

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 943**

51 Int. Cl.:

C09C 3/04 (2006.01) **C08K 3/26** (2006.01)

C09C 3/10 (2006.01) **C01F 11/18** (2006.01)

B02C 23/06 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

C01F 11/18 (2006.01)

C09C 3/04 (2006.01)

C09C 3/10 (2006.01)

B02C 23/06 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07734631 .0**

96 Fecha de presentación: **22.05.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2029677**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.03.2009**

54 Título: **Procedimiento de molienda en seco de materiales que contienen un mineral carbonatado**

30 Prioridad:
24.05.2006 FR 0604690

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.06.2012

73 Titular/es:
COATEX S.A.S.
35, RUE AMPÈRE, Z.I. LYON NORD
69730 GENAY, FR y
OMYA DEVELOPMENT AG

72 Inventor/es:
GANE, PATRICK, A., C.;
BURI, MATTHIAS;
BLUM, RENE, VINZENZ y
MONGOIN, JACQUES

74 Agente/Representante:
Martín Santos, Victoria Sofía

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).

ES 2 381 943 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de molienda en seco de materiales que contienen un mineral carbonatado

Es un primer objeto de la presente invención un procedimiento de molienda en seco de un material que contiene un mineral carbonatado, caracterizado porque dicho procedimiento comprende las etapas de:

- 5 a) moler en seco dicho material en al menos una unidad de molienda:
 - i) en presencia de al menos un polímero de polialquilenglicol en que un 90% al menos, preferiblemente un 95% al menos, muy preferiblemente un 98% al menos, de las unidades monoméricas que forman el esqueleto de dicho polímero están constituidas por óxido de etileno, óxido de propileno o sus mezclas, y cuyo peso molecular es al menos igual a 400 g/mol,
 - 10 ii) de tal manera que la cantidad de agua en dicha unidad de molienda sea inferior a un 10% en peso seco de dicho material en dicha unidad de molienda;
- b) clasificar eventualmente el material molido en seco según la etapa a) con al menos una unidad de clasificación;
- 15 c) repetir eventualmente las etapas a) y/o b) con todo o parte del material molido procedente de las etapas a) y/o b).

Es otro objeto de la presente invención un producto procedente de las etapas a) y/o b) y/o c) del procedimiento según la invención.

Es un tercer objeto de la presente invención el uso de dicho producto procedente de las etapas a) y/o b) y/o c) en masillas, papeles, pinturas, plásticos o en formulaciones para agricultura.

- 20 Los aditivos introducidos durante la etapa de molienda de materiales que contienen minerales carbonatados se usan desde hace mucho tiempo para facilitar el procedimiento de molienda, para ayudar al proceso de reducción de tamaños de partícula y para aumentar la capacidad y eficacia del procedimiento de molienda. Dichos aditivos son conocidos como agentes auxiliares de molienda.

- 25 En contraposición con los agentes auxiliares de molienda utilizables para la molienda de materiales que contienen minerales carbonatados en un entorno húmedo, que emplean un contenido de agua en exceso de un 10% en peso con respecto al peso seco del material a moler, los agentes auxiliares de molienda utilizables para la molienda de dichos materiales en medio seco están sujetos a energías de adsorción y desorción de superficie diferentes de las relativas a los agentes de molienda utilizables en medio líquido. Además, y entre aún más diferencias, estos agentes de molienda en seco están muy particularmente destinados a emplearse en un entorno hidrófobo, en contraposición
- 30 con el entorno hidrófilo en que se emplean los agentes de molienda en medio húmedo.

- La molienda en seco se realiza generalmente en un molino y es el resultado de una operación de molienda autogénica, en que las partículas a moler experimentan impactos entre sí, o es el resultado de impactos adicionales con uno o varios materiales distintos tales como bolas de molienda. Dicha molienda puede tener lugar, por ejemplo, en un molino de bolas, vibratorio o de ruedas. En función del tipo de molienda, dicha molienda puede tener lugar en
- 35 una cámara de molienda estacionaria o rotativa. Los agentes de molienda en seco pueden añadirse en la alimentación y/o en la cámara de molienda y/o en el transcurso del procedimiento de molienda.

- Se puede encontrar una discusión general sobre los agentes de molienda en seco y su papel durante el procedimiento de molienda en "Beitrag zur Aufklärung der Wirkungsweise von Mahlhilfsmitteln" de K. Graichen *et al.* publicado en "Freiberger Forschungshefte" VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Alemania (1975).
- 40 Existe otro artículo general sobre molienda en seco del carbonato de calcio: "Calcium Carbonate" de F.W. Tegethoff (Birkhäuser Verlag, 2001).

De manera general, los agentes de molienda en seco pueden clasificarse en una de las tres categorías siguientes.

- El primer grupo de agentes auxiliares de molienda en seco de materiales que contienen un mineral carbonatado, y más particularmente carbonato de calcio, está compuesto tradicionalmente por ácidos débiles de Brönstedt, tales
- 45 como ácidos fórmico, acético, láctico, lignítico, adípico, láctico o ácidos grasos, y particularmente ácidos palmítico y esteárico, o sales de ácidos débiles de Brönstedt, tales como sales ligninosulfonato.

- En este contexto, el documento FR 2.863.914 describe el uso de ácido adípico durante la molienda en seco de un material mineral, con vistas a evitar la reaglomeración posterior del material molido o la formación de polvo durante la molienda. Sin embargo, dicho ácido limita el uso del material molido en productos que requieran una resistividad
- 50 eléctrica elevada, tales como cables de PVC. Dichos aditivos se usan también para aumentar de manera específica la eficacia de la molienda.

Con este fin, el documento FR 2.203.670 describe un agente de dispersión para molienda en seco en forma de

ésteres alifáticos como acetatos alifáticos, que presentan el inconveniente de saponificarse fácilmente en condiciones alcalinas.

Las sales ligninosulfonatos, empleadas corrientemente en la industria cementera, presentan la desventaja de conducir a una coloración marrón y de reducir la resistividad del material final, limitando estos dos inconvenientes las aplicaciones potenciales de dichas sales.

Por último, el documento WO 98 / 21158 describe un procedimiento para la molienda en seco de caolines calcinados mediante el empleo de un poliacrilato de amonio como agente auxiliar de molienda en seco, y esto con vistas a mejorar la fusibilidad del producto molido, la eficacia de molienda, así como las propiedades reológicas del producto final en el que se emplean los productos molidos según esta invención.

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

Ilustrando los dos grupos precedentes, en experto en la técnica conoce el documento EP 0.510.890, que describe un dispositivo para la molienda de materiales en forma de partículas sólidas, y más particularmente de materiales inorgánicos, que pueden estar basados en carbonato, prácticamente en estado seco, así como un procedimiento de molienda por fricción de dichos materiales con el objetivo de repartir de manera uniforme el aditivo auxiliar de molienda en el material inorgánico. El agente de tratamiento puede ser un ácido graso, y especialmente ácido esteárico que se ejemplifica, una amina o un amonio cuaternario que tiene al menos un agrupamiento alquilo o un silano sustituido.

Además, dichos aditivos son bien conocidos por su capacidad de minimizar la formación de agregados de materiales molidos en el transcurso o después del procedimiento de molienda en seco.

El documento GB 2.179.268 describe un procedimiento de molienda de un material, que puede incluir un carbonato, prácticamente en estado seco. Los aditivos introducidos durante este procedimiento con vistas a minimizar la formación de agregados comprenden ácidos grasos tales como ácido esteárico (que se ejemplifica también) y sales de ácidos grasos tales como agentes tensioactivos de naturaleza catiónicas, tales como aminas, y muy particularmente diaminas (ejemplificándose la alquilpropilendiamina) y silanos. Se describen también alquilos y alquilfenilos etoxilados, y particularmente octilfenoxipoliétilbenciléter. Los ésteres de fosfatos, las sales mono- o dialcalinas metálicas de un copolímero de anhídrido maleico y el diisobutileno se mencionan también. Por último, se describen también sulfosuccinatos como utilizables en el procedimiento según este documento.

En consideración a los dos grupos de agentes auxiliares de molienda en seco mencionados anteriormente, el documento FR 2.863.914 divulga un inconveniente claro respecto al ácido esteárico: no permite obtener partículas molidas de diámetro inferior a 25 µm.

También es importante mencionar que los etoxilatos, ésteres y éteres mencionados anteriormente pueden conducir a la formación de moho en las aplicaciones posteriores a las que están destinadas los materiales molidos en seco. Además, los silanos apolares son bien conocidos porque pueden crear problemas, tales como depósitos, en aplicaciones papeleras finales. Por último, las sales sulfosuccinatos pueden alterar la resistividad eléctrica de los productos finales que contienen los materiales molidos en seco.

En lo que se refiere a las aminas, se ha observado que además del hecho de que modifican la resistividad eléctrica del producto final en el que se encuentra el material molido en seco, dichos agentes auxiliares de molienda en seco pueden comportarse como agentes complejantes al nivel de las aplicaciones finales en las que pueden emplearse, y especialmente con respecto a compuestos basados en cobalto empleados durante la fabricación de poliésteres, que dificultan el control de la reactividad de dicho poliéster. Además, en el caso de aminas primarias y secundarias, se puede observar la formación de aminas nitrogenadas.

Las bases de Lewis constituyen el tercer grupo de agentes auxiliares de molienda en seco, y contienen especialmente alcoholes. Dichos alcoholes son especialmente etilenglicoles, dietilenglicoles, trietilenglicoles, propilenglicoles y dipropilenglicoles. Por ejemplo, los documentos WO 2002/081.573 y US 2003/019.399 describen el uso de dietilenglicol como agente auxiliar de molienda en seco en la tabla 1 de cada uno de estos documentos.

El documento WO 2005/071.003 describe un núcleo de carbonato de calcio al menos parcialmente recubierto por una capa añadida mediante dos etapas consecutivas distintas de tratamiento, empleando cada etapa un tratamiento diferente. El objetivo de esta invención es proporcionar partículas de carbonato de calcio que tengan una dispersabilidad mejorada y una tendencia a la aglomeración reducida. Esta invención hace referencia de manera general a un alcohol polihidroxílico, correspondiente al etilenglicol, que constituye el primer y/o el segundo agente de tratamiento. Se hace una breve mención de que este agente de tratamiento puede introducirse en el transcurso del procedimiento de molienda, sin que se describa ni ejemplifique ningún aspecto de dicho procedimiento.

Algunos de estos aditivos se añaden con vistas a mejorar la compatibilidad de los materiales molidos en la aplicación final.

Con este fin, el experto en la técnica conoce el documento WO 2005/026.252, que describe una carga modificada en superficie que comprende cargas particulares que pueden ser, entre otras alternativas, de carbonato de calcio, en que las superficies de esta carga se modifican con una pluralidad de agrupamientos hidroxilo. Dichas cargas vuelven compatibles y dispersables en resinas poliméricas. En el caso en que dicha carga sea un carbonato de calcio, el documento indica que dicho carbonato de calcio natural se modifica preferiblemente mediante molienda en seco en ausencia de especies químicas higroscópicas o hidrofílicas. El agente auxiliar de molienda en seco puede ser una trietanolamina, un propilenglicol o un etilenglicol.

De hecho, los agentes auxiliares de molienda de tipo mono- o poliglicol, de peso molecular generalmente inferior 300 g/mol, se usan frecuentemente en la industria y presentan numerosas ventajas, entre ellas su bajo coste.

- 10 No obstante, con referencia a este tipo de agentes auxiliares de molienda, se ha observado que los productos de descomposición resultantes de la molienda en seco de materiales que contienen un mineral carbonatado, y especialmente CaO y Ca(OH)_2 que la solicitante estima que se forman en la superficie del material carbonatado, pueden reaccionar con los glicoles usados corrientemente en la industria, lo que causa un amarilleamiento inaceptable del producto molido. Esta observación se ha confirmado en la parte relativa a ejemplos de la presente solicitud. Particularmente, este amarilleamiento se ha señalado en el caso de etilenglicol, y en mayor grado en los casos de mono-, di- y trietilenglicoles y monopropilenglicol.

Con vistas a usar estos monoglicoles y estos glicoles oligoméricos, el experto en la técnica debe hacer frente al problema siguiente: reducir el tamaño de partícula de un material que contiene un mineral carbonatado mediante un procedimiento de molienda en seco sin causar el amarilleamiento del producto molido.

- 20 Además, al investigar una solución de tipo glicol que resuelva el problema planteado anteriormente, el experto en la técnica debe encontrar un agente auxiliar de molienda en seco eficaz para dicha molienda (en términos de capacidad de producción y eventualmente en términos de energía de molienda) entre las soluciones basadas en glicol propuestas por la técnica anterior, y eventualmente entre las demás soluciones tradicionales pero sin glicol.

- 25 Además, esta solución no debe recurrir a cantidades de agente auxiliar de molienda que podrían alterar sustancialmente las propiedades del material molido, así como las propiedades del producto final que contiene dicho material molido.

Por último, el experto en la técnica es consciente de los problemas medioambientales e investiga para minimizar los contaminantes potenciales que son el resultado de los materiales introducidos en cualquier unidad industrial de molienda.

- 30 En respuesta a estas preguntas, la solicitante ha puesto a punto un procedimiento que resuelve de manera sorprendente el conjunto de problemas mencionados anteriormente.

Se trata de un procedimiento de molienda en seco de un material que contiene un mineral carbonatado, caracterizado porque dicho procedimiento comprende las etapas de:

a) moler en seco dicho material en al menos una unidad de molienda:

- 35 (i) en presencia de al menos un polímero de polialquilenglicol en que un 90% al menos, preferiblemente un 95% al menos, muy preferiblemente un 98% al menos, de las unidades monoméricas que forman el esqueleto de dicho polímero están constituidas por óxido de etileno, óxido de propileno o sus mezclas, y cuyo peso molecular es al menos igual a 400 g/mol,
- 40 (ii) de tal manera que la cantidad de agua en dicha unidad de molienda sea inferior a un 10% en peso seco de dicho material en dicha unidad de molienda;

b) clasificar eventualmente el material molido en seco según la etapa a) con al menos una unidad de clasificación;

c) repetir eventualmente las etapas a) y/o b) con todo o parte del material molido procedente de la etapa a) y/o b).

- 45 Dichos polímeros de polialquilenglicol según la etapa a) del procedimiento de la invención se preparan mediante una reacción de polimerización que conduce a poca o ninguna esterificación, generalmente mediante polimerización de monómeros basados en epóxido, en que los dos átomos de carbono constitutivos del ciclo éter etóxido sólo contienen átomos de hidrógeno y/o un solo grupo metilo.

- 50 Aunque dichos polímeros de polialquilenglicol son bien conocidos en diversas industrias como, entre otros, agentes de demoldeo para cauchos, agentes suavizantes o detergentes para textiles, agentes suavizantes en la industria papelera y agentes anticorrosión para la industria de los metales, no se han descrito nunca como agentes auxiliares de molienda en seco de materiales que contienen un mineral carbonatado.

En el resumen del documento "Characterisation of the mechanical grinding of water-cooled blast-furnace slags by

means of x-ray diffraction" (Tohoku Daigaku Senko Seiren Kenkyusho Iho (1989), 45(2)), se describe la molienda de escorias de altos hornos a partir de, entre otros, polietilenglicoles, sin que se precise la naturaleza de la operación de molienda. Aunque el carbonato de calcio se menciona por formar parte de las estructuras presentes en las escorias, esta indicación no es de ninguna ayuda para el experto en la técnica, puesto que cualquier escoria de altos hornos calentada a más de 850°C contiene generalmente los óxidos correspondientes, como óxido de calcio, o silicatos, como silicato de calcio.

En consideración de los procedimientos conocidos que se refieren a materiales basados en minerales y a un polímero de glicol que tiene un peso molecular relativamente elevado, el experto en la técnica conoce el documento US 2002/0004541, que describe polímeros en bloques tensioactivos basados en óxido de etileno y óxido de propileno, así como un procedimiento para su preparación. El objeto de la invención descrito en este documento, que permanece una vez más fuera del objeto de la presente solicitud, se consigue mediante la combinación entre este copolímero de glicol de bajo peso molecular, agua y un sulfosuccinato de dialquilo. Se indica en este documento ([0013]) que dichos polímeros en bloques pueden usarse como agentes auxiliares de molienda, aunque no se proporciona ninguna indicación sobre la naturaleza de los materiales a moler ni sobre la naturaleza de la molienda (seca o húmeda) ni sobre la eficacia de dicho procedimiento de molienda.

De hecho, en consideración del documento precedente que enseña que es mejor evitar las formas sólidas o ceras de polímeros en bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, la solicitante ha encontrado sorprendentemente que el procedimiento según la invención funcionaba también en presencia de polímeros de polialquilenglicol identificados en las reivindicaciones como presentes en estado sólido o en estado de cera.

Por último, el documento US 2005/0107493 describe un procedimiento para producir partículas inorgánicas sólidas finas tratadas, estando tratada la superficie de estas partículas por sólidos inorgánicos de partículas finas tales como carbonatos, y que contienen al menos dos aditivos orgánicos diferentes. Se indica que el segundo aditivo puede ser un polietilenglicol, sin que se haga mención de su peso molecular. Es posible inducir la modificación puede tener lugar durante una etapa de molienda ([0017]), con o sin agua. Sin embargo, no se proporciona ninguna indicación sobre la función puntual del auxiliar de molienda satisfecha por el glicol, ni sobre la eficacia de dicha molienda, ni sobre el hecho de que se trata de una molienda en seco descrita o ejemplificada con varios detalles. Además, el objetivo de esta invención es completamente diferente del pretendido por la presente solicitante, ya que se trata de obtener un material aglomerado que presente una distribución uniforme de aditivos sobre su superficie.

Así, ninguno de los documentos de la técnica anterior se refiere al problema siguiente que debe resolver el experto en la técnica: realizar la molienda y la división de un mineral carbonatado mediante un procedimiento de molienda en seco sin conducir a un producto que tenga un amarilleamiento demasiado alto.

Más particularmente, la resolución de este problema, en combinación con las otras exigencias del experto en la técnica, no se describe en ninguno de los documentos de la técnica anterior ni sus posibles combinaciones:

- proporcionar un procedimiento de molienda eficaz (en términos de capacidad de producción y de energía de molienda requerida), y esto particularmente con respecto a las soluciones de la técnica anterior basadas en glicol, y eventualmente también con respecto a otras soluciones tradicionales sin glicol,
- evitar recurrir a cantidades de agentes auxiliares de molienda que podrían alterar las propiedades del producto final, con el fin de realizar una molienda eficaz,
- evitar recurrir a un agente auxiliar de molienda que se comporte como complejante durante la fabricación de poliésteres, dificultando por este hecho el control de la velocidad de reacción,
- proporcionar un agente auxiliar de molienda que conduzca a una cantidad reducida de compuestos orgánicos volátiles (COV) en el producto molido, y esto para tener en cuenta las obligaciones relativas a la contaminación del aire.

En consideración de esta última exigencia, ha de observarse que incluso con bajas presiones de vapor del orden de 1,33 Pa y con puntos de ebullición del orden de 250°C o más, la mayoría de los glicoles usados en la técnica anterior como agentes auxiliares de molienda en seco pueden evaporarse enteramente, incluso a bajas temperaturas del orden de 45°C, y esto durante un periodo de 16 horas aproximadamente.

La solicitante ha de destacar también que si ciertos poliglicoles se usan como agentes auxiliares de molienda en seco, dichos agentes se emplean para la molienda de materiales no carbonatados y especialmente en el campo de las cerámicas y en la industria de los metales.

El experto en la técnica no tenía razones objetivas para investigar una solución a su problema técnico en dichos campos y, aunque la tuviera, no habría encontrado un documento que tratara del mismo problema técnico o de un problema técnico similar al que se intenta resolver aquí.

Por ejemplo, el documento JP 10-245581 describe el uso de copolímeros de ésteres de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno) con un ácido carboxílico para obtener un aceite que tenga propiedades mejoradas tales

como resistencia a la herrumbre y a la formación de moho, cuando se usa para el recorte de metales, su molienda, lo que sólo tiene relación con el único contexto de procedimientos de fabricación de metales. Igualmente, el documento JP 10-24582 se refiere a la misma invención pero hace referencia a éteres.

5 La página de internet <http://www.surfactant.co.kr/surfactants/peg.html> hace referencia a glicoles usados únicamente en el ámbito de la molienda de metales.

El documento WO 84/01.372 describe un procedimiento para preparar materiales cerámicos de Si_3N_4 en que el producto Carbowax™ (que es un polietilenglicol) puede usarse para moler en seco estos materiales.

10 Husemann *et al.*, en el documento "Enhancing the effectiveness of dry ultrafine grinding and classifying processes by addition of surfactants" (*Aufbereitungs-Technik* 35 (1994) n° 8), se interesan por la necesidad de realizar una producción eficaz de partículas ultrafinas, muy particularmente en el caso de materiales extremadamente duros. Estos autores indican que el polietilenglicol constituye un agente auxiliar de molienda interesante para el SiC, especialmente para evitar la formación de aglomerados.

15 El resumen del documento CS 181.565 hace referencia a la molienda en seco de dióxido de titanio mediante la adición de polietilenglicol de un peso molecular no definido, con vistas a aumentar la capacidad de molienda y para mejorar la dispersabilidad del dióxido de titanio en aglutinantes orgánicos.

Por último, Fukimori *et al.* en el documento "Dry grinding chitosan powder by a planetary ball mill" (*Advanced Powder Technol.*, vol. 9, n° 4 (1998)) describen la molienda en seco del polisacárido quitosano con un polietilenglicol de peso molecular igual a 4.000 g/mol.

20 Además, ninguno de los documentos del estado de la técnica, ni ninguna de sus combinaciones, se refiere al problema resuelto por la presente invención, es decir, la molienda de materiales que contienen un mineral carbonatado mediante un procedimiento de molienda en seco, y esto sin provocar el amarilleamiento del producto molido.

25 Como se indica anteriormente, un primer objeto de la invención consiste en un procedimiento de molienda en seco de un material que contiene un mineral carbonatado, caracterizado porque dicho procedimiento comprende las etapas de:

a) moler en seco dicho material en al menos una unidad de molienda:

30 (i) en presencia de al menos un polímero de polialquilenglicol en que un 90% al menos, preferiblemente un 95% al menos, muy preferiblemente un 98% al menos, de las unidades monoméricas que forman el esqueleto de dicho polímeros están constituidas por óxido de etileno, óxido de propileno o sus mezclas y cuyo peso molecular es al menos igual a 400 g/mol,

(ii) de tal manera que la cantidad de agua en dicha unidad de molienda sea inferior a un 10% en peso seco de dicho material en dicha unidad de molienda;

b) clasificar eventualmente el material molido según la etapa a) con al menos una unidad de clasificación;

35 c) repetir eventualmente las etapas a) y/o b) con todo o parte del material molido procedente de la etapa a) y/o b).

Como se indica anteriormente, dichos polímeros de polialquilenglicol según la etapa a) del procedimiento de la presente invención se preparan mediante una reacción de polimerización que conduce a poca o ninguna esterificación, generalmente mediante polimerización de monómeros basados en epóxidos en que los dos átomos de carbono constitutivos del ciclo éter epóxido sólo contienen átomos de hidrógeno y/o un solo grupo metilo.

40 Los elementos adicionales al nivel de menos de un 10%, preferiblemente de menos de un 10%, muy preferiblemente de menos de un 2%, que forman el resto del esqueleto del polímero y que no son óxidos de etileno, óxidos de propileno o sus mezclas, son contaminantes que no inhiben la actividad del polímero de polialquilenglicol como agente auxiliar de molienda en seco. Dichas impurezas pueden introducirse, por ejemplo, durante la síntesis de dichos polímeros, y pueden ser el resultado de la incorporación de monómeros basados en epóxido en que los dos átomos de carbono constitutivos del ciclo éter epóxido contienen al menos un agrupamiento alquilo.

45 En el procedimiento según la invención, es preferible que el contenido de agua en la unidad de molienda sea inferior a un 2% en peso, preferiblemente inferior a un 0,5% en peso, con respecto al peso seco total del material a moler en dicha unidad de molienda. Este contenido de agua está determinado por la pérdida de peso observada cuando el material molido en la unidad de molienda se calienta en una estufa a 120°C hasta que se obtiene un peso constante; 50 la pérdida de peso expresada en porcentaje del peso de partida del material original indica el contenido de agua.

En consideración del polímero de polialquilenglicol empleado en el transcurso de la etapa a) del procedimiento, la invención se caracteriza también porque dicho polímero presenta un peso molecular (Mw) de menos de 9.500 g/mol.

En lo que se refiere a la presente invención, todos los pesos moleculares (M_w) corresponden a pesos moleculares medios determinados a partir de la distribución de peso molecular de dicho polímero. Esta distribución se determina según la referencia 118 "OECD Guideline for Testing of Chemicals: Determination of Number-Average Molecular Weight and the Molecular Weight Distribution of Polymers using Gel Permeation Chromatography" adoptada el 14-06-96, en agua, usando como patrones los polietilenglicoles DIN estándar disponibles en la compañía Polymer Standards Service GmbH en Maguncia, Alemania, con los nombres: PSS-dpeg400, PSS-dpeg600, PSS-dpeg1k, PSSdpeg1.5k, PSS-dpeg2k, PSS-dpeg3k, PSS-dpeg4k, PSS-dpeg6k y PSS-dpeg10k.

En lo que se refiere a la cantidad de polímero de polialquilenglicol empleado en la presente invención, esta cantidad debe determinarse por el experto en la técnica en función del objetivo final en términos de tamaño de partícula. Sin embargo, puede emplearse ventajosamente de 0,01 a 0,5% en peso seco, preferiblemente de 0,03 a 0,25% en peso seco de dicho polímero, con respecto al peso seco del material que contiene un mineral carbonatado en cada unidad de molienda.

Según otra variante, el procedimiento según la invención puede efectuarse de tal manera que la cantidad de polímero de polialquilenglicol empleada en cada unidad de molienda esté comprendida entre 0,1 y 1 mg de dicho polímero por m^2 de material que contiene un mineral carbonatado, y preferiblemente comprendida entre 0,2 y 0,6 mg de dicho polímero por m^2 de material que contiene un mineral carbonatado. La superficie a la que la solicitante hace referencia aquí, en lo que se refiere al material que contiene un mineral carbonatado, es su superficie específica medida según el procedimiento de BET, de acuerdo con la técnica bien conocida por el experto en la técnica (norma ISO 9277).

Adicionalmente, puede ser interesante emplear un polímero de polialquilenglicol caracterizado porque, cuando se somete a una temperatura de 45°C durante un periodo de 16 horas, no se volatiliza más de un 75%, preferiblemente más de un 90%, de 50 mg de dicho polímero puestos en 50 ml de agua.

Según una primera variante, son una primera categoría de polímeros de polialquilenglicol empleados según la invención los polímeros de tipo polietilenglicol. Este primer grupo se caracteriza porque consiste en polímeros de tipo polietilenglicol que contienen una fracción de monómeros de óxido de etileno superior a un 95%, preferiblemente superior a un 98% del total de monómeros. En este caso, los polímeros de tipo polietilenglicol presentan un peso molecular comprendido entre 500 y 10.000 g/mol, preferiblemente entre 600 y 1.500 g/mol, muy preferiblemente entre 600 y 1.000 g/mol.

Según una segunda variante, son una segunda categoría de polímeros de polialquilenglicol empleados según la invención los polímeros de tipo polipropilenglicol. Este segundo grupo se caracteriza porque consiste en polímeros de tipo polipropilenglicol que contienen una fracción de monómeros de óxido de propileno superior a un 95%, preferiblemente superior a un 98%, del total de monómeros. En este caso, los polímeros de tipo polipropilenglicol presentan un peso molecular comprendido entre 500 y 6.000 g/mol, preferiblemente entre 2.000 y 3.000 g/mol.

Según una tercera variante, puede emplearse un tercer grupo de polímeros de polialquilenglicol y consiste en copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno. Presentan una relación de monómeros de óxido de etileno:óxido de propileno comprendida entre 1:5 y 5:1, siendo esta relación preferiblemente igual a 3:2. Presentan igualmente un peso molecular comprendido entre 1.000 y 5.000 g/mol, preferiblemente entre 2.000 y 3.000 g/mol.

Dentro de este tercer grupo, se distinguen los copolímeros en bloques que contienen al menos un bloque de homopolímero de polietilenglicol y/o polipropilenglicol, correspondiente a al menos un 20%, preferiblemente al menos un 30%, muy preferiblemente al menos un 40%, del total de unidades monoméricas de óxido de etileno y óxido de propileno.

Además, estos copolímeros en bloques pueden ser polímero tribloque: comprenden tres bloques de homopolímero de polietilenglicol y/o polipropilenglicol.

Estas unidades de polímeros tribloque pueden ser tales que el bloque de homopolímero de polietilenglicol (PEG) esté situado entre dos bloques de homopolímeros de polipropilenglicol (PPG); estas unidades tribloque se refieren entonces como polímeros del tipo PPG/PEG/PPG.

Según otra variante, estas unidades de polímeros tribloque pueden ser tales que el bloque de homopolímero de polipropilenglicol esté situado entre dos bloques de homopolímeros de polietilenglicol; estas unidades tribloque se refieren entonces como polímeros del tipo PEG/PPG/PEG.

Estas diversas forma de polímeros de polialquilenglicol según el procedimiento de la presente invención pueden mezclarse entre sí de manera que formen una mezcla de polímeros de polialquilenglicol utilizables en la etapa a) del procedimiento de la presente invención. En este caso, es preferible que dichas mezclas comprendan al menos dos polímeros de tipo polietilenglicol, al menos un polímero de tipo polipropilenglicol y al menos un polímero de tipo copolímero en bloques. Puede ser también ventajoso que esta mezcla comprenda específicamente al menos dos polímeros de tipo polietilenglicol, al menos un polímero de tipo polipropilenglicol y al menos un polímero de tipo copolímero en bloques, en una relación de óxido de etileno:óxido de propileno comprendida entre 90:10 y 10:90.

Las diversas formas de polímeros de polialquilenglicol empleadas en el procedimiento de la presente invención pueden mezclarse también con agentes que no son de tipo polialquilenglicol en la etapa a) del procedimiento. En este caso, es preferible que dicho polímero de polialquilenglicol represente al menos un 50% en peso, preferiblemente al menos un 85% en peso, y muy preferiblemente al menos un 95% en peso, del peso total constituido por el polímero de polialquilenglicol y los agentes que no son de tipo polialquilenglicol.

En una variante particular de la presente invención, el agente que no es de tipo polialquilenglicol es un carbohidrato, triisopropilamina (TIPA) o sus mezclas. Dicha TIPA puede usarse ventajosamente en combinación con un polímero de polietilenglicol de peso molecular comprendido entre 600 y 1.000 g/mol, y a una relación de TIPA:polímero de polietilenglicol igual a 80:20. Dicho carbohidrato puede ser una sacarosa, un sorbitol o sus mezclas.

El procedimiento según la presente invención puede emplearse particularmente para materiales que contienen un mineral carbonatado que contiene al menos un 80%, preferiblemente al menos un 90%, de mineral carbonatado con respecto al peso de dicho material. Este mineral carbonatado es un producto natural o sintético, y es especialmente dolomía, carbonato de calcio o sus mezclas.

En lo que se refiere al carbonato de calcio, puede tratarse de caliza, mármol, creta, carbonato de calcio precipitado o sus mezclas, y más preferiblemente de caliza, mármol o sus mezclas.

La parte no carbonatada del material a moler puede consistir en una arcilla, un silicato no arcilloso, una sílice o sus mezclas. Preferiblemente, esta arcilla puede ser una bentonita, un caolín, una arcilla calcinada o sus mezclas, y este silicato no arcilloso es un talco, una mica o sus mezclas.

Según otro aspecto, el procedimiento de la presente invención se caracteriza también porque el material que contiene un mineral carbonatado presenta un diámetro d_{95} (95% en peso de las partículas tienen un diámetro inferior a este valor, tal como se mide a partir de un granulómetro Malvern™ Mastersizer™ S versión 2.8) antes de la etapa a) inferior o igual a 30 mm, preferiblemente inferior o igual a 5 mm, y muy preferiblemente inferior o igual a 2 mm. Más particularmente, el procedimiento según la presente invención se caracteriza también porque el material que contiene un mineral carbonatado presenta un diámetro medio antes de la etapa a) comprendido entre 0,2 y 0,7 mm, y preferiblemente comprendido entre 0,4 y 0,5 mm, tal como se mide usando tamices.

El procedimiento según la invención se caracteriza también porque es un procedimiento continuo.

Según este procedimiento, el polímero de polialquilenglicol puede añadirse al material que contiene el mineral carbonatado antes de la etapa a), y preferiblemente antes de cualquier etapa a) del procedimiento según la invención

En lo que se refiere a las unidades de molienda empleadas en el transcurso de la etapa a), pueden consistir en al menos un molino de ruedas y/o al menos un molino de bolas y/o al menos un molino de púas que comprende bolas de molienda. En lo que se refiere a dichas unidades, puede ser ventajoso emplear una velocidad periférica comprendida entre 5 y 60 m/s, preferiblemente entre 20 y 40 m/s.

En el caso de un molino de bolas, las bolas de molienda que están presentes tienen una dureza Brinell comprendida entre 510 y 600. Preferiblemente, están constituidas por hierro, tales como aleaciones basadas en hierro con molibdeno o cromo, porcelana y/o silicatos, y presentan un diámetro medio 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 relación de aspecto (relación longitud/diámetro) comprendida entre 1/3 y 3/1. En ciertos casos, puede ser ventajoso usar una mezcla de bolas de molienda de diferentes diámetros y que presenten una distribución bimodal de diámetros medios.

Según otro aspecto preferido, estas bolas de molienda están presentes en una relación en volumen con respecto al material a moler contenido en el molino de bolas comprendida entre 1,8:1 y 3,6:1, y preferiblemente siendo esta relación igual a 2,5:1.

La etapa a) de molienda en seco del procedimiento según la presente invención puede estar seguido también por una o varias etapas de clasificación b), teniendo lugar al menos una etapa de clasificación b).

En el caso en que tengan lugar dos etapas de clasificación al menos antes de cualquier etapa posterior a), una u otra de estas dos etapas puede tener lugar en serie o en paralelo.

Esta clasificación puede tener lugar especialmente en un clasificador de tipo ciclón y/o de tipo rotor. Es por tanto preferible que el flujo ascendente de gas de transporte de esta unidad de clasificación presente una velocidad comprendida entre 3 y 15 m/s, preferiblemente entre 8 y 12 m/s.

En ciertos casos, puede ser ventajoso hacer recircular una parte del material procedente de la etapa de clasificación b) hasta la etapa a) para una molienda adicional. Este es especialmente el caso para partículas clasificadas que tienen un diámetro esférico equivalente situado más allá del intervalo necesario para los materiales molidos de la presente invención denominados "materiales utilizables". Los materiales molidos utilizables según la presente

invención presentan un diámetro esférico equivalente comprendido entre 0,7 y 150 μm , preferiblemente comprendido entre 1 y 45 μm , muy preferiblemente comprendido entre 2 y 5 μm .

- 5 En el caso de que los materiales molidos utilizables se extraigan a continuación de la etapa de clasificación y en que los materiales restantes se reintroduzcan a la altura de la etapa a), puede ser interesante añadir una cantidad reciente de material que contiene un mineral carbonatado a la altura de la etapa a), con vistas a mantener un peso constante de material en la unidad de molienda.

Otro objeto de la invención consiste también en los productos caracterizados porque se obtienen mediante el procedimiento según la presente invención.

- 10 Estos productos se caracterizan también porque los polímeros de polialquilenglicol se detectan mediante procedimientos basados en cromatografía de exclusión molecular (GPC) o mediante cromatografía líquida a alta presión (HPLC) según protocolos bien conocidos por el experto en la técnica.

Por último, otro objeto de la presente invención consiste en los productos obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención, en el ámbito de masillas, plásticos, papel, pintura y aplicaciones para agricultura.

Dicho plástico es un PVC plastificado o no, un plástico de polietileno, un plástico de polipropileno o sus mezclas.

- 15 Dicha masilla comprende siliconas, polisulfuros y sus mezclas.

Por último, los productos según la presente invención pueden servir también como materiales de alimentación para un procedimiento de molienda posterior por vía húmeda; esta molienda húmeda posterior puede tener lugar en presencia o no de agentes dispersantes.

Ejemplos

- 20 Los ejemplos siguientes son no limitantes y se dan aquí con el objetivo de ilustrar ciertos aspectos de la presente invención, sin limitar en nada el alcance de la presente invención.

Procedimiento experimental que ejemplifica un procedimiento que emplea un molino de bolas

- 25 En los ejemplos 1 a 6, se realiza la molienda en seco de manera continua en un molino de bolas "Hosokawa™ Ball Mill S.O. 80/32" comercializado por la compañía HOSOKAWA™, equipado con un clasificador Alpine Turboplex™ 100 ATP comercializado por la compañía ALPINE™. La salida de la cámara de molienda está equipada con una abertura de 20 x 6 mm de tamaño. El clasificador se regula a 300 m³/hora, mientras que su velocidad de rotación y la velocidad del aire se regulan de manera que se obtenga un material molido que presente un diámetro inferior o igual a un valor dado (el material así molido se denomina material molido utilizable); los materiales molidos restantes de diámetro superior a este valor se reintroducen en la alimentación del molino.

- 30 Todas las moliendas se realizan utilizando 100 kg de bolas de molienda de hierro Cylpeb™, en forma de barril, que tienen un diámetro medio de 25 mm. Se realiza la molienda de tal manera que estén constantemente presentes 15 kg del material a moler en el sistema. Así, se alimenta continuamente la alimentación con la cantidad de material fresco correspondiente a la cantidad material molido utilizable y que sale del sistema, y esto de manera que se mantengan 15 kg de material en el sistema.

- 35 Después del arranque del sistema y antes de registrar los resultados que se indican a continuación, se hace funcionar el sistema hasta obtener valores estables para la cantidad de material molido utilizable, la capacidad de molienda y la energía de molienda.

Agentes auxiliares de molienda

- 40 Los agentes auxiliares de molienda designados PEG consisten en polímeros constituidos por un 100% de unidades monoméricas de óxido de etileno terminadas con agrupamientos -OH.

Los agentes auxiliares de molienda designados PPG consisten en polímeros constituidos por un 100% de unidades monoméricas de óxido de propileno terminadas con agrupamientos -OH.

- 45 Los agentes auxiliares de molienda designados PO/EO/PO consisten en copolímeros tribloque que presentan una unidad de bloque de óxido de etileno situada entre dos bloques de óxido de propileno, y se comercializan con el nombre Pluronic RPE 1740 por la compañía BASF. Estos copolímeros presentan un peso molecular de 2.830 g/mol, participando los monómeros de óxido de etileno con 1.130 g/mol y participando los monómeros de óxido de propileno con 1.700 g/mol de polímero.

Los agentes auxiliares de molienda designados MPG consisten en 1,2-propanodiol, y se han obtenido de la compañía FLUKA™.

- 50 Los agentes auxiliares de molienda designados EG consisten en etilenglicol, y se han obtenido de la compañía

FLUKA™.

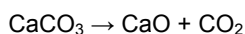
Los agentes auxiliares de molienda designados DEG consisten en dietilenglicol, y se han obtenido de la compañía FLUKA™.

Procedimientos de medida

- 5 Con la excepción del material de alimentación, que se ha medido con tamices, todos los diámetros medios de partícula se han determinado con un aparato Mastersizer™ S versión 8 comercializado por la compañía MALVERN™. El valor de d_x corresponde al diámetro de partícula para el que una fracción x de partículas posee un diámetro inferior a dicho valor.

Ejemplo 1

- 10 Este ejemplo ilustra la inestabilidad parcial del mármol cuando se somete a una fuerza tal como durante el procedimiento de molienda. Se propone la ecuación química siguiente con el fin de representar esta descomposición:



- 15 Se han molido 50 g de mármol italiano correspondiente al ejemplo 5 durante 10 minutos en un molinillo de café disponible comercialmente, equipado con una cuchilla rotativa de 30 mm de diámetro. Se ha producido a continuación una pasta mediante la adición al producto blanco molido de 50 ml de solución incolora de AgSO_4 1 M y MnSO_4 1 M. Se observa que la pasta se vuelve de color gris en su superficie, certificando el hecho de la reacción entre los cationes de plata y magnesio con los iones OH del hidróxido de calcio procedente de la cal resultante de la reacción de descomposición de CaCO_3 .

20 Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra el amarilleamiento resultante de la reacción entre los productos de descomposición del carbonato molido y una selección de agentes auxiliares de molienda en seco.

En cada uno de los ensayos, se han dispersado 5 g de CaO en glicoles incoloros tal como se indica en la tabla 1, y se han almacenado a 23°C en una estufa durante 5 días.

25 **Tabla 1**

Agente auxiliar de molienda en seco	Color de la fase líquida 1 hora después de la adición de CaO	Color de la fase líquida 5 horas después de la adición de CaO
Según la técnica anterior		
EG	Amarillo	De marrón a negro
DEG	Amarillo	De amarillo a rojo
Según la invención		
PO/EO/PO	Incoloro	Incoloro
PEG (peso molecular: g/mol)	Incoloro	Incoloro
PPG (peso molecular: 400 g/mol)	Incoloro	Incoloro

Ejemplo 3

- 30 Este ejemplo ilustra la capacidad de molienda mejorada en un procedimiento según la invención, con respecto a un procedimiento que no emplea agente auxiliar de molienda en seco, y en el caso de molienda de un mármol australiano. Antes de la molienda, se ha molido previamente el mármol de diámetro medio de 1 a 10 cm en un molino de martillos. Se da en la tabla 2 la distribución de tamaños de partícula en la alimentación al molino tal como se analiza mediante tamizado en diferentes tamices.

Tabla 2

Fracción de partículas cuyo diámetro es:	%
> 1 mm	17,20
500 µm - 1 mm	16,50
200-500 µm	18,80
100-200 µm	12,80
50-100 µm	16,30
<50 µm	18,40

5 Se ha introducido este mármol en la sección de molienda del sistema con vistas a obtener un material molido que tenga un diámetro medio igual a 2,5 µm y con un caudal de aire de 300 m³/hora. Se han introducido los agentes auxiliares de molienda en seco en el sistema de molienda de manera que se mantenga una cantidad constante de agentes auxiliares de molienda con respecto al material a moler.

Tabla 3

Ensayo	Tipo de agente auxiliar de molienda	Agente auxiliar de molienda (peso molecular g/mol)	Cantidad de agente auxiliar de molienda (ppm)	Velocidad de rotación del clasificador (rpm)	d₅₀ del producto molido (µm)	Capacidad de molienda (kg/h)
Según la invención						
A	PEG	600	2000	7000	2,6	10,6
B	PEG	800	2000	7500	2,5	8,8
C	PEG	800	4000	7500	2,6	9,8
D	PEG	1000	2000	8000	2,5	7,4
E	PPG	400	2000	7000	2,5	9,0
F	PPG	4000	2000	7000	2,5	11,0
Según la técnica anterior						
G	Ninguno	-	Ninguno	8000	2,5	0,5

Los resultados de la tabla 3 demuestran claramente que la capacidad de molienda mejora en el ámbito de la invención.

10 Ejemplo 4

Se ha reproducido 4 veces el ensayo D del ejemplo 3, empleando 2000 ppm de agente auxiliar de molienda y una velocidad de rotación del clasificador igual a 7.500 rpm, con vistas a demostrar la reproducibilidad de dichos resultados.

Tabla 4

Ensayo	d₅₀ del producto molido (µm)	Capacidad de molienda (kg/h)
D1	2,50	8,5
D2	2,41	9,1
D3	2,75	8,1
D4	2,36	9,9

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la mejora de la capacidad de molienda de un mármol italiano, en el caso del procedimiento de la invención, con respecto a un procedimiento de molienda que emplea agentes auxiliares de molienda de la técnica anterior. Antes de la molienda, se ha molido previamente el mármol de diámetro medio de 1 a 10 cm en un molino de martillos.

Se da en la tabla 2 la distribución de tamaños de partícula en la alimentación al molino, tal como se analiza mediante tamizado por diferentes tamices.

Tabla 5

Fracción de partículas de diámetro:	%
> 1 mm	29,90
500 µm- 1 mm	8,50
200-500 µm	17,50
100-200 µm	17,70
50-100 µm	10,80
<50 µm	15,60

Se ha introducido este mármol en la sección de molienda del sistema con vistas a obtener un material molido que tenga un diámetro medio igual a 2,5 µm con un caudal de aire de 300 m³/hora.

Se han introducido los agentes auxiliares de molienda en seco en el sistema de molienda de manera que se mantenga una cantidad constante de agentes auxiliares de molienda con relación al material a moler.

Tabla 6

Ensayo	Tipo de agente de molienda	Agente auxiliar de molienda (peso molecular g/mol)	Velocidad de rotación del clasificador (rpm)	d ₅₀ del producto molido (µm)	Capacidad de molienda (kg/h)
Según la invención					
I	Mezcla	1000	7000	2,6	10,0
J	PO/EO/PO	500-1000	4000	5,0	14,0
K	PO/EO/PO		7000	2,6	11,0
Según la técnica anterior					
L	Ninguno	-	7000	2,5	1,3
M	MPG	1500	7000	2,5	9,5

La mezcla correspondiente al ensayo I es una mezcla de PEG de peso molecular 600 g/mol y de PPG de peso molecular 4.000 g/mol, a una relación de PEG:PPG en masa igual a 1:1.

Los resultados de la tabla 6 demuestran que el procedimiento según la invención permite mejorar la capacidad de molienda con respecto a un blanco sin agente auxiliar de molienda, y permite igualar y/o mejorar esta capacidad con respecto a un procedimiento que emplea un agente auxiliar de molienda de la técnica anterior.

Ejemplo 6

Se ha comparado la volatilidad de diferentes agentes auxiliares de molienda en diferentes disolventes después de almacenamiento durante 16 horas en una estufa ventilada a 45°C.

En cada uno de los ensayos, se han introducido 50 mg del agente auxiliar de molienda indicado en un matraz abierto y se han mezclado con 50 ml de disolvente antes de la introducción en la estufa. Se ha determinado el grado de volatilidad midiendo el peso residual en cada matraz después de un periodo de 16 horas, con el fin de calcular el porcentaje de pérdida de peso.

Tabla 7

Agente auxiliar de molienda en seco	Volatilidad en agua	Volatilidad en metanol	Volatilidad en etanol
Según la invención			
PEG (600 g/mol)		<10%	<10%
PEG (800 g/mol)		<10%	
PEG (1000 g/mol)	<10%	<10%	
PPG (400 g/mol)		<10%	
PO/EO/PO	<10%	<10%	<10%
Según la técnica anterior			
MPG	>90%	>90%	
EG	>90%	<90%	>90%
DEG		>90%	>90%

Los resultados de la tabla 7 demuestran que los agentes auxiliares de molienda según la técnica anterior son más volátiles, a causa de su baja presión de vapor.

Procedimiento experimental que ejemplifica un procedimiento que emplea un molino de púas.

- 5 En los ejemplos 7 y 8, se realiza la molienda en seco de manera continua, en un molino de púas de laboratorio de tipo Kolloplex 160 Z (construido en 1970, con un diámetro de rotor de 16 cm, a una velocidad de rotación de 14.000 rpm y que contiene 400 púas) de la compañía HOSOKAWA ALPINE™ (Augsburgo, Alemania).

Agentes auxiliares de molienda

- 10 Los agentes auxiliares de molienda designados PEG 6000 consisten en polímeros constituidos por más de un 99% de unidades monoméricas de óxido de etileno terminadas con agrupamientos OH de peso molecular igual a 6.000 g/mol.

Los agentes auxiliares de molienda designados MPG consisten en 1,2-propanodiol, y se han obtenido de la compañía FLUKA™.

- 15 Los agentes auxiliares de molienda designados EO/PO/EO consisten en copolímeros tribloque que presentan una unidad de bloque de óxido de propileno situada entre dos bloques de óxido de etileno, y se comercializan con el nombre Lumiten PT por la compañía BASF.

Los agentes auxiliares de molienda designados fructosa (un carbohidrato) se han obtenido de la compañía FLUKA™.

Procedimientos de medida

- 20 Se determina el tamaño de las partículas molidas mediante tamizado para todos los diámetros superiores a 100 µm, y con un aparato Mastersizer™ S versión 8 comercializado por la compañía MALVERN™ (usando el procedimiento de cálculo Fraunhofer, 3\$D) para todos los diámetros inferiores a 100 µm.

El valor de d_x corresponde al diámetro de partícula para el que una fracción x de partículas posee un diámetro inferior a este valor.

25 **Ejemplo 7**

Este ejemplo compara la capacidad de molienda de un mármol del sur del Tirol de Merano, Italia, en el caso del procedimiento de la invención, con respecto a un procedimiento de molienda que emplea agentes auxiliares de molienda de la técnica anterior.

- 30 Antes de la molienda se ha molido previamente el mármol de diámetro medio de 1 a 10 cm en un molino de martillos.

Se da en la tabla 8 la distribución de tamaños de partícula en la alimentación del molino a púas, tal como se analiza

por tamizado por diferentes tamices.

Tabla 8

Fracción de partículas cuyo diámetro es:	%
2800-5000 μm	20 ± 1
1000-2800 μm	80 ± 1
<1000 μm	$<1 \pm 1$

Se han mezclado a continuación 2,5 kg de este mármol en un mezclador durante 2 horas con el agente auxiliar de molienda en seco, estando indicada la naturaleza y cantidad de este último en la tabla siguiente. Para los ensayos R y S, el agente auxiliar de molienda en seco está formado por una disolución acuosa con un extracto seco de un 20% en masa de fructosa y PEG6000, presentes en una relación en masa de 1:1.

A continuación, se ha introducido esta mezcla de manera continua durante un periodo de 15 minutos en la sección de molienda del molino de púas, y se ha molido con vistas a obtener un material molido que tenga un diámetro medio de 15 μm .

Tabla 9

Ensayo	N (técnica anterior)	O (técnica anterior)	P (invención)	Q (invención)	R (invención)	S (invención)
Agente auxiliar de molienda en seco	MPG	MPG	PEG 6000	PEG 6000	Suspensión de PEG 6000/fructosa a una relación en masa de 1:1	Suspensión de PEG 6000/fructosa a una relación en masa de 1:1
Cantidad de agente auxiliar de molienda (ppm) ^{***}	250	500	250	500	500	1000
Características del producto molido						
Fracción de partículas cuyo diámetro es inferior a 100 μm	99,0	98,0	99,1	99,2	98,8	98,8
d_{90} (μm)	44,5	39,4	39,2	37,9	36,9	36,2
d_{50} (μm)	17,7	15,2	15,0	14,9	14,7	13,3
d_{10} (μm)	2,6	2,2	2,2	2,3	2,3	1,8
^{***} calculado en peso seco con respecto al peso seco del material a moler						

Los resultados de la tabla 9 demuestran claramente que, según el procedimiento de la invención, el uso de 250 ppm de agente auxiliar de molienda del procedimiento de la invención (calculado en peso seco frente al peso seco del material a moler) permite obtener un carbonato de calcio molido que presenta características esencialmente equivalentes con respecto a un procedimiento que emplea una cantidad de agente dos veces mayor de agente auxiliar de molienda de la técnica anterior (ensayo O o ensayo P).

Ejemplo 8

Este ejemplo compara la capacidad de molienda de caliza de la región de Ulm del sur de Alemania, en el caso del procedimiento de la invención, con respecto a un procedimiento de molienda que emplea agentes auxiliares de molienda de la técnica anterior.

Antes de la molienda, se ha molido previamente la caliza de diámetro medio de 1 a 10 cm en un molino de martillos.

Se da en la tabla 10 la distribución de tamaños de partícula en la alimentación del molino, tal como se analiza mediante tamizado por diferentes tamices.

Tabla 10

Fracción de partículas cuyo diámetro es:	%
2800-5000 μm	20 ± 1
1000-2800 μm	80 ± 1
<1000 μm	$<1 \pm 1$

Se han mezclado a continuación 2,5 kg de esta caliza en un mezclador durante 2 horas con el agente auxiliar de molienda en seco, estando indicadas la naturaleza y cantidad de este último en la tabla siguiente. Para los ensayos T y U, el agente auxiliar de molienda en seco está formado por una disolución acuosa con un extracto seco de un 50% en masa.

Más tarde, se ha introducido esta mezcla de manera continua durante un periodo de 15 minutos en la sección de molienda del molino de púas, y más tarde se ha molido con vistas a obtener un material molido con un diámetro medio de 5 μm .

Tabla 11

Ensayo	T (técnica anterior)	U (invención)
Agente auxiliar de molienda en seco	MPG	EO/PO/EO
Cantidad de agente auxiliar de molienda (ppm) ^{***}	250	250
Características del producto molido		
Fracción de partículas cuyo diámetro es inferior a 100 μm	66,8%	57,4%
d_{90} (μm)	23,33	22,42
d_{50} (μm)	5,34	5,30
d_{10} (μm)	1,03	1,04
^{***} calculado en peso seco con respecto al peso seco del material a moler		

- 10 Los resultados de la tabla 11 demuestran que el procedimiento según la invención lleva a un producto de d_{50} comparable al obtenido mediante un procedimiento según la técnica anterior.

Procedimiento experimental que ejemplifica un procedimiento que emplea un molino de bolas de porcelana

- 15 En el ejemplo 9, se ha realizado la molienda en seco de manera discontinua, en un molino de bolas de laboratorio "Hosokawa™ 1-25LK" comercializado por la compañía HOSOKAWA ALPINE™ (Augsburgo, Alemania), con un diámetro de 19,5 cm y una altura de 24 cm.

Se realiza la molienda usando 1.968 g de bolas de molienda de porcelana, de las que 21 bolas tienen un diámetro de 28 mm, 107 un diámetro de 120 mm, 73 un diámetro de 15 mm y 16 un diámetro de 12 mm.

Agentes auxiliares de molienda

- 20 Los agentes auxiliares de molienda designados PEG 6000 consisten en polímero constituidos por más de un 99% de unidades monoméricas de óxido de etileno terminadas con agrupamientos -OH de peso molecular igual a 6.000 g/mol.

Los agentes auxiliares de molienda designados MPG consisten en 1,2-propanodiol, y se han obtenido de la compañía FLUKA™.

Procedimientos de medida

- 25 Se determina el tamaño de las partículas molidas mediante tamizado por diferentes tamices.

Ejemplo 9

Este ejemplo ilustra la mejora de la capacidad de molienda de mármol del norte de Noruega, en el caso de la presente invención, con respecto a un procedimiento de molienda que emplea agentes auxiliares de molienda de la

técnica anterior.

El análisis de XRD (D8 Advance de Brucker AXS) efectuado en este mármol indica que contiene un 4,16% en masa de productos insolubles en HCl (principalmente cuarzo, mica y diversos silicatos).

5 Antes de la molienda, se ha molido previamente el mármol de diámetro medio de 1 a 10 cm en un molino de martillos.

Se da en la tabla 12 la distribución de tamaños de partícula en la alimentación del molino, tal como se analiza mediante tamizado por diferentes tamices.

Tabla 12

Fracción de partículas cuyo diámetro es:	%
>1000 µm	33,2
<1000 µm	66,8
<500 µm	41,4
<200 µm	18,6
<100 µm	10,0
<50 µm	4,6

10 Se han molido 800 g de este mármol en el molino de bolas de porcelana en presencia de los agentes auxiliares de molienda indicados en la tabla siguiente durante un periodo de 24 horas a una velocidad de 90 rpm.

Los agentes auxiliares de molienda en seco que se han introducido en el sistema estaban en forma de una suspensión acuosa con un extracto seco de un 50% en masa.

Después de la molienda, se ha separado el mármol molido de las bolas de porcelana con un tamiz de malla 1 cm. Se ha caracterizado a continuación el material molido mediante tamizado.

15

Tabla 13

Ensayo	T (técnica anterior)	U (invención)
Agente auxiliar de molienda en seco	MPG	PEG 6000
Cantidad de agente auxiliar de molienda (ppm)***	1500	1500
Características del producto molido		
Fracción de partículas (%) cuyo diámetro es:		
>1000 µm	2,3	0,1
<1000 µm	97,7	99,9
<500 µm	91,5	99,6
<200 µm	63,6	77,5
<100 µm	27,9	50,2
<50 µm	3,5	7,3
***calculado en peso seco con respecto al peso seco del material a moler		

Los resultados de la tabla 13 demuestran que el procedimiento según la invención lleva a un producto más fino y constituye por tanto un procedimiento de molienda más eficaz que un procedimiento de la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de molienda en seco de un material que contiene un mineral carbonatado, caracterizado porque dicho procedimiento comprende las etapas de:

a) moler en seco dicho material en al menos una unidad de molienda:

5 i) en presencia de al menos un polímero de polialquilenglicol en que un 90% al menos, preferiblemente un 95% al menos, muy preferiblemente un 98% al menos, de las unidades monoméricas que forman el esqueleto de dicho polímero están constituidas por óxido de etileno, óxido de propileno o sus mezclas, y cuyo peso molecular es al menos igual a 400 g/mol,

10 ii) de tal manera que la cantidad de agua en dicha unidad de molienda sea inferior a un 10% en peso seco de dicho material en dicha unidad de molienda;

b) clasificar eventualmente el material molido en seco según la etapa a) con al menos una unidad de clasificación;

c) repetir eventualmente las etapas a) y/o b) con todo o parte del material molido procedente de la etapa a) y/o b).

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea de 0,01 a 0,5% en peso seco, preferiblemente de 0,03 a 0,25% en peso seco, de dicho polímero, con respecto al peso seco del material que contiene un mineral carbonatado en cada unidad de molienda.

20 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la cantidad de polímero de polialquilenglicol empleada en cada unidad de molienda está comprendida entre 0,1 y mg de dicho polímero por m² de material que contiene un mineral carbonatado, y preferiblemente comprendida entre 0,2 y 0,6 mg de dicho polímero por m² de material que contiene un mineral carbonatado.

25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque, cuando el polímero de polialquilenglicol se somete a una temperatura de 45°C durante un periodo de 16 horas, más de un 75%, preferiblemente más de un 90%, de los 50 mg de dicho polímero de polialquilenglicol puestos en 50 ml de agua no se volatiliza.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el polímero de polialquilenglicol es un polietilenglicol que contiene una fracción de monómeros de óxido de etileno superior a un 95%, preferiblemente superior a un 98%, del total de monómeros y que presenta un peso molecular comprendido entre 500 y 10.000 g/mol, preferiblemente entre 600 y 1.500 g/mol, muy preferiblemente entre 600 y 1.000 g/mol.

30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el polímero de polialquilenglicol es un polipropilenglicol que contiene una fracción de monómeros de óxido de propileno superior a un 95%, preferiblemente superior a un 98%, del total de monómeros y que presenta un peso molecular comprendido entre 500 y 6.000 g/mol, preferiblemente entre 2.000 y 3.000 g/mol.

35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el polímero de polialquilenglicol es un copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho copolímero presenta una relación de monómeros de óxido de etileno:óxido de propileno comprendida entre 1:5 y 5:1, siendo preferiblemente esta relación igual a 3:2.

40 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado porque dicho copolímero presenta un peso molecular comprendido entre 1.000 y 5.000 g/mol, preferiblemente entre 2.000 y 3.000 g/mol.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado porque el copolímero es un copolímero en bloques que contiene al menos un bloque de homopolímero de polietilenglicol y/o propilenglicol, correspondiente a al menos un 20%, preferiblemente al menos un 30%, muy preferiblemente al menos a un 40%, del total de unidades monoméricas de óxido de etileno y de óxido de propileno.

45 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se emplea una mezcla de polímeros de polialquilenglicol.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque dicha mezcla comprende al menos dos polímeros de tipo polietilenglicol, al menos un polímero de tipo polipropilenglicol y al menos un polímero de tipo copolímero en bloques, en una relación de óxido de etileno:óxido de propileno comprendida entre 90:10 y 10:90.

50 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el polímero de polialquilenglicol empleado puede mezclarse con agentes que no son de tipo polietilenglicol, representando dicho

polímero de polialquilenglicol al menos un 50% en peso, preferiblemente al menos un 85% en peso, y muy preferiblemente al menos un 95% en peso, del peso total constituido por el polímero de polialquilenglicol y los agentes que no son de tipo polialquilenglicol.

- 5 14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el agente que no es de tipo polialquilenglicol es un carbohidrato, triisopropilamina, o sus mezclas.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque dicho carbohidrato es una sacarosa, un sorbitol o sus mezclas.
- 10 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque los materiales que contienen un mineral carbonatado contienen al menos un 80%, preferiblemente al menos un 90%, de mineral carbonatado con respecto al peso de dicho material.
17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el mineral carbonatado es dolomía, carbonato de calcio o sus mezclas.
18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el carbonato de calcio es caliza, mármol, creta, carbonato de calcio precipitado o sus mezclas, y más preferiblemente caliza, mármol o sus mezclas.
- 15 19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque el material que contiene un mineral carbonatado presenta un diámetro medio antes de la etapa a) comprendido entre 0,2 y 0,7 mm y preferiblemente comprendido entre 0,4 y 0,5 mm, tal como se mide usando tamices.
20. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque la etapa b) tiene lugar.
- 20 21. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque tienen lugar al menos dos etapas de clasificación antes de cualquier etapa posterior a), pudiendo tener lugar una u otra de estas dos etapas en serie o en paralelo.
22. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque se hace recircular una parte del material procedente de la etapa de clasificación b) hasta la etapa a) para una molienda adicional.
- 25 23. Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado porque los materiales utilizables procedentes de la etapa b) presentan un diámetro esférico equivalente comprendido entre 0,7 y 150 μm , preferiblemente comprendido entre 1 y 45 μm , muy preferiblemente comprendido entre 2 y 5 μm .
24. Procedimiento según una de las reivindicaciones 22 ó 23, caracterizado porque se añade una cantidad reciente de material que contiene un mineral carbonatado a la altura de la etapa a).
- 30 25. Productos caracterizados porque se obtienen mediante el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 24.
26. Uso de los productos según la reivindicación 25 en los ámbitos de masillas, plásticos, papel, pintura y aplicaciones para agricultura.
27. Uso según la reivindicación 26, caracterizado porque el plástico es un PVC plastificado o no, un plástico de polietileno, un plástico de polipropileno o sus mezclas.
- 35 28. Uso según la reivindicación 26, caracterizado porque la masilla comprende siliconas, polisulfuros y sus mezclas.
29. Uso de productos según la reivindicación 25 para la alimentación de una etapa posterior de molienda por vía húmeda, eventualmente en presencia de agentes dispersantes.