



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2007/05/22
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2007/12/06
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2014/09/02
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2008/11/21
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: IB 2007/001323
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2007/138410
(30) Priorité/Priority: 2006/05/24 (FR06/04690)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C09C 3/04* (2006.01),
B02C 23/06 (2006.01), *C01F 11/18* (2006.01),
C08K 3/26 (2006.01), *C09C 3/10* (2006.01),
C09K 3/10 (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
GANE, PATRICK A. C., CH;
BURI, MATTHIAS, CH;
BLUM, RENE VINZENZ, CH;
MONGOIN, JACQUES, FR
(73) Propriétaire/Owner:
OMYA INTERNATIONAL AG, CH
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE DE BROyage A SEC DE MATERIAUX CONTENANT UN MINERAI CARBONATE
(54) Title: METHOD FOR DRY MILLING OF MATERIALS WHICH CONTAIN CARBONATE ORE

(57) **Abrégé/Abstract:**

Un premier objet de la présente invention est un procédé de broyage à sec d'un matériau contenant un minéral carbonate, caractérisé en ce que ledit procédé comprend les étapes de : a) broyer à sec ledit matériau dans au moins une unité de broyage : (i) en présence d'au moins un polymère polyalkylène glycol où 90 % au moins, préférentiellement 95 % au moins, très préférentiellement 98 % au moins des unités monomères formant le squelette dudit polymère sont constitués d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène, ou leurs mélanges, et dont le poids moléculaire est au moins égal à 400 g/mole, (ii) de telle manière à ce que la quantité d'eau dans ladite unité de broyage est inférieure à 10 % en poids sec dudit matériau dans ladite unité de broyage ; b) éventuellement classer le matériau broyé à sec selon l'étape a) avec au moins une unité de classification ; c) éventuellement répéter les étapes a) et / ou b) sur tout ou partie du matériau broyé issu de l'étape a) et / ou b). Un autre objet de la présente invention est un produit issu des étapes a) et / ou b) et / ou c) du procédé selon l'invention. Un troisième objet de la présente invention est l'utilisation dudit produit issu des étapes a) et / ou b) et / ou c) dans des mastics, des papiers, des peintures, des plastiques ou dans des formulations pour l'agriculture.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
6 décembre 2007 (06.12.2007)(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/138410 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C09C 3/04 (2006.01) **C09K 3/10** (2006.01)
C09C 3/10 (2006.01) **C08K 3/26** (2006.01)
B02C 23/06 (2006.01) **C01F 11/18** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/IB2007/001323

(22) Date de dépôt international : 22 mai 2007 (22.05.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

06/04690 24 mai 2006 (24.05.2006) FR

(71) **Déposants** (pour tous les États désignés sauf US) : **COA-TEX S.A.S.** [FR/FR]; 35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR). **OMYA DEVELOPMENT AG** [CH/CH]; Baslerstrasse 42, CH-4665 Oftringen (CH).

(72) Inventeurs; et

(75) **Inventeurs/Déposants** (pour US seulement) : **GANE, Patrick, A., C.** [GB/CH]; Studenweg 8, CH-4852 Rothrist (CH). **BURI, Matthias** [CH/CH]; Mätteliweg 20, CH-4852 Rothrist (CH). **BLUM, René, Vinzenz** [CH/CH]; Sagiacher, CH-4915 St. Urban (CH). **MONGOIN, Jacques** [FR/FR]; Enchuel, F-69650 Quincieux (FR).(74) **Mandataire** : **RICHEBOURG, Michel**; Cabinet Michel Richebourg, 69, rue Saint Simon, Le Clos du Golf, F-42000 Saint-Etienne (FR).(81) **États désignés** (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.(84) **États désignés** (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).**Déclaration en vertu de la règle 4.17 :**

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et

[Suite sur la page suivante]

(54) **Title:** METHOD FOR DRY MILLING OF MATERIALS WHICH CONTAIN CARBONATE ORE(54) **Titre :** PROCEDE DE BROUAGE A SEC DE MATERIAUX CONTENANT UN MINERAI CARBONATE(57) **Abstract:** A first objective of the present invention is a method for dry milling material which contains carbonate ore, characterized in that the said method comprises the following steps: a) dry milling of the said material in at least one milling unit: (i) in the presence of at least one polyalkylene glycol polymer where at least 90% but preferably 95% at least, and very preferably 98% at least of the monomer units forming the backbone of the said polymer are constituted by ethylene oxide, propylene oxide or their mixtures, and where the molecular weight is at least equal to 400 g/mole, (ii) such that the quantity of water in the said milling unit is less than 10% in dry weight of the said material in the said milling unit; b) the milled material may then be classified according to step a) with at least one classification unit; c) the steps a) and/or b) may be repeated with all or part of the milled material from step a) and/or step b). Another aim of the present invention is a product coming from step a) and/or b) and/or c) of the method of the invention. A third object of the present invention is the use of the said product from step a) and/or b) and/or c) for making sealant, paper, paint, plastic or else for formula used in agriculture.(57) **Abrégé :** Un premier objet de la présente invention est un procédé de broyage à sec d'un matériau contenant un minerai carbonate, caractérisé en ce que ledit procédé comprend les étapes de : a) broyer à sec ledit matériau dans au moins une unité de broyage : (i) en présence d'au moins un polymère polyalkylène glycol où 90 % au moins, préférentiellement 95 % au moins, très préférentiellement 98 % au moins des unités monomères formant le squelette dudit polymère sont constitués d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène, ou leurs mélanges, et dont le poids moléculaire est au moins égal à 400 g/mole, (ii) de telle manière à ce que la quantité d'eau dans ladite unité de broyage est inférieure à 10 % en poids sec dudit matériau dans ladite unité de broyage ; b) éventuellement classifier le matériau broyé à sec selon l'étape a) avec au moins une unité de classification ; c) éventuellement répéter les étapes a) et / ou b) sur tout ou partie du matériau broyé issu de l'étape a) et / ou b). Un autre objet de la présente invention est un produit issu des étapes a) et / ou b) et / ou c) du procédé selon l'invention. Un troisième objet de la présente invention est l'utilisation dudit produit issu des étapes a) et / ou b) et / ou c) dans des mastics, des papiers, des peintures, des plastiques ou dans des formulations pour l'agriculture.

WO 2007/138410 A1

WO 2007/138410 A1



*abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

PROCEDE DE BROyage A SEC DE
MATERIAUX CONTENANT UN MINERAI CARBONATE

Un premier objet de la présente invention est un procédé de broyage à sec d'un matériau contenant un minéral carbonaté, caractérisé en ce que ledit procédé comprend
5 les étapes de :

- a) broyer à sec ledit matériau dans au moins une unité de broyage :
 - (i) en présence d'au moins un polymère polyalkylène glycol où 90 % au moins, préférentiellement 95 % au moins, très préférentiellement 98 %
10 au moins des unités monomères formant le squelette dudit polymère sont constitués d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène, ou leurs mélanges, et dont le poids moléculaire est au moins égal à 400 g/mole,
(ii) de telle manière à ce que la quantité d'eau dans ladite unité de broyage est inférieure à 10 % en poids sec dudit matériau dans ladite unité de
15 broyage ;
- b) éventuellement classifier le matériau broyé à sec selon l'étape a) avec au moins une unité de classification ;
- 20 c) éventuellement répéter les étapes a) et / ou b) sur tout ou partie du matériau broyé issu de l'étape a) et / ou b).

Un autre objet de la présente invention est un produit issu des étapes a) et / ou b) et / ou c) du procédé selon l'invention.
25

Un troisième objet de la présente invention est l'utilisation dudit produit issu des étapes a) et / ou b) et / ou c) dans des mastics, des papiers, des peintures, des plastiques ou dans des formulations pour l'agriculture.

30 Les additifs, introduits pendant l'étape de broyage de matériaux contenant des minerais carbonatés, sont utilisés depuis longtemps pour faciliter le procédé de broyage, pour assister au processus de réduction de tailles des particules, et pour augmenter la

capacité et l'efficacité du procédé de broyage. De tels additifs sont connus comme des agents d'aide au broyage.

Par opposition aux agents d'aide au broyage utilisables pour le broyage de matériaux
5 contenant des minerais carbonatés dans un environnement humide, mettant en œuvre une teneur en eau en excès de 10 % en poids par rapport au poids sec de matériau à broyer, les agents d'aide au broyage utilisables pour le broyage de tels matériaux en milieu sec sont sujets à des énergies d'adsorption et de désorption de surface différentes de celles relatives aux agents de broyage utilisables en milieu liquide. De
10 plus, et parmi encore d'autres différences, ces agents de broyage à sec sont tout particulièrement destinés à être mis en œuvre dans un environnement hydrophobe, par opposition à l'environnement hydrophile où sont mis en œuvre les agents de broyage en milieu humide.

15 Le broyage à sec est généralement réalisé dans un broyeur et résulte d'une opération de broyage autogène, où les particules à broyer subissent des impacts les unes contre les autres, ou résultent d'impacts additionnels avec un ou plusieurs autres matériaux, tels que des billes de broyage. Un tel broyage peut avoir lieu, par exemple, dans un broyeur à boulet, à vibration ou à roue. En fonction du type de broyage, ledit broyage peut
20 avoir lieu dans une chambre de broyage stationnaire ou rotative. Les agents de broyage à sec peuvent être ajoutés à l'alimentation et / ou dans la chambre de broyage et / ou au cours du procédé de broyage.

On peut trouver une discussion générale sur les agents de broyage à sec et leur rôle
25 durant le procédé de broyage dans "Beitrag zur Aufklärung der Wirkungsweise von Mahlhilfsmitteln" par K. Graichen et al. publié dans "Freiberger Forschungshefte" VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Germany (1975). Il existe un autre article général sur le broyage à sec du carbonate de calcium : "Calcium Carbonate" by F.W. Tegethoff (Birkhäuser Verlag, 2001).

30

De manière générale, les agents de broyage à sec peuvent être classés dans l'une des 3 catégories suivantes.

Le premier groupe d'agents d'aide au broyage à sec de matériaux contenant un minéral
35 carbonaté, et plus particulièrement du carbonate de calcium, est composé

traditionnellement des acides faibles de Brönstedt, tels que les acides formique, acétique, lactique, lignitique, adipique, lactique, ou les acides gras, et en particulier les acides palmitique et stéarique, ou les sels des acides faibles de Brönstedt, tels que les sels de lignine sulfonate.

5

Dans ce contexte, le document FR 2 863 914 décrit l'utilisation d'acide adipique durant le broyage à sec d'un matériau minéral, en vue d'éviter la ré-agglomération ultérieure du matériau broyé ou la formation de poussière durant le broyage. Toutefois, un tel acide limite l'utilisation du matériau broyé dans des produits nécessitant une
10 résistivité électrique élevée, tels que les câbles de PVC. De tels additifs sont aussi utilisés pour augmenter de manière spécifique l'efficacité du broyage.

A cette fin, le document FR 2 203 670 décrit un agent de dispersion pour le broyage à sec sous la forme d'esters aliphatiques comme les acétates aliphatiques présentant
15 l'inconvénient d'être facilement saponifiés dans des conditions alcalines.

Les sels de lignine sulfonates, couramment mis en œuvre dans l'industrie cimentaire, présentent le désavantage de conduire à une coloration brune et de diminuer la résistivité du matériau final, ces deux inconvénients limitant les applications
20 potentielles desdits sels.

Enfin, le document WO 98 / 21158 décrit une méthode pour le broyage à sec de kaolins calcinés par mise en œuvre d'un polyacrylate d'ammonium comme agent d'aide au broyage à sec et ce, en vue d'améliorer la coulabilité du produit broyé,
25 l'efficacité du broyage, ainsi que les propriétés rhéologiques du produit final dans lequel sont mis en œuvre les produits broyés selon cette invention.

Un deuxième groupe d'agents d'aide au broyage à sec est constitué par les bases faibles de Brönstedt ; ce groupe inclut notamment les amines.

30

Illustrant les deux groupes précédents, l'homme du métier connaît le document EP 0 510 890, qui décrit un dispositif pour le broyage de matériaux particuliers solides, et plus particulièrement de matériaux inorganiques, qui peuvent être à base de carbonate, sensiblement à l'état sec, de même qu'un procédé de broyage par attrition de tels
35 matériaux dans le but de répartir de manière uniforme l'additif d'aide au broyage sur le

matériau inorganique. L'agent de traitement peut être un acide gras, et notamment l'acide stéarique qui est exemplifié, une amine ou un ammonium quaternaire ayant au moins un groupement alkyle ou un silane substitué.

- 5 En outre, de tels additifs sont bien connus pour leur capacité à minimiser la formation d'aggrégats de matériaux broyés au cours ou après le procédé de broyage à sec.

Le document GB 2 179 268 décrit un procédé de broyage d'un matériau, pouvant inclure un carbonate, sensiblement à l'état sec. Les additifs introduits durant ce
10 procédé en vue de minimiser la formation d'aggrégats comprennent des acides gras, tels que l'acide stéarique (qui est aussi exemplifié), et des sels d'acides gras tels que des agents de surface de nature cationique, tels que des amines, et tout particulièrement des diamines (l'alkyl propylène diamine étant exemplifié), et des silanes. Des alkyls et des alkyls phényles éthoxylés sont aussi décrits, et particulièrement l'octyl phenoxy
15 polyethoxyethyl benzyl ether. Les esters de phosphates, les sels mono- ou di-alcali métalliques d'un copolymère de l'anhydride maléique et le di-isobutylène sont aussi mentionnés. Enfin, les suphosuccinates sont aussi décrits comme utilisables dans ce le procédé selon ce document.

- 20 Au regard des deux groupes d'agents d'aide au broyage à sec précédemment mentionnés, le document FR 2 863 914 révèle un net inconvénient relatif à l'acide stéarique : il ne permet pas d'obtenir des particules broyées d'un diamètre inférieur à 25 μm .

- 25 Il est aussi important de mentionner que les éthoxylats, les esters et les éthers mentionnés plus haut, peuvent conduire à la formation de mousse dans les applications ultérieures auxquelles sont destinés les matériaux broyés à sec. De plus, les silanes apolaires sont bien connus comme pouvant créer des problèmes, tels que des dépôts, dans des applications papetières au final. Enfin, les sels de suphosuccinates peuvent
30 altérer la résistivité électrique des produits finaux contenant les matériaux broyés à sec.

En ce qui concerne les amines, il a été noté qu'outre le fait qu'elles modifient la résistivité électrique du produit final dans lequel on retrouve le matériau broyé à sec, de tels agents d'aide au broyage à sec peuvent se comporter comme des agents
35 complexant au niveau des applications finales dans lesquelles ils peuvent être

employés, et notamment par rapport aux composés à base de cobalt employés pendant la fabrication de polyesters, qui rendent difficile le contrôle de la réactivité dudit polyester. De plus, dans le cas des amines primaires et secondaires, on peut observer la formation d'amines azotées.

5

Les bases de Lewis constituent le troisième groupe d'agents d'aide au broyage à sec, et contiennent notamment les alcools. De tels alcools sont notamment les éthylène glycols, diéthylène glycols, triéthylène glycols, propylène glycols et dipropylène glycols. Par exemple, les documents WO 2002/081 573 et US 2003/019 399 décrivent
10 l'utilisation de diéthylène glycol comme agent d'aide au broyage à sec dans le tableau 1 de chacun de ces documents.

Le document WO 2005/071 003 décrit un cœur de carbonate de calcium au moins partiellement recouvert par une couche ajoutée au moyen de deux étapes consécutives
15 distinctes de traitement, chaque étape mettant en oeuvre un traitement différent. L'objectif de cette invention est de fournir des particules de carbonate de calcium ayant une dispersibilité améliorée et une tendance à l'agglomération réduite. Cette invention fait référence de manière générale à un alcool polyhydrique, correspondant à l'éthylène glycol, qui constitue le premier et / ou le second agent de traitement . Une brève
20 mention est faite que cet agent de traitement peut être introduit au cours d'un procédé de broyage, sans qu'aucun aspect dudit procédé ne soit décrit ni exemplifié.

Certains de ces additifs sont ajoutés en vue d'améliorer la compatibilité des matériaux broyés dans l'application finale.

25

A cette fin, l'homme du métier connaît le document WO 2005/026 252 qui décrit une charge modifiée en surface comprenant des charges particulières, qui peuvent, parmi d'autres alternatives, être du carbonate de calcium, où les surfaces de cette charge sont modifiées avec une pluralité de groupement hydroxyles. De telles charges sont rendues
30 compatibles et dispersables dans des résines polymériques. Dans le cas où ladite charge est un carbonate de calcium naturel, le document indique que ledit carbonate de calcium naturel est préférablement modifié par broyage à sec en l'absence d'espèces chimiques hygroscopiques ou hydrophiles. L'agent d'aide au broyage à sec peut être une triéthanolamine, un polypropylène ou un éthylène glycol.

35

En fait, les agents d'aide au broyage du type mono- ou pluri glycol, de poids moléculaire généralement inférieur à 300 g/mole, sont fréquemment utilisés dans l'industrie et présentent de nombreux avantages parmi lesquels leur faible coût.

- 5 Cependant, au sujet de ce type d'agents d'aide au broyage, il a été remarqué que les produits de décomposition résultant du broyage à sec de matériaux contenant un minéral carbonaté, et notamment CaO et Ca(OH)₂ dont la Demanderesse estime qu'ils se forment à la surface du matériau carbonaté, peuvent réagir avec les glycols couramment utilisés dans l'industrie ce qui cause un jaunissement inacceptable du
- 10 produit broyé. Cette observation a été confirmée dans la partie relative aux exemples de la présente Demande. En particulier, ce jaunissement a été relevé dans le cas de l'éthylène glycol, et à plus large degré dans les cas des mono-, di- et triéthylène glycols, et du monopropylène glycol.
- 15 En vue d'utiliser ces mono glycols et ces glycols oligomériques, l'homme du métier doit faire face au problème suivant : diminuer la taille de particules d'un matériau contenant un minéral carbonaté par un procédé de broyage à sec, sans causer le jaunissement du produit broyé.
- 20 En outre, recherchant une solution du type glycol résolvant le problème évoqué ci-dessus, l'homme du métier doit trouver un agent d'aide au broyage à sec efficace pour ledit broyage (en terme de capacité de production et éventuellement en terme d'énergie de broyage), parmi les solutions à base de glycol proposées par l'art antérieur, et éventuellement parmi les autres solutions traditionnelles mais sans glycol.
- 25 De plus, cette solution ne doit pas avoir recours à des quantités d'agent d'aide au broyage qui pourraient altérer substantiellement les propriétés du matériau broyé, de même que les propriétés du produit final contenant ledit matériau broyé.
- 30 Enfin, l'homme du métier reste conscient des problèmes environnementaux, et recherche à minimiser les polluants potentiels qui résultent des matériaux introduits dans toute unité industrielle de broyage.

En réponse à ces questions, la Demanderesse a mis au point un procédé qui résout de

35 manière surprenante l'ensemble des problèmes mentionnés plus haut.

Il s'agit d'un procédé de broyage à sec d'un matériau contenant un minéral carbonaté, caractérisé en ce que ledit procédé comprend les étapes de :

- a) broyer à sec ledit matériau dans au moins une unité de broyage :
 - 5 (i) en présence d'au moins un polymère polyalkylène glycol où 90 % au moins, préférentiellement 95 % au moins, très préférentiellement 98 % au moins des unités monomères formant le squelette dudit polymère sont constitués d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène, ou leurs mélanges, et dont le poids moléculaire est au moins égal à 400 g/mole,
 - 10 (ii) de telle manière à ce que la quantité d'eau dans ladite unité de broyage est inférieure à 10 % en poids sec dudit matériau dans ladite unité de broyage ;
- b) éventuellement classifier le matériau broyé à sec selon l'étape a) avec au
15 moins une unité de classification ;
- c) éventuellement répéter les étapes a) et / ou b) sur tout ou partie du matériau broyé issu de l'étape a) et / ou b).

20 De tels polymères polyalkylène glycol selon l'étape a) du procédé de l'invention sont préparés par réaction de polymérisation conduisant à peu ou aucune estérification, généralement par polymérisation de monomères à base d'époxydes, où les deux atomes de carbone constitutifs du cycle époxyde éther ne contiennent que des atomes d'hydrogène et / ou un simple groupe méthyle.

25

Alors que de tels polymères polyalkylène glycol sont bien connus dans diverses industries comme, entre autres, agents de démoulage pour les caoutchoucs, agents adoucissants ou de récurage pour les textiles, agents adoucissants dans l'industrie papetière, agents anti corrosion pour l'industrie des métaux, ils n'ont jamais été décrits
30 comme agents d'aide au broyage à sec de matériaux contenant un minéral carbonaté.

Dans le résumé du document "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)), le broyage de laitiers de hauts fourneaux est
35 décrit à partir, entre autres, de polyéthylène glycols, sans que la nature de l'opération

de broyage soit précisée. Même si le carbonate de calcium est mentionné comme faisant partie des structures présentes dans les laitiers, cette indication n'est d'aucune aide pour l'homme du métier puisque tout laitier de hauts fourneaux chauffé à plus de 850 °C contient généralement les oxydes correspondant, comme l'oxyde de calcium, 5 ou de silicate, le silicate de calcium.

Au regard des procédés connus portant sur des matériaux à base de minéraux et sur un polymère glycol ayant un poids moléculaire relativement élevé, l'homme du métier connaît le document US 2002/0004541, qui décrit des polymères blocs surfactants à 10 base d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, ainsi qu'un procédé pour leur préparation. L'objet de l'invention décrit dans ce document qui demeure, une fois encore en dehors de l'objet de la présente Demande, est atteint par la combinaison entre ce copolymère glycol de bas poids moléculaire, de l'eau et un dialkyl sulfosuccinate. Il est indiqué dans ce document ([0013]) que de tels polymères blocs 15 peuvent être utilisés comme agents d'aide au broyage, même si aucune indication n'est fournie sur la nature des matériaux à broyer, ni sur la nature du broyage (sec ou humide), ni sur l'efficacité dudit procédé de broyage.

En fait, eu égard au précédent document qui enseigne qu'il vaut mieux éviter les 20 formes solides ou les cires des polymères blocs d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, la Demanderesse a trouvé de manière surprenante que le procédé selon la présente invention fonctionnait aussi en présence de polymères polyalkylène glycol identifiés dans les revendications comme étant présents à l'état solide ou à l'état de cires.

25

Enfin, le document US 2005/0107493 décrit une méthode pour produire des particules inorganiques solides fines, traitées, la surface de ces particules étant traitée par de fines particules inorganiques solides, tels que des carbonates, et contenant au moins deux additifs organiques différents. Il est indiqué que le second additif peut être un 30 polyéthylène glycol, sans qu'il soit fait mention de son poids moléculaire. Il est possible d'induire la modification, qui peut avoir lieu pendant une étape de broyage ([0017]), avec ou sans eau. Toutefois, aucune indication n'est fournie sur la fonction potentielle d'agent d'aide au broyage remplie par le glycol, ni sur l'efficacité d'un tel broyage, ni sur le fait qu'il s'agisse d'un broyage à sec décrit ou exemplifié en 35 quelques détails. En outre, le but de cette invention est complètement différent de celui

visé par la présente Demande, puisqu'il s'agit d'obtenir un matériau aggloméré présentant une distribution uniforme des additifs sur sa surface.

Ainsi, aucun des documents de l'art antérieur ne concerne le problème suivant que doit
5 résoudre l'homme du métier : réaliser le broyage et la division d'un minerai carbonaté à travers un procédé de broyage à sec et ce, sans conduire à un produit ayant un jaunissement trop important.

Plus particulièrement, la résolution de ce problème, en combinaison avec les autres
10 exigences de l'homme du métier, n'est décrit dans aucun des documents de l'art antérieur ni leurs possibles combinaisons :

- fournir un procédé de broyage efficace (en terme de capacité de production et d'énergie de broyage requise) et ce, particulièrement par rapport aux solutions
15 de l'art antérieur à base de glycol, et éventuellement aussi par rapport aux autres solutions traditionnelles sans glycol,
- éviter d'avoir recours à des quantités d'agents d'aide au broyage qui pourraient altérer les propriétés du produit final, afin de réaliser un broyage efficace,
- éviter d'avoir recours à un agent d'aide au broyage qui se comporte comme un
20 complexant pendant la fabrication des polyesters, rendant de ce fait difficile le contrôle de la vitesse de réaction,
- fournir un agent d'aide au broyage qui conduira à une quantité réduite de composés organiques volatiles (COV) dans le produit broyé et ce, pour prendre en compte les obligations relatives à la pollution de l'air.

25

Au regard de cette dernière exigence, il faut noter que même avec de faibles pressions de vapeur de l'ordre de 10^{-2} mm de Hg et avec des points d'ébullition de l'ordre de 250 °C ou plus, la plupart des glycols utilisés dans l'art antérieur comme agents d'aide au broyage à sec peuvent s'évaporer entièrement, même à des faibles températures de
30 l'ordre de 45 °C et ce, pendant une période de 16 heures environ.

La Demanderesse tient aussi à souligner que si certains poly glycols sont utilisés comme agents d'aide au broyage à sec, de tels agents sont mis en œuvre pour le broyage de matériaux non carbonatés et notamment dans le domaine des céramiques et
35 dans l'industrie des métaux.

L'homme du métier n'avait pas de raisons objectives de rechercher une solution à son problème technique dans de tels domaines et, même s'il l'avait fait, il n'aurait pas trouvé de document traitant du même problème technique ou d'un problème technique similaire à celui qu'il cherche ici à résoudre.

Par exemple, le document JP 10-245581 décrit l'utilisation de copolymères d'esters d'oxyde de polyéthylène et d'oxyde de polypropylène avec un acide carboxylique, pour obtenir une huile ayant des propriétés améliorées telles que la résistance à la rouille et à la formation de mousse, quand elle est utilisée pour la découpe des métaux, leur broyage, ce qui n'a trait qu'au seul contexte des procédés de fabrication des métaux. De même, le document JP 10-245582 concerne la même invention mais fait référence à des éthers.

La page internet <http://www.surfactant.co.kr/surfactants/peg.html> fait référence à des glycols utilisés uniquement dans le cadre du broyage de métaux.

Le document WO 84/01 372 décrit une méthode pour préparer des matériaux céramiques Si₃N₄ où le produit Carbowax™ (qui est un polyéthylène glycol) peut être utilisé pour broyer à sec ces matériaux.

Husemann et al., dans le document "Enhancing the effectiveness of dry ultrafine grinding and classifying processes by addition of surfactants" (Aufbereitungs-Technik 35 (1994) Nr. 8), s'intéressent au besoin pour réaliser une production efficace de particules ultrafines, tout particulièrement dans le cas de matériaux extrêmement durs. Ces auteurs indiquent que le polyéthylène glycol constitue un agent d'aide au broyage intéressant pour SiC, notamment pour éviter la formation d'agglomérats.

Le résumé du document CS 181 565 fait référence au broyage à sec de dioxyde de titane par ajout de polyéthylène glycol d'un poids moléculaire non défini, en vue d'augmenter la capacité de broyage et pour améliorer la dispersibilité du dioxyde de titane dans des liants organiques.

Enfin, Fukimori et al. dans le document "Dry grinding chitosan powder by a planetary ball mill" (Advanced Powder Technol., Vol. 9, No 4 (1998)) décrivent le broyage à sec

de polysaccharide chitosan avec un polyéthylène glycol de poids moléculaire égal à 4 000 g/mole.

Aussi, aucun des documents de l'état de la technique, ni aucune de leurs combinaisons, ne concerne le problème résolu par la présente invention, c'est-à-dire le broyage de matériaux contenant un minéral carbonaté, à travers un procédé de broyage à sec et ce, sans provoquer le jaunissement du produit broyé.

Comme indiqué auparavant, un premier objet de l'invention consiste en un procédé de broyage à sec d'un matériau contenant un minéral carbonaté, caractérisé en ce que ledit procédé comprend les étapes de :

- a) broyer à sec ledit matériau dans au moins une unité de broyage :
 - (i) en présence d'au moins un polymère polyalkylène glycol où 90 % au moins, préférentiellement 95 % au moins, très préférentiellement 98 % au moins des unités monomères formant le squelette dudit polymère sont constitués d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène, ou leurs mélanges, et dont le poids moléculaire est au moins égal à 400 g/mole,
 - (ii) de telle manière à ce que la quantité d'eau dans ladite unité de broyage est inférieure à 10 % en poids sec dudit matériau dans ladite unité de broyage ;
- b) éventuellement classer le matériau broyé à sec selon l'étape a) avec au moins une unité de classification ;
- c) éventuellement répéter les étapes a) et / ou b) sur tout ou partie du matériau broyé issu de l'étape a) et / ou b).

Comme indiqué précédemment, de tels polymères polyalkylène glycol selon l'étape a) du procédé de la présente invention sont préparés par réaction de polymérisation conduisant à peu ou aucune estérification, généralement par polymérisation de monomères à base d'époxydes où les deux atomes de carbone constitutifs du cycle époxyde éther ne contiennent que des atomes d'hydrogène et / ou un simple groupe méthyle.

Les éléments additionnels à hauteur de moins de 10 %, préférentiellement moins de 5 %, très préférentiellement moins de 2 % formant le reste du squelette du polymère et qui ne sont pas des oxydes d'éthylène, des oxydes de propylène ou leurs mélanges, sont des contaminants qui n'inhibent pas l'activité du polymère polyalkylène glycol
5 comme agent d'aide au broyage à sec. De telles impuretés peuvent être, par exemple, introduites durant la synthèse de tels polymères, et peuvent résulter de l'incorporation de monomères à base d'époxyde où les 2 atomes de carbone constitutifs du cycle éther époxyde contiennent contenant au moins un groupement alkyle.

10 Dans le procédé selon l'invention, il est préférable que la teneur en eau dans l'unité de broyage soit inférieure à 2 % en poids, préférentiellement inférieure à 0,5 % en poids, par rapport au poids sec total du matériau à broyer dans ladite unité de broyage. Cette teneur en eau est déterminée par la perte de poids observée lorsque le matériau broyé
15 dans l'unité de broyage est chauffé dans une étuve à 120 °C jusqu'à ce qu'un poids constant soit obtenu ; la perte en poids exprimé en pourcentage du poids de départ du matériau original indique la teneur en eau.

Au regard du polymère polyalkylène glycol mis en œuvre au cours de l'étape a) du procédé, l'invention est aussi caractérisée en ce que ledit polymère présente un poids
20 moléculaire (Mw) de moins de 9 500 g/mole.

En ce qui concerne la présente invention, tous les poids moléculaires (Mw) correspondent aux poids moléculaires moyens déterminés à partir de la distribution en poids moléculaire dudit polymère. Cette distribution est déterminée selon la référence
25 118 "OECD Guideline for Testing of Chemicals: Determination of Number-Average Molecular Weight and the Molecular Weight Distribution of Polymers using Gel Permeation Chromatography" adoptée le 14.06.96, dans l'eau, en utilisant comme étalons les polyéthylènes glycols DIN standards disponibles auprès de la société Polymer Standards Service GmbH à Mayence, Allemagne, sous les noms : PSS-
30 dpeg400, PSS-dpeg600, PSS-dpeg1k, PSS-dpeg1.5k, PSS-dpeg2k, PSS-dpeg3k, PSS-dpeg4k, PSS-dpeg6k et PSS-dpeg10k.

En ce qui concerne la quantité de polymère polyalkylène glycol employé dans la présente invention, cette quantité doit être déterminée par l'homme du métier en
35 fonction de l'objectif final en terme de taille de particules. Toutefois, il peut être

avantageux de mettre en œuvre de 0,01 à 0,5 % en poids sec, préférentiellement de 0,03 à 0,25 % en poids sec dudit polymère, par rapport au poids sec du matériau contenant un minéral carbonaté dans chaque unité de broyage.

- 5 Selon une autre variante, le procédé selon la présente invention peut être conduit de telle manière à ce que la quantité de polymère polyalkylène glycol mise en œuvre dans chaque unité de broyage soit comprise entre 0,1 et 1 mg dudit polymère par m² de matériau contenant un minéral carbonaté, et préférentiellement comprise entre 0,2 et 0,6 mg dudit polymère par m² de matériau contenant un minéral carbonaté. La surface
10 à laquelle la Demanderesse fait ici référence, en ce qui concerne le matériau contenant un minéral carbonaté, est sa surface spécifique mesurée selon la méthode BET, en accord avec la technique bien connue de l'homme du métier (norme ISO 9277).

- De manière additionnelle, il peut être intéressant d'employer un polymère polyalkylène glycol caractérisé en ce que, lorsqu'il est soumis à une température de 45 °C pendant
15 une période de 16 heures, plus de 75 %, préférentiellement plus de 90 % de 50 mg dudit polymère mis dans 50 ml d'eau, ne sont pas volatilisés.

- Selon une première variante, une première catégorie de polymères polyalkylène glycol
20 mis en œuvre selon l'invention sont des polymères du type polyéthylène glycol. Ce premier groupe est caractérisé en ce qu'il consiste en des polymères du type polyéthylène glycol contenant une fraction de monomères oxyde d'éthylène supérieure à 95 %, préférentiellement supérieure à 98 % du total des monomères. Dans ce cas, les polymères du type polyéthylène glycol présentent un poids moléculaire compris entre
25 500 et 10 000 g/mole, préférentiellement entre 600 et 1 500 g/mole, très préférentiellement entre 600 et 1 000 g/mole.

- Selon une deuxième variante, une deuxième catégorie de polymères polyalkylène glycol mis en œuvre selon l'invention sont des polymères du type polypropylène
30 glycol. Ce deuxième groupe est caractérisé en ce qu'il consiste en des polymères du type polypropylène glycol contenant une fraction de monomères oxyde de propylène supérieure à 95 %, préférentiellement supérieure à 98 % du total des monomères. Dans ce cas, les polymères du type polypropylène glycol présentent un poids moléculaire compris entre 500 et 6 000 g/mole, préférentiellement entre 2 000 et 3 000 g/mole.

Selon une troisième variante, un troisième groupe de polymères polyalkylène glycol peut être mis en œuvre et consiste en des copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène. Ils présentent un ratio monomères d'oxyde d'éthylène : oxyde de propylène compris entre 1:5 et 5:1, ce ratio étant préférentiellement égal à 3:2. ils
5 présentent également un poids moléculaire compris entre 1 000 et 5 000 g/mole, préférentiellement entre 2 000 et 3 000 g/mole.

A l'intérieur de ce troisième groupe, on distingue les copolymères bloc qui contiennent au moins un bloc d'homopolymère du polyéthylène glycol et / ou du polypropylène
10 glycol, correspondant à au moins 20 %, préférentiellement au moins 30 %, très préférentiellement au moins 40 % du total des unités monomères oxyde d'éthylène et oxydes de propylène.

De plus, ces copolymères bloc peuvent être des polymères tri-blocs : ils comprennent 3
15 blocs d'homopolymère du polyéthylène glycol et / ou du polypropylène glycol.

Ces unités polymères tri blocs peuvent être telles que le bloc de l'homopolymère du polyéthylène glycol (PEG) est situé entre deux blocs d'homopolymères du polypropylène glycol (PPG); ces unités tri-blocs sont alors référencées comme des
20 polymères du type PPG/PEG/PPG.

Selon une autre variante, ces unités polymères tri blocs peuvent être telles que le bloc de l'homopolymère du polypropylène glycol est situé entre deux blocs d'homopolymères du polyéthylène glycol ; ces unités tri-blocs sont alors référencées
25 comme des polymères du type PEG/PPG/PEG.

Ces diverses formes des polymères polyalkylène glycol selon le procédé de la présente invention peuvent être mélangés entre elles de manière à former un mélange de polymères polyalkylène glycol utilisables dans l'étape a) du procédé de la présente
30 invention. Dans ce cas, il est préférable que de tels mélanges comprennent au moins 2 polymères du type polyéthylène glycol, au moins un polymère du type polypropylène glycol, et au moins un polymère du type copolymère bloc. Il peut être aussi avantageux que ce mélange comprenne spécifiquement au moins 2 polymères du type polyéthylène glycol, au moins un polymère du type polypropylène glycol, et au moins un polymère

du type copolymère bloc, dans un ratio oxyde d'éthylène:oxyde de propylène compris entre 90:10 et 10:90.

Les diverses formes des polymères polyalkylène glycol mis en œuvre dans le procédé de la présente invention peuvent être aussi mélangées avec des agents qui ne sont pas du type polyalkylène glycol dans l'étape a) du procédé. Dans ce cas, il est préférable que ledit polymère polyalkylène glycol représente au moins 50 % en poids, préférentiellement au moins 85 % en poids, et très préférentiellement au moins 95 % en poids, du poids total constitué par le polymère polyalkylène glycol et des agents qui ne sont pas du type polyalkylène glycol.

Dans une variante particulière de la présente invention, l'agent qui n'est pas du type polyalkylène glycol est un carbohydrate, la tri isopropyl amine (TIPA), ou leurs mélanges. Ladite TIPA peut être utilisée avantageusement en combinaison avec un polymère polyéthylène glycol de poids moléculaire compris entre 600 et 1 000 g/mole, et dans un ratio TIPA:polyéthylène glycol polymère égal à 80:20. Ledit carbohydrate peut être un sucrose, un sorbitol, ou leurs mélanges.

Le procédé selon la présente invention peut être particulièrement mis en œuvre pour des matériaux contenant un minéral carbonaté contenant au moins 80 %, préférentiellement au moins 90 % de minéral carbonaté par rapport au poids dudit matériau. Ce minéral carbonaté est un produit naturel ou synthétique, et est notamment de la dolomie, du carbonate de calcium ou leurs mélanges.

En ce qui concerne le carbonate de calcium, il peut s'agir de calcaire, de marbre, de craie, d'un carbonate de calcium précipité ou de leurs mélanges, et plus préférentiellement de calcaire, de marbre ou de leurs mélanges.

La partie non carbonatée du matériau à broyer peut consister en une argile, un silicate non argileux, une silice, ou leurs mélanges. De manière préférentielle, cette argile peut être une bentonite, un kaolin, une argile calcinée ou leurs mélanges, et ce silicate non argileux est un talc, un mica ou leurs mélanges.

Selon un autre aspect, le procédé de la présente invention est aussi caractérisé en ce que le matériau contenant un minéral carbonaté présente un diamètre d_{95} (95 % en

poids des particules ont un diamètre inférieur à cette valeur, telle que mesurée à partir d'un granulomètre Malvern™ Mastersizer™ S version 2. 18) avant l'étape a) inférieur ou égal à 30 mm, préférentiellement inférieur ou égal à 5 mm, et très préférentiellement inférieur ou égal à 2 mm.

Plus particulièrement, le procédé selon la présente invention est aussi caractérisé en ce que le matériau contenant un minéral carbonaté présente un diamètre médian avant l'étape a) compris entre 0,2 et 0,7 mm et préférentiellement compris entre 0,4 et 0,5 mm, tel que mesuré en utilisant des tamis.

Le procédé selon l'invention est aussi caractérisé en ce qu'il est un procédé continu.

Selon ce procédé, le polymère polyalkylène glycol peut être ajouté au matériau contenant le minéral carbonaté avant l'étape a), et préférentiellement avant toute étape a) du procédé selon l'invention.

En ce qui concerne les unités de broyage mises en œuvre au cours de l'étape a), elles peuvent consister en au moins un broyeur à roue et / ou au moins un broyeur à boulets et/ou au moins un broyeur à broches comprenant des billes de broyage. En ce qui concerne lesdites unités, il peut être avantageux de mettre en œuvre une vitesse périphérique comprise entre 5 et 60 m/s, préférentiellement entre 20 et 40 m/s.

Dans le cas d'un broyeur à boulets, les billes de broyage qui y sont présentes ont une dureté Brinell comprise entre 510 et 600. Préférentiellement, elles sont constituées de fer, tels que des alliages à base de fer avec du molybdène ou du chrome, de la porcelaine et / ou des silicates, et elles présentent un diamètre moyen de billes compris entre 5 et 50 mm, préférentiellement entre 15 et 25 mm. Dans un aspect préféré de la présente invention, ces billes de broyage présentent un rapport d'aspect (rapport longueur/ diamètre) compris entre 1/3 et 3/1. Dans certains cas, il peut être avantageux d'utiliser un mélange de billes de broyage de différents diamètres et présentant une distribution bimodale des diamètres médians.

Selon un autre aspect préféré, ces billes de broyage sont présentes dans un ratio volumique par rapport au matériau à broyer contenu dans le broyeur à boulet compris entre 1,8:1 et 3,6:1, et préférentiellement en ce que ce ratio est égal à 2,5:1.

L'étape a) de broyage à sec du procédé selon la présente invention peut aussi être suivi par une ou plusieurs étapes de classification b), au moins une étape de classification b) ayant lieu.

- 5 Dans le cas où 2 étapes de classification au moins ont lieu avant toute étape ultérieure a), l'une ou l'autre de ces 2 étapes peut avoir lieu en série ou en parallèle.

Cette classification peut avoir notamment lieu dans un classificateur de type cyclone et / ou de type rotor. Il est alors préférable que le flux ascendant du gaz de transport de
10 cette unité de classification présente une vitesse comprise entre 3 et 15 m/s, préférentiellement entre 8 et 12 m/s.

Dans certains cas, il peut être avantageux de faire re circuler une partie du matériau issu de l'étape de classification b) jusqu'à l'étape a) pour un broyage additionnel. C'est
15 notamment le cas pour les particules classifiées ayant un diamètre équivalent sphérique situé en dehors de la gamme requise pour les matériaux broyés de la présente invention dits "matériaux valorisables". Les matériaux broyés valorisables selon la présente invention présentent un diamètre sphérique équivalent compris entre 0,7 et 150 μm , préférentiellement compris entre 1 et 45 μm , très préférentiellement compris entre 2 et
20 5 μm .

Dans le cas où les matériaux broyés valorisables sont extraits à la suite de l'étape de classification et où les matériaux restants sont ré introduits au niveau de l'étape a), il peut être intéressant de rajouter une quantité fraîche de matériau contenant un minéral
25 carbonaté au niveau de l'étape a), en vue de maintenir un poids constant de matériau dans l'unité de broyage.

Un autre objet de l'invention consiste aussi dans les produits caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par le procédé selon la présente invention.

30

Ces produits sont aussi caractérisés en ce que les polymères polyalkylène glycol sont détectés par des méthodes à base de Chromatographie en phase gel (GPC) ou par Chromatographie Liquide Haute Pression (HPLC), selon des protocoles bien connus de l'homme du métier.

35

Enfin, un autre objet de la présente invention consiste en les produits obtenus par le procédé selon la présente invention, dans les domaines des mastics, des plastiques, du papier, de la peinture, et des applications pour l'agriculture.

- 5 Ledit plastique est un PVC plastifié ou non, un plastique polyéthylène, un plastique polypropylène ou leurs mélanges.

Ledit mastic comprend les silicones, les polysulfures et leurs mélanges.

- 10 Enfin, les produits selon la présente invention peuvent aussi servir de matériaux d'alimentation pour un procédé de broyage ultérieur en voie humide ; ce broyage humide ultérieur peut avoir lieu en présence ou non d'agents dispersants.

EXEMPLES

Les exemples suivants sont non limitatifs et sont ici dans le but d'illustrer certains aspects de la présente invention, et ils ne sauraient en rien limiter la portée de la
5 présente invention.

Procédure expérimentale exemplifiant un procédé mettant en œuvre un broyeur à boulets

10 Dans les exemples 1 à 6, le broyage à sec est réalisé de manière continue, dans un broyeur à boulets "Hosokawa™ Ball Mill S.O. 80/32" commercialisé par la société HOSOKAWA™, équipé d'un classificateur Alpine Turboplex™ 100 ATP commercialisé par la société ALPINE™.

La sortie de la chambre de broyage est équipée d'une ouverture de taille 20 x 6 mm.

15 Le classificateur est réglé à 300 m³/heure alors que sa vitesse de rotation et la vitesse de l'air sont réglées de manière à obtenir un matériau broyé présentant un diamètre inférieur ou égal à une valeur donnée (le matériau ainsi broyé est appelé matériau broyé valorisable) ; les matériaux broyés restants de diamètre supérieur à cette valeur sont ré introduits dans l'alimentation du broyeur.

20

Tous les broyages sont réalisés en utilisant 100 kg de billes de broyage en fer Cylpeb™, en forme de tonneau, ayant un diamètre moyen de 25 mm.

Le broyage est réalisé de telle manière à ce que 15 kg du matériau à broyer soit constamment présent dans le système. Ainsi, l'alimentation est continuellement
25 alimentée avec la quantité de matériau frais correspondant à la quantité de matériau broyé valorisable et qui sort du système et ce, de manière à maintenir 15 kg de matériau dans le système.

Après le démarrage du système et avant d'enregistrer les résultats qui sont indiqués ci-
30 dessous, on a fait fonctionner le système jusqu'à obtenir des valeurs stables pour la quantité de matériau broyé valorisable, la capacité de broyage et l'énergie de broyage.

Agents d'aide au broyage

Les agents d'aide au broyage référencés PEG consistent en des polymères constitués à 100 % d'unités monomères oxyde d'éthylène terminés par des groupements –OH.

Les agents d'aide au broyage référencés PPG consistent en des polymères constitués à 100 % d'unités monomères oxyde de propylène terminés par des groupements –OH.

Les agents d'aide au broyage référencés PO/EO/PO consistent en des copolymères tri blocs présentant une unité bloc d'oxyde d'éthylène située entre deux blocs d'oxyde de propylène, et sont commercialisés sous le nom Pluronic RPE 1740 par la société BASF. Ces copolymères présentent un poids moléculaire de 2 830 g/mole, les monomères oxyde d'éthylène intervenant pour 1 130 g/mole et les monomères oxyde de propylène intervenant pour 1 700 g/mole du polymère.

Les agents d'aide au broyage référencés MPG consiste en 1,2-propanediol, et ont été obtenus auprès de la société FLUKA™.

Les agents d'aide au broyage référencés EG consiste en éthylène glycol, et ont été obtenus auprès de la société FLUKA™.

Les agents d'aide au broyage référencés DEG consiste en diéthylène glycol, et ont été obtenus auprès de la société FLUKA™.

Méthodes de mesure

A l'exception du matériau d'alimentation, qui a été mesuré avec des tamis, tous les diamètres médian de particules ont été déterminés avec un appareil Mastersizer™ S version 2.18 commercialisé par la société MALVERN™.

La valeur d_x correspond au diamètre de particule pour lequel une fraction x de particules possède un diamètre inférieur à cette valeur.

Exemple 1

Cet exemple illustre l'instabilité partielle du marbre lorsqu'il est soumis à une force tel que pendant le procédé de broyage.

- 5 L'équation chimique suivante est proposée, afin de représenter cette décomposition :



- 10 50 g de marbre italien correspondant à l'exemple 5 ont été broyés pendant 10 minutes dans un broyeur pour grains de café disponible dans le commerce, équipé d'un couteau rotatif tournant de 30 mm de diamètre.

Une pâte est ensuite produite par ajout au produit blanc broyé de 50 ml de solution incolore 1 molaire de AgSO_4 et 1 molaire de MnSO_4 .

- 15 On observe que la pâte tourne à une coloration grise sur sa surface, attestant du fait que la réaction entre les cations argent et manganèse avec les ions OH^- de l'hydroxide de calcium provenant de la chaux résultant de la réaction de décomposition de CaCO_3 .

Exemple 2

- 20 Cet exemple illustre le jaunissement résultant de la réaction entre les produits de décomposition du carbonate broyé et une sélection d'agents d'aide au broyage à sec.

Dans chacun des essais, 5 g de CaO ont été dispersés dans des glycols incolores tels qu'indiqués dans le tableau 1, et stockés à 23 °C dans une étuve pendant 5 jours .

25

Agent d'aide au broyage à sec	Couleur de la phase liquide 1 heure après l'addition de CaO	Couleur de la phase liquide 5 heures après l'addition de CaO
Selon l'art antérieur		
EG	jaune	Marron à noir
DEG	jaune	Jaune à rouge
Selon l'invention		
PO/EO/PO	incolore	incolore
PEG (poids moléculaire = g/mol)	incolore	incolore
PPG (poids moléculaire = 400 g/mol)	incolore	incolore

Tableau 1

Exemple 3

Cet exemple illustre la capacité de broyage améliorée dans un procédé selon la présente invention, par rapport à un procédé ne mettant pas en œuvre d'agent d'aide au broyage à sec, et dans le cas du broyage d'un marbre australien.

Avant le broyage, le marbre de diamètre médian de 1 à 10 cm a été préalablement broyé dans un broyeur à marteau.

La distribution de tailles de particules à l'alimentation du broyeur, et telle qu'analysée par tamisage sur différents tamis, est donnée dans le tableau 2.

10

Fraction de particules dont le diamètre est :	%
> 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

Tableau 2

Ce marbre a été introduit dans la section de broyage du système en vue d'obtenir un matériau broyé ayant un diamètre médian égal à 2,5 µm et avec un débit d'air de 300 m³/heure.

Les agents d'aide au broyage à sec ont été introduits dans le système de broyage de manière à maintenir une quantité constante d'agents d'aide au broyage par rapport au matériau à broyer.

20

Essai	Type d'agent d'aide au broyage	Agent d'aide au broyage (poids moléculaire g/mol)	Quantité d'agent d'aide au broyage (ppm)	Vitesse de rotation du classificateur (rpm)	Produit broyé d ₅₀ (µm)	Capacité de broyage (kg/h)
Selon l'invention						
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	1 000	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
Selon l'art antérieur						
G	aucun	--	Aucun	8 000	2.5	0.5

Tableau 3

Les résultats du tableau 3 démontrent clairement que la capacité de broyage est améliorée dans le cadre de l'invention.

Exemple 4

5

L'essai D de l'exemple 3 a été reproduit 4 fois, en mettant en œuvre 2 000 ppm d'agent d'aide au broyage et une vitesse de rotation du classificateur égale à 7 500 tours par minute, en vue de démontrer la reproductibilité de tels résultats.

10

Tableau 4

Essai	Produit broyé d_{50} (μm)	Capacité de broyage (kg/h)
D1	2.50	8.5
D2	2.41	9.1
D3	2.75	8.1
D4	2.36	9.9

Exemple 5

15

Cet exemple illustre l'amélioration de la capacité de broyage d'un marbre italien, dans le cas du procédé de l'invention, par rapport à un procédé de broyage mettant en œuvre des agents d'aide au broyage de l'art antérieur.

Avant le broyage, le marbre de diamètre médian de 1 à 10 cm a été préalablement
20 broyé dans un broyeur à marteau.

La distribution de tailles de particules à l'alimentation du broyeur, et telle qu'analysée par tamisage sur différents tamis, est donnée dans le tableau 2.

Fraction de particules dont le diamètre est :	%
> 1 mm	29.90
500 μm - 1mm	8.50
200-500 μm	17.50
100-200 μm	17.70
50-100 μm	10.80
< 50 μm	15.60

25

Tableau 5

Ce marbre a été introduit dans la section de broyage du système en vue d'obtenir un matériau broyé ayant un diamètre médian égal à 2,5 μm et avec un débit d'air de 300
30 m^3/heure .

Les agents d'aide au broyage à sec ont été introduits dans le système de broyage de manière à maintenir une quantité constante d'agents d'aide au broyage par rapport au matériau à broyer.

5

Essai	Type d'agent d'aide au broyage	Agent d'aide au broyage (poids moléculaire g/mol)	Vitesse de rotation du classificateur (rpm)	Produit broyé d ₅₀ (µm)	Capacité de broyage (kg/h)
Selon l'invention					
I	Mélange	1 000	7 000	2.6	10.0
J	PO/EO/PO	500	4 000	5.0	14.0
K	PO/EO/PO	1 000	7 000	2.6	11.0
Selon l'art antérieur					
L	aucun	--	7 000	2.5	1.3
M	MPG	1 500	7 000	2.5	9.5

Tableau 6

Le mélange correspondant à l'essai I est un mélange de PEG de poids moléculaire 600 g/mole et de PPG de poids moléculaire 4 000 g/mole, dans un ratio massique PEG:PPG égal à 1:1.

Les résultats du tableau 6 démontrent clairement que le procédé selon l'invention permet d'améliorer la capacité de broyage par rapport à un témoin sans agent d'aide au broyage, et permet d'égaliser et / ou d'améliorer cette capacité par rapport à un procédé mettant en œuvre un agent d'aide au broyage de l'art antérieur.

Exemple 6

La volatilité de différents agents d'aide au broyage dans différents solvants a été comparée, après stockage pendant 16 heures dans une étuve ventilée à 45 °C.

Dans chacun des essais, 50 mg de l'agent d'aide au broyage indiqué ont été introduits dans un ballon ouvert et mélangés avec 50 ml de solvant avant introduction dans l'étuve.

Le degré de volatilité a été déterminé en mesurant le poids résiduel dans chaque ballon après une période de 16 heures, afin de calculer le pourcentage de perte en poids.

Agent d'aide au broyage à sec	Volatilité dans l'eau	Volatilité dans le méthanol	Volatilité dans l'éthanol
Selon l'invention			
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 %
Selon l'art antérieur			
MPG	> 90 %	> 90 %	
EG	> 90 %	> 90 %	
DEG	< 90 %	> 90 %	> 90 %

Tableau 7

- 5 Les résultats du tableau 7 démontrent que les agents d'aide au broyage selon l'art antérieur sont plus volatiles, en raison de leur faible pression de vapeur.

Procédure expérimentale exemplifiant un procédé mettant en œuvre un broyeur à broches

10

Dans les exemples 7 et 8, le broyage à sec est réalisé de manière continue, dans un broyeur à broches de laboratoire de type Kolloplex 160 Z (construit en 1970, avec un diamètre de rotor de 16 cm, sous une vitesse de rotation de 14 000 tours par minute, et contenant 400 broches) de la société HOSOKAWA ALPINE™ (Augsburg, DE).

15

Agents d'aide au broyage

Les agents d'aide au broyage référencés PEG 6000 consistent en des polymères constitués à plus de 99 % d'unités monomères oxyde d'éthylène terminés par des groupements –OH de poids moléculaire égale à 6 000 g/mol.

20

Les agents d'aide au broyage référencés MPG consiste en 1,2-propanediol, et ont été obtenus auprès de la société FLUKA™.

- 25 Les agents d'aide au broyage référencés EO/PO/EO consistent en des copolymères tri blocs présentant une unité bloc d'oxyde de propylène située entre deux blocs d'oxyde d'éthylène, et sont commercialisés sous le nom Lumiten PT par la société BASF.

Les agents d'aide au broyage référencés fructose (un carbohydrate) ont été obtenus auprès de la société FLUKA™.

Méthodes de mesure

La taille des particules broyées est déterminée par tamisage pour tous les diamètres supérieurs à 100 µm, et avec un appareil Mastersizer™ S version 2.18 commercialisé par la société MALVERN™ (utilisant la méthode de calcul Fraunhofer, 3\$D) pour tous les diamètres inférieurs à 100 µm.

La valeur d_x correspond au diamètre de particule pour lequel une fraction x de particules possède un diamètre inférieur à cette valeur.

Exemple 7

Cet exemple compare la capacité de broyage d'un marbre du sud de Tyrole de Meran, en Italie, dans le cas du procédé de l'invention, par rapport à un procédé de broyage mettant en œuvre des agents d'aide au broyage de l'art antérieur.

Avant le broyage, le marbre de diamètre médian de 1 à 10 cm a été préalablement broyé dans un broyeur à marteau.

La distribution de tailles de particules à l'alimentation du broyeur à broches, et telle qu'analysée par tamisage sur différents tamis, est donnée dans le tableau 8.

Fraction de particules dont le diamètre est :	%
2800-5000 µm	20 +/- 1
1000-2800 µm	80 +/-1
< 1000 µm	<1 +/- 1

Tableau 8

2.5 kg de ce marbre a ensuite été mélangé dans un mixeur pendant 2 heures avec l'agent d'aide au broyage à sec, la nature et quantité de ce dernier étant indiquée dans

le tableau ci-dessous. Pour les essais R et S, l'agent d'aide au broyage a sec est formé d'une solution aqueuse avec un extrait sec de 20 % massique, de fructose et PEG 6000 présent dans un rapport massique de 1 : 1.

Par la suite, ce mélange a été introduit de manière continue sur une période de 15 minutes dans la section de broyage du broyeur à broches, et broyé en vue d'obtenir un

5 matériau broyé ayant un diamètre médian de 15 μm .

Essai	N (Art Antérieur)	O (Art Antérieur)	P (Invention)	Q (Invention)	R (Invention)	S (Invention)
Agent d'aide au broyage à sec	MPG	MPG	PEG 6000	PEG 6000	Suspension de PEG 6000/fructose dans un rapport massique de 1 : 1	Suspension de PEG 6000/fructose dans un rapport massique de 1 : 1
Quantité d'agent d'aide au broyage (ppm)***	250	500	250	500	500	1 000
Caractéristiques du produit broyé						
Fraction de particules dont le diamètre est inférieur à 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

5 *** calculé en poids sec par rapport au poids sec du matériau à broyer

Tableau 9

Les résultats du tableau 9 démontrent clairement que selon le procédé de l'invention, l'utilisation de 250 ppm de l'agent d'aide au broyage du procédé inventif (calculé en

10 poids sec sur le poids sec du matériau à broyer) permet d'obtenir un carbonate de calcium broyé présentant des caractéristiques essentiellement équivalent par rapport à

un procédé mettant en œuvre une quantité agent deux fois plus grande d'agent d'aide au broyage de l'art antérieur (essai O et essai P).

Exemple 8

5

Cet exemple compare la capacité de broyage de calcaire de la région d'Ulm du sud de l'Allemagne, dans le cas du procédé de l'invention, par rapport à un procédé de broyage mettant en œuvre des agents d'aide au broyage de l'art antérieur.

- 10 Avant le broyage, le calcaire de diamètre médian de 1 à 10 cm a été préalablement broyé dans un broyeur à marteau.

La distribution de tailles de particules à l'alimentation du broyeur, et telle qu'analysée par tamisage sur différents tamis, est donnée dans le tableau 10.

15

Fraction de particules dont le diamètre est :	%
2800-5000 μm	20 +/- 1
1000-2800 μm	80 +/-1
< 1000 μm	<1 +/- 1

Tableau 10

- 2.5 kg de ce calcaire a ensuite été mélangé dans un mixeur pendant 2 heures avec
- 20 l'agent d'aide au broyage à sec, la nature et quantité de ce dernier étant indiquée dans le tableau ci-dessous. Pour les essais T et U, l'agent d'aide au broyage à sec est formé d'une solution aqueuse avec un extrait sec de 50 % massique.

- Par la suite, ce mélange a été introduit de manière continue sur une période de 15
- 25 minutes dans la section de broyage du broyeur à broches, et par la suite broyé en vue d'obtenir un matériau broyé ayant un diamètre médian de 5 μm .

Essai	T (Art Antérieur)	U (Invention)
Agent d'aide au broyage à sec	MPG	EO/PO/EO
Quantité d'agent d'aide au broyage (ppm)***	250	250
Caractéristiques du produit broyé		
Fraction de particules dont le diamètre est inférieur à 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

*** calculé en poids sec par rapport au poids sec du matériau à broyer

Tableau 11

- 5 Les résultats du tableau 11 démontrent que le procédé selon l'invention mènent a un produit de d_{50} comparable a celui obtenu par un procédé selon l'art antérieur.

Procédure expérimentale exemplifiant un procédé mettant en œuvre un broyeur

10 **à boulet en porcelaine**

Dans l'exemple 9, le broyage à sec est réalisé de manière discontinue, dans un broyeur à boulets de laboratoire "Hosokawa™ 1-25LK" commercialisé par la société HOSOKAWA ALPINE™ (Augsburg, DE), avec un diamètre de 19.5 cm et une hauteur
15 de 24 cm.

Le broyage est réalisé en utilisant 1 968 g de billes de broyage en porcelaine, dont 21 billes ont un diamètre de 28 mm, 107 un diamètre de 120 mm, 73 un diamètre de 15 mm, et 16 un diamètre de 12 mm.

20

Agents d'aide au broyage

Les agents d'aide au broyage référencés PEG 6000 consistent en des polymères constitués à plus de 99 % d'unités monomères oxyde d'éthylène terminés par des groupements -OH de poids moléculaire égale à 6 000 g/mol.

Les agents d'aide au broyage référencés MPG consiste en 1,2-propanediol, et ont été obtenus auprès de la société FLUKA™.

Méthodes de mesure

5

La taille des particules broyées est déterminée par tamisage sur différents tamis.

Exemple 9

- 10 Cet exemple illustre l'amélioration de la capacité de broyage de marbre du nord de la Norvège, dans le cas du procédé de l'invention, par rapport à un procédé de broyage mettant en œuvre des agents d'aide au broyage de l'art antérieur.

- 15 L'analyse XRD (D8 Advance de Brucker AXS) effectuée sur ce marbre indique qu'il contient 4,16 % massique d'insolubles-HCl (principalement du quartz, du mica et divers silicates).

Avant le broyage, le marbre de diamètre médian de 1 à 10 cm a été préalablement broyé dans un broyeur à marteau.

20

La distribution de tailles de particules à l'alimentation du broyeur, et telle qu'analysée par tamisage sur différents tamis, est donnée dans le tableau 12.

Fraction de particules dont le diamètre est :	%
> 1000 µm	33.2
< 1000 µm	66.8
< 500 µm	41.4
< 200 µm	18.6
< 100 µm	10.0
< 50 µm	4.6

25

Tableau 12

800 g de ce marbre a été broyé dans le broyeur à billes en porcelaine en présence des agents d'aide au broyage indiquée dans le tableau ci-dessous, sur une période de 24 heures sous une vitesse de 90 tours par minute.

- 5 Les agents d'aide au broyage à sec, qui ont été introduits dans le système, étaient sous forme d'une suspension aqueuse avec un extrait sec de 50 % massique.

Suite au broyage, le marbre broyé a été séparé des billes en porcelaine avec un tamis de maille de 1 cm. Le matériau broyé a ensuite été caractérisé par tamisage.

10

Essai	T (Art Antérieur)	U (Invention)
Agent d'aide au broyage à sec	MPG	PEG 6000
Quantité d'agent d'aide au broyage (ppm)***	1 500	1 500
Caratéristiques du produit broyé		
Fraction (%) de particules dont le diamètre est inférieur à :		
> 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

*** calculé en poids sec par rapport au poids sec du matériau à broyer

Tableau 13

- 15 Les résultats du tableau 13 démontrent que le procédé selon l'invention mène à un produit plus fin et constitue donc un procédé de broyage plus efficace qu'un procédé de l'art antérieur.

REVENDICATIONS

1. Procédé de broyage à sec d'un matériau contenant un minéral carbonaté, comprenant l'étape de:

a) broyer à sec ledit matériau dans au moins une unité de broyage:

(i) en présence d'au moins un polymère polyalkylène glycol où 90% au moins des unités monomères formant le squelette dudit polymère sont constitués d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène, ou leurs mélanges, et dont le poids moléculaire est au moins égal à 400 g/mole; et

(ii) de telle manière à ce que la quantité d'eau dans ladite unité de broyage est inférieure à 10% en poids sec dudit matériau dans ladite unité de broyage.

2. Procédé selon la revendication 1, comprenant en outre une étape de:

-répéter l'étape a) sur tout ou partie du matériau broyé issu de l'étape a).

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, comprenant en outre l'étape de:

b) classer le matériau broyé à sec selon l'étape a) avec au moins une unité de classification.

4. Procédé selon la revendication 3, comprenant en outre l'étape de:

c) répéter l'étape b) sur tout ou partie du matériau broyé issu de l'étape a) et / ou b).

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que 2 étapes de classification au moins ont lieu avant toute étape ultérieure a), l'une ou l'autre de ces 2 étapes pouvant avoir lieu en série ou en parallèle.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, dans lequel la classification a lieu dans un classificateur de type cyclone et / ou de type rotor.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, dans lequel l'unité de classification a un flux ascendant d'un gaz de transport ayant une vitesse comprise entre 3 et 15 m/s.
8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel ledit flux ascendant est entre 8 et 12 m/s.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 8, dans lequel on fait recirculer une partie du matériau issu de l'étape de classification b) jusqu'à l'étape a) pour un broyage additionnel.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les matériaux valorisables issus de l'étape b) présentent un diamètre sphérique équivalent compris entre 0,7 et 150 μm .
11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel, ledit diamètre sphérique équivalent est compris entre 1 et 45 μm .
12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel ledit diamètre sphérique équivalent est compris entre 2 et 5 μm .
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, dans lequel on rajoute une quantité fraîche de matériau contenant un minéral carbonaté au niveau de l'étape a).

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel 98% au moins des unités monomères formant le squelette dudit polymère sont constitués d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène, et/ou leurs mélanges.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel 95% au moins des unités monomères formant le squelette dudit polymère sont constitués d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène, et/ou leurs mélanges.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel le polymère polyalkylène glycol présente un poids moléculaire (Mw) de moins de 9 500 g/mole.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans lequel on met en oeuvre de 0,01 à 0,5% en poids sec dudit polymère, par rapport au poids sec du matériau contenant un minéral carbonaté dans chaque unité de broyage.

18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel on met en oeuvre de 0,03 à 0,25% en poids sec dudit polymère.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans lequel la quantité de polymère polyalkylène glycol mise en oeuvre dans chaque unité de broyage est comprise entre 0,1 et 1 mg dudit polymère par m^2 de matériau contenant un minéral carbonate.

20. Procédé selon la revendication 19, dans lequel ladite quantité de polymère polyalkylène glycol est comprise entre 0,2 et 0,6 mg dudit polymère par m^2 de matériau contenant un minéral carbonaté.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans lequel la teneur en eau dans l'unité de broyage est inférieure à 2% en poids, par rapport au poids sec total du matériau à broyer dans ladite unité de broyage.
22. Procédé selon la revendication 21, dans lequel ladite teneur en eau dans l'unité de broyage est inférieure à 0,5% en poids.
23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, dans lequel lorsque le polymère polyalkylène glycol est soumis à une température de 45°C pendant une période de 16 heures, plus de 75% de 50 mg dudit polymère polyalkylène glycol mis dans 50 ml d'eau ne sont pas volatilisés.
24. Procédé selon la revendication 23, dans lequel plus de 90% de 50 mg dudit polymère polyalkylène glycol mis dans 50 ml d'eau ne sont pas volatilisés.
25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, dans lequel le polymère polyalkylène glycol est un polyéthylène glycol.
26. Procédé selon la revendication 25, dans lequel ledit polyéthylène glycol contient une fraction de monomères oxyde d'éthylène supérieure à 95% du total des monomères.
27. Procédé selon la revendication 26, dans lequel ladite fraction de monomères oxyde d'éthylène est supérieure à 98% du total des monomères.
28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 25 à 27, dans lequel le polyéthylène glycol présente un poids moléculaire compris entre 500 et 10 000 g/mole.
29. Procédé selon la revendication 28, dans lequel ledit poids moléculaire du polyéthylène glycol est entre 600 et 1 500 g/mole.

30. Procédé selon la revendication 29, dans lequel ledit poids moléculaire du polyéthylène glycol est entre 600 et 1 000 g/mole.
31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, dans lequel le polymère polyalkylène glycol est un polypropylène glycol.
32. Procédé selon la revendication 31, dans lequel ledit polypropylène glycol contient une fraction de monomères oxyde de propylène supérieure à 95%.
33. Procédé selon la revendication 32, dans lequel ladite fraction de monomères oxyde de propylène est supérieure à 98%.
34. Procédé selon l'une quelconque des revendications 31 à 33, dans lequel le polypropylène glycol présente un poids moléculaire compris entre 500 et 6 000 g/mole.
35. Procédé selon la revendication 34, dans lequel le poids moléculaire du polypropylène glycol est entre 2 000 et 3 000 g/mole.
36. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 33 dans lequel le polymère polyalkylène glycol est un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène.
37. Procédé selon la revendication 36, dans lequel ledit copolymère présente un ratio monomères d'oxyde d'éthylène:oxyde de propylène compris entre 1:5 et 5:1.
38. Procédé selon la revendication 37, dans lequel ledit ratio monomères d'oxyde d'éthylène:oxyde de propylène est égal à 3:2.
39. Procédé selon l'une quelconque des revendications 36 à 38, dans lequel ledit copolymère présente un poids moléculaire compris entre 1 000 et 5 000 g/mole.

40. Procédé selon la revendication 39, dans lequel ledit copolymère présente un poids moléculaire compris entre 2 000 et 3 000 g/mole.

41. Procédé selon l'une quelconque des revendications 36 à 40, dans lequel le copolymère est un copolymère bloc qui contient au moins un bloc d'homopolymère du polyéthylène glycol et / ou du polypropylène glycol, correspondant à au moins 20% du total des unités monomères oxyde d'éthylène et oxydes de propylène.

42. Procédé selon la revendication 41, dans lequel ledit bloc d'homopolymère du polyéthylène glycol et / ou du polypropylène glycol correspond à au moins 30% du total des unités monomères oxyde d'éthylène et oxydes de propylène.

43. Procédé selon la revendication 42, dans lequel ledit bloc d'homopolymère du polyéthylène glycol et / ou du polypropylène glycol correspond à au moins 40%, du total des unités monomères oxyde d'éthylène et oxydes de propylène.

44. Procédé selon l'une quelconque des revendications 41 à 43, dans lequel le copolymère bloc est un polymère tri-blocs comprenant 3 blocs d'homopolymère du polyéthylène glycol et / ou du polypropylène glycol.

45. Procédé selon la revendication 44, dans lequel le polymère tri blocs est tel que le bloc de l'homopolymère du polyéthylène glycol est situé entre deux blocs d'homopolymères du polypropylène glycol, ce polymère tri-bloc étant alors référencé comme un polymère du type PPG/PEG/PPG.

46. Procédé selon la revendication 44, dans lequel le polymère tri blocs est tel que le bloc de l'homopolymère du polypropylène glycol est situé entre deux blocs d'homopolymères du polyéthylène glycol, ce polymère tri-bloc étant alors référencé comme un polymère du type PEG/PPG/PEG.

47. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 46, dans lequel on met en oeuvre un mélange de polymères polyalkylène glycol.

48. Procédé selon la revendication 47, dans lequel ledit mélange comprend au moins 2 polymères du type polyéthylène glycol, au moins un polymère du type polypropylène glycol, et au moins un polymère du type copolymère bloc, dans un ratio oxyde d'éthylène:oxyde de propylène compris entre 90:10 et 10:90.

49. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 48, dans lequel le polymère polyalkylène glycol mis en oeuvre peut être mélangé avec des agents qui ne sont pas du type polyalkylène glycol, ledit polymère polyalkylène glycol représentant au moins 50% en poids du poids total constitué par le polymère polyalkylène glycol et des agents qui ne sont pas du type polyalkylène glycol.

50. Procédé selon la revendication 49, dans lequel ledit polymère polyalkylène glycol représente au moins 85% en poids du poids total constitué par le polymère polyalkylène glycol et des agents qui ne sont pas du type polyalkylène glycol.

51. Procédé selon la revendication 50, dans lequel ledit polymère polyalkylène glycol représente au moins 95% en poids, du poids total constitué par le polymère polyalkylène glycol et des agents qui ne sont pas du type polyalkylène glycol.

52. Procédé selon l'une quelconque des revendications 49 à 51, dans lequel l'agent qui n'est pas du type polyalkylène glycol est un carbohydrate, la tri isopropyl amine, ou leurs mélanges.

53. Procédé selon la revendication 52, dans lequel ladite tri isopropylamine (TIPA) est utilisée en combinaison avec un polymère polyéthylène glycol de poids moléculaire compris entre 600 et 1 000 g/mole, et dans un ratio TIPA:polyéthylène glycol polymère égal à 80:20.

54. Procédé selon la revendication 53, dans lequel ledit carbohydrate est un sucrose, un sorbitol, ou leurs mélanges.

55. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 54, dans lequel les matériaux contenant un minéral carbonaté contiennent au moins 80% de minéral carbonate par rapport au poids dudit matériau.

56. Procédé selon la revendication 55, dans lequel les matériaux contenant le minéral carbonaté contiennent au moins 90% de minéral carbonate par rapport au poids dudit matériau.

57. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 56, dans lequel le minéral carbonaté est un produit naturel ou synthétique.

58. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 57, dans lequel le minéral carbonaté est de la dolomie, du carbonate de calcium et/ou leurs mélanges.

59. Procédé selon la revendication 58, dans lequel le carbonate de calcium est du calcaire, du marbre, de la craie, un carbonate de calcium précipité et/ou leurs mélanges.

60. Procédé selon la revendication 59, dans lequel le carbonate de calcium est du calcaire, du marbre et/ou leurs mélanges.

61. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 60, dans lequel la partie non carbonatée du matériau à broyer consiste en une argile, un silicate non argileux, une silice, et/ou leurs mélanges.

62. Procédé selon la revendication 61, dans lequel l'argile est une bentonite, un kaolin, une argile calcinée et/ou leurs mélanges.

63. Procédé selon la revendication 61 ou 62, dans lequel le silicate non argileux est un talc, un mica et/ou leurs mélanges.

64. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 63, dans lequel le matériau contenant un minéral carbonaté présente un diamètre d_{95} avant l'étape a) inférieur ou égal à 30 mm, le diamètre d_{95} représentant 95% en poids des particules ayant un diamètre inférieur à cette valeur, telle que mesurée à partir d'un granulomètre MalvernTM MastersizerTM S version 2.18.

65. Procédé selon la revendication 64, dans lequel ledit diamètre d_{95} est inférieur ou égal à 5 mm.

66. Procédé selon la revendication 65, dans lequel ledit diamètre d_{95} est inférieur ou égal à 2 mm.

67. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 66, dans lequel le matériau contenant un minéral carbonaté présente un diamètre médian avant l'étape a) compris entre 0,2 et 0,7 mm tel que mesuré en utilisant des tamis.

68. Procédé selon la revendication 67, dans lequel ledit diamètre médian avant l'étape a) est compris entre 0,4 et 0,5 mm.

69. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 68, dans lequel le procédé est un procédé continu.

70. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 69, dans lequel le polymère polyalkylène glycol est ajouté au matériau contenant le minéral carbonaté avant l'étape a) dudit procédé.

41

71. Procédé selon la revendication 70, dans lequel ledit polymère polyalkylène glycol est ajouté avant toute étape a) dudit procédé.

72. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 71, dans lequel l'étape a) a lieu dans au moins un broyeur à roue.

73. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 71, dans lequel l'étape a) a lieu dans au moins un broyeur à boulets.

74. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 71, dans lequel l'étape a) a lieu dans au moins un broyeur à broches.

75. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 74, dans lequel l'unité de broyage a une vitesse périphérique comprise entre 5 et 60 m/s.

76. Procédé selon la revendication 75, dans lequel ladite vitesse périphérique de l'unité de broyage est comprise entre 20 et 40 m/s.

77. Procédé selon la revendication 75 ou 76, dans lequel le broyeur contient des billes de broyage dont la dureté Brinell est comprise entre 510 et 600.

78. Procédé selon la revendication 77, dans lequel les billes sont constituées de fer, de la porcelaine et / ou de silicates.

79. Procédé selon la revendication 78, dans lequel les billes sont constituées d'alliages à base de fer avec du molybdène ou du chrome.

80. Procédé selon l'une quelconque des revendications 77 à 79, dans lequel les billes présentent un diamètre moyen compris entre 5 et 50 mm.

81. Procédé selon la revendication 80, dans lequel ledit diamètre moyen des billes est entre 15 et 25 mm.

82. Procédé selon l'une quelconque des revendications 77 à 81, dans lequel les billes présentent un rapport d'aspect compris entre 1/3 et 3/1.

83. Procédé selon l'une quelconque des revendications 77 à 82, dans lequel le mélange de billes de broyage de différents diamètres présente une distribution bimodale des diamètres médians.

84. Procédé selon l'une quelconque des revendications 77 à 83, dans lequel les billes sont présentes dans un ratio volumique par rapport au matériau à broyer contenu dans le broyeur à boulet compris entre 1,8:1 et 3,6:1.

85. Procédé selon la revendication 84, dans lequel ledit ratio volumique ratio est égal à 2,5:1.

86. Produits obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 85.

87. Utilisation des produits selon la revendication 86, dans les domaines des mastics, des plastiques, du papier, de la peinture, et/ou des applications pour l'agriculture.

88. Utilisation selon la revendication 87, dans lequel le plastique est un PVC plastifié ou non, un plastique polyéthylène, un plastique polypropylène et/ou leurs mélanges.

89. Utilisation selon la revendication 87, dans lequel le mastic comprend les silicones, les polysulfures et/ou leurs mélanges.

90. Utilisation selon la revendication 87, dans un procédé de broyage en voie humide, ledit broyage humide pouvant avoir lieu en présence éventuelle d'agents dispersant