

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 049**

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

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2006 E 13005654 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 2786965**

54 Título: **Proceso de fabricación de un material de carbonato de calcio comolido de tipo GCC y PCC con un factor de pendiente específico, productos obtenidos y sus usos**

30 Prioridad:

16.09.2005 EP 05077113

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

08.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RAINER, CHRISTIAN y
POHL, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 719 049 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 comolido de tipo GCC y PCC con un factor de pendiente específico, productos obtenidos y sus usos.

5 Es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para obtener un material de carbonato de calcio que comprende GCC (carbonato de calcio molido) y PCC (carbonato de calcio precipitado). Tal material es adecuado para su uso en una cantidad de ámbitos, por ejemplo, en la industria papelera.

10 También es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para obtener un material de carbonato de calcio que comprende GCC y PCC, con un factor de pendiente específico (definido como $d_{30} / d_{70} \times 100$, donde d_x es el diámetro esférico equivalente respecto al cual x % en peso de las partículas son más finas) o al menos 30, preferentemente de al menos 40, y lo más preferentemente de al menos 45. Tal material lleva a propiedades superiores del papel recubierto con tal material, a saber, 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 GCC y PCC, con un factor de pendiente de al menos 30, preferentemente de al menos 40, y lo más preferentemente de al menos 45, de un modo rentable, en donde GCC y PCC se comuelen, posiblemente, con al menos otro material mineral.

Otro objeto de la presente invención recae en el material de carbonato de calcio comolido (es decir: suspensiones minerales acuosas que contienen el GCC y PCC comolido y productos en seco que contienen el GCC y PCC comolido) obtenidos mediante este proceso.

20 Otro objeto de la presente invención recae en los usos de tales productos en cualquier sector que haga uso de materiales minerales y, a saber, en la industria papelera, de la pintura y de plásticos.

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

25 El carbonato de calcio (CaCO_3) se usa tanto como un pigmento de recubrimiento como de carga y se conoce, en especial, por mejorar algunas de las propiedades ópticas del producto final, tales como brillo, opacidad o luminosidad. El carbonato de calcio puede ser de dos tipos: carbonato de calcio molido o natural denominado como GCC y carbonato de calcio sintético o precipitado denominado como PCC.

30 El carbonato de calcio molido es carbonato de calcio obtenido a partir de fuentes naturales, tales como caliza, mármol o tiza y procesado mediante un tratamiento tal como molienda. El carbonato de calcio precipitado es un material sintetizado, obtenido, en general, mediante precipitación seguida de reacción de dióxido de carbono y cal en un entorno acuoso. Este PCC puede ser romboédrico y/o escalenoédrico y/o aragonítico. De acuerdo con las necesidades del experto en la técnica, este GCC o PCC puede estar tratado adicionalmente en su superficie, por ejemplo, con estearina

35 Durante muchos años, ha existido la necesidad de suministrar al experto en la materia con suspensiones minerales que comprenden GCC y PCC, puesto que puede ser de interés que ambos estén presentes en las formulaciones de recubrimiento de papel, para regular más precisamente las propiedades finales del papel recubierto. Publicaciones que hacen referencia tanto al uso de carbonato de calcio natural como precipitado en la industria papelera incluyen, por ejemplo, "PCC o GCC, factors determining calcium carbonate choice in alkaline conversion" (publicado después de la reunión el 28 de noviembre de 1995 Pulp and Paper Annual Meeting) y "GCC vs. PCC as the primary filler for uncoated and coated wood-free paper" (Tappi Journal 2000, 83(5), pág. 76): estas publicaciones hacen referencia a 40 las propiedades de mezclas de PCC/GCC para su uso en la industria papelera. En "Chalk: a calcium carbonate for the high-filled sheet" (TAPPI Proceedings, April 5-8 1992, Papermakers Conference, Book 2, Opryland Hotel, Nashville TN, , TAPPI Press, págs. 515-520), el autor sugiere que los inconvenientes asociados con el PCC pueden superarse usando este mineral junto con otras cargas, tales como GCC. Por último, en "Coating structure with calcium carbonate pigments and its influence on paper and print gloss" (Pulp & Paper Canada, 2004, 105(9), págs. 43-46), se investiga la influencia de distintas mezclas de pigmentos incluidos GCC y PCC sobre las propiedades del 45 papel incluidas brillo y brillo de impresión. El solicitante subraya que estas publicaciones parecen pertenecer a los antecedentes técnicos de la invención, puesto que certifican la necesidad de obtener mezclar de GCC y PCC para su uso en la industria papelera. Sin embargo, ninguna de estas publicaciones enseña o revela la comolienda de tanto GCC como PCC y la posibilidad adicional de obtener un producto comolido con un factor de pendiente 50 específico, lo cual es uno de los objetos de la presente invención.

Con referencia adicional a la necesidad del experto en la técnica de mejorar algunas de las propiedades finales del papel recubierto, también existe una necesidad adicional para el experto en mejorar algunas de las propiedades ópticas del producto final, tales como brillo. Habiendo abordado este requisito, el experto en la técnica conoce que el

"factor de pendiente" del material mineral usado en la formulación de recubrimiento de papel es un criterio de principal importante: la selección de valores específicos para el factor de pendiente, con respecto a 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 un modo común de definir el factor de pendiente es (la relación del diámetro esférico equivalente d_x (en el que el x % en peso de las partículas son más finas) con respecto al diámetro esférico equivalente d_y (en el que el y % en peso de las partículas son más finas), multiplicado por 100. De tal modo, para un material mineral dado en forma de suspensión o en forma de un polvo en seco, el factor de pendiente se puede tener en cuenta la pendiente de la correspondiente curva granulométrica. En esta área, el experto en la técnica conoce el documento WO 2003 / 089 524, que aborda un alto grado de brillo, blancura y fluorescencia en recubrimientos de papel o composiciones de carga usadas en sustrato a base de celulosa y base de recubrimiento de peso ligero de papel. La solución propuesta consiste en un caolín hídrico que tiene un brillo GE de al menos 90 y un factor de pendiente ($d_{30}/d_{70} \times 100$) de al menos 39. Cabe destacar que el presente documento no ofrece enseñanzas con respecto a carbonato de calcio, puesto que uno de los requisitos de los inventores es precisamente evitar el uso de este mineral. La técnica anterior también revela algunos documentos que se enfrentan al uso de carbonato de calcio de un único tipo, junto con factores de pendiente específicos. El documento EP 0 894 836 desvela una suspensión que consiste en agua, un 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 la que el 80-99 % en peso se encuentra por debajo de 2 μm de tamaño, el 50-90 % en peso se encuentra por debajo de 1 μm y el 0-10 % en peso se encuentra por debajo de 0,2 μm , un factor de pendiente (relación de diámetro al 50 % en peso con respecto diámetro al 20 % en peso) es de 1,5-2,0 y una porosidad es del 45-65 %. Está claro que la presente invención aborda únicamente el carbonato de calcio natural de la calcita, mármol y tipo tiza; además, la invención se base 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 de tamaño de partícula de composiciones de carbonato de calcio para su uso en papel, pero se centra exclusivamente en carbonato de calcio molido, tal como se reconoce por los inventores (véase [0007]). La solución propuesta se basa en un proceso que comprende la etapa de formar una suspensión acuosa sin dispersante de carbonato de calcio natural, moliendo en húmedo la suspensión para producir una composición de carbonato de calcio que tiene una relación de pendiente (A) y envejecer la suspensión a una temperatura por debajo de 35 °C para producir una composición de carbonato de calcio que tenga una relación de pendiente (B) inferior a la relación (A). En este documento, el factor de pendiente se define como el diámetro promedio de las partículas en el 75 % en masa dividido por el diámetro promedio de las partículas en el 25 % en masa, cuando la distribución de tamaño se representa usando un Sedigraph™.

También hay documentos de la técnica anteriores que abordan el uso de carbonato calcio de un único tipo o de ambos tipos (mezclas de GCC y PCC), junto con al menos una otra materia mineral (y, en especial, caolín) y que desvelan algunos valores particulares para el factor de pendiente de cada material y/o la mezcla final. El documento WO 2003 / 093 577 enseña que, para mejorar el brillo, opacidad, luminosidad y suavidad del papel, pigmentos en partículas específicos pueden resultar útiles en las formulaciones de recubrimiento de papel. Estos pigmentos comprenden un primer componente, que es PCC y un segundo componente que es una arcilla de caolín hídrica en partículas procesada que tiene un factor de forma de al menos 25 y una pendiente 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 hídrica en partícula procesada que tiene un factor de forma de al menos 45 y un diámetro de partícula de mediana inferior a 0,5 μm , o un primer componente que es un PCC y un segundo componente, que es una arcilla de caolín en partícula 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 impresión de recubrimientos de papel, resulta ventajoso usar caolín que tenga un tamaño de partícula de mediana de 0,7-3 μm y un factor de forma de al menos 60; este tipo de calón se puede usar en combinación con otra carga tal como talco, sulfato de calcio y/o carbonato de metal alcalinotérreo. Por último, el documento WO 2000 / 066 510 enseña que las composiciones de pigmentos 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 o bien GCC o PCC, en donde ambas partículas tienen un tamaño de partícula de mediana inferior a 0,8 μm y un factor de pendiente, definido como $100 \times d_{30}/d_{70}$, superior a 38, y en donde la relación de peso de caolín/carbonato es de 40/60, preferentemente de 50/50, puede mejorar las propiedades ópticas e impresión de papel recubierto. Mientras que los últimos tres documentos hacen referencia al uso de mezclas de carbonato de calcio (posiblemente tanto del tipo GCC como PCC) y necesariamente caolín, lo que no es un requisito de la presente invención, no enseñan ni revelan la posibilidad de comoler PCC y GCC o incluso la posibilidad de comoler caolín con al menos un tipo de mineral de carbonato de calcio.

Más cerca del alcance de la presente invención, también hay documentos que tratan el uso de mezclas de GCC y PCC, a saber, para su uso en formulaciones de papel para potenciar algunas de las propiedades ópticas del papel recubierto. El documento DE 4 128 570 desvela una carga de carbonato y un pigmento con una forma y tamaño de partícula específica para cargar y recubrir papel, proporcionando una alta opacidad, grado de blancura y contenido de carga. Tal carga de carbonato y pigmento tienen una forma de partícula romboédrica o redonda, un factor de gradiente (relación de diámetro de partícula en μm al 50 / 20 % en peso) de 1,1-1,4, una relación R de % de partículas más finas de 1 μm / % de partículas más finas de 0,6 μm que varían de 8 a 19, u un diámetro de partícula estadístico promedio que varía de 0,4 a 1,5 μm . Por último, el documento WO 2004 / 059 079 desvela

composiciones de pigmento en partículas, 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, carbonato, el primer y segundo pigmentos tienen factores de pendiente y de distribución de tamaño distintos ($100 \times d_{30}/d_{70}$). De forma más precisa, la composición de pigmento en partículas reivindicada comprende dos componentes de pigmento. La primera comprende carbonato GCC en partículas que tiene un factor de pendiente de 30-45 y la segunda comprende PCC con un factor de pendiente de 55-75 y el diámetro de como máximo $0,5 \mu\text{m}$, o GCC con un factor de pendiente de 40-55.

En primer lugar, cabe destacar que ninguno de estos dos documentos revela un factor de pendiente específico del producto final, lo cual es uno de los objetos de la presente invención. En segundo lugar, ninguno de estos documentos enseña la comolienda de GCC y PCC. Parece claro que estas invenciones se basan en la mezcla de tipos de carbonato de calcio tanto GCC como PCC: el experto se enfrenta a nuevos problemas. Se desea comúnmente PCC finamente molido con una determinada granulometría, consiguiéndose dicha granulometría moliendo en seco y/o medio acuoso. No obstante, después de esta etapa de molienda, se ha observado que las partículas de PCC finas resultantes se colapsan y deben desaglomerarse posteriormente (procesos para desaglomerar tal PCC finamente molido se desvelan especialmente en los documentos JP 2001 089 505, JP 56 104 713, US 6 143 065 o US 5 279 663) mediante medios mecánicos y/o mediante la adición de agentes desaglomerantes: esta etapa de adición represente un gasto adicional en el proceso de producción de PCC; existe la necesidad de realizar esta etapa de desaglomeración de un modo rentable. Por último, cuando se comuele GCC y PCC al contrario de molienda por separado cada componente antes del mezclado, en particular, cuando se usan perlas que contienen cerio que se describe a continuación, se ha observado un aumento sorprendente en la eficacia de molienda (disminución en energía específica total requerida para obtener los productos finales con el factor de pendiente deseado).

Como se indicó anteriormente, existe la necesidad de proporcionar al experto en la materia suspensiones minerales que comprendan tanto GCC como PCC para su uso en la fabricación de papel, el factor de pendiente del mineral correspondiente seleccionándose de modo que las propiedades ópticas del papel recubierto se vean mejoradas y de un modo rentable para evitar, especialmente, la costosa etapa adicional de desaglomeración de PCC como resulta necesario en el caso de la simple mezcla de GCC y PCC.

Mediante la presente invención, se ha encontrado sorprendentemente un nuevo proceso de fabricación de material mineral de carbonato de calcio que comprende tanto GCC como PCC, sin los inconvenientes presentes en la técnica anterior. Este proceso se basa en un proceso para la preparación de material de carbonato de calcio comolido de tipo GCC y PCC, que presenta un factor de pendiente de al menos el 30 %, preferentemente, de al menos el 40 % y lo más preferentemente de al menos el 45 %, que comprende la etapa de molienda de GCC y PCC, posiblemente, con al menos otro material mineral.

De forma más precisa, la invención se basa en un proceso de fabricación de un material de carbonato de calcio comolido de tipo GCC y PCC, que presenta un factor de pendiente de al menos 30, preferentemente de al menos 40, y lo más preferentemente de al menos 45 y caracterizado por que comprende las etapas de:

- (a) proporcionar al menos un material de carbonato de calcio, opcionalmente en forma de una suspensión acuosa,
- (b) comoler GCC y PCC, opcionalmente, con al menos otro material mineral,
- (c) opcionalmente cribar y/o incrementar la concentración del material de carbonato de calcio comolido obtenido después de la etapa (b),
- (d) secar opcionalmente el material de carbonato de calcio comolido obtenido después de la etapa (b) o (c)
- (e) adaptándose las etapas a) a d) de modo que dicho material de carbonato comolido presenta un factor de pendiente, definido como $d_{30} / d_{70} \times 100$, de al menos 30

Este proceso permite al experto en la técnica obtener material de carbonato de calcio comolido en la forma de una suspensión acuosa y/o en la forma de un producto en seco que comprende tanto GCC como PCC, que puede usarse especialmente en la industria papelera. Además, debido a la selección específica que se refiere al factor de pendiente del producto final, que debe ser de al menos 30, preferentemente de al menos 40, y lo más preferentemente de al menos 45, se consiguen altas propiedades de brillo en el papel recubierto.

Finalmente, se ha encontrado sorprendentemente que después de la etapa de comolienda, ya no es necesaria una desaglomeración 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 simple mezcla de tanto GCC como PCC, los cuales requieren una primera desaglomeración del PCC. Por último, cuando se comuele GCC y PCC al contrario de una molienda por separado de cada componente antes del mezclado, en particular, cuando se usan perlas que contienen cerio que se describe a continuación, se ha observado un aumento sorprendente en la eficacia de molienda (disminución en energía específica total requerida para obtener los productos finales con el factor de pendiente deseado).

Al solicitante también le gustaría mencionar el documento EP 0 850 880, que desvela una suspensión acuosa o torta húmeda deshidratada con un 25-75 % de concentración de sólidos que comprende una mezcla de PCC y un agente reductor de viscosidad que se dispersa en una mezcladora para proporcionar una suspensión con una viscosidad

por debajo de 1000 cp (a 25 °C) y que comprende un diámetro de mediana de 0,2-3 µm de partículas de carbonato de calcio. La suspensión a continuación se mezcla con un diámetro de mediana de 1,5-30 µm de partículas de carbonato de calcio molido en seco para proporcionar una relación de peso de a (II) de 20 : 80 a 80 : 20 y una concentración de sólidos del 60-85 %. La suspensión se dispersa, a continuación, a una viscosidad por debajo de 1000 cp y se dispersa finalmente en un molino de molienda de arena para proporcionar una suspensión acuosa que comprenda partículas de carbonato de calcio de un diámetro de mediana de 0,2-2 µm. El titular de la patente EP 0 850 880 enseña el proceso anterior como una solución para afrontar las dificultades de reología de alta cizalla que se encuentran cuando el componente de GCC se muele en húmedo, lo cual es un problema técnico distinto al solucionado por la presente invención. Por el contrario, en la presente invención, se ha encontrado, en primer lugar, que una molienda en húmedo también es aceptable sin una pérdida de brillo. Adicionalmente, el titular de la patente no hace referencia a ninguna ganancia en energía de proceso de producción mediante este proceso que necesita una molienda en seco del GCC. Por último, esta patente no enseña que se puede alcanzar un factor de pendiente deseable para la mejora de brillo mediante un proceso energéticamente económico.

Un primer objeto de la invención consiste en un proceso de fabricación de un material de carbonato de calcio comolido que comprende GCC y PCC, que presenta un factor de pendiente de al menos 30, preferentemente de al menos 40, y lo más preferentemente de al menos 45 y caracterizado por que comprende las etapas de:

- (a) proporcionar al menos un material de carbonato de calcio, opcionalmente en forma de una suspensión acuosa,
- (b) comoler GCC y PCC, opcionalmente, con al menos otro material mineral,
- (c) opcionalmente cribar y/o incrementar la concentración del material de carbonato de calcio comolido obtenido después de la etapa (b),
- (d) secar opcionalmente el material de carbonato de calcio comolido obtenido después de la etapa (b) o (c)
- (e) adaptándose las etapas a) a d) de modo que dicho material de carbonato comolido presenta un factor de pendiente, definido como $d_{30} / d_{70} \times 100$, de al menos 30.

El proceso de acuerdo con la invención se caracteriza por que en la etapa (a), el material de carbonato de calcio se proporciona como una suspensión acuosa y por que esta suspensión acuosa contiene del 20 al 80 % de peso en seco de carbonato de calcio, preferentemente del 50 % al 75 % y lo más preferentemente del 50 % al 70 %. Dicha suspensión acuosa puede resultar de la dispersión de material de carbonato de calcio en la forma de una torta húmeda. De acuerdo con esta realización específica, el proceso de acuerdo con la invención también se caracteriza por que el material de carbonato de calcio proporcionado en la forma de una suspensión acuosa es GCC. En esta realización particular, el carbonato de calcio natural molido en húmedo puede someterse a una etapa de beneficio en húmedo antes de la etapa (b), que permite la retirada de impurezas, tales como impurezas de silicato, por ejemplo, mediante flotación espumosa.

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

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

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

El proceso de acuerdo con la invención también se caracteriza por que al menos un agente adyuvante de dispersión y/o de molienda presente en un % en peso relativo al material mineral en 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 puede añadir antes, durante o después de la comolienda en la etapa b).

El experto en la técnica escogerá el agente adyuvante de dispersión y/o molienda como una función de las propiedades que desee conseguir. Puede usar, por ejemplo, homopolímeros de ácido (met)acrílico y/o copolímero de ácido (met)acrílico en combinación con otros monómeros solubles en agua, tales como homo- y copolímeros, que están total o parcialmente neutralizados. Se pueden añadir tales dispersantes para obtener una viscosidad de Brookfield™ estable inferior a 3000 mPa.s, preferentemente inferior a 1000 mPa.s medida a 25 °C.

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

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

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

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

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

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

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

15 El proceso de acuerdo con la invención también se caracteriza por que el contenido de la molidora se somete a un aumento de temperatura, por encima de los 60 °C, preferentemente por encima de 90 °C y lo más preferentemente por encima de 100 °C, durante la etapa (b).

Esta temperatura se refiere a la temperatura alcanzada por el contenido del molido en cualquier punto en el molino. En particular, el contenido del molino en la base del molino puede someterse a una temperatura superior como resultado de una presión hidrostática superior.

20 El proceso de acuerdo con la invención también se caracteriza por que el PCC presente cuando se somete a comolienda durante la etapa (b) representa 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.

25 El proceso de acuerdo con la invención también se caracteriza por que la comolienda de GCC y PCC durante la etapa (b), se lleva a cabo en la presencia de perlas de molienda de óxido de zirconio que contienen cerio como medio de molienda, teniendo tales perlas:

- un contenido de cerio 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

30 - un tamaño de grano promedio después de la sinterización 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 .

Este tamaño de grano se determina mediante análisis de imágenes microscópicas de barrido electrónico de las perlas. El contenido de cerio en perlas se analiza mediante Espectrometría de emisión óptica ICP

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

Otro objeto de la presente invención recae en el material de carbonato de calcio comolido que comprende GCC y PCC, caracterizado por que se obtiene mediante el proceso de acuerdo con la invención.

40 Otro objeto de la presente invención se basa en un material de carbonato de calcio que comprende GCC y PCC, caracterizado por que se encuentra en la forma de una suspensión acuosa y presenta un factor de pendiente de al menos 30, preferentemente de al menos 40, y lo más preferentemente de al menos 45.

De acuerdo con la realización anterior, el material de carbonato de calcio comolido se proporciona como una suspensión acuosa y por que esta suspensión acuosa contiene del 20 al 80 % de peso en seco de carbonato de calcio, preferentemente del 40 % al 75 % en peso seco de material de carbonato de calcio y lo más preferentemente del 60 % al 70 % en peso seco de material de carbonato de calcio.

45 El material de carbonato de calcio comolido en la forma de una suspensión acuosa también se caracteriza por que el PCC presente asciende al 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.

El material de carbonato de calcio comolido en la forma de una suspensión acuosa también se caracteriza por que presenta un d_{50} de 0,2 μm a 2,0 μm , preferentemente de 0,2 μm a 0,8 μm y lo más preferentemente de 0,25 μm a 0,45 μm . Este d_{50} se mide usando un Sedigraph™ 5100.

- 5 El material de carbonato de calcio comolido en la forma de una suspensión acuosa también se caracteriza por que la suspensión acuosa contiene al menos un agente adyuvante de dispersión y/o molienda, tal como un agente adyuvante de dispersión y/o molienda que está presente en un % en peso relativo al material mineral en seco total que varía del 0 al 2 %, preferentemente del 0,2 % al 1,4 %, lo más preferentemente del 0,5 % al 1,2 %.

- 10 El material de carbonato de calcio comolido en la forma de una suspensión acuosa también se caracteriza por que el agua de suspensión pasó a través de un tamiz de 40 μm que contiene menos de 1000 ppm de ZrO_2 y menos de 200 ppm de CeO_2 . El contenido de ZrO_2 y CeO_2 se determinó mediante ICP-OES.

El material de carbonato de calcio comolido en la forma de una suspensión acuosa también se caracteriza por que el agua de suspensión presenta una relación de peso de $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ de 4 a 6,5, preferentemente de 4,6 a 5,7 y lo más preferentemente de 5,3.

- 15 El material de carbonato de calcio comolido en la forma de una suspensión acuosa también se caracteriza por que contiene:

- 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 de superficie específica BET de menos de 25 m^2/g .

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

- 25 Otro objeto de la presente invención recae en el material de carbonato de calcio comolido que comprende GCC y PCC, caracterizado por que se encuentra en la forma de un producto en seco, que presenta un factor de pendiente de al menos 30, preferentemente de al menos 40, y lo más preferentemente de al menos 45.

- 30 El material de carbonato de calcio comolido en la forma de un producto en seco también se caracteriza por que el PCC presente asciende al 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.

El material de carbonato de calcio comolido en la forma de un material en seco también se caracteriza por que contiene:

- 35 - 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 de superficie específica BET de menos de 25 m^2/g .

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

- 40 El material de carbonato de calcio comolido en la forma de un producto en seco también se caracteriza por que presenta un d_{50} de 0,2 μm a 2,0 μm , preferentemente de 0,2 μm a 0,8 μm y lo más preferentemente de 0,25 μm a 0,45 μm . Este d_{50} se mide usando un Sedigraph™ 5100.

- 45 El material de carbonato de calcio comolido en la forma de un producto en seco también se caracteriza por que presenta una relación de peso de $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ de 4 a 6,5, preferentemente de 4,6 a 5,7 y lo más preferentemente de 5,3.

Por último, Otro objeto de la presente invención recae en el uso del material de carbonato de calcio comolido que de acuerdo con la invención, que comprende GCC y PCC, en cualquier sector que haga uso de material mineral y, especialmente, en las industrial del papel, de la pintura y de plásticos.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos están previstos para ilustrar determinadas realizaciones de la invención y son no limitantes.

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

5 Ejemplo 1 - Ejemplo comparativo

Carbonato de calcio molido que presentada un diámetro de mediana de 1,5 μm se molió en húmedo a un contenido de sólidos del 74,5 % en la presencia de los siguientes aditivos: 1,51 % de poliacrilato de sodio, en un proceso de dos pasos que usa perlas de molienda de óxido de zirconio que comprende cerio que presentan un diámetro de perla de mediana de 0,45 mm, un contenido de CeO_2 del 16 % en peso con respecto al peso de perla total y un tamaño de grano después de la sinterización de 0,4 μm (determinado mediante evaluación de imágenes SEM). La energía de molienda específica requerida para obtener un GCC final con un factor de pendiente de aproximadamente el 35 % fue de 270 kWh/t.

La suspensión obtenida del material de GCC molido que presentaba un contenido de sólidos diluidos posteriormente del 75 % se añadió, a continuación, a una formulación de recubrimiento de papel estándar compuesta de las siguientes proporciones de componentes:

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

El anterior recubrimiento se ajustó a un contenido de sólidos final del 68 % y se aplicó sobre un papel de base sin madera y recubierto previamente con un gramaje de 71 g/m^2 a un peso de recubrimiento de 10 $\text{g}/\text{m}^2/\text{cara}$. Este papel de base recubierto se sometió a calandrado, a continuación, usando una supercalandra con las siguientes condiciones de calandrado: velocidad de calandra de 800 m/min, carga de calandra de 200 kN/cm y una temperatura de 105 °C.

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

Ejemplo 2 - Ilustración del proceso de acuerdo con la invención

Un 76 % de suspensión de contenido sólido de carbonato de calcio molido que presentaba un diámetro de GCC de mediana de 1,4 μm se molió en presencia de un 51 % de contenido sólido de suspensión de PCC con un diámetro de PCC de mediana de 0,75 μm . La relación de peso de PCC con respecto a GCC en el molino era de 50:50. El contenido de sólidos total de la suspensión en el molino fue del 61 % y un diámetro de mediana de 1,1. El contenido de la moledora se comolió en presencia del siguiente contenido de aditivos total: 0,95 % en peso de poliacrilato de sodio, usando perlas de molienda de óxido de zirconio que comprende cerio que presentan un diámetro de perla de mediana de 0,45 mm, un contenido de CeO_2 del 16 % en peso con respecto al peso de perla total y un tamaño de grano después de la sinterización de 0,4 μm (determinado mediante evaluación de imágenes SEM). La energía de molienda específica requerida para obtener un producto comolido final con un factor de pendiente de aproximadamente el 42 % fue de 200 kWh/t.

La suspensión obtenida del material coprocesado que presentaba un contenido de sólidos diluidos posteriormente del 70,2 % se añadió, a continuación, a una formulación de recubrimiento de papel estándar compuesta de las siguientes proporciones en peso de componentes:

100 partes	material coprocesado
10,5 partes	látex SBR
0,5 partes	espesante sintético
0,2 partes	alcohol polivinílico
0,2 partes	agentes abrillantador óptico

El anterior recubrimiento se ajustó a un contenido de sólidos final del 68 % y se aplicó sobre un papel de base sin madera y recubierto previamente con un gramaje de 71 g/m^2 a un peso de recubrimiento de 10 $\text{g}/\text{m}^2/\text{cara}$. Este papel

de base recubierta se sometió a calandrado, a continuación, usando una supercalandra con las siguientes condiciones de calandrado: velocidad de calandra de 800 m/min, carga de calandra de 200 kN/cm y una temperatura de 105 °C.

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

5 Los resultados anteriores se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Fracción de partículas más finas de 1 µm en el producto molido final	97 %	97 %
Área de superficie específica BET del producto molido final	28 g/m ²	23 g/m ²
Factor de pendiente del producto molido final	35	42
Diámetro de mediana del producto molido final	0,27 µm	0,27 µm
Energía de molienda específica total 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 de papel recubierto con una formulación que comprende el producto	95,1 %	96,5 %
Opacidad de 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 específica y lleva a un brillo igual/mejorado, con respecto a un proceso de la técnica anterior.

10 Ejemplo 3 - Ejemplo comparativo

Este ejemplo ilustra una mezcla de PCC y GCC, en la cual cada componente se muele por separado en primer lugar antes de mezclarse.

15 Un 48 % de suspensión acuosa de sólidos de material de partida de PCC que tenía las características indicadas en el Ejemplo 3 en la Tabla 2 se molió en un molino de medio usando perlas de molienda de silicato de zirconio estabilizadas con itrio que presentaban un diámetro de perla 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 PCC que tuviera las características de material final indicadas en la Tabla 2. El contenido de sólidos final de esta suspensión de PCC posteriormente incrementada en concentración fue del 68 %.

20 Por separado, se molió un 74 % de suspensión acuosa de sólidos de material de partida de GCC que tenía las características indicadas en el Ejemplo 3 de la Tabla 2 en un molino de medio usando perlas de molienda de silicato de zirconio estabilizadas con itrio que presentaban un diámetro de perla anterior a la molienda de 0,6 a 1,0 mm. Se gastó un total de 210 kWh/t energía de molienda específica para obtener un material final de GCC que tuviera las características de material final indicadas en la Tabla 2. El contenido de sólidos final de esta suspensión de GCC fue del 75 %.

25 Las suspensiones de PCC y GCC se mezclaron, a continuación, para obtener un material de mezcla de PCC/GCC con una relación de peso de PCC/GCC de 30:70. Esta suspensión se añadió, a continuación, a una formulación de recubrimiento de papel estándar compuesta de las siguientes proporciones en peso de componentes:

100 partes Material de mezcla de PCC/GCC
 10,5 partes látex SBR
 0,5 partes espesante sintético
 0,2 partes alcohol polivinílico
 0,2 partes agentes abrillantador óptico

30 El anterior recubrimiento se ajustó a un contenido de sólidos final del 68 % y se aplicó sobre un papel de base sin madera y recubierto previamente con un gramaje de 71 g/m² a un peso de recubrimiento de 10 g/m²/cara. Este papel de base recubierta se sometió a calandrado, a continuación, usando una supercalandra con las siguientes condiciones de calandrado: velocidad de calandra de 800 m/min, carga de calandra de 200 kN/cm y una temperatura de 105 °C.

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

Ejemplo 4 - Ejemplo de acuerdo con la invención.

Este ejemplo ilustra un PCC y GCC comolido obtenidos mediante un proceso de acuerdo con la invención.

5 Un 74 % de suspensión de contenido en sólidos de carbonato de calcio molido que presenta las características enumeradas en el Ejemplo 4 en la Tabla 2 se molió en presencia de un 48 % de contenido en sólidos de suspensión de PCC con las características enumeradas en el Ejemplo 4 en la Tabla 2 en un molino de medio. La relación de peso de PCC con respecto a GCC en el molino era de 30:70 y el contenido en sólidos del 65,9 %. El contenido de la molidora se comolió usando perlas de molienda de silicato de zirconio estabilizadas con itrio que presentaban un diámetro de perla anterior a la molienda de 0,6 a 1,0 mm. Se gastó un total de 116 kWh/t energía de molienda
 10 específica para obtener un material final comolido de GCC/PCC que tuviera las características de material final indicadas en la Tabla 2. El contenido de sólidos final de esta suspensión de GCC fue del 70,3 %.

Esta suspensión se añadió, a continuación, a una formulación de recubrimiento de papel estándar compuesta de las siguientes proporciones en peso de componentes:

- 100 partes material comolido de PCC/GCC
- 10,5 partes látex SBR
- 0,5 partes espesante sintético
- 0,2 partes alcohol polivinílico
- 0,2 partes agentes abrillantador óptico

15 El anterior recubrimiento se ajustó a un contenido de sólidos final del 68 % y se aplicó sobre un papel de base sin madera y recubierto previamente con un gramaje de 71 g/m² a un peso de recubrimiento de 10 g/m²/cara. Este papel de base recubierta se sometió a calandrado, a continuación, usando una supercalandra con las siguientes condiciones de calandrado: velocidad de calandra de 800 m/min, carga de calandra de 200 kN/cm y una temperatura de 105 °C.

20 Las propiedades ópticas de la superficie de papel recubierto se proporcionan en la Tabla 2.

Tabla 2:

Nombre del producto		Ejemplo 3: Material de mezcla de PCC/GCC	Ejemplo 4: Material comolido de PCC/GCC
Características de material de partida			
GCC	d ₅₀ (µm)	1,4	1,4
	Factor de pendiente	28	28
PCC	d ₅₀ (µm)	0,75	0,75
	Factor de pendiente	55	55
Características de material final			
GCC	d ₅₀ (mm)	0,40	--
	Factor de pendiente	34	--
PCC	d ₅₀ (mm)	0,38	--
	Factor de pendiente	40	--
PCC / GCC	relación de peso de PCC / GCC	30/70	30/70
	d ₅₀ (mm)	0,38	0,40
	Factor de pendiente	37	38
	Fracción de partículas con un diámetro inferior a 2 mm (%)	89,5	88,8
	área de superficie 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 de papel (Tappi 75°)		70,5 %	72 %

Nombre del producto	Ejemplo 3: Material de mezcla de PCC/GCC	Ejemplo 4: Material comolido de PCC/GCC
Características de material de partida		
Opacidad	90,4 %	90,5 %
Luminosidad R457	97,9 %	97,9 %

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

5 Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra el uso de un proceso de acuerdo con la invención en donde 3 minerales, un carbonato de calcio natural, un carbonato de calcio precipitado y una arcilla, se comuelen con el uso de perlas de molienda de óxido de zirconio que contienen cerio con un contenido de cerio del 16 % en peso con respecto al peso total de dicha perla, un tamaño de grano promedio después de la sinterización de los granos que formaban dicha perla de 0,4 μm y un diámetro de perla de mediana de 0,45 mm. El material comolido se añade, a continuación, a una formulación de recubrimiento usada para recubrir un papel de base y se mide el brillo resultante.

Se comolieron los siguientes materiales:

- un 74 % de suspensión de contenido en sólidos de carbonato de calcio molido que presentaba un diámetro de GCC de mediana de 1,4 micrómetros y se preparó usando un 0,27 % en peso (en peso de GCC en seco) de un homopolímero de ácido acrílico,
- un 51 % de suspensión de PCC de contenido en sólido con un diámetro de PCC de mediana de 0,8 micrómetros y se preparó usando un 0,7 % en peso (en peso en seco de PCC) de un homopolímero de ácido acrílico,
- y un 68 % de suspensión de contenido en sólido de arcilla comercializada por HUBER (marca comercial registrada con el nombre de Lithoprint™).

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

El contenido de sólidos total de la suspensión en el molino fue del 72 % y el diámetro de mediana fue de 0,4 y 0,5 μm para los 2 ensayo que ilustraban la invención.

El contenido de la molidora se comolió en presencia del siguiente contenido de aditivos total:

- respectivamente un 0,4 y 0,2 % en peso (en peso en seco de materia mineral) de un homopolímero de ácido acrílico, en donde 14 % en moles de las funciones carboxílicas se neutralizan mediante hidróxido de sodio, que tiene un peso molecular de 5 600 g/mol, y una polidispersidad igual a 2,4,
- usando perlas de molienda de óxido de zirconio que comprende cerio que presentan un diámetro de perla de mediana de 0,45 mm, un contenido de CeO₂ del 16 % en peso con respecto al peso de perla total y un tamaño de grano después de la sinterización de 0,45 μm , llevando a un material comolido que mostraba un diámetro de mediana respectivamente de 0,4 y 0,5 μm .

La suspensión obtenida 2 del material coprocesado se añadió, a continuación, a una formulación de recubrimiento de papel estándar compuesta de las siguientes proporciones en peso de componentes:

100 partes	material coprocesado
11 partes	látex SBR (DL 966 comercializador 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™)

El anterior recubrimiento se aplicó sobre un papel de base con acabado estándar con un gramaje de 78 g/m² a un peso de recubrimiento de 10 g/m²/cara. Este papel de base recubierto se sometió a calandrado, a continuación, usando una supercalandra con las siguientes condiciones de calandrado: velocidad de calandra de 300 m/min, carga de calandra de 170 kN/m y una temperatura de 80 °C.

Para el material comolido que mostraba un diámetro de mediana de 0,4 μm , el brillo de la superficie de papel

ES 2 719 049 T3

recubierta fue del 73 % de Tappi 75 grados y 45 % de DIN 75 grados.

En comparación, el mismo recubrimiento fabricados con 100 partes de GCC que tenían un diámetro de mediana de 0,4 μm fue del 70 % de Tappi 75 grados y del 35 % de DIN 75 grados.

5 Para el material comolido que mostraba un diámetro de mediana de 0,5 μm , el brillo de la superficie de papel recubierta fue del 68 % de Tappi 75 ° y del 40 % de DIN 75 °.

En comparación, el mismo recubrimiento fabricados con 100 partes de GCC que tenían un diámetro de mediana de 0,4 μm fue del 63 % de Tappi 75 ° y del 33 % de DIN 75 °.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de fabricación de material de carbonato de calcio comolido que comprende GCC y PCC, que presenta un factor de pendiente, definido como $d_{30} / d_{70} \times 100$, de al menos 30 y **caracterizado por que** comprende las etapas de:
- 5 (a) proporcionar al menos un material de carbonato de calcio, opcionalmente en forma de una suspensión acuosa,
 (b) comoler GCC y PCC, opcionalmente, con al menos otro material mineral,
 (c) opcionalmente cribar y/o incrementar la concentración del material de carbonato de calcio comolido obtenido después de la etapa (b),
 10 (d) secar opcionalmente el material de carbonato de calcio comolido obtenido después de la etapa (b) o (c)
 (e) adaptándose las etapas a) a d) de modo que dicho material de carbonato comolido presenta un factor de pendiente, definido como $d_{30} / d_{70} \times 100$, de al menos 30.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho material de carbonato comolido presenta un factor de pendiente, definido como $d_{30} / d_{70} \times 100$, de al menos 40.
- 15 3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho material de carbonato comolido presenta un factor de pendiente, definido como $d_{30} / d_{70} \times 100$, de al menos 45.
4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** en la etapa (a), el material de carbonato de calcio se proporciona como una suspensión acuosa y **por que** esta suspensión acuosa contiene del 20 al 80 % de peso en seco de carbonato de calcio, preferentemente del 50 % al 75 % y lo más preferentemente del 50 % al 70 %.
- 20 5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el material de carbonato de calcio proporcionado en la forma de una suspensión acuosa en la etapa (a) es GCC
6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** se lleva a cabo la etapa (c).
- 25 7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** se lleva a cabo la etapa (d).
8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** la comolienda de GCC y PCC durante la etapa (b) se lleva a cabo en medio acuoso, en donde la concentración de carbonato de calcio varía del 20 al 80 % (en peso en seco de carbonato de calcio), preferentemente del 50 al 75 % y lo más preferentemente del 50 al 70 %.
- 30 9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la comolienda 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.
10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** la comolienda de GCC y PCC durante la etapa (b) se produce a un pH por encima de 7.
- 35 11. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** durante la comolienda de GCC y PCC en la etapa (b), el contenido de la molidora se somete a aumentos de temperatura por encima de 60 °C, preferentemente por encima de 90 °C y lo más preferentemente por encima de 100 °C.
- 40 12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** el PCC presente cuando se somete a comolienda durante la etapa (b) representa 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.
- 45 13. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por que** la comolienda de GCC y PCC durante la etapa (b), se lleva a cabo en la presencia de perlas de molienda de óxido de zirconio que contienen cerio como medio de molienda, teniendo tales perlas:
- un contenido de cerio 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

- un tamaño de grano promedio después de la sinterización 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 .

5 14. Material de carbonato de calcio comolido que comprende GCC y PCC, **caracterizado por que** se obtiene mediante el proceso de acuerdo con la invención y **por que** se encuentra en la forma de una suspensión acuosa, que presenta un factor de pendiente de al menos 30, preferentemente de al menos 40, y lo más preferentemente de al menos 45.

15. Material de carbonato de calcio comolido que comprende GCC y PCC, **caracterizado por que** se encuentra en la forma de un producto en seco, que presenta un factor de pendiente de al menos 30, preferentemente de al menos 40, y lo más preferentemente de al menos 45.

10 16. Material de carbonato de calcio comolido de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado por que** el PCC presente representa 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.

15 17. Uso de material de carbonato de calcio comolido que comprende GCC y PCC de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16 en papel y, especialmente, en recubrimientos de papel, en pinturas y plásticos.