

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 545**

51 Int. Cl.:

C01F 11/18 (2006.01)

C09C 1/02 (2006.01)

D21H 19/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.09.2006 PCT/IB2006/002649**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.03.2007 WO07031869**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2006 E 06831537 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 1940741**

54 Título: **Procesos económicos de fabricación de un material de carbonato cálcico co-molido muy fino del tipo GCC y PCC, productos obtenidos y sus usos**

30 Prioridad:

16.09.2005 EP 05077111

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

29.03.2019

73 Titular/es:

**OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH**

72 Inventor/es:

**RAINER, CHRISTIAN y
POHL, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 706 545 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procesos económicos de fabricación de un material de carbonato cálcico co-molido muy fino del tipo GCC y PCC, productos obtenidos y sus usos

5 Es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para obtener un material de carbonato cálcico que comprende GCC (carbonato cálcico molido, por sus siglas en inglés) y PCC (carbonato cálcico precipitado, por sus siglas en inglés). El material es apropiado para su uso en un número de dominios, por ejemplo en la industria del papel.

10 Es también un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para obtener un material de carbonato cálcico que comprende GCC y PCC, que presenta una fracción de partículas más finas que $1\ \mu\text{m}$ de más del 80 %, preferentemente de más del 85 %, más preferentemente de más del 90 % e incluso más preferentemente de más del 95 % y un área superficial específica BET de menos de $25\ \text{m}^2/\text{g}$.

15 Cuando la fracción de partículas más finas que $1\ \mu\text{m}$ es más del 95 %, el área superficial específica BET es preferentemente menos de $25\ \text{m}^2/\text{g}$. Cuando la fracción de partículas más finas que $1\ \mu\text{m}$ es más del 90 %, más del 85 % y más del 80 %, el área superficial específica BET es preferentemente menos de $20\ \text{m}^2/\text{g}$, menos de $18\ \text{m}^2/\text{g}$ y menos de $15\ \text{m}^2/\text{g}$, respectivamente. Dicho material da lugar a propiedades superiores de papel recubierto con dicho material, notablemente en términos de brillo.

También es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para obtener un material de carbonato cálcico que comprende GCC y PCC, con las características granulométricas anteriormente mencionadas, en el que el GCC y el PCC están co-molidos, posiblemente con al menos otro material mineral.

25 Otro objeto de la presente invención consiste en el material de carbonato cálcico co-molido (es decir: suspensiones minerales acuosas que contienen los GCC y PCC co-molidos y productos secos que contienen los GCC y PCC co-molidos) obtenidos a través de este proceso.

30 Otro objeto de la presente invención consiste en los usos de dichos productos en cualquier sector que hace uso del material mineral, y notablemente en las industrias del papel, la pintura y los plásticos.

Se usan muchos tipos de minerales en la formulación de recubrimiento de papel para la industria del papel. La arcilla se ha usado tradicionalmente para este fin debido a su bajo coste con respecto a otros pigmentos minerales.

35 El carbonato cálcico (CaCO_3) se usa tanto como un recubrimiento como un pigmento de carga, y se sabe notablemente que mejora alguna de las propiedades ópticas del producto final, tales como brillo, opacidad o luminosidad. El carbonato cálcico puede ser de dos tipos: carbonato cálcico molido o natural denominado GCC y carbonato cálcico sintético o precipitado denominado PCC.

40 El carbonato cálcico molido es carbonato cálcico obtenido de fuentes naturales, tales como caliza, mármol o tiza, y se procesa a través de un tratamiento tal como la molienda. El carbonato cálcico precipitado es un material sintetizado, generalmente obtenido por precipitación después de la reacción de dióxido de carbono y cal en un ambiente acuoso. Este PCC puede ser romboédrico y/o escalenoédrico y/o aragonítico. De acuerdo con las necesidades del hombre experto en la materia, este GCC o PCC puede tratarse opcionalmente en superficie, por ejemplo con estearina.

45 Durante muchos años, ha habido una necesidad de suministrar al hombre experto en la materia suspensiones minerales que comprenden GCC y PCC, ya que puede ser de interés que ambos estén presentes en formulaciones de recubrimiento de papel, para regular de forma más precisa las propiedades finales del papel recubierto. Las publicaciones que se refieren al uso de carbonato cálcico tanto precipitado como natural en la industria del papel incluyen, por ejemplo, "PCC or GCC, factors determining calcium carbonate choice in alkaline conversion" (publicado después del 28° Pulp and Paper Annual Meeting en noviembre de 1995) y "GCC vs. PCC as the primary filler for uncoated and coated wood-free paper" (Tappi Journal 2000, 83(5), pp 76): estas publicaciones se refieren a las propiedades de las combinaciones de PCC/GCC para su uso en la industria del papel. En "Chalk : a calcium carbonate for the high-filled sheet" (TAPPI Proceedings, 5-8 abril 1992, Papermakers Conference, Libro 2, Opryland Hotel, Nashville TN, , TAPPI Press, pp. 515-520), el autor sugiere que los inconvenientes asociados al PCC pueden superarse usando este material junto con otras cargas, tales como GCC. Finalmente, en "Coating structure with calcium carbonate pigments and its influence on paper and print gloss" (Pulp & Paper Canada, 2004, 105(9), pp. 43-46), se investiga la influencia de diferentes combinaciones de pigmentos que incluyen GCC y PCC en las propiedades del papel incluyendo el brillo y el brillo de impresión. El solicitante resalta que estas publicaciones parecen pertenecer a los antecedentes técnicos de la invención, ya que atestiguan la necesidad de obtener mezclas de GCC y PCC para su uso en la industria del papel. Sin embargo, ninguna de estas publicaciones enseña o revela la co-molienda de ambos GCC y PCC y la posibilidad adicional de obtener un producto co-molido para dar una fracción de productos finos, que es uno de los objetos de la presente invención.

Con referencia adicional a la necesidad del experto en la materia de mejorar alguna de las propiedades finales del papel recubierto, también hay una necesidad adicional para el experto en la materia de mejorar alguna de las propiedades ópticas del producto final, tales como el brillo. De cara a este requisito, el experto en la materia sabe que la finura de las materias minerales usadas en la formulación de recubrimiento de papel, es un criterio de importancia principal: la finura del material mineral está grandemente conectada con una mejora en las propiedades ópticas del papel recubierto.

En esa área el experto en la materia sabe

El documento EP 0 894 836 que desvela una suspensión que consiste en agua, dispersante disponible en el mercado que evita la disociación de pigmento aglomerado en la suspensión y pigmento que contiene carbonato aglomerado con una distribución de tamaño de partícula en que el 80-99 % en peso están por debajo de 2 μm en tamaño, el 50-90 % en peso están por debajo de 1 μm en tamaño y el 0-10 % en peso están por debajo de 0,2 μm en tamaño, un factor de inclinación (relación del diámetro al 50 % en peso al diámetro al 20 % en peso) es de 1,5-2,0 y una porosidad es del 45-65 %. Está claro que esta invención trata solamente de carbonato cálcico natural del tipo calcita, mármol y tiza; además, la invención consiste en un proceso de dispersión y no enseña la molienda del pigmento que contiene carbonato anteriormente mencionado. El documento US 2002 155 055 aborda el problema de reducir la anchura de la distribución del tamaño de partícula de las composiciones de carbonato cálcico para su uso en papel, pero se centra exclusivamente en carbonato cálcico molido, como se reconoce por los inventores (véase [0007]). La solución propuesta consiste en un proceso que comprende la etapa de formar una suspensión acuosa libre de dispersante de carbonato cálcico natural, moler en húmedo la suspensión para producir una composición de carbonato cálcico que tiene una relación (A) de inclinación y envejecer la suspensión a la temperatura por debajo de 35 °C para producir una composición de carbonato cálcico que tiene una relación (B) de inclinación más pequeña que la relación (A). En este documento, el factor de inclinación se define como el diámetro promedio de las partículas en el 75 % de la masa dividido por el diámetro promedio de las partículas en el 25 % de la masa, cuando la distribución de tamaño se representa usando un Sedigraph™.

También hay documentos de la técnica anterior que tratan del uso de carbonato cálcico de un tipo único o de ambos tipos (combinaciones GCC y PCC), junto con al menos una materia mineral distinta (y notablemente caolín) y desvelan algunos valores particulares para el factor de inclinación de cada material y / o de la combinación final. El documento WO 2003 / 093 577 enseña que, para mejorar el brillo, la opacidad, la luminosidad y la suavidad del papel, pueden ser útiles los pigmentos particulados específicos en las formulaciones de recubrimiento del papel. Estos pigmentos comprenden un primer componente, que es PCC y un segundo componente que es una arcilla de caolín hidratada particulada procesada que tiene un factor de forma de al menos 25 y una inclinación de al menos 20, o un primer componente, que es un PCC que tiene una forma de partícula esférica y un segundo componente que es una arcilla de caolín hidratada procesada que tiene un factor de forma de al menos 45 y un diámetro de partícula equivalente promedio de menos de 0,5 μm , o un primer componente que es un PCC y un segundo componente, que es una arcilla de caolín hidratada particulada procesada que tiene un factor de forma de menos de 25. Además, el documento WO 2002 / 016 509 enseña que para mejorar las propiedades ópticas del papel y la capacidad de impresión de los recubrimientos de papel es ventajoso usar caolín que tiene un tamaño de partícula promedio de 0,7-3 μm y un factor de forma de al menos 60; este tipo de caolín puede usarse en combinación con otra carga tales como talco, sulfato cálcico y/o carbonato de metal alcalinotérrico. Finalmente, el documento WO 2000 / 066 510 enseña que las composiciones de pigmento que comprenden una combinación de caolín fino producido a partir de arcilla de caolín en bloque y un carbonato cálcico que puede ser bien GCC o PCC, en el que ambas partículas tienen un tamaño de partícula promedio menos de 0,8 μm y un factor de inclinación, definido como $100 \times d_{30}/d_{70}$, mayor de 38 y en el que la relación en peso de caolín / carbonato es de 40/60, preferentemente de 50/50, pueden mejorar las propiedades ópticas y la capacidad de impresión del papel recubierto. Mientras que los últimos tres documentos se refieren al uso de combinaciones de carbonato cálcico (posiblemente de ambos tipos GCC y PCC) y necesariamente caolín, que no es un requisito de la presente invención, no enseñan ni revelan la posibilidad de co-moler PCC y GCC, o incluso la posibilidad de co-moler caolín con al menos un tipo de mineral de carbonato cálcico.

Más cerca desde el alcance de la presente invención, también hay documentos que tratan del uso de mezclas de GCC y PCC, notablemente para su uso en formulaciones de papel para potenciar algunas de las propiedades ópticas del papel recubierto.

El documento WO 2004 / 016 566 desvela un método para preparar una composición de pigmento que consiste en mezclar PCC que tiene un tamaño de partícula medio en peso de menos de 1,6 μm y un GCC que tiene un tamaño de partícula medio en peso de menos de 0,8 μm , en una relación en peso de PCC a GCC de 3:2 a 1:9. No enseña nada acerca de una fracción final de partículas obtenida a través del proceso de acuerdo con la invención. Sin embargo, los ejemplos demuestran claramente que el % en peso de las partículas más finas que 1 μm es grandemente menor del 50 %.

El documento DE 4 128 570 desvela una carga y pigmento de carbonato con forma y tamaño de partícula especificados para cargar y recubrir papel, dando alta opacidad, grado de blancura y contenido de carga. Dicha carga y pigmento de carbonato tienen forma de partícula romboédrica o redonda, un factor de gradiente (relación del diámetro de partícula en μm al 50 / 20 % en peso) de 1,1-1,4, relación R de % de partículas más finas que 1 μm / % de partículas más finas que 0,6 μm que varía de 8 a 19 y un diámetro de partícula estadístico promedio que varía de

0,4 a 1,5 μm . Este documento también indica que es posible obtener una combinación de partículas de carbonato cálcico donde el 70 %, y preferentemente el 95 % en peso seco son más finas que 1 μm . Finalmente, el documento WO 2004 / 059 079 desvela una composición de pigmento particulada, útil en papel, que comprende un primer pigmento que es carbonato cálcico molido y un segundo pigmento que es carbonato cálcico precipitado o molido, teniendo el primer y el segundo pigmentos diferentes factores de inclinación de distribución de tamaño ($100 \times d_{30}/d_{70}$). De forma más precisa, la composición de pigmento particulada reivindicada comprende dos componentes de pigmento. El primero comprende el carbonato GCC particulado que tiene un factor de inclinación de 30-45 y el segundo comprende PCC con un factor de inclinación de 55-75 y un diámetro de como mucho 0,5 μm o GCC con un factor de inclinación de 40-55. Los ensayos n.º 10 y 13 llevados a cabo por el solicitante desvelan una combinación de carbonatos cálcicos de ambos tipos donde el 87 % en peso seco de las partículas tienen un diámetro promedio menor de 1 μm .

Sin embargo, parece claramente que estas invenciones se basan en la mezcla de ambos tipos de carbonato cálcico GCC y PCC: el experto en la materia encuentra nuevos problemas. El PCC molido finamente con una cierta granulometría se desea comúnmente, lográndose dicha granulometría moliendo en medio seco y / o acuoso. Sin embargo, después de esta etapa de molienda, se ha observado que las partículas de PCC finas colapsan y deben des-aglomerarse posteriormente (los procesos para desaglomerar dicho PCC finamente molido se desvelan notablemente en los documentos JP 2001 089 505, JP 56 104 713, US 6 143 065 o US 5 279 663) por medios mecánicos y / o por la adición de agentes de des-aglomeración: esta etapa de adición representa un gasto adicional en el proceso de producción de PCC; existe la necesidad de realizar esta etapa de des-aglomeración de una manera rentable. Finalmente, cuando se co-muelen GCC y PCC en oposición a moler separadamente cada componente antes de la combinación, en particular cuando se usan las perlas específicas que contienen ceria (CeO_2) descritas en lo sucesivo, sea observado un aumento sorprendente en la eficiencia de molienda (disminución de la energía específica total requerida para obtener los productos finales con una fracción deseada de partículas más finas que un valor dado).

Como se indica anteriormente, existe una necesidad de proporcionar al hombre experto en la materia suspensiones minerales que comprendan tanto GCC como PCC para su uso en fabricación de papel y de manera rentable para evitar, notablemente, la etapa costosamente adicional de des-aglomerar el PCC según sea necesario en el caso de mezclar simplemente el GCC y el PCC.

A través de la presente invención, se ha descubierto un nuevo proceso de fabricación de una suspensión mineral que comprende tanto GCC como PCC, sin los inconvenientes presentes en la técnica anterior.

Este proceso consiste en un proceso para la preparación de material de carbonato cálcico co-molido del tipo GCC y PCC, presentando una fracción de partículas más finas que 1 μm o de más del 80 %, preferentemente de más del 85 %, más preferentemente de más del 90 % e incluso más preferentemente de más del 95 %, y un área superficial específica BET de menos de 25 m^2/g .

Cuando la fracción de partículas más finas que 1 μm es más del 95 %, el área superficial específica BET es preferentemente menos de 25 m^2/g . Cuando la fracción de partículas más finas que 1 μm es más del 90 %, más del 85 % y más del 80 %, el área superficial específica BET es preferentemente menos de 20 m^2/g , menos de 18 m^2/g y menos de 15 m^2/g , respectivamente.

Nótese que generalmente, un GCC comparable molido a una fracción de partículas más finas que 1 μm da lugar a un área superficial específica BET de más de 25 m^2/g .

De forma más precisa, la invención consiste en un proceso de fabricación de material de carbonato cálcico co-molido que comprende GCC y PCC, que presenta:

una fracción de partículas más finas que 1 μm de más del 80 %, preferentemente de más del 85 %, más preferentemente de más del 90 % e incluso más preferentemente de más del 95 % y

un área superficial específica BET de menos de 25 m^2/g .

caracterizándose dicho proceso por que comprende las etapas de:

- (a) proporcionar GCC en forma de una suspensión acuosa,
- (b) co-moler GCC y PCC, opcionalmente con al menos otro material mineral, hasta que la fracción de partículas más finas que 1 μm es de más del 80 %, preferentemente de más del 85 %, más preferentemente de más del 90 % e incluso más preferentemente de más del 95 %; y hasta que el área superficial específica BET sea menos de 25 m^2/g ,
- (c) opcionalmente tamizar y / o concentrar el material de carbonato cálcico co-molido obtenido después de la etapa (b),
- (d) opcionalmente secar el material de carbonato cálcico co-molido obtenido después de la etapa (b) o (c).

Este proceso permite al hombre experto en la materia obtener una suspensión acuosa y / o un producto seco que comprende tanto GCC como PCC, que pueden usarse notablemente en la industria del papel.

Además, y debido a la fracción específica de partículas más finas que $1\ \mu\text{m}$, y debido a la selección específica del área de superficie específica BET, se logran propiedades de alto brillo en el papel recubierto. En último lugar, se ha descubierto sorprendentemente que después de la etapa de co-molienda, ya no es necesaria la des-aglomeración de PCC adicional significativa: como tal, el proceso de acuerdo con la invención es menos caro que los procesos de la técnica anterior basados en la mezcla sencilla de ambos GCC y PCC, que requiere una primera des-aglomeración de PCC. Finalmente, cuando se co-muelen GCC y PCC en oposición a moler separadamente cada componente antes de combinar, en particular cuando se usan las perlas que contienen ceria específicas descritas en lo sucesivo, se ha observado un sorprendente aumento en la eficiencia de molienda (disminución en la energía específica total requerida para obtener los productos finales con la fracción de productos finos deseada).

El solicitante querría mencionar también el documento EP 0 850 880, que desvela una suspensión acuosa o una torta húmeda deshidratada con una concentración de sólidos del 25-75 % que comprende una mezcla de PCC y un agente reductor de la viscosidad que se dispersa en un mezclador para dar una suspensión con una viscosidad por debajo de 1000 cp (a $25\ ^\circ\text{C}$) y que comprende partículas de carbonato cálcico de diámetro medio de $0,2\text{-}3\ \mu\text{m}$. La suspensión se mezcla después con partículas de carbonato cálcico molidas secas de diámetro medio de $1,5\text{-}30\ \mu\text{m}$ para dar una relación de (II) de 20 : 80 a 80 : 20 y una concentración de sólidos del 60-5 %. La suspensión se dispersa a continuación en un mezclador hasta una viscosidad por debajo de 1000 cp y finalmente se dispersa en un molino de molienda de arena para dar una suspensión acuosa de producto que comprende partículas de carbonato cálcico de diámetro medio de $0,2\text{-}2\ \mu\text{m}$. Esta patente también menciona que las partículas de carbonato cálcico obtenidas tienen un área superficial específica BET en el intervalo de 5 a $25\ \text{m}^2/\text{g}$. La patente EP 0 850 880 enseña el proceso anterior como una solución para contrarrestar las dificultades de reología de alta cizalla encontradas cuando el componente GCC se muele en húmedo, que es un problema técnico diferente del uno resuelto por la presente invención. Por el contrario, en la presente invención, se ha descubierto en primer lugar que una molienda en húmedo también es aceptable sin una pérdida de brillo. Adicionalmente, la patente no hace referencia a ninguna ganancia en la energía del proceso de producción a través de este proceso que necesita una molienda seca de GCC. Finalmente, esta patente no enseña que puede alcanzarse la combinación de una fracción deseable de productos finos y de un área superficial específica BET deseable para la mejora del brillo por un proceso energéticamente económico.

Un primer objeto de la invención consiste en un proceso de fabricación de un material de carbonato cálcico co-molido que comprende GCC y PCC, presentando:

- una fracción de partículas más finas que $1\ \mu\text{m}$ de más del 80 %, preferentemente de más del 85 %, más preferentemente de más del 90 % e incluso más preferentemente de más del 95 % y
- un área superficial específica BET de menos de $25\ \text{m}^2/\text{g}$

caracterizándose dicho proceso por que comprende las etapas de:

- (a) proporcionar GCC en forma de una suspensión acuosa,
- (b) co-moler GCC y PCC, opcionalmente con al menos otro material mineral, hasta que la fracción de partículas más finas que $1\ \mu\text{m}$ es de más del 80 %, preferentemente de más del 85 %, más preferentemente de más del 90 % e incluso más preferentemente de más del 95 %; y hasta que el área superficial específica BET sea menos de $25\ \text{m}^2/\text{g}$,
- (c) opcionalmente tamizar y / o concentrar el material de carbonato cálcico co-molido obtenido después de la etapa (b),
- (d) opcionalmente secar el material de carbonato cálcico co-molido obtenido después de la etapa (b) o (c).

Cuando la fracción de partículas más finas que $1\ \mu\text{m}$ es más del 95 %, el área superficial específica BET es preferentemente menos de $25\ \text{m}^2/\text{g}$. Cuando la fracción de partículas más finas que $1\ \mu\text{m}$ es más del 90 %, más del 85 % y más del 80 %, el área superficial específica BET es preferentemente menos de $20\ \text{m}^2/\text{g}$, menos de $18\ \text{m}^2/\text{g}$ y menos de $15\ \text{m}^2/\text{g}$, respectivamente.

El proceso de acuerdo con la invención se caracteriza por que en la etapa (a), el material de carbonato cálcico se proporciona como una suspensión acuosa y por que esta suspensión acuosa contiene del 20 al 80 % en peso seco de carbonato cálcico, preferentemente del 50 al 75 % y lo más preferentemente del 50 al 70 %. Dicha suspensión acuosa puede resultar de la dispersión del material de carbonato cálcico en forma de una torta húmeda.

En esta realización particular, el carbonato cálcico natural molido en húmedo puede someterse a una etapa de concentración en húmedo antes de la etapa (b), permitiendo la retirada de impurezas, tales como impurezas de silicatos, por ejemplo por flotación por espuma.

En otra realización, el proceso de acuerdo con la invención se caracteriza también por que se lleva a cabo la etapa (c).

En otra realización, el proceso de acuerdo con la invención se caracteriza también por que se lleva a cabo la etapa (d).

5 Más generalmente, el proceso de acuerdo con la invención también se caracteriza por que la co-molienda de GCC y PCC durante la etapa (b) se lleva a cabo en medio acuoso, en el que la concentración de carbonato cálcico varía del 20 al 80 % (en peso seco de carbonato cálcico), preferentemente del 50 al 75 %, y lo más preferentemente del 50 al 70 %.

10 El proceso de acuerdo con la invención se caracteriza también por que puede añadirse al menos un agente de ayuda dispersante y / o de molienda presente en un % en peso relativo al material mineral seco total que varía del 0 al 2 %, preferentemente del 0,2 al 1,4 % y lo más preferentemente del 0,5 al 1,2 % antes, durante o después de comoler en la etapa (b). Dichos aditivos pueden añadirse para obtener una viscosidad Prookfield™ estable de menos de 3000 mPa.s, preferentemente de menos de 1000 mPa.s, como se mide a 25 °C.

15 El hombre experto en la materia elegirá el agente de ayuda dispersante y / o de molienda como una función de las propiedades que desea lograr. Puede usar, por ejemplo, homopolímeros de ácido (met)acrílico y / o copolímeros de ácido (met)acrílico en combinación con otros monómeros hidrosolubles, tales como homo- y copolímeros, que están total o parcialmente neutralizados.

20 El proceso de acuerdo con la invención también se caracteriza por que la co-molienda de GCC y PCC durante la etapa (b) se lleva a cabo en presencia de al menos otro material mineral seleccionado de entre talco, arcilla, Al₂O₃, TiO₂ o mezclas de los mismos.

25 Más preferentemente, el otro material mineral se selecciona de entre talco, arcilla o mezclas de los mismos.

Lo más preferentemente, el otro material mineral es talco o arcilla.

30 El proceso de acuerdo con la invención también se caracteriza por que la co-molienda de GCC y PCC durante la etapa (b) se produce a pH por encima de 7.

En otra realización, el proceso de acuerdo con la invención se caracteriza por que la co-molienda de GCC y PCC durante la etapa (b) se produce a pH por encima de 10.

35 En otra realización, el proceso de acuerdo con la invención se caracteriza por que la co-molienda de GCC y PCC durante la etapa (b) se produce a pH por encima de 11.

40 Este aumento de pH puede ser el resultado de, por ejemplo, uno o más de lo siguiente: por la adición de una base, preferentemente de un catión mono o divalente, lo más preferentemente de sodio o calcio, mediante la adición de una preparación alcalina de un biocida, o mediante la liberación de hidróxido, tal como un Ca(OH)₂, durante la molienda de un material, tales como durante la co-molienda de PCC y GCC. El solicitante indica que conoce la solicitud de patente francesa número 05 0079, todavía no publicada en la fecha de envío de la presente solicitud de patente, que menciona biocidas que pueden añadirse durante la etapa (b) de molienda.

45 El proceso de acuerdo con la invención también se caracteriza por que los contenidos del molino se someten a una elevación de temperatura por encima de 60 °C, preferentemente a por encima de 90 °C y lo más preferentemente a por encima de 100 °C.

50 Esta temperatura se refiere a la temperatura alcanzada por los contenidos del molino en un punto cualquiera en el molino. En particular, los contenidos del molino en la base del molino pueden someterse a una temperatura más alta como resultado de una presión hidrostática más alta.

55 El proceso de acuerdo con la invención se caracteriza también por que el PCC presente cuando se co-muele durante la etapa (b) cuenta para el 10 al 90 % del peso de PCC y GCC combinado total, preferentemente del 20 al 80 % del peso de PCC y GCC combinado total y lo más preferentemente del 30 al 70 % del peso de PCC y GCC combinado total.

60 El proceso de acuerdo con la invención también se caracteriza por que la co-molienda de GCC y PCC durante la etapa (b) se lleva a cabo en presencia de perlas de molienda de óxido de circonio que contienen ceria como medio de molienda, teniendo dichas perlas:

- un contenido de ceria de entre el 14 y el 20 % en peso con respecto al peso total de dicha perla, preferentemente de entre el 15 y el 18 % en peso con respecto al peso total de dicha perla y lo más preferentemente de aproximadamente el 16 % en peso con respecto al peso total de dicha perla; y
- 65 - un tamaño de grano promedio después de sinterizar los granos que forman dichas perlas de menos de 1 μm, preferentemente de menos de 0,5 μm y lo más preferentemente de menos de 0,3 μm.

ES 2 706 545 T3

Este tamaño de grano se determina por análisis de imágenes de microscopía electrónica de barrido de las perlas. El contenido de ceria de las perlas se analiza por Espectrometría de emisión óptica ICP.

5 El proceso de acuerdo con la invención se caracteriza también por que las perlas tienen un diámetro original antes de moler de entre 0,2 y 1,5 mm, preferentemente de entre 0,4 y 1,0 mm.

Otro objeto de la presente invención consiste en el material de carbonato cálcico co-molido que comprende GCC y PCC, caracterizado por que se obtiene por el proceso de acuerdo con la invención.

10 Otro objeto de la presente invención consiste en el material de carbonato cálcico que comprende GCC y PCC, caracterizado por que está en forma de una suspensión acuosa, que presenta:

- una fracción de partículas más finas de 1 μm de más del 80 %, preferentemente de más del 85 %, más preferentemente de más del 90 % e incluso más preferentemente de más del 95 % y
- un área superficial específica BET de menos de 25 m^2/g .

15 Cuando la fracción de partículas más finas que 1 μm es más del 95 %, el área superficial específica BET es preferentemente menos de 25 m^2/g . Cuando la fracción de partículas más finas que 1 μm es más del 90 %, más del 85 % y más del 80 %, el área superficial específica BET es preferentemente menos de 20 m^2/g , menos de 18 m^2/g y menos de 15 m^2/g , respectivamente.

20 De acuerdo con la realización anterior, el material de carbonato cálcico co-molido en forma de una suspensión acuosa también se caracteriza por que contiene del 20 al 80 % en peso seco de carbonato cálcico, preferentemente del 40 al 75 % y lo más preferentemente del 60 al 70 % en peso seco de material de carbonato cálcico.

25 El material de carbonato cálcico co-molido en forma de una suspensión acuosa también se caracteriza por que el PCC presenta cantidades del 10 al 90 % del peso de PCC y GCC combinado total, preferentemente del 20 al 80 % del peso de PCC y GCC combinado total y lo más preferentemente del 30 al 70 % del peso de PCC y GCC combinado total.

30 El material de carbonato cálcico co-molido que comprende GCC y PCC y en forma de una suspensión acuosa de acuerdo con la invención también se caracteriza por que presenta un factor de inclinación de al menos aproximadamente 30, preferentemente de al menos aproximadamente 40 y lo más preferentemente de al menos aproximadamente 45.

35 El factor de inclinación se define como $d_{30} / d_{70} \times 100$, donde d_x es el diámetro esférico equivalente con respecto al que x % en peso de las partículas son más finas.

40 El material de carbonato cálcico co-molido que comprende GCC y PCC y en forma de una suspensión acuosa de acuerdo con la invención también se caracteriza por que cuenta con un d_{50} de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2 μm , preferentemente de 0,2 a 0,8 μm y lo más preferentemente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,45 μm . Este d_{50} se mide usando un Sedigraph™ 5100.

45 El material de carbonato cálcico co-molido que comprende GCC y PCC y en forma de una suspensión acuosa de acuerdo con la invención también se caracteriza por que la suspensión acuosa contiene al menos un agente de ayuda dispersante y / o de molienda, estando presente dicho agente de ayuda dispersante y / o de molienda en un % en peso relativo al material mineral seco total que varía del 0 al 2 %, preferentemente del 0,2 al 1,4 % y lo más preferentemente del 0,5 al 1,2 %.

50 El material de carbonato cálcico co-molido que comprende GCC y PCC y en forma de una suspensión acuosa de acuerdo con la invención también se caracteriza por que el agua de la suspensión pasada a través de un tamiz de 40 μm contiene menos de 1000 ppm de ZrO_2 y menos de 200 ppm de CeO_2 .

55 El material de carbonato cálcico co-molido que comprende GCC y PCC y en forma de una suspensión acuosa de acuerdo con la invención también se caracteriza por que el agua de la suspensión cuenta con una relación en peso $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ de 4 a 6,5, preferentemente de 4,6 a 5,7 y lo más preferentemente de 5,3. Los contenidos de ZrO_2 y CeO_2 se determinan por ICP-OES.

60 Otro objeto de la presente invención consiste en el material de carbonato cálcico co-molido que comprende GCC y PCC, caracterizado por que está en forma de un producto seco, que presenta:

- una fracción de partículas más finas de 1 μm de más del 80 %, preferentemente de más del 85 %, más preferentemente de más del 90 % e incluso más preferentemente de más del 95 % y
- un área superficial específica BET de menos de 25 m^2/g .

65 Cuando la fracción de partículas más finas que 1 μm es más del 95 %, el área superficial específica BET es preferentemente menos de 25 m^2/g . Cuando la fracción de partículas más finas que 1 μm es más del 90 %, más del

85 % y más del 80 %, el área superficial específica BET es preferentemente menos de 20 m²/g, menos de 18 m²/g y menos de 15 m²/g, respectivamente.

5 El material de carbonato cálcico co-molido que comprende GCC y PCC y en forma de un producto seco de acuerdo con la invención también se caracteriza por que el PCC presenta cantidades del 10 al 90 % del peso de PCC y GCC combinado total, preferentemente del 20 al 80 % del peso de PCC y GCC combinado total y lo más preferentemente del 30 al 70 % del peso de PCC y GCC combinado total.

10 El material de carbonato cálcico co-molido que comprende GCC y PCC y en forma de un producto seco de acuerdo con la invención también se caracteriza por que presenta un factor de inclinación de al menos aproximadamente 30, preferentemente de al menos aproximadamente 40 y lo más preferentemente de al menos aproximadamente 45.

15 El material de carbonato cálcico co-molido que comprende GCC y PCC y en forma de un producto seco de acuerdo con la invención también se caracteriza por que cuenta con un d₅₀ de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2 µm, preferentemente de 0,2 a 0,8 µm y lo más preferentemente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,45 µm.

20 El material de carbonato cálcico co-molido que comprende GCC y PCC y en forma de un producto seco de acuerdo con la invención también se caracteriza por que el agua de la suspensión cuenta con una relación en peso ZrO₂/CeO₂ de 4 a 6,5, preferentemente de 4,6 a 5,7 y lo más preferentemente de 5,3.

25 Finalmente, otro objeto de la presente invención consiste en los usos del material de carbonato cálcico co-molido de acuerdo con la invención, en cualquier sector que hace uso de material mineral y notablemente en las industrias del papel, la pintura y el plástico.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar ciertas realizaciones de la invención y no son limitativos.

30 El diámetro medio se midió usando Sedigraph™ 5100.

Ejemplo 1 - Ejemplo Comparativo

35 Carbonato cálcico molido que presentaba un diámetro medio de 1,5 µm se molió en húmedo a un contenido de sólidos del 74,5 % en presencia de los siguientes aditivos: 1,51 % de poliacrilato sódico, en un proceso en dos pasadas usar perlas de molienda de óxido de circonio que comprenden ceria que cuentan con un diámetro de perla medio de 0,45 mm, un contenido de CeO₂ del 16 % en peso con respecto al peso total de la perla y un tamaño de grano después de sinterizar de 0,4 µm. La energía de molienda específica requerida para obtener un GCC final con una fracción de partículas de menos que 1 µm del 97 % para este material fue 270 kWh/t.

40 La suspensión obtenida del material de GCC molido que cuenta con un contenido de sólidos posteriormente diluido del 75 % se añadió después a una formulación de recubrimiento de papel convencional fabricada con las siguientes proporciones de componentes:

100 partes	Material GCC molido
10,5 partes	Látex SBR
0,5 partes	Espesante sintético
0,2 partes	Alcohol polivinílico
0,2 partes	Agente abrillantador óptico

45 El recubrimiento anterior se ajustó a un contenido de sólidos final del 68 % y se aplicó en un papel base libre de madera pre-recubierto con un gramaje de 71 g/m² a un peso de recubrimiento de 10 g/m²/lado. Este papel base recubierto se calandró después usando una supercalandria en las siguientes condiciones de calandrado: velocidad de calandria de 800 m/min, carga de calandria de 200 kN/cm y una temperatura de 105 °C.

50 El brillo de la superficie del papel recubierto fue del 70 % Tappi 75°.

Ejemplo 2 - Ilustración del proceso de acuerdo con la invención.

55 Una suspensión del 76 % de contenido de sólidos de carbonato cálcico molido que presentaba un diámetro de GCC medio de 1,4 µm se molió en presencia de una suspensión de PCC del 51 % de contenido de sólidos con un diámetro de GCC medio de 0,75 µm. La relación en peso PCC a GCC en el molino fue de 50:50. El contenido de sólidos total de la suspensión en el molino fue del 61 % y un diámetro medio de 1,1. Los contenidos del molino se co-molieron en presencia del siguiente contenido de aditivos total: poliacrilato sódico al 0,95 % en peso, usando

perlas de molienda de óxido de circonio que comprenden ceria que cuentan con un diámetro de perla medio de 0,45 mm, un contenido de CeO₂ del 16 % en peso con respecto al peso total de la perla y un tamaño de grano después de sinterizar de 0,4 µm. La energía de molienda específica requerida para obtener un GCC co-molido final con una fracción de partículas de menos que 1 µm del 97 % para este material fue 200 kWh/t.

5 La suspensión obtenida del material co-procesado que cuenta con un contenido de sólidos del 70,2 % se añadió después a una formulación de recubrimiento de papel convencional fabricada con las siguientes proporciones de componentes:

100 partes	Material co-procesado
10,5 partes	Látex SBR
0,5 partes	Espesante sintético
0,2 partes	Alcohol polivinílico
0,2 partes	Agente abrillantador óptico

10 El recubrimiento anterior se ajustó a un contenido de sólidos final del 68 % y se aplicó en un papel base libre de madera pre-recubierto con un gramaje de 71 g/m² a un peso de recubrimiento de 10 g/m²/lado. Este papel base recubierto se calandró después usando una supercalandria en las siguientes condiciones de calandrado: velocidad de calandria de 800 m/min, carga de calandria de 200 kN/cm y una temperatura de 105 °C.

15 El brillo de la superficie del papel recubierto fue del 72 % Tappi 75°.

Los resultados anteriores se resumen en la Tabla 1.

20 Tabla 1:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Fracción de partículas más finas que 1 µm en el producto molido final	97%	97%
Área superficial específica BET del producto molido final	28 g/m ²	23 g/m ²
Factor de inclinación del producto molido final	35	42
Diámetro medio del producto molido final	0,27 mm	0,27 mm
Energía de molienda específica total requerida para producir el producto	270 kWh/t	200 kWh/t
Brillo Tappi del papel recubierto con una formulación que comprende el producto	70%	72%
Luminosidad del papel recubierto con una formulación que comprende el producto	95,1 %	96,5 %
Opacidad del papel recubierto con una formulación que comprende el producto	89,7 %	90,2 %

La Tabla 1 ilustra que el proceso de acuerdo con la invención requiere menos energía de molienda para obtener la fracción deseada de partículas más finas que un valor dado, que da lugar a un brillo igual/mejorado, con respecto a los procesos de la técnica anterior.

25 **Ejemplo 4 - Ejemplo de acuerdo con la invención**

Este ejemplo ilustra un PCC y GCC co-molido obtenido por un proceso de acuerdo con la invención.

30 Una suspensión del 74 % de contenido de sólidos de carbonato cálcico molido que presentaba las características listadas en el Ejemplo 4 en la Tabla 2 se molió en presencia de una suspensión de PCC del 48 % de contenido de sólidos con las características listadas en el Ejemplo 4 en la Tabla 2 en un molino medio. La relación en peso PCC a GCC en el molino fue de 30:70 y el contenido de sólidos total del 65,9 %. Los contenidos del molino se co-molieron usando perlas de molienda de silicato de circonio estabilizado con itrio que cuentan con un diámetro de perla antes
35 de moler de 0,6 a 1,0. Se gastó un total de 116 kWh/t de energía de molienda específica para obtener un material final co-molido GCC/PCC teniendo las características de material final indicadas en la Tabla 2. El contenido de sólidos final de esta suspensión de GCC fue del 70,3 %.

40 Esta suspensión se añadió a una formulación de recubrimiento de papel convencional fabricada con las siguientes proporciones de componentes:

100 partes	Material molido PCC/GCC
10,5 partes	Látex SBR
0,5 partes	Espesante sintético
0,2 partes	Alcohol polivinílico

ES 2 706 545 T3

0,2 partes Agente abrillantador óptico

5 El recubrimiento anterior se ajustó a un contenido de sólidos final del 68 % y se aplicó en un papel base libre de madera pre-recubierto con un gramaje de 71 g/m² a un peso de recubrimiento de 10 g/m²/lado. Este papel base recubierto se calandró después usando una supercalandria en las siguientes condiciones de calandrado: velocidad de calandria de 800 m/min, carga de calandria de 200 kN/cm y una temperatura de 105 °C.

Las propiedades ópticas de la superficie del papel recubierto se dan en la Tabla 2.

Tabla 2:

Nombre del producto		Ejemplo 3: Material combinado PCC/GCC	Ejemplo 4: Material co-molido PCC/GCC
Características del material de partida			
GCC	d ₅₀ (mm)	1,4	1,4
	Factor de inclinación	28	28
PCC	d ₅₀ (mm)	0,75	0,75
	Factor de inclinación	55	55
Características del material final			
GCC	d ₅₀ (mm)	0,40	--
	Factor de inclinación	34	--
PCC	d ₅₀ (mm)	0,38	--
	Factor de inclinación	40	--
PCC / GCC	Relación en peso de PCC/GCC	30/70	30/70
	d ₅₀ (mm)	0,38	0,40
	Factor de inclinación	37	38
	Con un diámetro de menos de 2 µm (%)	89,5	88,8
	Área superficial específica BET (g/m ²)	18,1	18,2
Energía de molienda específica total		162 kWh/t	116 kWh/t
Características del papel recubierto con el material final			
Brillo del papel (Tappi 75°)		70.5 %	72 %
Opacidad		90.4 %	90,5 %
Luminosidad R457		97.9 %	97,9 %

10 La Tabla 2 indica que el proceso para preparar un material de PCC/GCC co-molido de acuerdo con la invención requiere menos energía de molienda en comparación con aquella requerida para preparar una combinación comparable de PCC y GCC, sin ninguna pérdida o con una mejora en las propiedades ópticas.

15 Ejemplo 5

20 Este ejemplo ilustra el uso de un proceso de acuerdo con la invención en el que se co-muelen 3 minerales, un carbonato cálcico natural, un carbonato cálcico precipitado y una arcilla, con el uso de perlas de molienda de óxido de circonio que contiene ceria con un contenido de ceria del 16 % en peso con respecto al peso total de dicha perla, un tamaño de grano promedio después de sinterizar de los granos que forman dicha perla de 0,4 µm y un diámetro de perla medio de 0,45 mm. El material co-molido se añade después a una formulación de recubrimiento usada para recubrir un papel base y se mide el brillo resultante.

25 Se co-molieron los siguientes materiales:

- 30 - una suspensión del 74 % de contenido de sólidos de carbonato cálcico molido que presentaba un diámetro GCC medio de 1,4 micrómetros y se preparó usando un 0,27 % en peso (en peso de GCC seco) de un homopolímero de ácido acrílico,
- una suspensión del 81 % de contenido de sólidos de carbonato cálcico molido que presentaba un diámetro PCC medio de 0,8 micrómetros y se preparó usando un 0,7 % en peso (en peso de PCC seco) de un homopolímero de ácido acrílico,
- y una suspensión del 68 % de contenido de sólidos de arcilla comercializada por HUBER (Marca comercial

registrada bajo el nombre Lithoprint™.

La relación en peso PCC:GCC:arcilla en el molino fue de 45:45:10.

5 El contenido de sólidos total de la suspensión en el molino fue el 72 % y el diámetro medio fue de 0,4 y 0,5 µm para los dos ensayos que ilustran la invención.

Los contenidos del molino se co-molieron después en presencia del siguiente contenido de aditivos total:

- 10
- respectivamente un 0,4 y un 0,2 % en peso (en peso seco de materia mineral) de un homopolímero de ácido acrílico, donde un 14 % en moles de las funciones carboxílicas se neutralizan por hidróxido sódico, teniendo un peso molecular de 5 600 g/mol, y una polidispersidad igual a 2,4,
 - usando perlas de molienda de óxido de circonio que contiene ceria que cuentan con un diámetro de perla medio de 0,45 mm, un contenido de ceria del 16 % en peso con respecto al peso total de dicha perla y un tamaño de grano después de sinterizar de 0,45 µm,

15

dando lugar a un material co-molido que exhibe un diámetro medio respectivamente de 0,4 y 0,5 µm.

La suspensión 2 obtenida del material co-procesado se añadió después a una formulación de recubrimiento de papel convencional fabricada con las siguientes proporciones en peso de componentes:

20

100 partes	Material co-procesado
11 partes	Látex SBR (DL 966 comercializado por DOW CHEMICALS™)
0,5 partes	Espesante sintético (CMC FF5 comercializado por FINNFIX™)
0,4 partes	Alcohol polivinílico (PVA 4-98 comercializado por CLARIANT™)
0,6 partes	Agente abrillantador óptico (Blancophor™ P comercializado por BAYER™)

25

El recubrimiento anterior se aplicó sobre un papel base con recubrimiento superior convencional con un gramaje de 78 g/m² a un peso de recubrimiento de 10 g/m²/lado. Este papel base recubierto se calandró después usando una supercalandria en las siguientes condiciones de calandrado: velocidad de calandria de 300 m/min, carga de calandria de 170 kN/cm y una temperatura de 80 °C.

30

Para el material co-molido que exhibe un diámetro medio de 0,4 µm, el brillo de la superficie del papel recubierto fue de 73 % Tappi 75 grad. y 45 % DIN 75 grad.

Por comparación, el mismo recubrimiento fabricado con 100 partes de un GCC que tiene un diámetro medio de 0,4 µm fue del 73 % Tappi 75 grad. y 35 % DIN 75 grad.

35

Para el material co-molido que exhibe un diámetro medio de 0,5 µm, el brillo de la superficie del papel recubierto fue de 68 % Tappi 75 grad. y 40 % DIN 75 grad.

Por comparación, el mismo recubrimiento fabricado con 100 partes de un GCC que tiene un diámetro medio de 0,5 µm fue del 63 % Tappi 75 grad. y 33 % DIN 75 grad.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de fabricación de un material de carbonato cálcico co-molido que comprende GCC y PCC, que presenta:
- 5 - una fracción de partículas más finas que 1 μm de más del 80 %, preferentemente de más del 85 %, más preferentemente de más del 90 % e incluso más preferentemente de más del 95 % y
 - un área superficial específica BET de menos de 25 m^2/g
- 10 y **caracterizado por que** comprende las etapas de:
- (a) proporcionar GCC en forma de una suspensión acuosa,
 (b) co-moler GCC y PCC, opcionalmente con al menos otro material mineral, hasta que la fracción de partículas más finas que 1 μm es de más del 80 %, preferentemente de más del 85 %, más preferentemente de más del 90 % e incluso más preferentemente de más del 95 %; y hasta que el área superficial específica BET sea menos de
 15 25 m^2/g ,
 (c) opcionalmente tamizar y / o concentrar el material de carbonato cálcico co-molido obtenido después de la etapa (b),
 (d) opcionalmente secar el material de carbonato cálcico co-molido obtenido después de la etapa (b) o (c).
- 20 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** para una fracción de partículas más finas que 1 μm de más del 95 %, el área superficial específica BET es menos de 25 m^2/g .
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** para una fracción de partículas más finas que 1 μm de más del 90 %, el área superficial específica BET es menos de 20 m^2/g .
- 25 4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** para una fracción de partículas más finas que 1 μm de más del 85 %, el área superficial específica BET es menos de 18 m^2/g .
5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** para una fracción de partículas más finas que 1 μm de más del 80 %, el área superficial específica BET es menos de 15 m^2/g .
- 30 6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** en la etapa (a), el material de carbonato cálcico se proporciona como una suspensión acuosa y **por que** esta suspensión acuosa cuenta con un contenido de sólidos del 20 al 80 %, preferentemente del 50 al 75 % y lo más preferentemente del 50 al 70 %.
- 35 7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la etapa (c) se lleva a cabo.
- 40 8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** la etapa (d) se lleva a cabo.
9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** la co-molienda de GCC y PCC durante la etapa (b) se lleva a cabo en medio acuoso, en el que la concentración de carbonato cálcico varía del 20 al 80 % (en peso seco de carbonato cálcico), preferentemente del 50 al 75 %, y lo más preferentemente del 50 al 70 %.
- 45 10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** el al menos un agente de ayuda dispersante y / o de molienda presente en un % en peso con respecto al material mineral seco total que varía del 0 al 2 %, preferentemente del 0,2 al 1,4 % y lo más preferentemente del 0,5 al 1,2 % se añade antes, durante o después de la etapa (b).
- 50 11. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** la co-molienda de GCC y PCC durante la etapa (b) se lleva a cabo en presencia de al menos otro material mineral seleccionado de entre talco, arcilla, Al_2O_3 , TiO_2 o mezclas de los mismos.
- 55 12. Proceso de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por que** la co-molienda de GCC y PCC durante la etapa (b) se lleva a cabo en presencia de al menos otro material mineral seleccionado de entre talco, arcilla o mezclas de los mismos.
- 60 13. Proceso de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** la co-molienda de GCC y PCC durante la etapa (b) se lleva a cabo en presencia de talco.
14. Proceso de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** la co-molienda de GCC y PCC durante la
 65 etapa (b) se lleva a cabo en presencia de arcilla.

15. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado por que** la co-molienda de GCC y PCC durante la etapa (b) se produce a pH por encima de 7.
- 5 16. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado por que** la co-molienda de GCC y PCC durante la etapa (b) se produce a pH por encima de 10.
17. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado por que** la co-molienda de GCC y PCC durante la etapa (b) se produce a pH por encima de 11.
- 10 18. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado por que** durante la co-molienda de GCC y PCC en la etapa (b), los contenidos del molino se someten a una elevación de temperatura por encima de 60 °C, preferentemente a por encima de 90 °C y lo más preferentemente a por encima de 100 °C.
- 15 19. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado por que** la fracción de peso del PCC con respecto al peso total de GCC y PCC es del 10 al 90 %, preferentemente del 20 al 80 % y lo más preferentemente del 30 al 70 %.
- 20 20. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizado por que** la co-molienda de GCC y PCC durante la etapa (b) se lleva a cabo en presencia de perlas de molienda de óxido de circonio que contienen ceria como medio de molienda, teniendo dichas perlas:
- 25 - un contenido de ceria de entre el 14 y el 20 % en peso con respecto al peso total de dicha perla, preferentemente de entre el 15 y el 18 % en peso con respecto al peso total de dicha perla y lo más preferentemente de aproximadamente el 16 % en peso con respecto al peso total de dicha perla; y
- 25 - un tamaño de grano promedio después de sinterizar de los granos que forman dichas perlas de menos de 1 µm, preferentemente de menos de 0,5 µm y lo más preferentemente de menos de 0,3 µm.
- 30 21. Proceso de acuerdo con la reivindicación 20, **caracterizado por que** las perlas tienen un diámetro original antes de moler de entre 0,2 y 1,5 mm, preferentemente de entre 0,4 y 1,0 mm.
- 30 22. Material de carbonato cálcico co-molido que comprende GCC y PCC, **caracterizado por que** está en forma de una suspensión acuosa, que presenta:
- 35 - una fracción de partículas más finas que 1 µm de más del 80 %, preferentemente de más del 85 %, más preferentemente de más del 90 % e incluso más preferentemente de más del 95 % y
- 35 - un área superficial específica BET de menos de 25 m²/g.
- 40 23. Material de carbonato cálcico co-molido de acuerdo con la reivindicación 22, **caracterizado por que** para una fracción de partículas más finas que 1 µm de más del 95 %, el área superficial específica BET es menos de 25 m²/g.
- 40 24. Material de carbonato cálcico co-molido de acuerdo con la reivindicación 22, **caracterizado por que** para una fracción de partículas más finas que 1 µm de más del 90 %, el área superficial específica BET es menos de 20 m²/g.
- 45 25. Material de carbonato cálcico co-molido de acuerdo con la reivindicación 22, **caracterizado por que** para una fracción de partículas más finas que 1 µm de más del 85 %, el área superficial específica BET es menos de 18 m²/g.
- 45 26. Material de carbonato cálcico co-molido de acuerdo con la reivindicación 22, **caracterizado por que** para una fracción de partículas más finas que 1 µm de más del 80 %, el área superficial específica BET es menos de 15 m²/g.
- 50 27. Material de carbonato cálcico co-molido de acuerdo una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 26, **caracterizado por que** contiene del 20 al 80 % en peso seco de material de carbonato cálcico, preferentemente del 40 al 75 % en peso seco de material de carbonato cálcico y lo más preferentemente del 60 al 70 % en peso seco de material de carbonato cálcico.
- 55 28. Material de carbonato cálcico co-molido de acuerdo una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 27, **caracterizado por que** la fracción de peso del PCC con respecto al peso total de GCC y PCC es del 10 al 90 %, preferentemente del 20 al 80 % y lo más preferentemente del 30 al 70 %.
- 60 29. Material de carbonato cálcico co-molido de acuerdo una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 28, **caracterizado por que** presenta un factor de inclinación, definido como $d_{30} / d_{70} \times 100$, de al menos aproximadamente 30, preferentemente de al menos aproximadamente 40 y lo más preferentemente de al menos aproximadamente 45.
- 65 30. Material de carbonato cálcico co-molido de acuerdo una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 29, **caracterizado por que** cuenta con un d_{50} de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2 µm, preferentemente de 0,2 a 0,8 µm y lo más preferentemente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,45 µm.

31. Material de carbonato cálcico co-molido de acuerdo una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 30, **caracterizado por que** la suspensión acuosa contiene al menos un agente de ayuda dispersante y / o de molienda, estando presente dicho agente de ayuda dispersante y / o de molienda en un % en peso relativo al material mineral seco total que varía del 0 al 2 %, preferentemente del 0,2 al 1,4 % y lo más preferentemente del 0,5 al 1,2 %.
- 5 32. Material de carbonato cálcico co-molido de acuerdo una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 31, **caracterizado por que** el agua de la suspensión pasada a través de un tamiz de 40 μm contiene menos de 1000 ppm de ZrO_2 y menos de 200 ppm de CeO_2 .
- 10 33. Material de carbonato cálcico co-molido de acuerdo una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 32, **caracterizado por que** el agua de la suspensión cuenta con una relación en peso $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ de 4 a 6,5, preferentemente de 4,6 a 5,7 y lo más preferentemente de 5,3.
- 15 34. Material de carbonato cálcico co-molido que comprende GCC y PCC, **caracterizado por que** está en forma de un producto seco, que presenta:
- una fracción de partículas más finas de 1 μm de más del 80 %, preferentemente de más del 85 %, más preferentemente de más del 90 % e incluso más preferentemente de más del 95 % y
 - un área superficial específica BET de menos de 25 m^2/g .
- 20 35. Material de carbonato cálcico co-molido de acuerdo la reivindicación 34, **caracterizado por que** para una fracción de partículas más finas que 1 μm de más del 95 %, el área superficial específica BET es menos de 25 m^2/g .
- 25 36. Material de carbonato cálcico co-molido de acuerdo la reivindicación 34, **caracterizado por que** para una fracción de partículas más finas que 1 μm de más del 90 %, el área superficial específica BET es menos de 20 m^2/g .
37. Material de carbonato cálcico co-molido de acuerdo la reivindicación 34, **caracterizado por que** para una fracción de partículas más finas que 1 μm de más del 85 %, el área superficial específica BET es menos de 18 m^2/g .
- 30 38. Material de carbonato cálcico co-molido de acuerdo la reivindicación 34, **caracterizado por que** para una fracción de partículas más finas que 1 μm de más del 80 %, el área superficial específica BET es menos de 15 m^2/g .
- 35 39. Material de carbonato cálcico co-molido de acuerdo una cualquiera de las reivindicaciones 34 a 38, **caracterizado por que** la fracción de peso del PCC con respecto al peso total de GCC y PCC es del 10 al 90 %, preferentemente del 20 al 80 % y lo más preferentemente del 30 al 70 %.
- 40 40. Material de carbonato cálcico co-molido de acuerdo una cualquiera de las reivindicaciones 34 o 39, **caracterizado por que** presenta un factor de inclinación, definido como $d_{30} / d_{70} \times 100$, de al menos aproximadamente 30, preferentemente de al menos aproximadamente 40 y lo más preferentemente de al menos aproximadamente 45.
- 45 41. Material de carbonato cálcico co-molido de acuerdo una cualquiera de las reivindicaciones 34 o 40, **caracterizado por que** cuenta con un d_{50} de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2 μm , preferentemente de 0,2 a 0,8 μm y lo más preferentemente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,45 μm .
- 50 42. Material de carbonato cálcico co-molido de acuerdo una cualquiera de las reivindicaciones 34 a 41, **caracterizado por que** cuenta con una relación en peso $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ de 4 a 6,5, preferentemente de 4,6 a 5,7 y lo más preferentemente de 5,3.
- 50 43. Uso de un material de carbonato cálcico co-molido que comprende GCC y PCC de acuerdo una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 42 en papel, y notablemente en recubrimientos de papel, en pinturas y en plásticos.