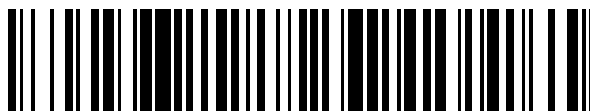


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 303**

51 Int. Cl.:

C01F 11/18 (2006.01)

C09C 1/02 (2006.01)

C09C 3/04 (2006.01)

D21H 19/38 (2006.01)

D21H 21/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.09.2006 PCT/IB2006/002655**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.03.2007 WO07031870**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2006 E 06795552 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 1934141**

54 Título: **Proceso de fabricación de un material de carbonato de calcio molido simultáneamente del tipo CCM y CCP con un factor de inclinación específico**

30 Prioridad:

16.09.2005 EP 05077113

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.05.2019

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 2 711 303 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso de fabricación de un material de carbonato de calcio molido simultáneamente del tipo CCM y CCP con un factor de inclinación específico

5 Es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para obtener un material de carbonato de calcio que comprende CCM (carbonato de calcio molido) y CCP (carbonato de calcio precipitado). Dicho material es apropiado para su uso en varios dominios, por ejemplo, en la industria del papel.

10 También es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para obtener un material de carbonato de calcio que comprende CCM y CCP, con un factor de inclinación específico (definido como $d_{30}/d_{70} \times 100$, donde d_x es el diámetro esférico equivalente con relación a cuyo x% en peso de las partículas son más finas) de al menos 30, preferiblemente de al menos 40, y más preferiblemente de al menos 45. Dicho material da lugar a propiedades superiores del papel recubierto con dicho material, en particular en términos de brillo.

15 También es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para obtener un material de carbonato de calcio que comprende CCM y CCP, con un factor de inclinación de al menos 30, preferiblemente de al menos 40, y más preferiblemente de al menos 45, de manera rentable, en el que el CCM y el CCP están molido simultáneamente s, posiblemente con al menos otro material mineral.

20 Muchos tipos de minerales se utilizan en las formulaciones de recubrimiento de papel para la industria del papel. La arcilla se ha utilizado tradicionalmente para este propósito debido a su bajo coste en relación con otros pigmentos minerales.

25 El carbonato de calcio (CaCO_3) se utiliza como pigmento de recubrimiento y de relleno, y se sabe especialmente que mejora algunas de las propiedades ópticas del producto final, como el brillo, la opacidad o la luminosidad. El carbonato de calcio puede ser de dos tipos: carbonato de calcio natural o molido denominado CCM, y carbonato de calcio sintético o precipitado denominado CCP.

30 El carbonato de calcio molido es un carbonato de calcio obtenido de fuentes naturales, como la piedra caliza, el mármol o la tiza, y se procesa a través de un tratamiento como la molienda. El carbonato de calcio precipitado es un material sintetizado, generalmente obtenido por precipitación después de la reacción del dióxido de carbono y la cal en un ambiente acuoso. Este CCP puede ser romboédrico y/o escalenoédrico y/o aragonítico. De acuerdo con las necesidades del experto en la materia, este CCM o CCP puede tratarse adicionalmente en la superficie, por ejemplo con estearina.

35 Durante muchos años, ha habido necesidad de proporcionarle al experto en la materia suspensiones minerales que comprendan CCM y CCP, ya que puede ser interesante que ambas estén presentes en las formulaciones de recubrimiento de papel, para regular con mayor precisión las propiedades finales del papel recubierto. Las publicaciones que se refieren al uso de carbonato de calcio tanto natural como precipitado en la industria del papel incluyen, por ejemplo, "PCC or GCC, factors determining calcium carbonate choice in alkaline conversion" (publicada después de la 28a Reunión Anual de Pulpa y Papel de 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 mezclas de CCP/CCM para su uso en la industria del papel. En "Chalk: a calcium carbonate for the high-filled sheet" (TAPPI Proceedings, 5-8 de abril de 1992, Papermakers Conference, libro 2, Opryland Hotel, Nashville TN., TAPPI Press, pp. 515-520), el autor sugiere que los inconvenientes asociados con el CCP se puede superar usando este mineral junto con otros rellenos, como el CCM. 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 mezclas de pigmentos que incluyen CCM y CCP en las propiedades del papel, incluido el brillo y el brillo de impresión. El solicitante subraya que estas publicaciones parecen pertenecer a los antecedentes técnicos de la invención, ya que atestiguan la necesidad de obtener mezclas de CCM y CCP para su uso en la industria del papel. Sin embargo, ninguna de estas publicaciones enseña o revela la molienda simultánea de CCM y CCP, y la posibilidad adicional de obtener un producto molido simultáneamente con un factor de inclinación específico, que es uno de los objetos de la presente invención.

55 Con referencia adicional a la necesidad del experto en la materia de mejorar algunas de las propiedades finales del papel recubierto, también existe la necesidad adicional de que el experto en la materia mejore algunas de las propiedades ópticas del producto final, como el brillo. Frente a este requisito, el experto en la materia sabe que el "factor de inclinación" del material mineral utilizado en la formulación de recubrimiento de papel es un criterio de gran importancia: la selección de valores específicos para el factor de inclinación, en relación con la elección de un material mineral específico, puede llevar a una mejora en las propiedades ópticas del papel recubierto. En este punto, el solicitante indica que una forma común de definir el factor de inclinación es "la relación del diámetro esférico equivalente d_x (en el que el x% en peso de las partículas es más fino) el diámetro esférico equivalente d_y (en el que el y% en peso de las partículas es más fino), multiplicado por 100. De este modo, para un material mineral dado en forma de suspensión o en forma de polvo seco, el factor de inclinación puede considerarse la inclinación de la curva granulométrica correspondiente.

En esta área, el experto en la materia conoce WO 2003/089 524, que se enfoca en un alto grado de luminosidad, blancura y fluorescencia en recubrimientos de papel o composiciones de relleno utilizadas en sustratos a base de celulosa y papel base de recubrimiento liviano. La solución propuesta consiste en un caolín hidratado con un brillo de GE de al menos 90 y un factor de inclinación ($d_{30}/d_{70} \times 100$) de al menos 39. Debe tenerse en cuenta que este documento no ofrece enseñanzas relacionadas con el carbonato de calcio, ya que uno de los requisitos de los inventores es precisamente evitar el uso de este mineral.

La técnica anterior también revela algunos documentos que tratan del uso de carbonato de calcio de un solo tipo, junto con factores de inclinación específicos. El documento EP 0 894 836 describe una suspensión que consiste en agua, un dispersante disponible en el mercado que evita la disociación del pigmento aglomerado en la suspensión, y un pigmento que contiene carbonato aglomerado con una distribución de tamaño de partícula en la que el 80-99 % en peso tiene un tamaño inferior a 2 μm , el 50-90 % en peso está por debajo de 1 μm y el 0-10 % en peso está por debajo de 0,2 μm , un factor de inclinación (relación del diámetro del 50 % en peso al diámetro del 20 % en peso) es de 1,5-2,0 y la porosidad es del 45-65 %. Es evidente que esta invención se refiere únicamente al carbonato de calcio natural de calcita, mármol y tipo tiza; además, la invención se basa en un proceso de dispersión y no enseña la molienda del pigmento que contiene carbonato mencionado anteriormente. 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 de calcio para su uso en papel, pero se enfoca exclusivamente en el carbonato de calcio molido, como reconocen los inventores (ver [0007]). La solución propuesta se basa en un proceso que comprende la etapa de formar una suspensión acuosa libre de dispersante de carbonato de calcio natural, moler en mojado la suspensión para producir una composición de carbonato de calcio con una relación de inclinación (A) y envejecer la suspensión a una temperatura inferior a 35 °C para producir una composición de carbonato de calcio con una relación de inclinación (B) más pequeña que la relación (A). En este documento, el factor de inclinación se define como el diámetro promedio de las partículas en la masa del 75 % dividido por el diámetro promedio de las partículas en la masa del 25 %, cuando la distribución del tamaño se representa mediante un Sedigraph™.

También hay documentos de la técnica anterior que tratan del uso de carbonato de calcio de un solo tipo o de ambos tipos (mezclas de CCM y CCP), junto con al menos otra materia mineral (y en particular de caolín), y que revelan algunos valores particulares para el factor de inclinación de cada material y/o de la mezcla final. El documento WO 2003/093 577 enseña que, para mejorar el brillo, la opacidad, la luminosidad y la suavidad del papel, los pigmentos de partículas específicas pueden ser útiles en las formulaciones de recubrimiento de papel. Estos pigmentos comprenden un primer componente, que es CCP 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 CCP que tiene una forma de partícula esférica y un segundo componente que es una arcilla de caolín hidratada particulada 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 CCP y un segundo componente, que es un arcilla de caolín hidratada particulada procesada que tiene un factor de forma inferior a 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 con un tamaño de partícula promedio de 0,7-3 μm y un factor de forma de al menos 60; este tipo de caolín se puede utilizar en combinación con otro relleno como el talco, el sulfato de calcio y/o el carbonato de metal alcalinotérreo. Finalmente, el documento WO 2000/066 510 enseña que las composiciones de pigmento que comprenden una mezcla de un caolín fino producido a partir de arcilla de caolín en bloque, y un carbonato de calcio que puede ser CCM o CCP, en donde ambas partículas tienen un tamaño de partícula medio inferior a 0,8 μm , y un factor de inclinación, definido como $100 \times d_{30}/d_{70}$, superior a 38, y en el que la relación en peso de caolín/carbonato es de 40/60, preferiblemente de 50/50, puede mejorar las propiedades ópticas y la capacidad de impresión del papel recubierto. Si bien los tres últimos documentos se refieren al uso de mezclas de carbonato de calcio (posiblemente tanto del tipo CCM como del CCP) y necesariamente del caolín, que no es un requisito de la presente invención, no enseñan ni revelan la posibilidad de moler simultáneamente CCP y CCM, o incluso a la posibilidad de moler simultáneamente caolín con al menos un tipo de mineral de carbonato de calcio.

Más próximo al alcance de la presente invención, también hay documentos que tratan el uso de mezclas de CCM y CCP, en particular para el uso en formulaciones de papel para mejorar algunas de las propiedades ópticas del papel recubierto. El documento DE 4 128 570 describe un relleno de carbonato y un pigmento con forma y tamaño de partícula especificada para el relleno y recubrimiento de papel, que proporciona una alta opacidad, grado de blancura y contenido de relleno. Dicho relleno de carbonato y pigmento tienen una 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, una relación R de % de partículas más finas que 1 μm / % de partículas más finas que 0,6 μm con un intervalo de 8 a 19, y un diámetro estadístico promedio de partículas de 0,4 a 1,5 μm . Finalmente, el documento WO 2004/059.079 describe composiciones de pigmentos particulados, útiles en papel, que comprenden un primer pigmento que es carbonato de calcio molido y un segundo pigmento que es carbonato de calcio precipitado o molido, cuyo carbonato, el primer y segundo pigmentos que tienen diferentes factores de inclinación de distribución de tamaño ($100 \times d_{30}/d_{70}$). Más precisamente, la composición de pigmento en partículas reivindicada comprende dos componentes de pigmento. El primero comprende carbonato CCM particulado que tiene un factor de inclinación de 30-45, y el segundo comprende CCP con un factor de inclinación de 55-75, y un diámetro de como máximo 0,5 μm , o un CCM con un factor de inclinación de 40-55.

Primero, debe notarse que ninguno de estos dos documentos revela un factor de inclinación específico del producto final, que es uno de los objetos de la presente invención. En segundo lugar, ninguno de estos documentos enseña la molienda simultánea de CCM y CCP. Parece claro que estas invenciones se basan en la mezcla de los tipos de carbonato de calcio CCM y CCP: el experto en la materia se enfrenta a nuevos problemas. Normalmente se desea un CCP finamente molido con cierta granulometría, alcanzándose dicha granulometría mediante molienda en medios secos y/o acuosos. Sin embargo, después de esta etapa de molienda, se ha observado que las partículas finas de CCP resultantes se colapsan y posteriormente deben desaglomerarse (los procesos para desaglomerar dicho CCP finamente molido se describen en particular 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 mediante la adición de agentes desaglomerantes: esta etapa de adición representa un gasto adicional en el proceso de producción de CCP; es necesario realizar esta etapa de desaglomeración de manera rentable. Finalmente, al moler simultáneamente CCM y CCP en lugar de moler por separado cada componente antes de mezclar, en particular cuando se usan las cuentas específicas que contienen óxido de cerio que se describen a continuación, se ha observado un aumento sorprendente en la eficiencia de molienda (disminución en la energía específica total requerida para obtener los productos finales con el factor de inclinación deseado).

Como se ha indicado anteriormente, existe la necesidad de proporcionarle al experto en la materia suspensiones minerales que comprendan tanto CCM como CCP para su uso en la fabricación de papel, seleccionándose el factor de inclinación del mineral correspondiente para mejorar las propiedades ópticas del papel recubierto, y de una manera rentable para evitar, notablemente, la etapa costosa adicional de desaglomerar el CCP según sea necesario en el caso de la simple mezcla de CCM y CCP.

A través de la presente invención, se ha encontrado sorprendentemente un nuevo proceso de fabricación de un material mineral de carbonato de calcio que comprende tanto CCM como CCP, sin los inconvenientes presentes en la técnica anterior. Este proceso se basa en un proceso para la preparación de material carbonato de calcio molido simultáneamente del tipo CCM y CCP, que presenta un factor de inclinación de al menos el 30 %, preferiblemente de al menos el 40 %, y más preferiblemente de al menos el 45 %, que comprende la etapa de moler simultáneamente CCM y CCP, posiblemente con al menos otro material mineral.

Más precisamente, la invención se basa en un proceso de fabricación de un material de carbonato de calcio molido simultáneamente del tipo CCM y CCP, que presenta un factor de inclinación de al menos 30, preferiblemente de al menos 40, y más preferiblemente de al menos 45, y se caracteriza por que comprende las etapas de:

- (a) proporcionar CCM en forma de una suspensión acuosa,
- (b) molienda simultánea de CCM y CCP, opcionalmente con al menos otro material mineral,
- (c) opcionalmente, cribar y/o concentrar el material de carbonato de calcio molido simultáneamente obtenido después de la etapa (b),
- (d) opcionalmente, secar el material de carbonato de calcio molido simultáneamente obtenido siguiendo la etapa (b) o (c).

Este proceso permite al experto en la materia obtener material de carbonato de calcio molido simultáneamente en forma de una suspensión acuosa y/o en forma de un producto seco que comprende tanto CCM como CCP, que se pueden usar notablemente en la industria del papel. Además, y debido a la selección específica con respecto al factor de inclinación del producto final, que debe ser de al menos 30, preferiblemente de al menos 40, y más preferiblemente de al menos 45, se consiguen propiedades de alto brillo en el papel recubierto.

Por último, se ha encontrado sorprendentemente que después de la etapa de molienda simultánea, ya no es necesaria una desaglomeración de CCP adicional significativa: como tal, el proceso según la invención es menos costoso que los procesos de la técnica anterior basados en la simple mezcla de CCM y CCP, que requieren una primera desaglomeración de CCP. Finalmente, al moler simultáneamente CCM y CCP en lugar de moler por separado cada componente antes de mezclar, en particular cuando se usan las cuentas específicas que contienen óxido de cerio que se describen a continuación, se ha observado un aumento sorprendente en la eficiencia de molienda (disminución en la energía específica total requerida para obtener los productos finales con el factor de inclinación deseado).

El solicitante también quisiera mencionar el documento EP 0 850 880, que describe una suspensión acuosa o una torta húmeda deshidratada con una concentración de sólidos del 25-75 % que comprende una mezcla de CCP 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 °C), y que comprende partículas de carbonato de calcio de un diámetro medio de 0,2-3 µm. La suspensión se mezcla entonces con partículas de carbonato de calcio molidas secas de 1,5-30 µm de diámetro medio para dar una relación en peso de (II) de 20:80 a 80:20 y una concentración de sólidos del 60-85 %. 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 para dar una suspensión acuosa de producto que comprende partículas de carbonato de calcio de un diámetro medio de 0,2-2 µm. La patente EP 0 850 880 enseña el proceso anterior como una solución para contrarrestar las dificultades de la reología de alta cizalla encontradas cuando el componente CCM se muele en mojado, que es un problema técnico diferente al resuelto por la presente invención. Por el

contrario, en la presente invención, se ha encontrado en primer lugar que una molienda en mojado también es aceptable sin pérdida de brillo. Además, el titular de la patente no hace referencia a ninguna ganancia en la energía del proceso de producción a través de este proceso que requiere una molienda en seco de CCM. Finalmente, esta patente no enseña que se pueda alcanzar un factor de inclinación deseable para mejorar el brillo mediante un proceso energéticamente económico.

La invención consiste en un proceso de fabricación de un material de carbonato de calcio molido simultáneamente que comprende CCM y CCP, que presenta un factor de inclinación, definido como $d_{30}/d_{70} \times 100$, de al menos 30, preferiblemente de al menos 40, y más preferiblemente de al menos 45, y que se caracteriza por que comprende las etapas de:

- (a) proporcionar CCM en forma de una suspensión acuosa,
- (b) moler simultáneamente CCM y CCP, opcionalmente con al menos otro material mineral, hasta que el factor de inclinación, definido como $d_{30}/d_{70} \times 100$, sea de al menos 30, preferiblemente de al menos 40, y lo más preferiblemente de menos 45,
- (c) opcionalmente, cribar y/o concentrar el material de carbonato de calcio molido simultáneamente obtenido después de la etapa (b),
- (d) opcionalmente, secar el material de carbonato de calcio molido simultáneamente obtenido siguiendo la etapa (b) o (c)

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

En esta realización particular, el carbonato de calcio natural molido húmedo se puede someter a una etapa de beneficiación húmeda antes de la etapa (b), permitiendo la eliminación de impurezas, tales como impurezas de silicato, por ejemplo mediante flotación por espuma.

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

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

Más en general, el proceso según la invención también se caracteriza por que la molienda simultánea de CCM y CCP durante la etapa (b) se realiza en un medio acuoso, en donde la concentración de carbonato de calcio varía del 20 % al 80 % (en peso seco de carbonato de calcio), preferiblemente del 50 % al 75 %, y lo más preferiblemente del 50 % al 70 %.

El proceso según la invención también se caracteriza por que al menos un agente auxiliar dispersante y/o de molienda está presente en un % en peso con respecto al total del material mineral seco que varía del 0 al 2 %, preferiblemente del 0,2 % al 1,4 %, y lo más preferiblemente del 0,5 % al 1,2 % y se puede añadir antes, durante o después de la molienda simultánea en la etapa b).

El experto en la materia elegirá el adyuvante de dispersión y/o molienda en función de las propiedades que desea alcanzar. Puede usar, por ejemplo, homopolímeros de ácido (met)acrílico y/o copolímeros de ácido (met)acrílico en combinación con otros monómeros solubles en agua, dichos homopolímeros y copolímeros, que están total o parcialmente neutralizados.

Dichos dispersantes se pueden añadir para obtener una viscosidad Brookfield™ estable de menos de 3000 mPa·s, preferiblemente de menos de 1000 mPa·s medida a 25 °C.

El proceso según la invención se caracteriza también en que la molienda simultánea de CCM y CCP durante la etapa (b) se lleva a cabo en presencia de al menos otro material mineral seleccionado entre talco, arcilla, Al_2O_3 , TiO_2 o mezclas de los mismos.

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

Más preferiblemente, el otro material mineral es talco o arcilla.

El proceso según la invención también se caracteriza por que la molienda simultánea de CCM y CCP durante la etapa (b) se produce a un pH superior a 7.

En otra realización, el proceso según la invención también se caracteriza por que la molienda simultánea de CCM y CCP durante la etapa (b) se produce a un pH superior a 10.

En otra realización, el proceso según la invención también se caracteriza por que la molienda simultánea de CCM y CCP durante la etapa (b) se produce a un pH superior a 11.

Este aumento del pH puede ser el resultado de, por ejemplo, uno o más de los siguientes: mediante la adición de una base, preferiblemente de una base de un catión mono o divalente, lo más preferiblemente de sodio o calcio, mediante la adición de una preparación alcalina de un biocida, o mediante la liberación de hidróxido, como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, durante la molienda de un material, como durante la molienda simultánea de CCP y CCM. El solicitante indica que conoce el número de solicitud de patente francesa 05 00779, aún no publicado en la fecha de presentación de la presente solicitud de patente, que menciona los biocidas que se pueden añadir durante la etapa de molienda (b).

El proceso según la invención también se caracteriza por que los contenidos de la amoladora están sometidos a un aumento de temperatura, por encima de 60 °C, preferiblemente por encima de 90 °C, y lo más preferiblemente por encima de 100 °C, durante la etapa (b).

Esta temperatura se refiere a la temperatura alcanzada por el contenido del molino en cualquier punto del molino. En particular, los contenidos del molino en la base del molino pueden estar sometidos a una temperatura más alta como resultado de una presión hidrostática más alta.

El proceso según la invención también se caracteriza por que el CCP presente en la molienda simultánea durante la etapa (b) representa del 10 % al 90 % del peso total combinado de CCP y CCM, preferiblemente del 20 % al 80 % del peso total combinado de CCP y CCM, y lo más preferiblemente del 30 % al 70 % del peso total combinado de CCP y CCM.

El proceso según la invención también se caracteriza por que la molienda simultánea de CCM y CCP durante la etapa (b) se realiza en presencia de cuentas de molienda de óxido de zirconio que contienen óxido de cerio como medios de molienda, dichas cuentas que tienen:

- un contenido de óxido de cerio de entre el 14 % y el 20 % en peso con respecto al peso total de dicha cuenta, preferiblemente de entre el 15 % y el 18 % en peso con respecto al peso total de dicha cuenta, y lo más preferiblemente de aproximadamente el 16 % en peso con relación al peso total de dicha cuenta; y
- un tamaño de grano promedio después de la sinterización de los granos que forman dichas cuentas de menos de 1 μm , preferiblemente de menos de 0,5 μm , y lo más preferiblemente de menos de 0,3 μm .

Este tamaño de grano se determina mediante el análisis de las imágenes de microscopio electrónico de barrido de las cuentas. El contenido de óxido de cerio del grano se analiza mediante espectrometría de emisión óptica ICP.

El proceso según la invención también se caracteriza por que las cuentas tienen un diámetro original antes de moler entre 0,2 mm y 1,5 mm, preferiblemente entre 0,4 mm y 1,0 mm.

Ejemplos

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

El diámetro medio (d_{50}) y la fracción de partículas que ofrecen un diámetro por debajo de un valor de diámetro dado se midieron utilizando un Sedigraph™ 5100.

Ejemplo 1 - Ejemplo comparativo

El carbonato de calcio molido que presentaba un diámetro medio de 1,5 μm se molió en mojado con un contenido de sólidos del 74,5 % en presencia de los siguientes aditivos: 1,51 % de poliacrilato de sodio, en un proceso de dos pasadas que utiliza cuentas de molienda de óxido de zirconio que contienen óxido de cerio con diámetro medio de la cuenta de 0,45 mm, un contenido de CeO_2 del 16 % en peso con respecto al peso total de la cuenta y un tamaño de grano después de la sinterización de 0,4 μm (determinado por las evaluaciones de las imágenes de SEM). La energía de molienda específica requerida para obtener un CCM final con un factor de inclinación de aproximadamente el 35 % fue de 270 kWh/t.

La suspensión obtenida del material de CCM molido que presenta un contenido de sólidos diluidos posteriormente del 75 % se añadió entonces a una formulación de recubrimiento de papel convencional compuesta por las siguientes proporciones de componentes:

100 partes	material de CCM molido
10,5 partes	látex SBR
0,5 partes	espesante sintético
0,2 partes	alcohol polivinílico
0,2 partes	agente abrillantador óptico

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

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

Ejemplo 2 - Ilustración del proceso según la invención

Se trituró una suspensión del 76 % de sólidos de carbonato de calcio molido que presentaba un diámetro medio de CCM de 1,4 µm en presencia de una suspensión de CCP con un contenido de sólidos del 51 % con una mediana de diámetro de CCP de 0,75 µm. La relación en peso de CCP a CCM en el molino fue de 50:50. El contenido total de sólidos de la suspensión en el molino fue del 61 % y con un diámetro medio de 1,1. Los contenidos de la amoladora se molieron entonces en presencia del siguiente contenido total de aditivos: 0,95 % en peso de poliacrilato de sodio, utilizando cuentas de molienda de óxido de zirconio que contienen óxido de cerio que presentan un diámetro medio de cuenta de 0,45 mm, un contenido de CeO₂ del 16 % en peso al peso total de la cuenta y un tamaño de grano después de la sinterización de 0,4 µm (determinado por las evaluaciones de las imágenes SEM). La energía de molienda específica requerida para obtener un producto final molido simultáneamente con un factor de inclinación de aproximadamente 42 fue de 200 kWh/t.

La suspensión obtenida del material coprocesado con un contenido de sólidos del 70,2 % se añadió entonces a una formulación de recubrimiento de papel convencional compuesta por las siguientes proporciones en peso 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

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

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

Los resultados anteriores se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Fracción de partículas más finas que 1 µm en el producto molido final	97 %	97 %
Superficie 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 µm	0,27 µm
Energía total de molienda específica requerida para producir el producto	270 kWh/t	200 kWh/t
Brillo Tappi de 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 según la invención requiere menos energía de molienda específica, y da lugar a un brillo igual/mejorado, en relación con un proceso de la técnica anterior.

Ejemplo 3 - Ejemplo comparativo

Este ejemplo ilustra una mezcla de CCP y CCM, en la que cada componente se muele primero por separado antes de mezclarse.

Una suspensión acuosa al 48 % de sólidos de material de partida de CCP que tiene las características indicadas en el Ejemplo 3 en la Tabla 2 se molió en un medio de molienda utilizando cuentas de molienda de silicato de zirconio estabilizadas con itrio con un diámetro de cuenta antes de la molienda de 0,6 a 1,0 mm. Se gastó un total de 50 kWh/t de energía de molienda específica para obtener un material final de CCP que tiene las características del material final indicadas en la Tabla 2. El contenido final de sólidos de esta suspensión de CCP reconcentrada posteriormente fue del 68 %.

Por separado, se molió una suspensión acuosa del 74 % de sólidos del material de partida de CCM que tiene las características indicadas en el Ejemplo 3 de la Tabla 2 en un medio de molienda utilizando cuentas de molienda de silicato de zirconio estabilizadas con itrio que presentan un diámetro de cuenta antes de la molienda de 0,6 a 1,0 mm. Se gastó un total de 210 kWh/t de energía de molienda específica para obtener un material final de CCM que

tiene las características del material final indicadas en la Tabla 2. El contenido final de sólidos de esta suspensión de CCM fue del 75 %.

Las suspensiones de CCP y CCM se mezclaron entonces para obtener un material de mezcla de CCP/CCM con una relación en peso de CCP:CCM de 30:70. Esta suspensión se añadió entonces a una formulación de recubrimiento de papel convencional compuesta por las siguientes proporciones en peso de componentes:

100 partes	material de mezcla CCP/CCM
10,5 partes	látex SBR
0,5 partes	espesante sintético
0,2 partes	alcohol polivinílico
0,2 partes	agente abrillantador óptico

El recubrimiento anterior se ajustó a un contenido final de sólidos del 68 % y se aplicó en un papel base sin madera pre-recubierto convencional con un gramaje de 71 g/m² con un peso de 10 g/m²/lado. Este papel base recubierto entonces se calandró usando una supercalandria bajo las siguientes condiciones de calandrado: velocidad de calandrado de 800 m/min, carga de calandrado 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.

Ejemplo 4 - Ejemplo según la invención

Este ejemplo ilustra un CCP y CCM molido simultáneamente obtenidos por un proceso según la invención.

Una suspensión de contenido de sólidos del 74 % de carbonato de calcio molido que presenta las características enumeradas en el Ejemplo 4 en la Tabla 2 se molió en presencia de una suspensión de CCP con un contenido de sólidos del 48 % con las características enumeradas en el Ejemplo 4 de la Tabla 2 en un medio de molienda. La relación en peso de CCP a CCM en el molino fue de 30:70 y el contenido de sólidos del 65,9 %. Los contenidos de la amoladora se molieron utilizando cuentas de molienda de silicato de zirconio estabilizadas con itrio que presentaban un diámetro de cuenta antes de la molienda de 0,6 a 1,0 mm. Se gastó un total de 116 kWh/t de energía de molienda específica para obtener un material final molido simultáneamente CCM/CCP que tiene las características del material final indicadas en la Tabla 2. El contenido final de sólidos de esta suspensión de CCM fue del 70,3 %.

Esta suspensión se añadió entonces a una formulación de recubrimiento de papel convencional compuesta por las siguientes proporciones en peso de componentes:

100 partes	material molido simultáneamente de CCP/CCM
10,5 partes	látex SBR
0,5 partes	espesante sintético
0,2 partes	alcohol polivinílico
0,2 partes	agente abrillantador óptico

El recubrimiento anterior se ajustó a un contenido final de sólidos del 68 % y se aplicó en un papel base sin madera pre-recubierto convencional con un gramaje de 71 g/m² con un peso de 10 g/m²/lado. Este papel base recubierto entonces se calandró usando una supercalandria bajo las siguientes condiciones de calandrado: velocidad de calandrado de 800 m/min, carga de calandrado 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 de mezcla CCP/CCM	Ejemplo 4: Material de molido simultáneamente de CCP/CCM
Características del material de partida.			
CCM	d ₅₀ (μm)	1,4	1,4
	Factor de inclinación	28	28
CCP	d ₅₀ (μm)	0,75	0,75
	Factor de inclinación	55	55
Características del material final			
CCM	d ₅₀ (μm)	0,40	--

Nombre del producto		Ejemplo 3: Material de mezcla CCP/CCM	Ejemplo 4: Material de molido simultáneamente de CCP/CCM
Características del material de partida.			
	Factor de inclinación	34	--
CCP	d ₅₀ (µm)	0,38	--
	Factor de inclinación	40	--
CCP/CCM	Relación de peso CCP/CCM	30/70	30/70
	d ₅₀ (µm)	0,38	0,40
	Factor de inclinación	37	38
	Fracción de partículas con un diámetro inferior a 2 µm (%)	89,5	88,8
	Superficie específica BET (g/m ²)	18,1	18,2
Energía total de molienda específica		162 kWh/t	116 kWh/t
Características del papel recubierto con el material final			
Brillo de papel (Tappi a 75°)		70,5 %	72 %
Opacidad		90,4 %	90,5 %
Luminosidad R457		97,9 %	97,9 %

La Tabla 2 indica que el proceso para preparar un material de CCP/CCM molido simultáneamente según la invención requiere menos energía de molienda en comparación con la requerida para preparar una mezcla comparable de CCP y CCM, sin ninguna pérdida o con una mejora en las propiedades ópticas.

5

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra el uso de un proceso según la invención en el que 3 minerales, un carbonato de calcio natural, un carbonato de calcio precipitado y una arcilla, se muelen simultáneamente con el uso de cuentas de molienda de óxido de zirconio que contienen óxido de cerio con un contenido de óxido de cerio del 16 % en peso con respecto al peso total de dicha cuenta, un tamaño de grano promedio después de la sinterización de los granos que forman dicha cuenta de 0,4 µm y un diámetro medio de cuenta de 0,45 mm. El material molido simultáneamente se añade entonces a una formulación de recubrimiento utilizada para recubrir un papel base, y se mide el brillo resultante.

10

Los siguientes materiales se molieron simultáneamente:

15

- una suspensión del 74 % de sólidos de carbonato de calcio molido que presenta un diámetro medio de CCM de 1,4 micrómetros y se prepara utilizando un peso del 0,27 % (en peso de CCM seco) de un homopolímero de ácido acrílico,
- una suspensión de CCP con un contenido de sólidos del 51 % con un diámetro medio de CCP de 0,8 micrómetros y preparada utilizando un peso del 0,7 % (en peso seco de CCP) de un homopolímero de ácido acrílico,
- y una suspensión de arcilla con un contenido de sólidos del 68 % comercializada por HUBER (marca registrada con el nombre Lithoprint™).

20

25

La relación de peso CCP:CCM:arcilla en el molino fue de 45:45:10.

El contenido total de sólidos de la suspensión en el molino fue del 72 % y el diámetro medio fue de 0,4 y 0,5 µm para las 2 pruebas que ilustran la invención.

30

Los contenidos de la amoladora se molieron en presencia del siguiente contenido total de aditivos:

- Respectivamente, el 0,4 y el 0,2 % en peso (en peso seco de materia mineral) de un homopolímero de ácido acrílico, donde el 14 % en moles de las funciones carboxílicas se neutralizan con hidróxido de sodio, con un peso molecular de 5600 g/mol, y una polidispersidad igual a 2,4,
- utilizando cuentas de molienda de óxido de zirconio que contienen óxido de cerio con un diámetro medio de 0,45 mm, un contenido de CeO₂ del 16 % en peso con respecto al peso total del grano, y un tamaño de grano después de la sinterización de 0,45 µm, lo que lleva a un material molido simultáneamente que presenta un diámetro medio respectivamente de 0,4 y 0,5 µm.

35

40

La suspensión obtenida del material coprocesado se añadió entonces a una formulación de recubrimiento de papel convencional compuesta por las siguientes proporciones en peso de componentes:

100 partes	material co-procesado
11 partes	látex SBR (DL 966 comercializado por DOW CHEMICALS™)
0,5 partes	espesante sintético (CMC FF5 comercializado por FINNIFIX™)
0,4 partes	alcohol polivinílico (PVA 4-98 comercializado por CLARIANT™)

0,6 partes agente abrillantador óptico (Blancophor™ P comercializado por BAYER™)

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

10 Para el material molido simultáneamente que presenta un diámetro medio de 0,4 µm, el brillo de la superficie del papel recubierto fue del 73 % de Tappi a 75° y el 45 % de DIN a 75°. En comparación, el mismo recubrimiento fabricado con 100 partes de un CCG con un diámetro medio de 0,4 µm fue del 70 % de Tappi a 75° y el 35 % de DIN a 75°.

15 Para el material molido simultáneamente que presenta un diámetro medio de 0,5 µm, el brillo de la superficie del papel recubierto fue del 68 % de Tappi a 75° y el 40 % de DIN a 75°. En comparación, el mismo recubrimiento fabricado con 100 partes de un CCG con un diámetro medio de 0,4 µm fue del 63 % de Tappi a 75° y el 33 % de DIN a 75°.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de fabricación de material de carbonato de calcio molido simultáneamente que comprende CCM y CCP, que presenta un factor de inclinación, definido como $d_{30}/d_{70} \times 100$, de al menos 30, preferiblemente de al menos 40, y más preferiblemente de al menos 45, y se **caracteriza por que** comprende las etapas de:
 - (a) proporcionar CCM en forma de una suspensión acuosa,
 - (b) moler simultáneamente CCM y CCP, opcionalmente con al menos otro material mineral, hasta que el factor de inclinación, definido como $d_{30}/d_{70} \times 100$, sea de al menos 30, preferiblemente de al menos 40, y lo más preferiblemente de al menos 45
 - (c) opcionalmente, cribar y/o concentrar el material de carbonato de calcio molido simultáneamente obtenido después de la etapa (b),
 - (d) opcionalmente, secar el material de carbonato de calcio molido simultáneamente obtenido siguiendo la etapa (b) o (c).
2. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado por que** en la etapa (a), la suspensión acuosa contiene del 20 % al 80 % en peso seco de CCM, preferiblemente del 50 % al 75 %, y más preferiblemente del 50 % al 70 %.
3. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** se lleva a cabo la etapa (c).
4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** se lleva a cabo la etapa (d).
5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la molienda simultánea de CCM y CCP durante la etapa (b) se realiza en un medio acuoso, en el que la concentración de carbonato de calcio varía del 20 al 80 % (en peso seco de carbonato de calcio), preferiblemente del 50 al 75 %, y lo más preferiblemente del 50 al 70 %.
6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** se puede añadir al menos un agente auxiliar dispersante y/o de molienda presente en un % en peso con respecto al material mineral seco total que varía del 0 al 2 %, preferiblemente del 0,2 % al 1,4 %, y lo más preferiblemente del 0,5 % al 1,2 %, antes, durante o después de la molienda simultánea en la etapa b).
7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la molienda simultánea de CCM y CCP durante la etapa (b) se realiza en presencia de al menos otro material mineral seleccionado de entre talco, arcilla, Al_2O_3 , TiO_2 o mezclas de los mismos.
8. Proceso según la reivindicación 7, **caracterizado por que** el otro material mineral se selecciona entre talco, arcilla o mezclas de los mismos.
9. Proceso según la reivindicación 8, **caracterizado por que** el otro material mineral es el talco.
10. Proceso según la reivindicación 8, **caracterizado por que** el otro material mineral es arcilla.
11. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** la molienda simultánea de CCM y CCP durante la etapa (b) se produce a un pH superior a 7.
12. Proceso según la reivindicación 11, **caracterizado por que** la molienda simultánea de CCM y CCP durante la etapa (b) se produce a un pH superior a 10.
13. Proceso según la reivindicación 12, **caracterizado por que** la molienda simultánea de CCM y CCP durante la etapa (b) se produce a un pH superior a 11.
14. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado por que** durante la molienda simultánea de CCM y CCP en la etapa (b), los contenidos de la amoladora están sometidos a un aumento de temperatura por encima de 60 °C, preferiblemente por encima de 90 °C, y lo más preferiblemente por encima de 100 °C.
15. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado por que** el CCP presente en la molienda simultánea durante la etapa (b) representa del 10 % al 90 % del peso total combinado de CCP y CCM, preferiblemente del 20 % al 80 % del peso total combinado de CCP y CCM, y lo más preferiblemente del 30 % al 70 % del peso total combinado de CCP y CCM.
16. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado por que** la molienda simultánea de CCM y CCP durante la etapa (b), se lleva a cabo en presencia de cuentas de molienda de óxido de zirconio que contienen óxido de cerio como medios de molienda, dichas cuentas que tienen:

- un contenido de óxido de cerio de entre el 14 % y el 20 % en peso con respecto al peso total de dicha cuenta, preferiblemente de entre el 15 % y el 18 % en peso con respecto al peso total de dicha cuenta, y más preferiblemente de aproximadamente el 16 % en peso relativo al peso total de dicha cuenta; y
 - un tamaño de grano promedio después de la sinterización de los granos que forman dichas cuentas de menos de 1 μm , preferiblemente de menos de 0,5 μm , y lo más preferiblemente de menos de 0,3 μm .
- 5

17. Proceso según la reivindicación 16, **caracterizado por que** las cuentas tienen un diámetro original antes de la molienda de entre 0,2 mm y 1,5 mm, preferiblemente de entre 0,4 mm y 1,0 mm.