

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2007.05.22	(73) Titular(es): COATEX S.A.S.	
(30) Prioridade(s): 2006.05.24 FR 0604690	35, RUE AMPÈRE, Z.I. LYON NORD 69730	
(43) Data de publicação do pedido: 2009.03.04	GENAY	FR
(45) Data e BPI da concessão: 2010.09.08 226/2010	OMYA DEVELOPMENT AG	CH
	(72) Inventor(es): MATTHIAS BURI	CH
	JACQUES MONGOIN	FR
	RENÉ VINZENZ BLUM	CH
	PATRICK A.C.GANE	CH
	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA	
	RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO DE MOAGEM A SECO DE MATERIAIS CONTENDO UM MINERAL CARBONATADO**

(57) Resumo:

UM PRIMEIRO OBJECTO DA PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE A UM PROCESSO DE MOAGEM A SECO DE UM MATERIAL QUE CONTÉM UM MINERAL CARBONATADO, CARACTERIZADO PELO FACTO DE O REFERIDO PROCESSO COMPREENDER AS ETAPAS A SEGUIR: (A) MOER A SECO O REFERIDO MATERIAL EM PELO MENOS UMA UNIDADE DE MOAGEM: (I) NA PRESENÇA PELO MENOS DE UM POLÍMERO DE POLIALQUILENOGLICOL EM QUE 90% PELO MENOS, PREFERENCIALMENTE 95% PELO MENOS, MAIS PREFERENCIALMENTE 98% PELO MENOS DAS UNIDADES MONOMÉRICAS QUE FORMAM O ESQUELETO DO REFERIDO POLÍMERO SEREM CONSTITUÍDAS POR ÓXIDO DE ETILENO, ÓXIDO DE PROPILENO, OU AS SUAS MISTURAS, E CUJO PESO MOLECULAR É PELO MENOS IGUAL A 400 G/MOLE, (II) DE MANEIRA A QUE A QUANTIDADE DE ÁGUA NA REFERIDA UNIDADE DE MOAGEM SEJA INFERIOR A 10% NO PESO SECO DO REFERIDO MATERIAL NA REFERIDA UNIDADE DE MOAGEM; (B) EVENTUALMENTE CLASSIFICAR O MATERIAL MOÍDO A SECO DE ACORDO COM A ETAPA (A) COM PELO MENOS UMA UNIDADE DE CLASSIFICAÇÃO; (C) EVENTUALMENTE REPETIR AS ETAPAS (A) E/OU (B) NO TODO OU EM PARTE DO MATERIAL MOÍDO PROVENIENTE DA ETAPA (A) E/OU (B). UM OUTRO OBJECTO DA PRESENTE INVENÇÃO É UM PRODUTO PROVENIENTE DAS ETAPAS (A) E/OU (B) E/OU C DO PROCESSO DE ACORDO COM A INVENÇÃO. UM TERCEIRO OBJECTO DA PRESENTE INVENÇÃO É A UTILIZAÇÃO DO REFERIDO PRODUTO PROVENIENTE DAS ETAPAS (A) E/OU (B) E/OU (C) NOS MASTIQUES, PAPEIS, PINTURAS, PLÁSTICOS OU NAS FÓRMULAS PARA USO AGRÍCOLA.

RESUMO

"PROCESSO DE MOAGEM A SECO DE MATERIAIS CONTENDO UM MINERAL CARBONATADO"

Um primeiro objecto da presente invenção refere-se a um processo de moagem a seco de um material que contém um mineral carbonatado, caracterizado pelo facto de o referido processo compreender as etapas a seguir: (a) moer a seco o referido material em pelo menos uma unidade de moagem: (i) na presença pelo menos de um polímero de polialquilenoglicol em que 90% pelo menos, preferencialmente 95% pelo menos, mais preferencialmente 98% pelo menos das unidades monoméricas que formam o esqueleto do referido polímero serem constituídas por óxido de etileno, óxido de propileno, ou as suas misturas, e cujo peso molecular é pelo menos igual a 400 g/mole, (ii) de maneira a que a quantidade de água na referida unidade de moagem seja inferior a 10% no peso seco do referido material na referida unidade de moagem; (b) eventualmente classificar o material moído a seco de acordo com a etapa (a) com pelo menos uma unidade de classificação; (c) eventualmente repetir as etapas (a) e/ou (b) no todo ou em parte do material moído proveniente da etapa (a) e/ou (b). Um outro objecto da presente invenção é um produto proveniente das etapas (a) e/ou (b) e/ou c do processo de acordo com a invenção. Um terceiro objecto da presente invenção é a utilização do referido produto proveniente das etapas (a) e/ou (b) e/ou (c) nos mastiques, papeis, pinturas, plásticos ou nas fórmulações para uso agrícola.

DESCRIÇÃO**"PROCESSO DE MOAGEM A SECO DE MATERIAIS CONTENDO UM MINERAL
CARBONATADO"**

Um primeiro objecto da presente invenção refere-se a um processo de moagem a seco dum material que contém um mineral carbonatado, caracterizado pelo facto de o referido processo compreender as etapas a seguir:

- a) Moer a seco o referido material em pelo menos uma unidade de moagem:
 - (i) na presença pelo menos de um polímero de polialquileno-glicol em que 90% pelo menos, preferencialmente 95% pelo menos, mais preferencialmente 98% pelo menos das unidades monoméricas que formam o esqueleto do referido polímero são constituídas por óxido de etileno, óxido de propileno, ou as suas misturas, e cujo peso molecular é pelo menos igual a 400 g/mole,
 - (ii) de tal maneira a que a quantidade de água na referida unidade de moagem seja inferior a 10% em peso seco do referido material na referida unidade de moagem;
- b) eventualmente classificar o material moído a seco de acordo com a etapa (a) com pelo menos uma unidade de classificação;
- c) eventualmente repetir as etapas (a) e/ou (b) no todo ou em parte do material moído proveniente da etapa (a) e/ou (b).

Um outro objecto da presente invenção refere-se a um produto proveniente das etapas (a) e/ou (b) e/ou (c) do processo de acordo com a invenção.

Um terceiro objecto da presente invenção refere-se à utilização do referido produto proveniente das etapas (a) e/ou (b) e/ou (c) em mastiques, papeis, pinturas, plásticos ou nas fórmulações para uso agrícola.

Os aditivos, introduzidos durante a etapa de moagem dos materiais que contêm minerais carbonatados, são usados desde há muito tempo para promover o processo de moagem, para auxiliar o processo de redução da granulometria das partículas e para aumentar a capacidade e a eficácia do processo de moagem. Esses aditivos são conhecidos como agentes de auxílio à moagem.

Por oposição aos agentes de auxílio à moagem que podem ser usados para a moagem de materiais que contêm minerais carbonatados num ambiente húmido, empregando um teor de água superior a 10% em peso relativamente ao peso seco do material a ser moído, os agentes de auxílio à moagem que podem ser usados para a moagem desses materiais em meio seco estão sujeitos a energias de adsorção e de dessorção de superfícies diferentes daquelas relativas aos agentes de moagem que podem ser usados no meio líquido. Além disso, e entre outras diferenças mais, todos estes agentes de moagem a seco destinam-se particularmente a serem empregues num ambiente hidrófobo, por oposição ao ambiente hidrófilo onde são empregues os agentes de moagem em meio húmido.

A moagem a seco realiza-se geralmente num moinho, resultando de uma operação de moagem autogénea em que as partículas a serem moídas sofrem impactos entre si, ou resultam de impactos adicionais com um ou mais materiais, como por exemplo as bolas de moagem. Essa moagem pode ter lugar, por exemplo, num moinho de esferas, moinho

vibratório ou num moinho de roda. Em função do tipo de moagem, a referida moagem pode ter lugar numa câmara de moagem estacionária ou rotativa. Os agentes de moagem a seco podem ser adicionados à alimentação e/ou à câmara de moagem e/ou durante o processo de moagem.

Podemos encontrar uma discussão geral sobre os agentes de moagem a seco e a sua função durante o processo de moagem em "*Beitrag zur Aufklärung der Wirkungsweise von Mahlhilfsmitteln*" por K. Graichen et al. publicado em "*Freiberger Forschungshefte*" VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Germany (1975). Existe outro artigo geral sobre a moagem a seco do carbonato de cálcio: "Calcium Carbonate" by F.W. Tegethoff (Birkhäuser Verlag, 2001).

Duma maneira geral, os agentes de moagem a seco podem ser classificados numa das 3 categorias a seguir.

O primeiro grupo de agentes de auxílio à moagem a seco dos materiais que contêm um mineral carbonatado, e mais particularmente do carbonato de cálcio, é composto tradicionalmente pelos ácidos fracos de Brönstedt, como os ácidos fórmico, acético, láctico, lignítico, adípico, láctico, ou os ácidos gordos, e particularmente os ácidos palmítico e esteárico, ou ainda os sais dos ácidos fracos de Brönstedt, como os sais de sulfonato de lignina.

Neste âmbito, o documento FR 2 863 914 descreve a utilização do ácido adípico durante a moagem a seco dum material mineral, com o propósito de evitar a reaglomeração ulterior do material moído ou a formação de pó durante a moagem. Todavia, esse ácido limita o uso do material moído

nos produtos que requerem uma resistência eléctrica elevada, como os cabos de PVC. Esses aditivos são ainda usados para aumentar de forma específica a eficácia da moagem.

Para o efeito, o documento FR 2 203 670 descreve um agente de dispersão para a moagem a seco na forma de ésteres alifáticos como os acetatos alifáticos que apresentam o inconveniente de serem facilmente saponificados nas condições alcalinas.

Os sais de sulfonato de lignina, vulgarmente empregues na indústria cimenteira, apresentam a desvantagem de levar a uma coloração castanha e de diminuírem a resistência do material final, sendo que estes dois inconvenientes limitam as potenciais aplicações dos referidos sais.

Finalmente, o documento WO 98 / 21158 descreve um método para a moagem a seco dos caulinos calcinados pela aplicação dum poliacrilato de amónio como agente de auxílio à moagem a seco e assim, visando a melhoria da moldabilidade do produto moído, a eficácia da moagem, assim como as propriedades reológicas do produto final no qual são empregues os produtos moídos de acordo com a presente invenção.

Um segundo grupo de agentes de auxílio à moagem a seco é constituído pelas bases fracas de Brönstedt; este grupo inclui principalmente as aminas.

A ilustrar os dois grupos anteriores, o especialista na matéria conhece o documento EP 0 510 890 que descreve um dispositivo para a moagem dos materiais particulares

sólidos, e mais particularmente os materiais inorgânicos, que podem ser à base de carbonato, sensivelmente no estado seco, tal como um processo de moagem por atrito desses materiais com o propósito de distribuir de maneira uniforme o aditivo de auxílio à moagem no material inorgânico. O agente de tratamento pode ser um ácido gordo e principalmente o ácido esteárico que é exemplificado, uma amina ou um amónio quartenário tendo pelo menos um grupo alquilo ou um silano substituído.

Além disso, esses aditivos são bem conhecidos devido à sua capacidade de minimizarem a formação de agregados de materiais moídos durante ou após o processo de moagem a seco.

O documento GB 2 179 268 descreve um processo de moagem dum material, podendo incluir um carbonato, sensivelmente no estado seco. Os aditivos introduzidos durante este processo com o propósito de minimizarem a formação de agregados compreendem os ácidos gordos, como o ácido esteárico (que também é exemplificado) e sais de ácidos gordos, como os agentes de superfície de natureza catiónica, como as aminas e mais particularmente, as diaminas (onde se exemplifica a alquil-propilenodiamina) e os silanos. Descrevem-se igualmente os alquilos e alquil-fenilos etoxilados e particularmente o éter octil-fenoxi-polietoxietilo-benzílico. Os ésteres de fosfatos, os sais mono-alcalinos ou dialcalinos metálicos de um copolímero do anidrido maléico e o di-isobutileno também são citados. Finalmente, os sulfosuccinatos também são descritos como utilizáveis neste processo de acordo com o documento.

Relativamente a estes dois grupos de agentes de auxílio à moagem a seco citados anteriormente, o documento FR 2 863 914 revela um inconveniente nítido relativamente ao ácido esteárico: não permite que se obtenham partículas moídas com um diâmetro inferior a 25 μm .

É igualmente importante citar que os etoxilatos, os ésteres e os éteres mencionados acima, podem conduzir à formação de espuma nas aplicações ulteriores às quais se destinam os materiais moídos a seco. Além disso, os silanos não polares são bem conhecidos pelo facto de poderem criar problemas, como depósitos, nas aplicações de papel ao final. Finalmente, os sais de sulfosuccinatos podem alterar a resistência eléctrica dos produtos finais que contiverem os materiais moídos a seco.

No que se refere às aminas, descobriu-se que para além do facto de modificarem a resistência eléctrica do produto final no qual se encontra o material moído a seco, esses agentes de auxílio à moagem a seco podem comportar-se como agentes complexantes ao nível das aplicações finais nos quais podem ser empregues e principalmente em relação aos compostos à base de cobalto empregados durante a fabricação de poliésteres, o que torna difícil o controlo da resistência do referido poliéster. Além disso, e no caso das aminas primárias e secundárias, podemos observar a formação de aminas azotadas.

As bases de Lewis constituem o terceiro grupo de agentes de auxílio à moagem a seco e contêm principalmente os álcoois. Esses álcoois são principalmente os etilenos glicóis, dietileno-glicóis, trietileno-glicóis, propileno glicóis e os dipropileno glicóis. Por exemplo, os

documentos WO 2002/081 573 e US 2003/019 399 descrevem a utilização do dietileno-glicol como agente de auxílio à moagem a seco na tabela 1 em cada um destes documentos.

O documento WO 2005/071 003 descreve um núcleo de carbonato de cálcio recoberto pelo menos parcialmente com uma camada acrescentada no meio de duas etapas consecutivas distintas de tratamento, em que cada etapa emprega um tratamento diferente. O objectivo dessa invenção é o de fornecer partículas de carbonato de cálcio tendo uma dispersibilidade melhorada e uma tendência para a aglomeração reduzida. Esta invenção faz referência de uma forma geral a um álcool poli-hídrico, correspondente ao etileno-glicol, que constitui o primeiro e/ou o segundo agente de tratamento. Uma breve referência para o facto de este agente de tratamento poder ser introduzido durante um processo de moagem, sem que nenhum aspecto do referido processo tenha sido descrito ou exemplificado.

Alguns destes aditivos são acrescentados com o propósito de melhorar a compatibilidade dos materiais moídos na aplicação final.

Para o efeito, o especialista na matéria está a par do documento WO 2005/026 252 que descreve uma carga modificada à superfície, compreendendo cargas particulares que podem, entre outras alternativas, ser do carbonato de cálcio em que as superfícies desta carga são modificadas com diversos grupos hidroxilos. Essas cargas são tornadas compatíveis e dispersáveis nas resinas poliméricas. No caso em que a referida carga seja um carbonato de cálcio natural, o documento cita que o referido carbonato de cálcio natural é modificado preferivelmente pela moagem a seco na ausência

de espécies químicas higroscópicas ou hidrófilas. O agente de auxílio à moagem a seco pode ser uma trietanolamina, um polipropileno ou um etileno-glicol.

Na realidade, os agentes de auxílio à moagem do tipo mono- ou pluri glicol, com peso molecular geralmente inferior a 300 g/mole, são muitas vezes utilizados na indústria e apresentam diversas vantagens, entre as quais, o seu baixo custo.

Contudo, no âmbito deste tipo de agente de auxílio à moagem, é de referir que os produtos de decomposição resultantes da moagem a seco dos materiais que contêm um mineral carbonatado, nomeadamente o CaO e Ca(OH)₂ que o Requerente estima que se formem à superfície do material carbonatado, podem reagir com os glicóis geralmente usados na indústria, o que ocasiona um amarelecimento inadmissível do produto moído. Esta observação foi confirmada na parte relativa aos exemplos do presente Pedido. Em particular, este amarelecimento foi identificado no caso do etileno-glicol e, em maior grau, no caso dos mono-, di- e trietileno-glicóis e do monopropileno glicol.

Com o propósito de utilizar estes mono glicóis e estes glicóis oligoméricos, o especialista na matéria deve confrontar-se com o seguinte problema: diminuir a granulometria das partículas dum material que contém um mineral carbonatado por um processo de moagem a seco, sem ocasionar o amarelecimento do produto moído.

Além disso, ao procurar uma solução do tipo glicol que resolva o problema mencionado acima, o especialista na matéria deve encontrar um agente de auxílio à moagem a seco

que seja eficaz para a referida moagem (em termos de capacidade de produção e eventualmente em termos de energia da moagem), entre as soluções à base de glicol propostas pela técnica anterior, e eventualmente entre outras soluções tradicionais sem a presença do glicol.

Além disso, esta solução não deve fazer-se valer de grandes quantidades do agente de auxílio à moagem que poderiam alterar substancialmente as propriedades do material moído, do mesmo modo que as propriedades do produto final que contém o referido material moído.

Finalmente, o especialista da matéria está consciente dos problemas ambientais, procurando minimizar os potenciais poluentes que resultam dos materiais introduzidos em qualquer unidade industrial de moagem.

Como resposta a estas questões, o Requerente implementou um processo que soluciona de forma surpreendente e na íntegra os problemas citados anteriormente.

Trata-se de um processo de moagem a seco dum material que contém um mineral carbonatado, caracterizado pelo facto de o referido processo compreender as etapas a seguir:

- a) Moer a seco o referido material em pelo menos uma unidade de moagem:

na presença de pelo menos um polímero de polialquilenoglicol onde 90% pelo menos, preferencialmente 95% pelo menos, mais preferencialmente 98% pelo menos das unidades monoméricas que formam o esqueleto do referido polímero são constituídas por óxido de etileno, por óxido de propileno, ou suas misturas, e cujo peso molecular é pelo menos igual

a 400 g/mole, (ii) de forma a que a quantidade de água na referida unidade de moagem seja inferior a 10% no peso seco do referido material na referida unidade de moagem;

- b) eventualmente classificar o material moído a seco de acordo com a etapa (a) com pelo menos uma unidade de classificação;
- c) eventualmente repetir as etapas (a) e/ou (b) no todo ou em parte do material moído proveniente da etapa (a) e/ou (b).

Esses polímeros de polialquileno-glicol de acordo com a etapa (a) do processo de acordo com a presente invenção são preparados por reacção de polimerização que conduzem a pouca ou nenhuma esterificação, geralmente por polimerização de monómeros à base de epóxidos, em que os dois átomos de carbono constituintes do ciclo epóxido-éter contêm apenas átomos de hidrogénio e/ou um simples grupo metilo.

Considerando que esses polímeros de polialquileno-glicol são bem conhecidos em diversas indústrias como, por exemplo, agentes de desmoldagem para as borrachas, agentes de amaciamento ou de limpeza para os têxteis, agentes de amaciamento na indústria de papel, agentes anti-corrosivos para a indústria de metais, nunca foram antes descritos como agentes de auxílio à moagem a seco de materiais que contêm um mineral carbonatado.

No resumo do 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)), a moagem da escória dos altos-fornos é descrita a partir, entre outros, de

polietilenos glicóis, sem que a natureza da operação seja precisada. Mesmo se o carbonato de cálcio seja mencionado como a fazer parte das estruturas presentes nas escórias, esta indicação não é de nenhuma ajuda para o especialista na matéria, uma vez que toda e qualquer escória de altos-fornos aquecida a mais de 850 °C contém geralmente os óxidos correspondentes, como o óxido de cálcio, ou no caso de silicato, o silicato de cálcio.

Relativamente aos processos conhecidos relativos aos materiais à base de minerais e sobre um polímero glicol que apresenta um peso molecular relativamente elevado, o especialista na matéria está a par do documento US 2002/0004541 que descreve os polímeros de bloco tensioactivos à base de óxido de etileno e de óxido de propileno, assim como um processo para a sua preparação.

O objecto da presente invenção descrito no presente documento, uma vez mais fora do objecto do presente Pedido, é obtido pela combinação entre este copolímero glicol de baixo peso molecular, da água e de um sulfosuccinato de dialquilo. É referido neste documento ([0013]) que esses polímeros de bloco podem ser usados como agentes de auxílio à moagem, mesmo se não for dada nenhuma indicação sobre a natureza dos materiais a moer, nem sobre a natureza da moagem (seca ou húmida) nem ainda sobre a eficácia do referido processo de moagem.

Na realidade e considerando o documento anterior que informa que será melhor evitar as formas sólidas ou as ceras dos polímeros de bloco do óxido de etileno e do óxido de propileno, o Requerente apurou de forma surpreendente que o processo de acordo com a presenten invenção funcionava

igualmente na presença de polímeros poliaquileno glicol identificados nas reivindicações como estando presentes no estado sólido ou no estado de ceras.

Finalmente, o documento US 2005/0107493 descreve um método para a produção das partículas inorgânicas sólidas finas, tratadas, em que a superfície destas partículas é tratada por finas partículas inorgânicas sólidas, como os carbonatos, e que contém pelo menos dois aditivos orgânicos diferentes. É referido que o segundo aditivo pode ser um polietileno-glicol, sem que seja feita qualquer menção ao seu peso molecular. É possível induzir a modificação, a qual pode ter lugar durante uma etapa de moagem ([0017]), com ou sem água. Todavia, não nos é fornecida nenhuma indicação sobre a função potencial do agente de auxílio à moagem exercida pelo glicol, nem sobre a eficácia dessa moagem nem ainda sobre o facto de se tratar de uma moagem a seco descrita ou exemplificada em pormenor. Por outro lado, o objectivo desta invenção é totalmente diferente daquele visado pelo presente Pedido, já que se trata de obter um material aglomerado que apresenta uma distribuição uniforme dos aditivos sobre a sua superfície.

Desta forma, nenhum dos documentos da técnica anterior se refere ao problema a seguir que deve ser resolvido pelo especialista na matéria: levar a cabo a moagem e a divisão de um mineral carbonatado através de um processo de moagem a seco, sem conduzir a um produto que apresente um amarelecimento importante demais.

Mais especificamente, a solução deste problema, a par das demais exigências do especialista na matéria, não é

descrita em nenhum dos documentos da técnica anterior nem das suas possíveis combinações:

- fornecer um processo de moagem eficaz (em termos de capacidade de produção e da energia de moagem exigida), particularmente em relação às soluções da técnica anterior à base do glicol, e eventualmente também em relação às demais soluções tradicionais sem a presença do glicol,
- Evitar recorrer a quantidades de agentes de auxílio à moagem que possam alterar as propriedades do produto final, para levar a cabo uma moagem eficaz,
- evitar recorrer a um agente de auxílio à moagem que se comporte como um complexante durante a fabricação dos poliésteres, tornando assim difícil o controlo da velocidade da reacção,
- fornecer um agente de auxílio à moagem que conduza a uma quantidade reduzida dos compostos orgânicos voláteis (COV) no produto moído, levando em conta as obrigações relativas à poluição do ar.

No que se refere a esta última exigência, devemos referir que mesmo com baixas pressões de vapor na ordem de 10-2 mm de Hg e com pontos de ebulição na ordem de 250 °C ou superior, a maior parte dos glicóis utilizados na técnica anterior como agentes de auxílio à moagem pode evaporar-se na totalidade, mesmo com baixas temperaturas na ordem de 45 °C, durante um período aproximado de 16 horas.

O Requerente gostaria ainda de referir que se determinados poli glicóis são usados como agentes de auxílio à moagem a seco, esses agentes são empregues para a moagem dos materiais não carbonatados e principalmente no âmbito de cerâmicas e na indústria dos metais.

O especialista na matéria não dispõe de motivos objectivos para pesquisar uma solução para o seu problema técnico nesses domínios e, mesmo que o houvesse feito, não teria encontrado nenhum documento que abordasse esse mesmo problema técnico ou algum problema técnico similar àquele que ora procura solucionar.

Por exemplo, o documento JP 10-245581 descreve a utilização de copolímeros de ésteres de óxido de polietileno e do óxido de polipropileno com um ácido carboxílico, para se obter um óleo que apresenta propriedades melhoradas, como a resistência à ferrugem e à formação de espuma, quando é usado para o corte de metais, a sua moagem, tratando apenas do único contexto dos processos de fabricação dos metais. Além disso, o documento JP 10-24582 diz respeito à mesma invenção, embora fazendo referência aos éteres.

O sítio da Internet <http://www.surfactant.co.kr/surfactants/peg.html> faz referência aos glicóis usados exclusivamente no quadro da moagem de metais.

O documento WO 84/01 372 descreve um método para preparar os materiais cerâmicos Si₃N₄ em que o produto Carbowax™ (que é um polietileno-glicol) pode ser usado para a moagem a seco destes materiais.

Husemann et al., no documento "*Enhancing the effectiveness of dry ultrafine grinding and classifying processes by addition of surfactants*" (*Aufbereitungs-Technik* 35 (1994) Nr. 8)", interessam-se pela necessidade de realizar uma produção eficaz de partículas ultrafinas,

muito particularmente no caso dos materiais extremamente duros. Estes autores indicam que o polietileno-glicol constitui um agente de auxílio à moagem que é interessante para SiC, nomeadamente para evitar a formação de aglomerados.

O resumo do documento CS 181 565 faz referência à moagem a seco do dióxido de titânio por adição do polietileno-glicol com um peso molecular não definido, procurando aumentar a capacidade de moagem e para a melhoria da dispersão do dióxido de titânio nas ligas orgânicas.

Finalmente, Fukimori et al. no documento "*Dry grinding chitosan powder by a planetary ball mill*" (*Advanced Powder Technol., Vol. 9, No 4 (1998)*)" descrevem a moagem a seco do polissacarídeo quitosano com um polietileno-glicol com peso molecular igual a 4.000 g/mole.

Assim, nenhum dos documentos do estado da técnica nem nenhuma das suas combinações diz respeito ao problema solucionado pela presente invenção, ou seja, a moagem dos materiais que contêm um mineral carbonatado, através de um processo de moagem a seco, sem provocar o amarelecimento do produto moído.

Como indicado anteriormente, um primeiro objecto da presente invenção refere-se a um processo de moagem a seco dum material que contém um mineral carbonatado, caracterizado pelo facto de o referido processo compreender as etapas a seguir:

- a) Moer a seco o referido material em pelo menos uma unidade de moagem:

- (i) na presença pelo menos de um polímero de polialquileno-glicol em que 90% pelo menos, preferencialmente 95% pelo menos, mais preferencialmente 98% pelo menos das unidades monoméricas que formam o esqueleto do referido polímero são constituídas por óxido de etileno, óxido de propileno, ou as suas misturas, e cujo peso molecular é pelo menos igual a 400 g/mole,
- (ii) de tal maneira a que a quantidade de água na referida unidade de moagem seja inferior a 10% em peso seco do referido material na referida unidade de moagem;
- b) eventualmente classificar o material moído a seco de acordo com a etapa (a) com pelo menos uma unidade de classificação;
- c) eventualmente repetir as etapas (a) e/ou (b) no todo ou em parte do material moído proveniente da etapa (a) e/ou (b).

Como referido anteriormente, esses polímeros de polialquileno-glicol de acordo com a etapa (a) do processo de acordo com a presente invenção são preparados por reacção de polimerização que conduzem a pouca ou nenhuma esterificação, geralmente por polimerização de monómeros à base de epóxidos, em que os dois átomos de carbono constituintes do ciclo epóxido-éter contêm apenas átomos de hidrogénio e/ou um simples grupo metilo.

Os elementos adicionais com altura inferior a 10%, preferencialmente inferior a 5%, mais preferencialmente inferior a 2% formam o restante do esqueleto do polímero e que não são óxidos de etileno, óxidos de propileno ou as suas misturas, são contaminantes que não inibem a

actividade do polímero de polialquileno-glicol como agente de auxílio à moagem a seco. Essas impurezas podem ser, por exemplo, introduzidas durante a síntese desses polímeros, podendo resultar daí a incorporação dos monómeros à base do epóxido em que os 2 átomos de carbono constituintes do ciclo éter epóxido contêm pelo menos um grupo alquilo.

No processo de acordo com a presente invenção, é preferível que o teor em água na unidade de moagem seja inferior a 2% em peso, preferencialmente inferior a 0,5% em peso, em relação ao peso seco total do material a ser moído na referida unidade de moagem. Este teor de água é determinado pela perda do peso observada quando o material moído na unidade de moagem é aquecido numa estufa a 120 °C até que se obtenha um peso constante; a perda no peso expresso em percentagem do peso inicial do material original indica o teor de água.

Relativamente ao polímero de polialquileno-glicol empregado no decorrer da etapa (a) do processo, a invenção caracteriza-se ainda pelo facto de o referido polímero apresentar um peso molecular (Mw) inferior a 9.500 g/mole.

No que se refere à presente invenção, todos os pesos moleculares (Mw) correspondem aos pesos moleculares médios determinados a partir da distribuição no peso molecular do referido polímero. Esta distribuição é determinada em função da referência 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 em 14.06.96, na água, usando como amostras os polietilenos glicóis DIN padrão disponíveis pela empresa Polymer Standards Service GmbH em

Mayence, Alemanha, sob as seguintes designações: PSS-dpeg400, PSS-dpeg600, PSS-dpeg1k, PSSdpeg1.5k, PSS-dpeg2k, PSS-dpeg3k, PSS-dpeg4k, PSS-dpeg6k e PSS-dpeg10k.

No que se refere à quantidade do polímero de polialquileno-glicol empregue na presente invenção, esta quantidade deve ser determinada pelo especialista na matéria em função do objectivo final em termos de granulometria das partículas. Contudo, pode ser vantajoso empregar de 0,01% a 0,5% de peso seco, preferencialmente de 0,03% a 0,25% de peso seco do referido polímero, em relação ao peso seco do material que contém um mineral carbonatado em cada unidade de moagem.

De acordo com outra realização preferencial, o processo de acordo com a presente invenção pode ser realizado de forma a que a quantidade do polímero de polialquileno-glicol empregado em cada unidade de moagem esteja compreendida entre 0,1 e 1 mg do referido polímero por m² do material que contém um mineral carbonatado, e preferencialmente compreendida entre 0,2 mg e 0,6 mg do referido polímero por m² do material que contém um mineral carbonatado. A superfície à qual o Requerente faz ora referência, no que se refere ao material que contém um mineral carbonatado, é a sua superfície específica mensurada de acordo com o método BET, em conformidade com a técnica bem conhecida pelo especialista na matéria (norma ISO 9277).

De forma adicional, pode ser interessante empregar um polímero de polialquileno-glicol caracterizado pelo facto de, ao ser submetido a uma temperatura de 45 °C durante um período de 16 horas, mais de 75%, preferencialmente mais de

90% de 50 mg do referido polímero colocado em 50 ml de água, não se volatilizarem.

De acordo com uma primeira realização preferencial, uma primeira categoria de polímeros de polialquileno-glicol empregues de acordo com a presente invenção refere-se aos polímeros do tipo polietileno-glicol. Este primeiro grupo é caracterizado pelo facto de consistir em polímeros do tipo polietileno-glicol que contêm uma fracção de monómeros de óxido de etileno superior a 95%, preferencialmente superior a 98% do total de monómeros. Neste caso, os polímeros do tipo polietileno-glicol apresentam um peso molecular compreendido entre 500 e 10.000 g/mole, preferencialmente entre 600 e 1.500 g/mole, mais preferencialmente entre 600 e 1.000 g/mole.

De acordo com uma segunda realização preferencial, uma segunda categoria de polímeros de polialquileno-glicol empregues de acordo com a presente invenção refere-se aos polímeros do tipo polipropileno-glicol. Este segundo grupo é caracterizado pelo facto de consistir em polímeros do tipo polipropileno-glicol que contêm uma fracção de monómeros de óxido de propileno superior a 95%, preferencialmente superior a 98% do total de monómeros. Neste caso, os polímeros do tipo polipropileno-glicol apresentam um peso molecular compreendido entre 500 e 6.000 g/mole, preferencialmente entre 2.000 e 3.000 g/mole.

De acordo com uma terceira realização preferencial, um terceiro grupo de polímeros de polialquileno-glicol pode ser empregado, consistindo em copolímeros de óxido de etileno e de óxido de propileno. Eles apresentam uma relação monomérica de óxido de etileno: óxido de propileno

compreendida entre 1:5 e 5:1, em que esta relação é preferencialmente igual a 3:2. Apresentam ainda um peso molecular compreendido entre 1.000 e 5.000 g/mole, preferencialmente entre 2.000 e 3.000 g/mole.

Dentro deste terceiro grupo, distinguem-se os copolímeros bloco que contêm pelo menos um bloco de homopolímero do polietileno-glicol e/ou do polipropileno-glicol, correspondente a pelo menos 20%, preferencialmente a pelo menos 30%, mais preferencialmente a pelo menos 40% do total das unidades monoméricas do óxido de etileno e dos óxidos de propileno.

Além disso, estes copolímeros bloco podem ser polímeros triblocos: compreendem 3 blocos de homopolímeros do polietileno-glicol e/ou do polipropileno-glicol.

Estas unidades de polímeros triblocos podem ser constituídas de forma a que o bloco do homopolímero do polietileno-glicol (PEG) esteja situado entre dois blocos de homopolímeros do polipropileno-glicol (PPG); estas unidades tribloco são assim referidas como polímeros do tipo PPG/PEG/PPG.

De acordo com uma outra realização preferencial, estas unidades de polímeros triblocos podem ser constituídas de forma a que o bloco do homopolímero do polipropileno-glicol esteja situado entre dois blocos de homopolímeros do polietileno-glicol; estas unidades tribloco são assim referidas como polímeros do tipo PEG/PPG/PEG.

Estas diversas formas de polímeros de polialquileno-glicol de acordo com o processo da presente invenção podem

ser mescladas entre si de maneira a formarem uma mistura de polímeros de polialquileno-glicol que podem ser usados na etapa (a) do processo da presente invenção. Neste caso, é preferível que essas misturas compreendam pelo menos 2 polímeros do tipo polietileno-glicol, pelo menos um polímero do tipo polipropileno-glicol e, pelo menos, um polímero do tipo copolímero de bloco. Também pode ser vantajoso que esta mistura compreenda especificamente pelo menos 2 polímeros do tipo polietileno-glicol, pelo menos um polímero do tipo polipropileno-glicol e, pelo menos, um polímero do tipo copolímero de bloco, numa relação óxido de etileno:óxido de propileno compreendida entre 90:10 e 10:90.

As diversas formas dos polímeros de polialquileno-glicol empregadas no processo de acordo com a presente invenção podem ser igualmente misturadas com os agentes que não são do tipo polialquileno-glicol na etapa (a) do processo.

Neste caso, é preferível que o referido polímero de polialquileno-glicol represente pelo menos 50% do peso, preferencialmente pelo menos 85% do peso e, mais preferencialmente, pelo menos 95% do peso, do peso total constituído pelo polímero de polialquileno-glicol e pelos agentes que não são do tipo polialquileno-glicol.

Numa realização preferencial particular da presente invenção, o agente que não é do tipo polialquileno-glicol é um hidrato de carbono, a tri-isopropilamina (TIPA) ou as suas misturas. A referida TIPA pode ser usada de forma vantajosa em combinação com um polímero polietileno-glicol de peso molecular compreendido entre 600 e 1.000 g/mole e

numa relação TIPA:polímero de polietileno-glicol igual a 80:20. O referido hidrato de carbono pode ser uma sacarose, sorbitol ou as suas misturas.

O processo de acordo com a presente invenção pode ser particularmente empregado no caso dos materiais que contenham um mineral carbonatado com pelo menos 80%, preferencialmente pelo menos 90% do mineral carbonatado em relação ao peso do referido material. Este mineral carbonatado é um produto natural ou sintético, sendo principalmente da dolomite, do carbonato de cálcio ou das suas misturas.

No que se refere ao carbonato de cálcio, pode tratar-se do calcário, do mármore, do giz, de um carbonato de cálcio precipitado ou das suas misturas, e mais preferencialmente do calcário, do mármore ou das suas misturas.

A parte não carbonatada do material a ser moído pode consistir numa argila, num silicato não argiloso, um silício ou nas suas misturas. De forma preferencial, esta argila pode ser uma bentonite, um caolino, uma argila calcinada ou as suas misturas, e este silicato não argiloso é um talco, uma mica ou as suas misturas.

De acordo com outro aspecto, o processo da presente invenção é caracterizado ainda pelo facto de o material que contém um mineral carbonatado apresentar um diâmetro d_{95} (95% do peso das partículas têm um diâmetro inferior a este valor, tal como mensurado a partir de um aparelho de granulometria Malvern™ Mastersizer™ S versão 2.8) antes da etapa (a) igual ou inferior a 30 mm, preferencialmente

igual ou inferior a 5 mm e mais preferencialmente igual ou inferior a 2 mm.

Mais particularmente ainda, o processo de acordo com a presente invenção é caracterizado igualmente pelo facto de o material que contém um mineral carbonatado apresentar um diâmetro médio antes da etapa (a) compreendido entre 0,2 mm e 0,7 mm e preferencialmente compreendido entre 0,4 mm e 0,5 mm, tal como mensurado quando se usaram os crivos.

O processo de acordo com a presente invenção é ainda caracterizado pelo facto de se tratar de um processo contínuo.

De acordo com o processo, o polímero de polialquilenoglicol pode ser acrescentado ao material que contém o mineral carbonatado antes da etapa (a) e preferencialmente antes de qualquer etapa (a) do processo de acordo com a presente invenção.

No que se refere às unidades de moagem empregadas no decorrer da etapa (a), podem consistir em pelo menos um moinho de roda e/ou pelo menos um moinho de esferas e/ou pelo menos um moinho de discos compreendendo bolas de moagem. No que se refere às referidas unidades, pode ser vantajoso aplicar uma velocidade periférica compreendida entre 5 m/s e 60 m/s, preferencialmente entre 20 m/s e 40 m/s.

No caso de um moinho de esferas, as esferas de moagem nele presentes possuem uma dureza Brinell compreendida entre 510 e 600. Preferencialmente, são constituídas por ferro, tal como ligas à base de ferro com molibdénio ou

chromo, a porcelana e/ou silicatos, e apresentam um diâmetro médio de esferas compreendido entre 5 mm e 50 mm, preferencialmente entre 15 mm e 25 mm. Segundo um aspecto preferencial da presente invenção, estas esferas de moagem apresentam uma relação de aspecto (relação comprimento/diâmetro) compreendida entre 1/3 e 3/1. Em determinados casos, pode ser vantajoso usar uma mistura de esferas de moagem de diferentes diâmetros e que apresentem uma distribuição bimodal dos diâmetros médios.

De acordo com outro aspecto preferencial, estas esferas de moagem são apresentadas numa relação volúmica em relação ao material a ser moído contido no moinho de esferas compreendidas entre 1,8:1 e 3,6:1, e preferencialmente, quando esta relação for igual a 2, de 5:1.

A etapa (a) de moagem a seco do processo de acordo com a presente invenção pode ser ainda acompanhado por uma ou mais etapas de classificação (b), em que pelo menos ocorre uma etapa de classificação (b).

No caso em que 2 etapas de classificação pelo menos tenham lugar antes de qualquer outra etapa posterior (a), uma ou outra destas 2 etapas pode ocorrer em série ou em paralelo.

Esta classificação pode ocorrer principalmente num classificador do tipo ciclone e/ou do tipo rotor. É preferível assim que o fluxo ascendente do gás de transporte desta unidade de classificação apresente uma velocidade compreendida entre 3 m/s e 15 m/s, preferencialmente entre 8 m/s e 12 m/s.

Em determinados casos, pode ser vantajoso fazer recircular uma parte do material proveniente da etapa de classificação (b) até à etapa (a) para uma moagem complementar. Referimo-nos nomeadamente ao caso das partículas que foram classificadas com um diâmetro equivalente esférico situado além da gama exigida para os materiais moídos da presente invenção referidos como "materiais valorizáveis". Os materiais moídos valorizáveis de acordo com a presente invenção possuem um diâmetro esférico equivalente compreendido entre 0,7 μm e 150 μm , preferencialmente compreendido entre 1 μm e 45 μm , mais preferencialmente compreendido entre 2 μm e 5 μm .

No caso em que os materiais moídos valorizáveis são extraídos depois da etapa de classificação e em que os materiais restantes são reintroduzidos ao nível da etapa (a), pode ser interessante reacrescentar uma quantidade nova do material que contém um mineral carbonatado ao nível da etapa (a), com o propósito de manter um peso constante do material na unidade de moagem.

Um outro objecto da presente consiste ainda nos produtos caracterizados pelo facto de serem obtidos pelo processo de acordo com a presente invenção.

Estes produtos são caracterizados ainda pelo facto de os polímeros de polialquileno-glicol serem detectados pelos métodos à base da Cromatografia em Fase Gel (GPC) ou pela Cromatografia Líquida de Alta Pressão (HPLC), de acordo com os protocolos bem conhecidos pelo especialista na matéria.

Finalmente, outro objecto da presente invenção consiste nos produtos obtidos pelo processo de acordo com a presente invenção, nos domínios dos mastiques, dos

plásticos, do papel, da pintura e das aplicações para fins agrícolas.

O referido plástico é um PVC plastificado ou não, um plástico polietileno, um plástico polipropileno ou as suas misturas.

O referido mastique compreende os silicones, os polissulfuretos e as suas misturas.

Finalmente, os produtos de acordo com a presente invenção podem servir igualmente de materiais de alimentação para um processo de moagem posterior em via húmida; esta moagem húmida posterior pode ter lugar na presença ou não de agentes dispersantes.

EXEMPLOS

Os exemplos a seguir não são restritivos e são incluídos aqui com o propósito de ilustrarem determinados aspectos da presente invenção, pelo que não se destinam a restringir o âmbito da presente invenção.

Procedimento experimental que exemplifica um processo que emprega um moinho de esferas

Nos exemplos 1 a 6, a moagem a seco é realizada de forma contínua, num moinho de esferas "Hosokawa™ Ball Mill S.O. 80/32" comercializado pela empresa HOSOKAWA™, equipado com um classificador Alpine Turboplex™ 100 ATP comercializado pela empresa ALPINE™.

A saída da câmara de moagem está equipada com uma abertura com dimensões 20 mm x 6 mm.

O classificador está regulado para 300 m³/hora, ao passo que a sua velocidade de rotação e a velocidade do ar estão reguladas de forma a obter um material moído que apresenta um diâmetro igual ou inferior ao valor dado (o material moído desta forma é designado material moído valorizável); os materiais moídos restantes com diâmetro superior a este valor são reintroduzidos na alimentação do moinho.

As moagens são realizadas, utilizando-se 100 kg de esferas de moagem em ferro Cylpeb™, na forma de pipa, tendo um diâmetro médio de 25 mm. A moagem é realizada de maneira a que 15 kg do material a ser moído esteja constantemente presente no sistema. Desta forma, o regime de alimentação é feito de forma contínua com a quantidade do material novo a corresponder à quantidade do material moído valorizável e que sai do sistema, de forma a manter sempre 15 kg do material no sistema.

Depois do arranque do sistema e antes de se anotarem os resultados que são indicados a seguir, o sistema foi posto a funcionar até se obterem os valores estáveis para a quantidade do material moído valorizável, a capacidade de moagem e a energia de moagem.

Agentes de auxílio à moagem

Os agentes de auxílio à moagem designados por PEG consistem nos polímeros constituídos a 100% pelas unidades monoméricas do óxido de etileno terminados pelos grupos - OH.

Os agentes de auxílio à moagem designados por PPG consistem nos polímeros constituídos a 100% pelas unidades

monoméricas do óxido de propileno terminados pelos grupos - OH.

Os agentes de auxílio à moagem designados por PO/EO/PO consistem nos copolímeros tribloco que apresentam uma unidade do bloco de óxido de etileno situados entre dois blocos de óxidos de propileno, sendo comercializados sob a designação Pluronic RPE 1740 pela empresa BASF. Estes copolímeros apresentam um peso molecular de 2.830 g/mole, em que os monómeros de óxido de etileno intervêm para 1.130 g/mole e os monómeros de óxido de propileno intervêm para 1.700 g/mole do polímero.

Os agentes de auxílio à moagem designados por MPG consistem em 1,2-propanodiol, tendo sido obtidos com a empresa FLUKA™.

Os agentes de auxílio à moagem designados por EG consistem em etileno-glicol, tendo sido obtidos com a empresa FLUKA™.

Os agentes de auxílio à moagem designados por DEG consistem em dietileno-glicol, tendo sido obtidos com a empresa FLUKA™.

Métodos de medição

À exceção do material de alimentação, que foi medido com os crivos, todos os diâmetros médios das partículas foram determinados com o recurso a um aparelho Mastersizer™ S versão 8 comercializado pela empresa MALVERN™. Os valores d_x correspondem ao diâmetro de partícula para o qual uma fracção x das partículas possui um diâmetro inferior a este valor.

Exemplo 1

Este exemplo ilustra a instabilidade parcial do mármore ao ser submetido a uma força tal durante o processo de moagem. É proposta a equação química a seguir, para representar esta decomposição:



Moeu-se 50 g de mármore italiano correspondente ao exemplo 5 durante 10 minutos num moinho para grãos de café disponível no comércio, equipado com uma lâmina rotativa com 30 mm de diâmetro. Produziu-se em seguida uma pasta pela adição ao produto branco moído de 50 ml de solução incolor 1 molar de AgSO_4 e 1 molar de MnSO_4 .

Observou-se que a pasta muda para uma coloração cinzenta na sua superfície, comprovativo do facto da reacção entre os cations de prata e manganês com os iões OH^- do hidróxido de cálcio proveniente da cal resulta da reacção de decomposição do CaCO_3 .

Exemplo 2

Este exemplo ilustra o amarelecimento resultante da reacção entre os produtos de decomposição do carbonato moído e de uma selecção de agentes de auxílio à moagem a seco.

Em cada um dos ensaios, 5 g de CaO foram dispersados nos glicóis incolores como aqueles indicados na Tabela 1, e armazenados a 23 °C numa estufa durante 5 dias.

TABELA 1

Agentes de auxílio à moagem a seco	Cor da fase líquida 1 hora depois da adição do CaO	Cor da fase líquida 5 horas depois da adição do CÃO
De acordo com a técnica anterior		
EG	amarela	Castanho a preto-amarelado
DEG	amarela	avermelhado
De acordo com a presente invenção		
PO/EO/PO	incolor	Incolor
PEG (peso molecular = g/mol)	incolor	Incolor
PPG (peso molecular = 400 g/mol)	incolor	incolor

Exemplo 3

Este exemplo ilustra a capacidade de moagem melhorada num processo de acordo com a presente invenção em relação a um processo que não emprega o agente de auxílio à moagem a seco e no caso de uma moagem dum mármore australiano. Antes da moagem, o mármore com diâmetro médio de 1 cm a 10 cm foi previamente moído num moinho de martelos. A distribuição da granulometria das partículas na alimentação do moinho, devidamente analisada pela crivagem em diferentes crivos, é apresentada na Tabela 2.

TABELA 2

Fracção de partículas cujo diâmetro é:	%
> 1 mm	17.20
500µm -1mm	16.50
200-500 µm	18.80
100-200 µm	12.80
50-100 µm	16.30
< 50 µm	18.40

Este mármore foi introduzido na secção de moagem do sistema, visando a obtenção dum material moído tendo um diâmetro médio igual a 2,5 µm e com um débito de ar de 300 m³/hora. Os agentes de auxílio à moagem a seco foram

introduzidos no sistema de moagem, de forma a manter uma quantidade constante de agentes de auxílio à moagem em relação ao material a ser moído.

TABELA 3

Ensaio	Tipo de agente de auxílio à moagem	Agente de auxílio à moagem (peso molecular g/mol)	Quantidade do agente de auxílio à moagem (ppm)	Velocidade de rotação do classificador (rpm)	Produto moído d_{50} (μm)	Capacidade de moagem (kg/h)
De acordo com a presente invenção						
A	PEG	600	2.000	7.000	2,6	10,6
B	PEG	800	2.000	7.500	2,5	8,8
C	PEG	800	4.000	7.500	2,6	9,8
D	PEG	1000	2.000	8.000	2,5	7,4
E	PPG	400	2.000	7.000	2,5	9,0
F	PPG	4 000	2.000	7.000	2,5	11,0
De acordo com a técnica anterior						
G	nenhum	--	nenhum	8.000	2,5	0,5

Os resultados da Tabela 3 demonstram inequivocamente que a capacidade de moagem é melhorada no quadro da invenção.

Exemplo 4

O ensaio D do exemplo 3 foi reproduzido quatro vezes, empregando-se 2.000 ppm do agente de auxílio à moagem e uma velocidade de rotação do classificador igual a 7.500 rotações por minuto, visando demonstrar a reprodutibilidade desses resultados.

TABELA 4

Ensaio	Produto moído d_{50} (μm)	Capacidade de moagem (kg/h)
D1	2,50	8,5
D2	2,41	9,1
D3	2,75	8,1
D4	2,36	9,9

Exemplo 5

Este exemplo ilustra a melhoria da capacidade de moagem de um mármore italiano, no caso do processo da invenção, em relação a um processo de moagem que emprega agentes de auxílio à moagem da técnica anterior. Antes da moagem, o mármore com diâmetro médio de 1 cm a 10 cm foi previamente moído num moinho de martelos.

A distribuição da granulometria das partículas na alimentação do moinho, devidamente analisada pela crivagem em diferentes crivos, é apresentada na Tabela 2.

TABELA 5

Fracção de partículas cujo diâmetro é:	%
> 1 mm	29.90
500 µm - 1mm	8.50
200-500 µm	17.50
100-200 µm	17.70
50-100 µm	10.80
Fracção de partículas cujo diâmetro é:	%
< 50 µm	15.60

Este mármore foi introduzido na secção de moagem do sistema, visando a obtenção dum material moído tendo um diâmetro médio igual a 2,5 µm e com um débito de ar de 300 m³/hora.

Os agentes de auxílio à moagem a seco foram introduzidos no sistema de moagem, de forma a manter uma quantidade constante de agentes de auxílio à moagem em relação ao material a ser moído.

TABELA 6

Ensaio	Tipo de agente de auxílio à moagem	Agente de auxílio à moagem (peso molecular g/mol)	Velocidade de rotação do classificador (rpm)	Produto moído d_{50} (μm)	Capacidade de moagem (kg/h)
De acordo com a presente invenção					
I	Mistura	1.000	7.000	2,6	10,0
J	PO/EO/PO	500 1000	4.000	5,0	14,0
K	PO/EO/PO		7.000	2,6	11,0
De acordo com a técnica anterior					
L	nenhum	--	7.000	2,5	1,3
M	MPG	1 500	7.000	2,5	9,5

A mistura correspondente ao ensaio I é uma mistura de PEG com peso molecular de 600 g/mole e de PPG de peso molecular de 4.000 g/mole, numa relação mássica PEG:PPG igual a 1:1.

Os resultados da Tabela 6 demonstram inequivocamente que o processo de acordo com a presente invenção permite a melhoria na capacidade de moagem em relação a um testemunho sem agente de auxílio à moagem, permitindo ainda igualar e/ou melhorar esta capacidade em relação a um processo que emprega um agente de auxílio à moagem da técnica anterior.

Exemplo 6

Comparou-se a volatilidade dos diferentes agentes de auxílio à moagem em diferentes solventes, depois de armazenados durante 16 horas numa estufa ventilada a 45 °C.

Em cada um dos ensaios, foram introduzidos 50 mg do agente de auxílio à moagem num balão aberto e misturados com 50 ml do solvente antes da introdução na estufa. O grau de volatilidade foi determinado, mensurando-se o peso

residual em cada frasco depois dum período de 16 horas, para calcular a percentagem da perda do peso.

TABELA 7

Agentes de auxílio à moagem a seco	Volatilidade na água	Volatilidade no metanol	Volatilidade no etanol
De acordo com a presente invenção			
PEG (600 g/mol)		< 10 %	< 10 %
PEG (800 g/mol)		< 10 %	
PEG (1.000 g/mol)	< 10%	< 10%	
PPG (400 g/mol)		< 10%	
PO/EO/PO	< 10%	< 10%	< 10%
De acordo com a técnica anterior			
MPG	> 90%	> 90 %	
EG	>90% <90%	> 90 %	
DEG		>90%	>90%

Os resultados da Tabela 7 demonstram que os agentes de auxílio à moagem de acordo com a técnica anterior são mais voláteis, em função da sua baixa pressão de vapor.

Procedimento experimental que exemplifica um processo que emprega um moinho de discos

Nos exemplos 7 e 8, a moagem a seco é efectuada de forma contínua, num moinho de discos de laboratório do tipo Kolloplex 160 Z (construído em 1970, com um diâmetro de rotor de 16 cm, a uma velocidade de rotação de 14.000 rotações por minuto, e contendo 400 discos) da empresa HOSOKAWA ALPINE™ (Augsburg, DE).

Agentes de auxílio à moagem

Os agentes de auxílio à moagem designados por PEG 6000 consistem nos polímeros constituídos a mais de 99% pelas unidades monoméricas do óxido de etileno terminados pelos grupos -OH com peso molecular igual a 6.000 g/mol.

Os agentes de auxílio à moagem designados por MPG consistem em 1,2-propanodiol, tendo sido obtidos com a empresa FLUKA™.

Os agentes de auxílio à moagem designados por EO/PO/EO consistem em copolímeros tribloco que apresentam uma unidade de bloco do óxido de propileno situada entre dois blocos do óxido de etileno, sendo comercializados sob a designação Lumiten PT pela empresa BASF.

Os agentes de auxílio à moagem designados por frutose (um hidrato de carbono) foram obtidos com a empresa FLUKA™.

Métodos de medição

A granulometria das partículas moídas é determinada por crivagem para todos os diâmetros superiores a 100 µm e com um aparelho Mastersizer™ S versão 8 comercializado pela empresa MALVERN™ (utilizando o método de cálculo Fraunhofer, 355D) para todos os diâmetros inferiores a 100 µm.

Os valores d_x correspondem ao diâmetro de partícula para o qual uma fracção x das partículas possui um diâmetro inferior a este valor.

Exemplo 7

Este exemplo compara a capacidade de moagem de um mármore do Sul de Tirolo de Merano, na Itália, no caso do processo da invenção, em relação a um processo de moagem que emprega agentes de auxílio à moagem da técnica anterior.

Antes da moagem, o mármore com diâmetro médio de 1 cm a 10 cm foi previamente moído num moinho de martelos.

A distribuição das granulometrias das partículas na alimentação do moinho de discos, devidamente analisada pela crivagem em diferentes crivos, é apresentada na Tabela 8.

TABELA 8

Fracção de partículas cujo diâmetro é:	%
2800-5000 μm	20 +/- 1
1000-2800 μm	80+/-1
< 1000 μm	<1 +/- 1

Em seguida, misturou-se 2,5 kg deste mármore num misturador durante 2 horas com o agente de auxílio à moagem a seco, no qual a natureza e a quantidade deste último são apresentados na tabela a seguir. No caso dos ensaios R e S, o agente de auxílio à moagem a seco é formado por uma solução aquosa com um extracto seco de 20 % mássico, de frutose e de PEG 6000 presente numa relação mássica de 1:1.

Em seguida, esta mistura foi introduzida de forma contínua ao longo dum período de 15 minutos na secção de moagem do moinho de discos, tendo sido moída com o propósito de se obter o material moído tendo um diâmetro médio de 15 μm .

TABELA 9

Ensaio	N (Técnica Anterior)	O (Técnica Anterior)	P (Invenção)	Q (Invenção)	R (Invenção)	S (Invenção)
Agente de auxílio à moagem a seco	MPG	MPG	PEG 6000	PEG 6000	Suspensão de PEG 6000/ frutose numa relação mássica de 1: 1	Suspensão de PEG 6000/ frutose numa relação mássica de 1: 1
Quantidade do agente de auxílio à moagem (ppm)***	250	500	250	500	500	1.000
Características do produto moído						
Fracção de partículas cujo diâmetro é 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	2,2	1,8
*** calculado em peso seco relativamente ao peso seco do material a moer						

Os resultados da Tabela 9 demonstram inequivocamente que de acordo com o processo da invenção, a utilização de 250 ppm do agente de auxílio à moagem do processo inventivo (calculado em peso seco sobre o peso seco do material a ser moído) permite obter um carbonato de cálcio moído que apresenta características essencialmente equivalentes relativamente a um processo que emprega uma quantidade de agentes duas vezes maior que o agente de auxílio à moagem da técnica anterior (ensaio O e ensaio P).

Exemplo 8

Este exemplo compara a capacidade de moagem de um calcário da região de Ulm no Sul da Alemanha, no caso do processo da invenção, em relação a um processo de moagem que emprega agentes de auxílio à moagem da técnica anterior.

Antes da moagem, o calcário com diâmetro médio de 1 cm a 10 cm foi previamente moído num moinho de martelos.

A distribuição da granulometria das partículas na alimentação do moinho, devidamente analisada pela crivagem em diferentes crivos, é apresentada na Tabela 10.

TABELA 10

Fracção de partículas cujo diâmetro é:	%
2800-5000 μm	20 +/- 1
1000-2800 μm	80 +/-1
< 1000 μm	<1 +/- 1

Em seguida, misturou-se 2,5 kg deste calcário num misturador durante 2 horas com o agente de auxílio à moagem a seco, no qual a natureza e a quantidade deste último são apresentados na tabela a seguir. Para os ensaios T e U, o agente de auxílio à moagem a seco é formado por uma solução aquosa com um extracto seco de 50% mássico.

Em seguida, esta mistura foi introduzida de forma contínua ao longo dum período de 15 minutos na secção de moagem do moinho de discos, tendo sido moída após com o propósito de se obter o material moído tendo um diâmetro médio de 5 μm .

TABELA 11

Ensaio	T (Técnica anterior)	U (Invenção)
Agentes de auxílio à moagem a seco	MPG	EO/PO/EO
Quantidade do agente de auxílio à moagem (ppm)***	250	250
Características do produto moído		
Fracção de partículas cujo diâmetro é 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 em peso seco relativamente ao peso seco do material a moer		

Os resultados da Tabela 11 demonstram que o processo de acordo com a presente invenção levam a um produto de d50 comparável àquele obtido por um processo de acordo com a técnica anterior.

Procedimento experimental que exemplifica um processo que emprega um moinho de esferas em porcelana

No exemplo 9, a moagem a seco foi realizada de forma intermitente, num moinho de esferas de laboratório "Hosokawa™ 1-25LK" comercializado pela empresa HOSOKAWA ALPINE™ (Augsburg, DE), com um diâmetro de 19.5 cm e uma altura de 24 cm.

A moagem foi efectuada, utilizando-se 1.968 g de esferas de moagem em porcelana, das quais 21 esferas apresentam um diâmetro de 28 mm, 107 têm um diâmetro de 120 mm, 73 têm um diâmetro de 15 mm e 16 têm um diâmetro de 12 mm.

Agentes de auxílio à moagem

Os agentes de auxílio à moagem designados por PEG 6000 consistem nos polímeros constituídos a mais de 99% pelas

unidades monoméricas do óxido de etileno terminados pelos grupos -OH com peso molecular igual a 6.000 g/mol.

Os agentes de auxílio à moagem designados por MPG consistem em 1,2-propanodiol, tendo sido obtidos com a empresa FLUKA™.

Métodos de medição

A granulometria das partículas moídas é determinada pela crivagem em diferentes crivos.

Exemplo 9

Este exemplo ilustra a melhoria da capacidade de moagem do mármore do Norte da Noruega, no caso do processo da invenção, em relação a um processo de moagem que emprega agentes de auxílio à moagem da técnica anterior.

A análise XRD (D8 Advance de Brucker AXS) efectuada neste mármore indica que ele contém 4,16% mássico de insolúveis-HCl (principalmente do quartzo, da mica e de diversos silicatos).

Antes da moagem, o mármore com diâmetro médio de 1 cm a 10 cm foi previamente moído num moinho de martelos.

A distribuição da granulometria das partículas na alimentação do moinho, devidamente analisada pela crivagem em diferentes crivos, é apresentada na Tabela 12.

TABELA 12

Fracção de partículas cujo diâmetro é:	%
> 1000 µm	33.2
<1000 µm	66.8
< 500 µm	41.4
< 200 µm	18.6
< 100 µm	10.0
< 50 µm	4.6

Moeu-se 800 g deste mármore no moinho de esferas em porcelana na presença dos agentes de auxílio à moagem indicados na tabela a seguir, durante um período de 24 horas a uma velocidade de 90 rotações por minuto.

Os agentes de auxílio à moagem a seco, que foram introduzidos no sistema, encontravam-se sob a forma de uma suspensão aquosa com um extracto seco de 50% mássico.

Após a moagem, separou-se o mármore moído das esferas de porcelana com um crivo de malha de 1 cm. O material moído foi em seguida caracterizado por crivagem.

TABELA 13

Ensaio	T (Técnica anterior)	U (Invenção)
Agentes de auxílio à moagem a seco	MPG	PEG 6000
Quantidade do agente de auxílio à moagem (ppm)***	1.500	1.500
Características do produto moído		
Fracção (%) de partículas cujo diâmetro é inferior a:		
> 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 em peso seco relativamente ao peso seco do material a moer		

Os resultados da Tabela 13 demonstram que o processo de acordo com a invenção apresenta um produto mais fino e constitui assim um processo de moagem mais eficaz que o processo da técnica anterior.

Lisboa, 16 de novembro de 2010

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de moagem a seco de um material que contém um mineral carbonatado, caracterizado pelo facto de o referido processo compreender as etapas a seguir:

- a) Moer a seco o referido material em pelo menos uma unidade de moagem:
 - (i) na presença pelo menos de um polímero de polialquileno-glicol em que 90% pelo menos, preferencialmente 95% pelo menos, mais preferencialmente 98% pelo menos das unidades monoméricas que formam o esqueleto do referido polímero são constituídas por óxido de etileno, óxido de propileno, ou as suas misturas, e cujo peso molecular é pelo menos igual a 400 g/mole,
 - (ii) de tal maneira a que a quantidade de água na referida unidade de moagem seja inferior a 10% em peso seco do referido material na referida unidade de moagem;
- b) eventualmente classificar o material moído a seco de acordo com a etapa (a) com pelo menos uma unidade de classificação;
- c) eventualmente repetir as etapas (a) e/ou (b) no todo ou em parte do material moído proveniente da etapa (a) e/ou (b).

2. Processo de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se empregar de 0,01% a 0,5% de peso seco, preferencialmente de 0,03% a 0,25% de peso seco do referido polímero, em relação ao peso seco do material que contém um mineral carbonatado em cada unidade de moagem.

3. Processo de acordo com uma das Reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo facto de a quantidade de polímero de polialquileno-glicol empregue em cada uma das unidades de moagem estar compreendida entre 0,1 mg e 1 mg do referido polímero por m² do material que contém um mineral carbonatado, e estar compreendida preferencialmente entre 0,2 mg e 0,6 mg do referido polímero por m² do material que contém um mineral carbonatado.

4. Processo de acordo com uma das Reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de quando o polímero de polialquileno-glicol é submetido a uma temperatura de 45 °C durante um período de 16 horas, mais de 75%, preferencialmente mais de 90% de 50 mg do referido polímero de polialquileno-glicol colocado em 50 ml de água, não se volatilizarem.

5. Processo de acordo com uma das Reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de o polímero de polialquileno-glicol ser um polietileno-glicol que contém uma fracção de monómeros de óxido de etileno superior a 95%, preferencialmente superior a 98% do total dos monómeros, e que apresenta um peso molecular compreendido entre 500 e 10.000 g/mole, preferencialmente entre 600 e 1.500 g/mole, mais preferencialmente entre 600 e 1.000 g/mole.

6. Processo de acordo com uma das Reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de o polímero de polialquileno-glicol ser um polipropileno-glicol que contém uma fracção de monómeros de óxido de propileno superior a 95%, preferencialmente superior a 98% do total dos monómeros, e que apresenta um peso molecular compreendido entre 500 e 6.000 g/mole, preferencialmente entre 2.000 e 3.000 g/mole.

7. Processo de acordo com uma das Reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de o polímero de polialquilenoglicol ser um copolímero do óxido de etileno e do óxido de propileno.

8. Processo de acordo com a Reivindicação 7, caracterizado pelo facto de o referido copolímero apresentar uma relação de monómeros de óxido de etileno:óxido de propileno compreendida entre 1:5 e 5:1, em que esta relação é preferencialmente igual a 3:2.

9. Processo de acordo com uma das Reivindicações 7 ou 8, caracterizado pelo facto de o referido copolímero apresentar um peso molecular compreendido entre 1.000 e 5.000 g/mole, preferencialmente entre 2.000 e 3.000 g/mole.

10. Processo de acordo com uma das Reivindicações 7 a 9, caracterizado pelo facto de o copolímero ser um copolímero de bloco que contém pelo menos um bloco de homopolímero do polietileno-glicol e/ou do polipropileno-glicol, correspondente a pelo menos 20%, preferencialmente a pelo menos 30%, mais preferencialmente a pelo menos 40% do total das unidades monoméricas do óxido de etileno e dos óxidos de propileno.

11. Processo de acordo com uma das Reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo facto de se empregar uma mistura de polímeros de polialquilenoglicol.

12. Processo de acordo com a Reivindicação 11, caracterizado pelo facto de esta mistura compreender pelo menos 2 polímeros do tipo polietileno-glicol, pelo menos um polímero do tipo polipropileno-glicol e, pelo menos, um

polímero do tipo copolímero de bloco, numa relação óxido de etileno:óxido de propileno compreendida entre 90:10 e 10:90.

13. Processo de acordo com uma das Reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo facto de o polímero de polialquilenoglicol empregar poder ser misturado com agentes que não são do tipo polialquilenoglicol, em que o referido polímero de polialquilenoglicol representa pelo menos 50% do peso, preferencialmente pelo menos 85% do peso, e mais preferencialmente pelo menos 95% do peso, do peso total constituído pelo polímero de polialquilenoglicol e pelos agentes que não são do tipo polialquilenoglicol.

14. Processo de acordo com a Reivindicação 13, caracterizado pelo facto de o agente que não é do tipo polialquilenoglicol ser um hidrato de carbono, a triisopropilamina ou as suas misturas.

15. Processo de acordo com a Reivindicação 14, caracterizado pelo facto de o referido hidrato de carbono ser uma sacarose, um sorbitol ou as suas misturas.

16. Processo de acordo com uma das Reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo facto de os materiais que contêm um mineral carbonatado contêm pelo menos 80%, preferencialmente pelo menos 90% do mineral carbonatado em relação ao peso do referido material.

17. Processo de acordo com uma das Reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo facto de o mineral carbonatado ser da dolomite, do carbonato de cálcio ou das suas misturas.

18. Processo de acordo com a Reivindicação 17, caracterizado pelo facto de o carbonato de cálcio, ser do calcário, do mármore, do giz, um carbonato de cálcio precipitado ou as suas misturas e, mais preferencialmente, do calcário, do mármore ou das suas misturas.

19. Processo de acordo com as Reivindicações 1 a 18, caracterizado pelo facto de o material que contém um mineral carbonatado apresentar um diâmetro médio antes da etapa (a) compreendido entre 0,2 mm e 0,7 mm e preferencialmente compreendido entre 0,4 mm e 0,5 mm, tal como mensurado quando se usaram os crivos.

20. Processo de acordo com uma das Reivindicações 1 a 19, caracterizado pelo facto de ter realizado a etapa (b).

21. Processo de acordo com uma das Reivindicações 1 a 20, caracterizado pelo facto de 2 etapas de classificação pelo menos terem tido lugar antes de qualquer outra etapa posterior (a), em que uma ou outra destas 2 etapas pode ter ocorrido em série ou em paralelo.

22. Processo de acordo com uma das Reivindicações 1 a 21, caracterizado pelo facto de se fazer recircular uma parte do material proveniente da etapa de classificação (b) até à etapa (a) para uma moagem complementar.

23. Processo de acordo com a Reivindicação 22, caracterizado pelo facto de os materiais valorizáveis provenientes da etapa (b) apresentarem um diâmetro esférico equivalente compreendido entre 0,7 μm e 150 μm , preferencialmente compreendido entre 1 μm e 45 μm , mais preferencialmente compreendido entre 2 μm e 5 μm .

24. Processo de acordo com uma das Reivindicações 22 ou 23, caracterizado pelo facto de se acrescentar uma quantidade nova de material que contém um mineral carbonatado ao nível da etapa (a).

25. Produtos caracterizados pelo facto de serem obtidos pelo processo de acordo com uma das Reivindicações 1 a 24.

26. Utilização dos produtos de acordo com a Reivindicação 25 nos domínios dos mastiques, dos plásticos, do papel, da pintura e das aplicações para uso agrícola.

27. Utilização de acordo com a Reivindicação 26, caracterizado pelo facto de o plástico ser um PVC plastificado ou não, um plástico polietileno, um plástico polipropileno ou as suas misturas.

28. Utilização de acordo com a Reivindicação 26, caracterizado pelo facto de o mastique compreender os silicones, os polissulfuretos e as suas misturas.

29. Utilização dos produtos de acordo com a Reivindicação 25, para a alimentação de uma etapa posterior de moagem em via húmida, eventualmente na presença de agentes dispersantes.

Lisboa, 16 de novembro de 2010