialmente 8 a 18 átomos de carbono, o un grupo iónico o ionizable tal como un fosfato, un fosfonato, un sulfato, un sulfonato, un carboxílico, o aún una amina primaria, secundaria o terciaria, o aún mezclas de estos.

35



El proceso según la invención también se caracteriza porque en la etapa c), por lo menos tres de dichos monómeros con instauración etilénica en la cual se ha injertado por lo menos una función óxido de polialquileno son monómeros de fórmula (I):



(I)

5 en la cual:

- m y p representan un número de motivos de óxido de alquileo inferior o igual a 125
- n representa un número de motivos de óxido de etileno inferior o igual a 125,
- q representa un número entero por lo menos igual a 1 y tal que  $12 \leq (m+n+p)q \leq 450$ , y preferencialmente tal que  $25 \leq (m+n+p)q \leq 140$ ,

10 -  $R_1$  representa hidrógeno o un radical metilo o etilo,

-  $R_2$  representa hidrógeno o un radical metilo o etilo,

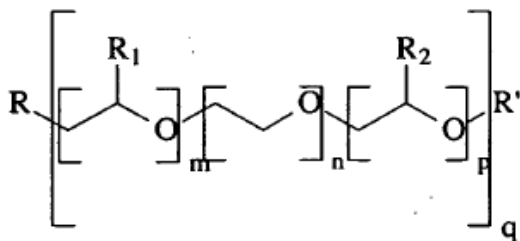
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece preferiblemente al grupo de vinílicos lo mismo que al grupo de ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, protónico, vinilftálico así como al grupo de uretanos insaturados tal como por ejemplo acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, igual que al grupo de éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o aún más al grupo de imidas etilénicamente insaturadas,

15 R' representa hidrógeno o un radical hidrocarbonatado con 1 a 22, y preferencialmente 8 a 18 átomos de carbono, o un grupo iónico o ionizable tal como un fosfato, un fosfonato, un sulfato, un sulfonato, un carboxílico, o aún una amina primaria, secundaria o terciaria, o aún mezclas de estos.

20 El proceso según la invención también se caracteriza porque en la etapa c), el o los polímero(s) hidrófilo(s) del tipo peine están constituidos:

a) de por lo menos un monómero aniónico con instauración etilénica y una función monocarboxílica o dicarboxílica o fosfórica o fosfónica o sulfónica o sus mezclas,

b) de por lo menos un monómero de fórmula (I):



(I)

25 en la cual:

- m y p representan un número de motivos de óxido de alquileo inferior o igual a 125

- n representa un número de motivos de óxido de etileno inferior o igual a 125,
- q representa un número entero por lo menos igual a 1 y tal que  $12 \leq (m+n+p)q \leq 450$ , y preferencialmente tal que  $25 \leq (m+n+p)q \leq 140$ ,
- $R_1$  representa hidrógeno o un radical metilo o etilo,
- 5 -  $R_2$  representa hidrógeno o un radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece preferiblemente al grupo de vinílicos lo mismo que al grupo de ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de uretanos insaturados tal como por ejemplo acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ ,  $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, igual que al grupo de éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o aún más al grupo de imidas etilénicamente insaturadas,
- 10 -  $R'$  representa hidrógeno o un radical hidrocarbonatado con 1 a 22, y preferencialmente 8 a 18 átomos de carbono, o un grupo iónico o ionizable tal como un fosfato, un fosfonato, un sulfato, un sulfonato, un carboxílico, o aún una amina primaria, secundaria o terciaria, o aún mezclas de estos, y representa preferencialmente un radical hidrocarbonatazo que tiene 1 a 12 átomos de carbono y muy preferencialmente un radical hidrocarbonatazo que tiene 1 a 4 átomos de carbono.
- 15

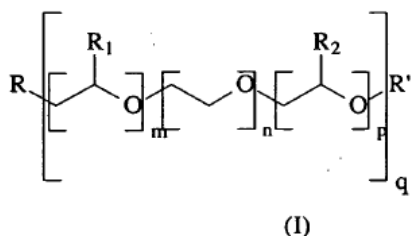
o de la mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

- c) eventualmente de por lo menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados tal como N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida o N-[3-(dimetilamino) propil]metaacrilamida, y sus mezclas, o también de por lo menos un monómero no hidrosoluble tal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, los ésteres insaturados tal como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino)etil], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino)etil], los vinílicos tal como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados.
- 20

El proceso según la invención también se caracteriza porque en la etapa c), el dicho o los dichos polímero(s) hidrófilo(s) del tipo peine están constituidos:

- a) de por lo menos un monómero aniónico con instauración etilénica escogido entre los monómeros con instauración etilénica y una función monocarboxílica tal como el ácido acrílico o metacrílico o también los hemiésteres de diácidas tal como los monoésteres en  $C_1$  a  $C_4$  de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas o escogido entre los monómeros con instauración etilénica y una función dicarboxílica tal como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o también los anhídridos de ácidos carboxílicos, tales como el anhídrido maléico o escogido entre los monómeros con instauración etilénica y una función sulfónica tales como el ácido archilamido-metil-propano-sulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el ácido vinil sulfónico y el ácido estireno sulfónico o también escogido entre los monómeros con instauración etilénica y una función o fosfórica tales como el ácido vinil fosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, o también escogido entre los monómeros con instauración etilénica y una función fosfónica tales como el ácido vinil fosfónico, o sus mezclas,
- 25
- 30

- b) de por lo menos un monómero con instauración etilénica de fórmula (I):
- 35



en la cual:

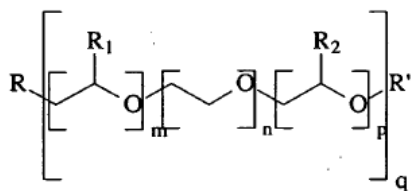
- m y p representan un número de motivos de óxido de alquileo inferior o igual a 125
- n representa un número de motivos de óxido de etileno inferior o igual a 125,

- q representa un número entero por lo menos igual a 1 y tal que  $12 \leq (m+n+p)q \leq 450$ , y preferencialmente tal que  $25 \leq (m+n+p)q \leq 140$ ,
  - $R_1$  representa hidrógeno o un radical metilo o etilo,
  - $R_2$  representa hidrógeno o un radical metilo o etilo,
- 5
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece preferiblemente al grupo de vinílicos lo mismo que al grupo de ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotonico, vinilftálico así como al grupo de uretanos insaturados tal como por ejemplo acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, igual que al grupo de éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o aún más al grupo de imidas etilénicamente insaturadas,
- 10
- $R'$  representa hidrógeno o un radical hidrocarbonatado con 1 a 22, y preferencialmente 8 a 18 átomos de carbono, o un grupo iónico o ionizable tal como un fosfato, un fosfonato, un sulfato, un sulfonato, un carboxílico, o aún una amina primaria, secundaria o terciaria, o aún mezclas de estos, y representa preferencialmente un radical hidrocarbonatazo que tiene 1 a 12 átomos de carbono y muy preferencialmente un radical hidrocarbonatazo que tiene 1 a 4 átomos de carbono.
- 15
- o de la mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

- c) eventualmente de por lo menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados tal como N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida o N-[3-(dimetilamino) propil]metaacrilamida, y sus mezclas, o también de por lo menos un monómero no hidrosoluble tal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, los ésteres insaturados tal como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino)etil], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino)etil], los vinílicos tal como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados.
- 20

El proceso según la invención también se caracteriza porque en la etapa c), el dicho o los dichos polímero(s) hidrófilo(s) del tipo peine están constituidos, expresados en peso:

- a) de 1% a 15% y también más particularmente de 2% a 10% de por lo menos un monómero aniónico con instauración etilénica escogido entre los monómeros con instauración etilénica y una función monocarboxílica tal como el ácido acrílico o metacrílico o también los hemiésteres de diácidas tal como los monoésteres en  $C_1$  a  $C_4$  de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas o escogido entre los monómeros con instauración etilénica y una función dicarboxílica tal como el ácido crotonico, isocrotonico, cinámico, itacónico, maléico, o también los anhídridos de ácidos carboxílicos, tales como el anhídrido maléico o escogido entre los monómeros con instauración etilénica y una función sulfónica tales como el ácido acrilamido-metil-propano-sulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el ácido vinil sulfónico y el ácido estireno sulfónico o también escogido entre los monómeros con instauración etilénica y una función o fosfórica tales como el ácido vinil fosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, o también escogido entre los monómeros con instauración etilénica y una función fosfónica tales como el ácido vinil fosfónico, o sus mezclas,
- 25
- 30
- b) de 80% a 99% y más particularmente de 90% a 98% de por lo menos un monómero con instauración etilénica de fórmula (I):
- 35



(I)

en la cual:

- m y p representan un número de motivos de óxido de alquileo inferior o igual a 125
  - n representa un número de motivos de óxido de etileno inferior o igual a 125,
- 40
- q representa un número entero por lo menos igual a 1 y tal que  $12 \leq (m+n+p)q \leq 450$ , y preferencialmente tal que  $25 \leq (m+n+p)q \leq 140$ ,

- R<sub>1</sub> representa hidrógeno o un radical metilo o etilo,
  - R<sub>2</sub> representa hidrógeno o un radical metilo o etilo,
  - R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece preferiblemente al grupo de vinílicos lo mismo que al grupo de ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de uretanos insaturados tal como por ejemplo acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil-isopropenil-benciluretano, aliluretano, igual que al grupo de éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o aún más al grupo de imidas etilénicamente insaturadas,
- 5
- R' representa hidrógeno o un radical hidrocarbonatado con 1 a 22, y preferencialmente 8 a 18 átomos de carbono, o un grupo iónico o ionizable tal como un fosfato, un fosfonato, un sulfato, un sulfonato, un carboxílico, o aún una amina primaria, secundaria o terciaria, o aún mezclas de estos, y representa preferencialmente un radical hidrocarbonatazo que tiene 1 a 12 átomos de carbono y muy preferencialmente un radical hidrocarbonatazo que tiene 1 a 4 átomos de carbono.
- 10
- Ó de la mezcla de varios monómeros de fórmula (I),
- 15
- c) de 0% a 50% de por lo menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados tal como N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida o N-[3-(dimetilamino) propil]metaacrilamida, y sus mezclas, o también de por lo menos un monómero no hidrosoluble tal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, los ésteres insaturados tal como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino)etil], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino)etil], los vinílicos tal como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados.
- El total de las proporciones de los constituyentes a), b) y c) es igual a 100%.
- 20
- 25
- Cuando el o los monómeros aniónicos con insaturación etilénica son monómeros aniónicos con insaturación etilénica y con función monocarboxílica o dicarboxílica y R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R' representan hidrógeno en o los monómeros con insaturación etilénica de fórmula (I), la etapa c) del proceso según la invención también se caracteriza en que la proporción molar del o de los monómeros con insaturación etilénica de fórmula (I) con respecto a los monómeros aniónicos con insaturación etilénica y con función monocarboxílica o dicarboxílica en el o los polímero(s) hidrófilo(s) del tipo peine es de 2:3 a 1:2 en el caso donde (m+n+p)q está entre 50 a 100, de 1:2 a 1:4 en el caso donde (m+n+p)q está entre 25 a 50, y de 1:4 a 1:10 en el caso donde (m+n+p)q está entre 12 a 25.
- 30
- 35
- 40
- En otra variante, la etapa c) del proceso según la invención se caracteriza también porque cuando el o los monómeros aniónicos con insaturación etilénica son monómeros aniónicos con insaturación etilénica y con función monocarboxílica o dicarboxílica y el o los monómeros con insaturación etilénica de fórmula (I) son ésteres de metacrilato del óxido de etileno o \*\*\* (m+n+p)q está entre 40 a 130, la proporción molar del o de los monómeros con insaturación etilénica de fórmula (I) con respecto a los monómeros aniónicos con insaturación etilénica y con función monocarboxílica o dicarboxílica en el o los polímero(s) hidrófilo(s) del tipo peine es de 1:2.
- Este o estos polímero(s) obtenido(s) bajo forma ácida, pueden ser igualmente neutralizados parcial o totalmente por uno o varios agentes de neutralización que disponen de una función neutralizante monovalente o de una función neutralizante polivalente tal como por ejemplo para la función monovalente se escogen dentro del grupo constituido por cationes alcalinos, en particular sodio, potasio, litio, amonio o aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas o cíclicas tales como por ejemplo estearilamina, etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), mono y dietilamina, ciclohexilamina, metilciclohexilamina, amino metil propanol, o también para la función polivalente se escogen dentro del grupo constituido por cationes divalentes alcalinotérreos, en particular magnesio y calcio, o también cinc, igual que para cationes trivalentes, donde en particular está el aluminio, o también para ciertos cationes de valencia más elevada.
- Cada agente de neutralización interviene entonces según las tasas de neutralización propias de cada función de valencia.
- 45
- 50
- El Solicitante tiende a indicar que dicho o dichos polímero(s) hidrófilo(s) del tipo peine, cuando se aplican según el proceso de la invención, pueden estar en estado de polvo seco o en el estado líquido, es decir bajo la forma de una emulsión o de una suspensión acuosa, y que de manera preferencial, dicho(s) polímero(s) hidrófilo(s) del tipo peine se aplican en estado líquido. La persona versada en la materia sabrá aplicar tal(es) polímero(s) hidrófilo(s) del tipo peine en estado líquido de tal manera que la cantidad de líquido dentro de dicha unidad de molienda sea inferior a 15% en peso seco de dicho material dentro de dicha unidad de molienda.
- Según otra variante, el o los polímero(s) hidrófilo(s) del tipo peine son tratados y separados en varias fases por uno o varios solventes polares que pertenecen notoriamente al grupo constituido por agua, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanotes, acetonas, tetrahidrofurano o sus mezclas, antes de aplicarlos en la etapa c).

En este caso, este (estos) polímero(s) hidrófilo(s) del tipo peine son destilados con el fin de eliminar el solvente presente luego de su fraccionamiento, antes de aplicarlos en la etapa c).

5 Con respecto a el o los polímero(s) hidrófilo(s) del tipo peine aplicados durante la etapa c) del proceso, la invención también puede caracterizarse porque dicho(s) polímero(s) hidrófilo(s) del tipo peine presentan cada uno un peso molecular ponderado (PM) entre 1800 a 100000 g/mole, y preferiblemente entre 20000 a 50000 g/mole.

10 En lo que se refiere a la cantidad de el o los polímero(s) hidrófilo(s) del tipo peine empleados en la presente invención, esta cantidad debe ser determinada por la persona versada en la materia en función del objetivo final en términos de tamaño de partículas. De todos modos, puede ser ventajoso aplicar entre 0,005 a 1,0% en peso seco, preferiblemente 0,03 a 0,5% en peso seco de polímero hidrófilo del tipo peine, con respecto al peso seco del material triturado en cada unidad de molienda.

Según otra variante, el proceso de acuerdo con la presente invención puede llevarse a cabo de tal manera que la cantidad del o los polímero(s) hidrófilo(s) del tipo peine aplicada en cada unidad de molienda esté comprendida entre 0,1 y 1 mg de polímero hidrófilo del tipo peine por m<sub>2</sub> de material recuperado, y preferencialmente comprendido entre 0,2 y 0,6 mg de polímero hidrófilo del tipo peine por m<sub>2</sub> de material recuperado.

15 De manera adicional, puede ser interesante emplear por lo menos un polímero hidrófilo del tipo peine caracterizado porque, cuando se somete a una temperatura de 45°C durante un periodo de 16 horas, más de 75%, preferiblemente más de 90% de 50 mg del o los polímero(s) hidrófilo(s) del tipo peine puesto en 50 ml de agua, no son volátiles.

20 Las diversas formas del o los polímero(s) hidrófilo(s) del tipo peine según el proceso de la presente invención pueden ser mezclados entre ellos de manera que se forma una mezcla de por lo menos dos polímeros hidrófilos del tipo peine utilizables en la etapa c) del proceso de la presente invención.

25 Las diversas formas del o los polímero(s) hidrófilo(s) del tipo peine aplicadas en el proceso de la presente invención pueden también ser mezclados con agentes que no son del tipo peine antes o durante la etapa c) del proceso. En este caso, es preferible que dicho polímero hidrófilo del tipo peine represente por lo menos 50% en peso, preferiblemente por lo menos 85% en peso, y más preferiblemente por lo menos 95% en peso, del peso total constituido por el o los polímero(s) hidrófilo(s) del tipo peine y de los agentes que no son del tipo peine.

En una variante particular de la presente invención, el agente que no es del tipo peine es un carbohidrato, un polietilenglicol (PEG), triisopropanol amina (TIPA), o sus mezclas.

30 Dicho PEG puede ser utilizado ventajosamente en combinación con un polímero hidrófilo del tipo peine de peso molecular comprendido entre 500 y 10000, preferiblemente entre 1000 a 8000 g/mole, y en una proporción PEG:polímero hidrófilo del tipo peine igual a 50:50.

Dicha TIPA puede ser utilizada ventajosamente en combinación con un polímero hidrófilo del tipo peine en una proporción TIPA:polímero hidrófilo del tipo peine igual a 20:80.

Dicho carbohidrato puede ser sacarosa, sorbitol, o mezclas de estos.

35 El proceso de la presente invención puede ser aplicado particularmente para un material que comprende por lo menos 80%, preferiblemente por lo menos 90% en peso de carbonato de calcio con respecto al peso de dicho material en dicha unidad de molienda.

En lo que respecta al carbonato de calcio, se puede tratar de cal, mármol, tiza, dolomita o mezclas de estos, y preferiblemente se trata de cal, mármol o mezclas de estos.

40 La parte que no es carbonato de calcio del material en dicha unidad de molienda puede consistir de arcilla, silicato no arcilloso, sílice, o mezclas de estos. Preferiblemente, esta arcilla puede ser bentonita, caolín, fedelpasto, arcilla calcinada o mezclas de estos, y este silicato no arcilloso es un talco, mica o mezclas de estos.

45 En el proceso según la invención, la cantidad de líquido en la unidad de molienda es inferior a 15%, preferiblemente inferior a 10%, más preferiblemente inferior a 5%, y aún más preferiblemente inferior a 1% en peso, con respecto al peso seco total del material que se va a moler en dicha unidad de molienda. Esta cantidad de líquido está determinada por la pérdida de peso observada cuando el material molido en la unidad de molienda es calentado en una estufa a 120°C hasta que se obtenga un peso constante; la pérdida de peso expresada en porcentaje del peso de partida del material original indica el contenido de líquido.

El líquido en la unidad de molienda puede contener agua o uno o varios solventes orgánicos o uno o varios aditivos en estado líquido. Según una variante de la invención, este líquido contiene por lo menos 60%, y preferiblemente por lo menos 70% en peso de agua con respecto al peso del líquido.

5 En lo que respecta a las unidades de molienda aplicadas durante la etapa c), estas pueden consistir en por lo menos un molino de ruedas de molienda o por lo menos un molino de bolas que comprende bolas de molienda o un molino de pines. En cuanto a dichas unidades, puede ser ventajoso aplicar una velocidad periférica comprendida entre 5 y 60 m/s, preferiblemente entre 20 y 40 m/s. La temperatura alcanzada dentro de las unidades de molienda usadas durante la etapa c) está comprendida en general entre 5 y 150°C, y más particularmente entre 50 y 110°C.

10 En el caso del molino de bolas, las bolas de molienda presentes tienen una dureza Brinell entre 510 y 600. De preferencia, estas están hechas de hierro, tal como aleaciones a base de hierro con molibdeno o cromo, porcelana o silicatos, y tienen un diámetro promedio de bola comprendido entre 5 y 50 mm, preferiblemente entre 15 y 25 mm. En un aspecto preferido de la presente invención, estas bolas de molienda presentan una proporción de aspecto (proporción entre longitud/diámetro) comprendida entre 1/3 y 3/1. En ciertos casos, puede ser ventajoso utilizar bolas de molienda que presentan una distribución bimodal de diámetros.

15 Según otro aspecto preferido, estas bolas de molienda se presentan en una proporción volumétrica con respecto al material que se va a moler contenido en el molino de bolas comprendida entre 1,8:1 y 3,6:1, y preferiblemente esta proporción es igual a 2,5:1.

La etapa c) de la molienda en seco del proceso de acuerdo con la presente invención puede también ser seguida por una o varias etapas de clasificación d).

20 En el caso donde hayan 2 etapas de clasificación antes de toda etapa ulterior c), la una o la otra de estas 2 etapas puede tener lugar en serie o en paralelo.

Esta clasificación puede notoriamente hacerse en un clasificador del tipo ciclón o del tipo rotor. De todos modos es preferible que el flujo ascendente del gas de transporte de esta unidad de clasificación, que preferiblemente es aire, tenga una velocidad comprendida entre 3 y 15 m/s, preferiblemente entre 8 y 12 m/s.

25 En ciertos casos, puede ser ventajoso hacer recircular una parte del material emitido en la etapa de clasificación d) hacia la etapa c) para un molido adicional. Este es particularmente el caso para las partículas clasificadas que tengan un diámetro promedio por fuera de la gama requerida para los materiales molidos de la presente invención llamados "materiales recuperados". Puede ser interesante que los materiales recuperados de acuerdo con la presente invención presenten un  $d_{50}$  (diámetro promedio) comprendido entre 0,7 y 150 micrones, preferiblemente entre 1 y 45 micrones, y más preferiblemente entre 1.2 y 5 micrones.

30 En el caso donde los materiales recuperados son extraídos luego de la etapa de clasificación y donde los materiales restantes son reintroducidos al nivel de la etapa c), puede ser interesante volver a agregar una cantidad fresca de material triturado correspondiente a la cantidad de material recuperado emitido en la etapa d) al nivel de la etapa c), con el objeto de mantener un peso constante de material en la unidad de molienda.

35 Otro objetivo de la invención consiste en los productos caracterizados en que se obtienen por el proceso de la presente invención.

40 Otro objetivo de la presente invención es la utilización del producto emitido en las etapas c) o d) o e) del proceso según la invención, en un proceso de molienda en húmedo, dicha molienda en húmedo puede tener lugar en la presencia eventual de agentes de dispersión, con el fin de obtener un producto molido con un  $d_{50}$  (diámetro promedio) entre 0,4 y 1,0 micrones, y preferiblemente a fin de obtener un producto molido con un  $d_{50}$  (diámetro promedio) entre 0,6 y 0,9 micrones.

## EJEMPLOS

Los ejemplos siguientes son no limitativos y se dejan aquí con el fin de ilustrar ciertos aspectos de la presente invención, y no tienen el objetivo de ninguna manera en limitar el alcance de la presente invención.

45 Método de Medida

Las características granulomáticas medidas en los ejemplos siguientes se determinan a partir de medidas efectuadas con un granulómetro Malvern™ Mastersizer™ S versión 2.8 para los tamaños de partícula inferiores a 100 micrones y por tamizado para los tamaños de partícula superiores a 100 micrones.

Agentes auxiliares de Molienda

Los agentes auxiliares de Molienda referenciados como PEG6000 consisten en polietilenglicol con un peso molecular de 6000 g/mole, y se han obtenido de la compañía FLUKA™.

5 Los agentes auxiliares de molienda referenciados como MPG consisten de 1,2-propanediol, y se obtienen de la compañía FLUKA™.

Los agentes auxiliares de molienda referenciados como EG consisten en etilenglicol, y se han obtenido de la compañía FLUKA™.

10 Los agentes auxiliares de molienda referenciados como PP1 consisten de un polímero formado mediante la polimerización radical de 14,0% molar de metacrilato de polietilenglicol de peso molecular 2000 g/mole, 66,0% molar de ácido acrílico y 20,0% molar de ácido maleico, y presenta un peso molecular de 45.300 g/mol.

Los agentes auxiliares de molienda referenciados como PP2 consisten en un polímero formado mediante la polimerización radical de 27,4% molar de metacrilato de polietilenglicol compuesto molecular de 2000 g/mole, 33,6% molar de ácido acrílico, y 39,0% molar de ácido maleico, y presenta un peso molecular de 46.870 g/mole.

15 Los agentes auxiliares de molienda referenciados como PP3 consisten de un polímero formado mediante la polimerización radical de 41,3% molar de metacrilato de polietilenglicol con peso molecular de 2000 g/mole y 58,8 % molar de ácido maleico, y presenta un peso molecular de 48.000 g/mole.

Los agentes auxiliares de molienda referenciados como PP4 consisten de un polímero formado mediante la polimerización radical de 15,4% molar de metacrilato de polyetilenglicol con peso molecular de 5000 g/mole, 67,0% molar de ácido acrílico y 17,6% molar de ácido maleico, y presenta un peso molecular de 36000 g/mole.

20 Los agentes auxiliares de molienda referenciados como PP5 consisten de un polímero formado mediante ala polimerización radical de 31,0% molar de metacrilato de Polietilenglicol con peso molecular de 5000 g/mole, 33,8% de ácido acrílico y 35,2% molar de ácido maleico, y presenta un peso molecular de 49.270 g/mole.

25 Los agentes auxiliares de molienda referenciados como PP6 consiste de 46,8% molar de metacrilato de polietilenglicol de peso molecular de 5000 g/mole y 53,2% de ácido maleico, y presenta un peso molecular de 4700 g/mole.

30 Los agentes auxiliares de molienda referenciados como PP7 consiste de 1 polímero formado mediante la polimerización radical de 81,3% un peso de metacrilato de polietilenglicol con peso molecular de 2000 g/mole, y 18,7% en peso de ácido acrílico, y presentan un peso molecular de 35000 g/mole. Los grupos carboxilos de los monómeros aniónicos (ácido acrílico) de los monómeros aniónicos (ácido acrílico) se neutralizan completamente por el sodio.

Los agentes auxiliares de molienda referenciados como PP8 consisten de un polímero formado mediante por la polimerización radical de 84,4% en peso de metacrilato de polietilenglicol de peso molecular de 5000 g/mole,y 15,6% en peso de ácido acrílico, y presentan un peso molecular de 42000 g/mole. Los grupos carboxilos de los monómeros aniónicos (ácido acrílico) se neutralizan completamente por el sodio.

35 Los agentes auxiliares de molienda referenciados como PP9 consisten de un polímero formado mediante la polimerización radical de 93,2% en peso de un monoéter de ácido maleico con cadenas laterales de polietilenglicol de peso molecular de 5600 g/mole, y 6,8% de ácido maleico, y presentan un peso molecular de 35000g/mole.

40 Antes de aplicarlos, los agentes auxiliares de molienda mencionados arriba se colocan en suspensión acuosa de tal manera que representan un 60% en peso con respecto al peso total de la suspensión acuosa, y con el fin de obtener una suspensión fluida. La cantidad de agua así introducida dentro del proceso de molienda a raíz de estas suspensiones de los agentes auxiliares de molienda debe corresponder a una cantidad de agua inferior a 1% en peso con respecto al peso total del material dentro del recinto de molienda.

**Ejemplo 1**

45 Este ejemplo ilustra la capacidad de molienda mejorada en un proceso de acuerdo con la presente invención, utilizando un molino de bolas y un mármol de Austria, con respecto a un proceso en el que no se aplica un agente auxiliar de molienda en seco o un agente auxiliar de molienda en seco del estado de lat.

Antes de la molienda, el mármol de diámetro 5 cm se ha triturado previamente en un molino de martillo:

La distribución de los tamaños luego de esta etapa de triturado se da en la tabla que sigue.

TABLA 1

Fracción de partículas cuyo diámetro es:	%
>1mm	17.2
500 µm -1mm	16.5
200-500 µm	18.8
100-200 µm	12.8
50-100 µm	16.3
< 50	18.4

- 5 Este mármol se ha introducido dentro del molino de bolas "HOSOKAWA™ Ball Mill S.O 80/32" comercializado por la compañía HOSOKAWA™ (que utiliza 100 Kg de bolas de molienda en hierro Cylpeg™, tiene forma de tonel con un diámetro de 25 mm), con el fin de obtener un material molido que tenga un diámetro y medio igual 1,5 µm y que tenga un consumo de aire de 300 m<sup>3</sup>/hora.

La molienda en seco se realiza de manera continua.

- 10 La salida de la cámara de molienda se equipa con abertura de 20x6 mm y conduce a un clasificador Alpine Turboplex™ 100ATP comercializado por la compañía ALPINE™. El clasificador se calibra para 300 m<sup>3</sup>/hora mientras que su velocidad de giro y velocidad del aire se calibran de manera que se obtenga un material molido que presente un diámetro inferior o igual a un valor dado (el material así molido se llama material recuperado); los materiales molidos restantes de diámetro superior a este valor son reintroducidos dentro de la alimentación del molino.

- 15 La molienda se lleva a cabo de tal manera que 15 Kg de material que se va a moler esté constantemente presente dentro del sistema... Así, la alimentación debe ser continua con la cantidad de material triturado fresco correspondiente a la cantidad de material recuperado y que salga del sistema para mantener 15 Kg de material dentro del sistema.

- 20 Después del arranque del sistema y antes de registrar los resultados que se indican abajo, se hace funcionar el sistema hasta obtener valores estables para la cantidad de material molido valorizable, la capacidad de la molienda y la energía consumida en la molienda.

Los agentes auxiliares de molienda en seco han sido introducidos dentro del sistema de molienda con el objeto de mantener una cantidad constante de agentes auxiliares de molienda con respecto al material que se va a moler.

TABLA 2

Ensayo	Tipo de Agente Auxiliar de molienda	Cantidad de Agente Auxiliar de Molienda ppm	Velocidad de giro del clasificador (rpm)	Porcentaje de Partículas con un diámetro < 2µm/<1µm	Producto molido d <sub>50</sub> (µm).	Capacidad de la molienda(Kg/h)
--------	-------------------------------------	---	--	---	---------------------------------------	--------------------------------

INVENCION

A	PP6	1500	1000	72/27	1.5	5.6
B	PP2	1500	1000	66/24	1.6	6.5



C	PP5	1500	1000	68/25	1.5	5.5
D	PP1	1500	1000	68/25	1.5	6.9
E	PP4	1500	1000	68/24	1.5	5.7
F	PP3	1500	1000	71/27	1.5	6.6
G	PP7	1500	1000	73/26	1.4	5.8
H	PP9	1500	1000	70/23	1.5	5.6
Técnica anterior						
J	Ninguno	--	1000	72/25	1.5	3.7
K	MPG	1500	1000	70/26	1.5	5.2
L	EG	1500	1000	69/27	1.5	5.3

Los resultados de la tabla 2 (que tiene un margen de error de 10%, demuestran claramente que la capacidad de molienda se ha mejorado en el cuadro de la invención.

**Ejemplo 2**

5 Este ejemplo ilustra la capacidad de molienda mejorada en un proceso de acuerdo con la presente invención, usando un molino de times y un mármol italiano del sur de Tirol, con respecto a un procedimiento que usa un agente auxiliar de molienda de la técnica anterior.

10 Antes de la molienda, el mármol de diámetro medio entre 1 a 10 cm ha sido previamente triturado en un molino de martillo y se ha tamizado a un mm con el fin de recuperar la fracción que tenga un diámetro superior a un mm para la molienda descrita de aquí en adelante.

La distribución de tamaño de partículas luego de esta etapa de triturado se da en la tabla que sigue

TABLA 3

Fracción de partículas cuyo diámetro es:	%
2800 Mm - 5000 Mm	15%
1000 Mm - 2800 Mm	80 %
< 1000 Mm	<1%

15 2500 g del mármol de la tabla 3 ha sido tratados por los agentes indicados abajo bajo una agitación de dos horas en presencia del agente dentro de un recinto giratorio antes de ser introducido manualmente durante un periodo de 15 minutos en un molino de times de tipo Kolloplex 160z (diámetro del rotor 16 cm, velocidad de rotor 14000rpm) comercializado por la compañía HOSOKAWA™. Luego de la molienda el material recuperado se tamiza en un tamiz de 100 micrones. La fracción recuperada por un diámetro inferior de 100 micrones ha sido analizada por Malvern.

20 Con el fin de ilustrar el proceso, 500 ppm de un agente auxiliar de molienda que consiste de 50% en peso de PP8 y 50% en peso de PEG 6000 se agrega al mármol en forma de una solución acuosa que tiene 15% en peso de este agente.

Con el fin de ilustrar el proceso según la técnica anterior 500 PPM de un agente auxiliar de molienda que consiste en MPG se agrega al mármol en forma de una solución acuosa que tiene 15% peso de este agente.

Los resultados se dan en la tabla que sigue.

TABLA 4

Técnica Anterior		Invención	
99.1%	< 100 Mm	99.5 %	< 100 Mm
d <sub>90</sub>	39.2 Mm	d <sub>90</sub>	38.7 Mm
d <sub>50</sub>	15.0 Mm	d <sub>50</sub>	15.0 Mm
d <sub>10</sub>	2.2 Mm	d <sub>10</sub>	2.4 Mm

- 5 El proceso según la invención permite obtener un producto comparable a aquel obtenido por el proceso que utiliza un agente de la técnica anterior.

**Ejemplo 3**

La volatilidad de los diferentes agentes auxiliares de la molienda en diferentes solventes se ha comparada, después de almacenamiento durante 16 horas en una estufa ventilada a 45°C.

- 10 En cada uno de esos ensayos, 50 mg del agente auxiliar de molienda indicado se ha introducido dentro de una cubeta abierta y se ha mezclado con 50 ml de solvente antes de su introducción en la estufa.

El grado de volatilidad se ha determinado midiendo el peso residual dentro de cada balón después de un periodo de 16 horas, con el fin de calcular el porcentaje de pérdida en peso del agente auxiliar de molienda.

TABLA 5

Agente de auxiliar de molienda en secuencia	Volatilidad en agua	Volatilidad en metanol	Volatilidad en etanol
Según la invención			
PP1/PP2/PP3	< 10 %	< 10 %	< 10 %
PP4/PP5/ PP6	< 10 %	< 10 %	
mezcla 1:1 en peso de PP8 y PEG 6000	< 10 %	< 10 %	< 10 %
PP7	<10%	<10%	<10%
Según la técnica anterior			
MPG	> 90%	> 90%	
EG	> 90%	> 90%	

- 15 Los resultados de la tabla 5 demuestran que los agentes auxiliares de molienda según la técnica anterior son más volátiles que aquellos utilizados en el proceso de la invención, sin importar su baja presión de vapor.

**Ejemplo 4**

Este ejemplo ilustra la capacidad de la molienda mejorada en un proceso de acuerdo con la presente invención, usando un molino de bolas y un mármol italiano, con respecto a un proceso que no usa agente auxiliar de molienda en seco.

- 5 Antes de la molienda, el mármol de diámetro promedio de 5 cm se tritura previamente en un molino de martillo.

La distribución de tamaños luego de esta etapa de triturado se da en la tabla que sigue.

TABLA 6

Fracción de partículas cuyo diámetro es:	%
> 1 mm	30.70
500µm - 1mm	8.40
200-500 µm	17.50
100-200 µm	19.10
< 100 µm	24.30

- 10 Este mármol se ha introducido en un molino de bolas "HOSOKAWA™ Ball Mill S.O. 80/32" comercializado por la compañía HOSOKAWA™ (que utiliza 100 Kg de bolas de molienda hechas en hierro Cylpeb™, en forma de tonel que tiene un diámetro promedio de 25 mm), con el fin de obtener un material molido que tenga un diámetro medio igual a 3 µm y con un flujo de aire de 300 m<sup>3</sup>/hora.

La molienda en seco se realiza de manera continua.

- 15 La salida de la cámara de molienda se equipa con una abertura de tamaño 20 x 6 mm y conduce a un clasificador ALPINE Turboplex™ 100 ATP comercializado por ALPINE™. El clasificador se calibra para 300 m<sup>3</sup>/hora y su velocidad de giro y la velocidad del aire se calibran de manera que se obtenga un material molido que presente un diámetro inferior o igual a un valor dado (el material así molido será llamado material recuperado); los materiales molidos restantes de diámetro superior a este valor son reintroducidos en la alimentación del molino.

- 20 La molienda se realiza de tal manera que 15 Kg de material en el molino esté constantemente presente en el sistema. De este modo la alimentación es dada continuamente con la cantidad de material triturado fresco correspondiente a la cantidad de material recuperado que salga del sistema y de esta manera se mantiene los 15 Kg de material dentro del sistema. La duración del ensayo es igual a 6 horas.

El agente auxiliar de molienda en seco se introduce en el sistema de molienda de manera que se mantenga una cantidad constante de agente auxiliar de molienda con respecto al material que se va moler.

- 25 Este agente auxiliar de molienda, referenciado como PP10, consiste de un polímero formado mediante la copolimerización radical de 25,0% en peso de Metacrilato de Polietilenglicol de peso molecular de 1100 g/mole funcionalizado por un radical R' hidrófobo de Hexil 1-decanilo, y de 75,0% peso de ácido acrílico, y presenta un peso molecular de 35000 g/mole. Los grupos carboxilo del monómero aniónico (ácido acrílico) se neutralizan completamente por el sodio.

TABLA 7

Ensayo	Tipo de Agente Auxiliar de molienda	Agente Auxiliar de Molienda (peso molecular g/mol)	Cantidad de agente auxiliar de molienda (ppm)	Velocidad de giro del clasificador (rpm)	Producto molido $d_{50}(\mu\text{m})$ .	Capacidad de la molienda(Kg/h)
De acuerdo con la invención						
L	PP10	35000	1500	7000	2.91	5.04
Testigo						
M	Ninguno	----	0	7000	3.00	< 1.0

Los resultados de la tabla 7 (que tiene un margen de error de 10%, demuestran claramente que la capacidad de molienda se ha mejorado dentro del marco de la invención.

## 5 Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la utilización de un carbonato de calcio molido en seco según la invención, en un proceso de molienda húmedo.

10 Para lograrlo se prepara una suspensión acuosa a 75% de materia seca de carbonato de calcio para colocarlo en suspensión en agua de 5 Kg de carbonato de calcio seco obtenido según el ejemplo 4 en presencia de 0,8% en peso seco de una sal de ácido poliacrílico (proporción sodio/magnesio =1:1 calculados sobre los grupos carboxílicos) de peso molecular  $P_m$  del orden de 6000 dalton y de una polidispersidad igual a 2,5.

15 Enseguida se hace circular esta suspensión acuosa de carbonato de calcio en un molino de bolas del tipo Dynomill de la empresa firma Bachofen (Suiza) de manera que 90% en peso de las partículas de la suspensión acuosa obtenida tengan un diámetro esférico igual a 2 micrómetros. Las bolas de molienda utilizadas son bolas de óxido de circonio estabilizadas con itrio y tienen un diámetro comprendido entre 0,5 y 1,5 mm.

La suspensión acuosa de carbonato de calcio obtenida tiene por lo tanto las siguientes características:

-Distribución del tamaño de partículas determinado por medio de un Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics: 89% en peso < 2 micrómetros, 62% en peso <1 micrómetro, 18% en peso <0,2 micrómetros.

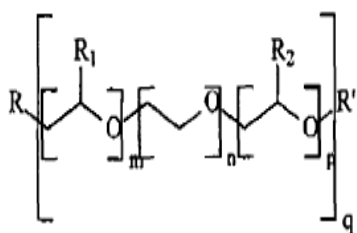
20 -Viscosidad Brookfield (viscosímetro Brookfield RVT tipo móvil 3) a 100 vueltas/minuto: 1710 mpas después de un minuto de medida a una concentración en peso seco de 75,5%,

-Viscosidad Brookfield (viscosímetro Brookfield tipo RVT móvil 3) a 100 vueltas/minutos: 715 mpas después de un minuto de medida a una concentración en peso seco de 71,9%.

25 Este ejemplo muestra que una molienda en vía húmeda que usa un carbonato de calcio seco obtenido por el proceso según la invención es posible a una concentración en sólidos elevada(>73%) correspondiente con una concentración de carbonato de calcio en las suspensión acuosa superior a 50% en volumen de suspensión.

## REIVINDICACIONES

1. Proceso de Molienda en seco de uno o más materiales minerales que comprenden por lo menos un carbonato de calcio, caracterizado porque dicho proceso comprende las etapas de:
- 5 a) Triturar el o los materiales minerales en por lo menos una unidad de triturado hasta la obtención de un material triturado con un  $d_{95}$  inferior a 10 cm;
- b) Eventualmente, mejorar todo o parte del material triturado según la etapa a);
- c) Moler en seco el material triturado según la etapa a) o b) en por lo menos una unidad de molienda:
- 10 i) En presencia de por lo menos un polímero hidrófilo del tipo peine que contiene por lo menos una función óxido de polialquileno insertada en por lo menos un monómero con insaturación etilénica,
- ii) De tal manera que la cantidad de líquido dentro de dicha unidad de molienda es inferior a 15% en peso seco de dicho material triturado en la dicha unidad de molienda;
- d) Eventualmente clasificar el material molido en seco según la etapa c) con por lo menos una unidad de clasificación.
- 15 e) Eventualmente repetir las etapas c) o d) sobre todo o parte del material molido en seco emitido de las etapas c) o d);
- y caracterizado porque el material recuperado luego de la etapa c) o d) o e) tienen un  $d_{50}$  (diámetro promedio) de 0,5 a 500 micrones.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa c), el o los monómeros con insaturación etilénica sobre el cual o los cuales se injerta por lo menos una función óxido de polialquileno tienen cada uno un peso molecular ponderal (pm) comprendido entre 500 y 20000 g/mole.
- 3 Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la etapa c), los dichos monómeros con insaturación etilénica son no iónicos o aniónicos.
4. El proceso según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la etapa c), solamente una función óxido de polialquileno se injerta sobre el dicho o los dichos monómeros con insaturación etilénica.
- 25 5. El Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en la etapa c), por lo menos uno de los monómeros con insaturación etilénica sobre la cual se injerta por lo menos una función óxido de polialquileno es un monómero de fórmula (i):



(i)

En la cual

- 30 -m y p representa un numero de motivos de óxido de alquileno inferior o igual a 125
- n representa numero de motivos de óxido de etileno inferior o igual a 125

-q representa un numero entero por lo menos igual a 1 y tal que  $12 \leq (m+n+p)q \leq 450$ , y preferiblemente tal que  $25 \leq (m+n+p)q \leq 140$ ,

-R<sub>1</sub> representa hidrógeno o un radical metilo o de etilo

-R<sub>2</sub> representa hidrógeno o radical metilo o etilo.

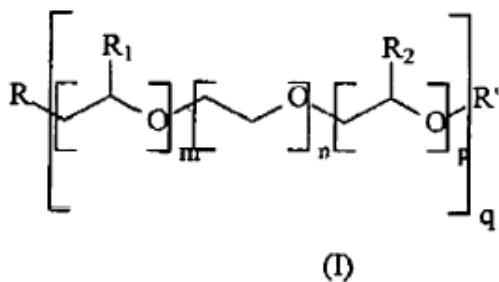
5 -R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece preferencialmente al grupo de vinílicos así como el grupo de de ésteres, acrílico, metacrílico, maleico, itaccónico, protónico, vinilftálico así como al grupo poliuretanos insaturados tal como los acriluretanos, metacriluretano,  $\alpha,\alpha$ -dimetil- isopropenil-benci uretano, alil uretano, lo mismo que grupos de éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o aún al grupo de amidas o de imidas epilemicamente insaturadas,

10 -R' representa hidrógeno o un radical hidrocarbonatado que tiene 1 a 22, y preferiblemente 8 a 18 átomos de carbono, o un grupo icónico o ionizable tal como un fosfato o un fosfonato, un sulfato, un sulfonato, un carboxílico o aún una amina primaria, secundaria, terciaria, o aún sus mezclas.

6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5 caracterizado porque el radical R' representa un radical hidrocarbonatado lineal o ramificado.

15 7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6 caracterizada en que el radical R' representa al radical exil 1 decanilo.

8. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la etapa c), por lo menos 3 de dichos monómeros con insaturación etilénica sobre la cual se injerta por lo menos una función óxido de polialquileno son monómeros de fórmula (1):



20

En la cual

-m y p representa un numero de motivos de óxido de alquileno inferior o igual 125

-n representa numero de motivos de óxido de etileno inferior o igual a 125

25 -q representa un numero entero por lo menos igual a 1 y tal que  $12 \leq (m+n+p)q \leq 450$ , y preferiblemente tal que  $25 \leq (m+n+p)q \leq 140$ ,

-R<sub>1</sub> representa hidrógeno o un radical metilo o de etilo

-R<sub>2</sub> representa hidrógeno o radical metilo o etilo.

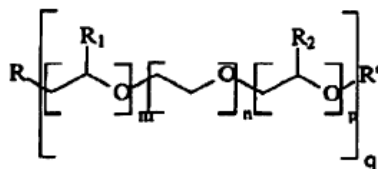
30 -R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece preferencialmente al grupo de vinílicos así como el grupo de de ésteres, acrílico, metacrílico, maleico, itaccónico, protónico, vinilftálico así como al grupo poliuretanos insaturados tal como los acriluretanos, metacriluretano,  $\alpha,\alpha$ -dimetil- isopropenil-benci uretano, alil uretano, lo mismo que grupos de éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o aún al grupo de amidas o de imidas epilemicamente insaturadas,

35 -R' representa hidrógeno o un radical hidrocarbonatado que tiene 1 a 22, y preferiblemente 8 a 18 átomos de carbono, o un grupo icónico o ionizable tal como un fosfato o un fosfonato, un sulfato, un sulfonato, un carboxílico o aún una amina primaria, secundaria, terciaria, o aún sus mezclas.

9. Procesos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizado porque en la etapa c), el o los polímeros hidrófilos de tipo peine están constituidos:

a) de por lo menos un monómero aniónico con insaturación etilénica y una función monocarboxílica o dicarboxílica o fosfórica o sulfónica o sus mezclas,

5 b) de por lo menos un monómero de fórmula (1):



(I)

En la cual

-m y p representa un numero de motivos de óxido de alquileo inferior o igual 125

-n representa numero de motivos de óxido de etileno inferior o igual a 125

10 -q representa un numero entero por lo menos igual a 1 y tal que  $12 \leq (m+n+p)q \leq 450$ , y preferiblemente tal que  $25 \leq (m+n+p)q \leq 140$ ,

-R<sub>1</sub> representa hidrógeno o un radical metilo o de etilo

-R<sub>2</sub> representa hidrógeno o radical metilo o etilo.

15 -R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece preferencialmente al grupo de vinílicos así como el grupo de ésteres, acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, protónico, vinilftálico así como al grupo poliuretanos insaturados tal como los acriluretanos, metacriluretano,  $\alpha,\alpha$ -dimetil- isopropenil-benci uretano, alil uretano, lo mismo que grupos de éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o aún al grupo de amidas o de imidas epilemicamente insaturadas,

20 -R' representa hidrógeno o un radical hidrocarbonatado que tiene 1 a 22, y preferiblemente 8 a 18 átomos de carbono, o un grupo icónico o ionizable tal como un fosfato o un fosfonato, un sulfato, un sulfonato, un carboxílico o aún una amina primaria, secundaria, terciaria, o aún sus mezclas, representa un radical hidrocarbonatado que tiene 1 a 12 átomos de carbono y más preferencialmente un radical hidrocarbonatado que tiene 1 a 4 átomos de carbono o

la mezcla de varios monómeros de fórmula 1),

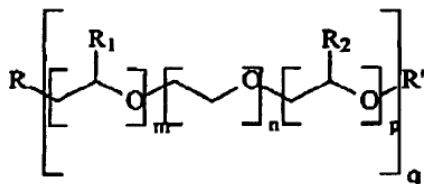
25 c) eventualmente por lo menos 1 monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados tal como el N-(3-(dimetilamino propil)acrilamida) o el N-(3-(dimetilamino) propil)metacrilamida, y sus mezclas, o bien aún de un monómero no hidrosoluble tal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo los ésteres insaturados tales como el metacrilato N-[2-(dimetil)amino]etil] o el acrilato de N-[2-(dimetil)amino]etil], los vinílicos tales como el acetato de vinilo, vinilpirrolidona, el estireno, el alfametil estireno y sus derivados.

30 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque en la etapa c) el dicho o los dichos polímeros hidrófilos del tipo peine están constituidos:

35 a) de por lo menos un monómero aniónico con insaturación etilénica escogido entre los monómeros con insaturación etilénica y con una función monocarboxílica tal como el ácido acrílico o metacrílico, o aún los hemiestres de diácidos tales como los monoésteres C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de los ácidos maleico o itacónico, o sus mezclas, o escogido entre los monómeros con insaturación etilénica con una función dicarboxílica tal como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maleico, o aún los anhídridos de ácidos carboxílicos, tales como anhídrido maleico, o escogido entre los monómeros con insaturación etilénica con una función sulfónica tal como ácido acrilamido- metil-propano-sulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el ácido vinil sulfónico y el ácido estireno sulfónico, o bien aún escogido entre los monómeros con insaturación etilénica y con una función fosfórica tales como el ácido vinil fosfórico, el fosfato de

metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, o aún escogido entre los monómeros con insaturación etilénica y con una función fosfónica tal como el ácido vinil fosfónico, o sus mezclas,

b) de por lo menos un monómero con insaturación etilénica de la fórmula (I):



5 (I)

en la cual:

- m y p representan un número de motivos de óxido de alquileo inferior o igual a 125,

- n representa un número de motivos de óxido de etileno inferior o igual a 125,

10 - q representa un número entero por lo menos igual a 1 y tal que  $12 \leq (m+n+p)q \leq 450$ , y preferencialmente tal que  $25 \leq (m+n+p)q < 140$ ,

- R<sub>1</sub> representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,

- R<sub>2</sub> representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,

15 - R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece preferencialmente al grupo de vinílicos, así como al grupo de ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos, crotónicos, vinilftálicos, así como al grupo de uretanos insaturados tales como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil-isopropenilbenciluretano, aliluretano, lo mismo que el grupo de éteres alílicos o vinílicos, sustituidos o no, o aún al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturadas,

20 - R' representa hidrógeno o un radical hidrocarbonatado que tiene 1 a 22, y preferencialmente 8 a 18, átomos de carbono, o un grupo iónico o ionizable tal como un fosfato, fosfonato, un sulfato, un sulfonato, un carboxílico, o aún amina primaria, secundaria o terciaria, o aún sus mezclas, y representa preferencialmente un radical hidrocarbonatado que tiene 1 a 12 átomos de carbono, y más preferencialmente un radical hidrocarbonatado que tiene 1 a 4 átomos de carbono,

o una mezcla de varios monómeros de la fórmula (I).

25 c) eventualmente por lo menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados tales como N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, y bien sus mezclas, o aún por lo menos un monómero no hidrosoluble tal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, los ésteres insaturados tales como metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etil], o acrilato de N-[2-(dimetilamino) etil], los vinílicos tales como acetato de vinilo, vinilpirrolidona, estireno, alfametilestireno y sus derivados.

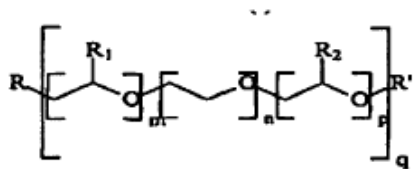
30 11. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque en la etapa c) el dicho o los dichos polímeros hidrófilos del tipo peine están constituidos, expresado en peso:

35 a) de 1% a 15% y aún más particularmente de 2% a 10% de por lo menos un monómero aniónico con insaturación etilénica escogido entre los monómeros con insaturación etilénica y con una función monocarboxílica tal como el ácido acrílico o metacrílico, o aún los hemiésteres de diácido tales como los monoésteres C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de ácidos maleico o itacónico, o sus mezclas, o escogido entre los monómeros con insaturación etilénica con y una función dicarboxílica tal como ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maleico, o aún los anhídridos de ácidos carboxílicos, tal como anhídrido maleico, o escogido entre los monómeros con insaturación etilénica y con una función sulfónica tal como acrilamido-metil-propano- sulfónico, metalilsulfonato de sodio, ácido vinil sulfónico y ácido estireno sulfónico, o bien aún escogido entre los monómeros con insaturación etilénica con una función fosfórica tal como ácido vinil fosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato



de acrilato de etilenglicol, o aún escogido entre los monómeros con insaturación etilénica con una función fosfónica tal como ácido vinil fosfónico, o sus mezclas,

b) 80% a 99%, y aún más particularmente de 90% a 98%, de por lo menos un monómero con insaturación etilénica de la fórmula (I):



(I)

5

en la cual:

- m y p representan un número de motivos de óxido de alquileo inferior o igual a 125,

- n representa un número de motivos de óxido de etileno de inferior o igual a 125,

10 - q representa un número entero por lo menos igual a 1 y tal que  $12 \leq (m+n+p)q \leq 450$ , y preferencialmente tal que  $25 \leq (m+n+p)q < 140$ ,

- R<sub>1</sub> representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,

- R<sub>2</sub> representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,

15 - R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, que pertenece preferencialmente al grupo de vinílicos, así como al grupo de ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos, crotónicos, vinilftálicos, así como al grupo de uretanos insaturados tales como acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil- isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de éteres alílicos o vinílicos, sustituidos o no, o aún al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturadas,

20 - R' representa hidrógeno o un radical hidrocarbonatado que tiene 1 a 22, y preferencialmente 8 a 18, átomos de carbono, o un grupo iónico o ionizable tal como un fosfato, fosfonato, un sulfato, un sulfonato, un carboxílico, o aún amina primaria, secundaria o terciaria, o aún sus mezclas, y representa preferencialmente un radical hidrocarbonatado que tiene 1 a 12 átomos de carbono, y más preferencialmente un radical hidrocarbonatado que tiene 1 a 4 átomos de carbono, o una mezcla de varios monómeros de la fórmula (I),

25 c) 0% a 50% de por lo menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados tales como N-[3-(dimetilamino) propil] acrilamida o N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, y sus mezclas, o bien aún por lo menos un monómero no hidrosoluble tal como los acrilatos o metacrilatos de alquilo, los ésteres insaturados tales como metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etil], o acrilato de N-[2-(dimetilamino) etil], los vinílicos tales como acetato de vinilo, vinilpirrolidona, estireno, alfametilostireno y sus derivados, el total de las proporciones de los constituyentes a), b) y c) son iguales a 100%.

30 12. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque cuando el o los monómeros aniónicos con insaturación etilénica son monómeros aniónicos con insaturación etilénica y con una función monocarboxílica o dicarboxílica y R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R' representan hidrógeno dentro del monómero o los monómeros con insaturación etilénica de la fórmula (I), la proporción molar del monómero o de los monómeros con insaturación etilénica de la fórmula (I) con respecto a los monómeros aniónicos con insaturación etilénica y con una función monocarboxílica o dicarboxílica en el o los polímeros hidrófilos del tipo peine es de 2:3 a 1:2 en el caso donde (m + n + p)q es 50 a 100, 1:2 a 1:4 en el caso donde (m + n + p)q es 25 a 50, y 1:4 a 1:10 en el caso donde (m + n + p)q es 12 a 25.

40 13. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado porque cuando el o los monómeros aniónicos con insaturación etilénica son monómeros aniónicos con insaturación etilénica con una función monocarboxílica o dicarboxílica y el o los monómeros con insaturación etilénica de la fórmula (I) son ésteres de metacrilato de óxido de etileno o (m + n + p)q está 40 a 130, la proporción molar del monómero o de los monómeros

con insaturación etilénica de la fórmula (I) con respecto a los monómeros aniónicos con insaturación etilénica con una función monocarboxílica o dicarboxílica dentro del o los polímeros hidrófilos del tipo peine es de 1:2.

- 5 14. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque en la etapa c), cuando el o los polímeros hidrófilos de tipo peine están bajo la forma ácida, estos son neutralizados parcial o totalmente por uno o varios agentes de neutralización que disponen de una función neutralizante monovalente o una función neutralizante polivalente tal como, por ejemplo, para la función monovalente, aquellos escogidos dentro del grupo constituido por los cationes alcalinos, en particular el sodio, potasio, litio, amonio o las aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas y/o cíclicas, tales como, por ejemplo, la estearilamina, las etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), mono- y dietilamina, ciclohexilamina, metilciclohexilamina, amino metil propanol, morfolina, o bien aún para la función polivalente aquellos escogidos dentro del grupo constituido por cationes divalentes alcalinotérreos, en particular el magnesio y el calcio, o aún zinc, y lo mismo que para los cationes trivalentes, en particular el aluminio, o aún para ciertos cationes de valencia más elevada.
- 10 15. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque en la etapa c) el o los polímeros hidrófilos del tipo peine presentan cada uno un peso molecular ponderado (Pm) de 1,800 a 100,000 g/mol, y preferencialmente de 20,000 a 50,000 g/mol.
- 15 16. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque en la etapa c) el proceso utiliza entre 0.005 a 1.0% en peso seco, preferiblemente de 0.03 a 0.5% en peso seco, del polímero hidrófilo tipo peine, con respecto al peso en seco del material triturado en cada unidad de molienda.
- 20 17. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque en la etapa c) la cantidad del o los polímeros hidrófilos del tipo peine utilizados en cada unidad de molienda comprenden entre 0.1 y 1 mg del polímero hidrófilo del tipo peine por m<sup>2</sup> del material recuperado, y preferiblemente comprenden entre 0.2 y 0.6 mg del polímero hidrófilo tipo peine por m<sup>2</sup> del material recuperado.
- 25 18. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque cuando el o los polímeros hidrófilos de tipo peine de la etapa c) se someten a una temperatura de 45° C durante un periodo de 16 horas, más de 75%, preferiblemente más de 90%, de 50 mg del o los polímeros hidrófilos del tipo peine puestos en 50 ml de agua no son volatilizados.
- 30 19. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque en la etapa c) el o los polímeros hidrófilos del tipo peine se mezclan con agentes que no son del tipo peine.
- 35 20. El proceso de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizado porque el o los polímeros hidrófilos del tipo peine representan por lo menos 50% en peso, preferencialmente por lo menos 85% en peso, y más preferencialmente por lo menos 95% en peso, del peso total constituido por el o los polímeros hidrófilos del tipo peine y de los agentes que no son del tipo peine.
- 40 21. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 19 o 20, caracterizado porque el agente que no es del tipo peine es un carbohidrato, un polietilenglicol (PEG), tri isopropanol amina (TIPA), o sus mezclas.
- 45 22. El proceso de acuerdo con la reivindicación 21, caracterizado porque la dicha TIPA se utiliza en combinación con un polímero hidrófilo del tipo peine en una proporción TIPA: polímero hidrófilo del tipo peine igual a 20:80.
23. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 22, caracterizado porque en la etapa c) el material dentro de la dicha unidad de molienda contiene por lo menos 80%, y preferiblemente por lo menos 90%, en peso de carbonato de calcio con respecto al peso de dicho material dentro de la dicha unidad de molienda.
24. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 23, caracterizado porque el carbonato de calcio es una cal, un mármol, una tiza una dolomita o sus mezclas, y preferencialmente es una cal, un mármol o sus mezclas.
25. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 24, caracterizado porque en la etapa c) la parte que no es carbonato de calcio dentro del material dentro de la dicha unidad de molienda consiste de una arcilla, un silicato no arcillosos, una sílice, o sus mezclas.
26. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 25, caracterizado porque la etapa c) tiene lugar en por lo menos un molino de bolas que comprende bolas de molienda.
27. El proceso de acuerdo con la reivindicación 26, caracterizado porque las bolas de molienda presentan una proporción de aspecto comprendida entre 1/3 y 3/1.

28. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 27, caracterizado porque la etapa d) tiene lugar.
29. El proceso de acuerdo con la reivindicación 28, caracterizado porque por lo menos 2 etapas de clasificación por lo menos tienen lugar antes de toda etapa posterior a c), una o la otra de estas 2 etapas puede tener lugar en serie o en paralelo.
- 5 30. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 28 o 29, caracterizado porque se hace recircular una parte del material emitido de la etapa de clasificación d) a la etapa c) para un molido adicional.
31. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 28 a 30, caracterizado porque el material recuperado emitido de la etapa d) presenta un  $d_{50}$  (diámetro promedio) comprendido entre 0.7 y 150 micrones, preferencialmente comprendido entre 1 y 45 micrones, y más preferencialmente comprendido entre 1.2 y 5 micrones.
- 10 32. El proceso de acuerdo con la reivindicación 31, caracterizado porque se agrega una cantidad fresca de material triturado correspondiente a la cantidad de material recuperado emitido de la etapa d) al nivel de la etapa c).
33. El proceso de molienda en húmedo caracterizado porque el material molido de acuerdo con la etapa c) del proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 32 es molido en húmedo, la dicha molienda puede tener lugar en presencia eventual de agentes dispersantes con el objetivo de obtener un producto molido que tenga  $d_{50}$  (diámetro promedio) entre 0.4 a 1.0 micrones, y preferiblemente con el fin de obtener un producto molido que tenga un  $d_{50}$  (diámetro promedio) entre 0.6 a 0.9 micrones.
- 15