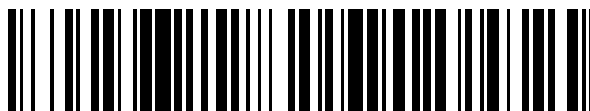


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 766 251**

51 Int. Cl.:

<b>C01F 11/18</b>	(2006.01)
<b>C09C 1/02</b>	(2006.01)
<b>C09C 1/28</b>	(2006.01)
<b>C09C 1/36</b>	(2006.01)
<b>C09C 1/40</b>	(2006.01)
<b>C09C 1/42</b>	(2006.01)
<b>C04B 35/486</b>	(2006.01)
<b>D21H 19/38</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.09.2006 PCT/IB2006/002647**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.03.2007 WO07031868**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2006 E 06795547 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 1966090**

54 Título: **Proceso de preparación de material mineral con perlas particulares de trituración de óxido de circonio que contienen ceria**

30 Prioridad:

**16.09.2005 EP 05077112**

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

**12.06.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RAINER, CHRISTIAN y  
POHL, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 766 251 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 preparación de material mineral con perlas particulares de trituración de óxido de circonio que contienen ceria

5 Es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso de trituración de al menos un material mineral en presencia de perlas de trituración de óxido de circonio que contienen ceria ( $\text{CeO}_2$ ) que tienen un contenido específico de ceria (de entre un 15 y un 18 % en peso con respecto al peso total de dicha perla, preferentemente de aproximadamente un 16 %) y un tamaño promedio de grano tras sinterización (menor de un  $1 \mu\text{m}$ , preferentemente menor de  $0,5 \mu\text{m}$  y lo más preferentemente menor de  $0,3 \mu\text{m}$ ).

10 El tamaño de grano viene determinado por análisis de imágenes de microscopio electrónico de barrido de las perlas. El contenido de ceria de la perla se analiza por medio de Espectrometría de Emisión Óptica ICP.

También es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso para triturar al menos un material mineral en presencia de perlas de trituración de óxido de circonio que contienen ceria anteriormente mencionadas, en el que dichas perlas son más resistentes al desgaste que las perlas convencionales de la técnica anterior.

15 Es otro objetivo de la presente invención proporcionar un proceso de trituración de al menos un material mineral en presencia de las perlas de trituración de óxido de circonio que contienen ceria anteriormente mencionadas, en el que dichas perlas son más resistentes al desgaste que las perlas convencionales de la técnica anterior, especialmente cuando la trituración tiene lugar en condiciones alcalinas (a un pH por encima de 7, preferentemente por encima de 10, y lo más preferentemente por encima de 11) y/o a temperatura elevada (de más de  $60^\circ\text{C}$ , preferentemente más de  $90^\circ\text{C}$  y lo más preferentemente más de  $100^\circ\text{C}$ ).

20 También es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso de trituración de al menos un material mineral en presencia de perlas de trituración de óxido de circonio que contienen ceria, en el que al menos un mineral es carbonato de calcio, y preferentemente en el que dicho mineral es una mezcla de carbonato de calcio triturado (GCC) y carbonato de calcio precipitado (PCC).

25 El carbonato de calcio triturado es un carbonato de calcio obtenido a partir de fuentes naturales, tales como caliza, mármol o tiza, y procesado a través de un tratamiento tal como trituración. El carbonato de calcio precipitado es un material sintetizado, generalmente obtenido por medio de precipitación de la siguiente reacción de dióxido de carbono y cal en un entorno acuoso. Este PPC puede ser romboédrico y/o escalenoédrico y/o aragonítico. De acuerdo con las necesidades del experto en la técnica, este GCC o PCC adicionalmente se puede tratar en superficie, por ejemplo, con estearina.

30 Otro objetivo de la presente invención se basa en los productos obtenidos a través del uso del proceso de acuerdo con la presente invención, y sus usos en cualquier sector que haga uso del material mineral, y notablemente en las industrias de papel, pintura y plástico.

35 En el campo del procesado de minerales por medio de trituración en húmedo, y notablemente que concierne a la trituración en húmedo de carbonato de calcio, se conoce bien el uso de diversos medios de trituración, tales como arena, bolas de vidrio, bolas de estearita, bolas de molocita, bolas de acero o bolas de nailon, como viene indicado en la técnica anterior divulgadas en el documento FR 2 203 681. No obstante, dicho medio de trituración tiene la desventaja de contaminar el material objeto de trituración, debido a su rápido desgaste, lo cual conduce a operaciones costosas con el fin de limpiar las instalaciones de trituración, para purificar el material que se ha triturado y contaminado con dicho medio de trituración, y para renovar con frecuencia los agentes coadyuvantes anteriormente mencionados.

40 Para solucionar los inconvenientes de dicho medio de trituración, el experto en la técnica ha desarrollado nuevos medios de trituración que contienen circonio. Como tales, ahora se conoce el uso de perlas de circonio como medio de trituración.

45 El documento JP 59 192 796 divulga una composición de revestimiento para papel de fotograbado, que incluye partículas de carbonato de calcio obtenidas por medio de trituración en húmedo en molino de arena; se menciona que el tratamiento en molino de arena se puede llevar a cabo en un molino de arena, molino de atrición o molino de agitación en condiciones húmedas usando arena de Ottawa, perlas de vidrio, perlas cerámicas o perlas de circonio como medio de trituración, durante un proceso continuo o por lotes.

50 Además, se aprecia que el material que comprende óxido de circonio se puede usar para la trituración en húmedo del material mineral.

55 El documento CN 1 359 986 divulga un proceso para la preparación de carbonato de calcio pesado en forma de escamas que incluye las etapas de seleccionar calcita alterada o mármol de grano basto, pulverizar este material, preparar una suspensión de este material, triturar con bolas superfinas este material con bolas de óxido de circonio (o aluminio) que tienen un diámetro de  $0,5\text{-}1,2 \text{ mm}$  y  $1,5\text{-}2 \text{ mm}$  en una relación de (1-2):(1-3), durante un período que varía de 30 a 60 minutos, y posteriormente filtrar en prensa y secar el material molido de este modo. Las

ventajas reivindicadas de dicho proceso son un bajo coste, una menor toxicidad y la ausencia de generación de contaminantes ambientales por medio del presente proceso. El documento JP 09 150 072 muestra una suspensión de carbonato de calcio para uso como filtro de papel que se obtiene por medio de un proceso que implica una trituración en seco preliminar en un molino de rodillos verticales, seguido de molienda de tipo agitador en estilo húmedo de tres etapas usando granos abrasivos separados, que están basados en sílice o circonia (óxido de circonio). Se obtienen calidades superiores de carbonato de calcio a través de los métodos energéticamente eficientes y competitivos en cuanto a coste. Finalmente, el documento FR 2 203 681, ya citado en la presente solicitud, divulga un medio de trituración en molino para la trituración de minerales apropiados para su uso como pigmentos o materiales de relleno (tales como tiza procedente de células coccolíticas y talco); se dice que el presente medio consiste, en peso, en un 30-70 % de  $ZrO_2$ , un 0,1-5 % de  $Al_2O_3$  y un 5-20 % de  $SiO_2$ , y está preferentemente en forma de bolas de 0,5-10 cm de diámetro, o perlas de 0,05-0,5 centímetros de diámetro.

El experto en la técnica también sabe que el óxido de circonio estabilizado por medio de óxido de cerio se puede usar como medio de trituración para la molienda en húmedo del material mineral.

Los procesos para obtener dicho material se describen bien en la bibliografía. Por ejemplo, el documento JP 60 005 067 describe un proceso para la preparación de un cuerpo sinterizado de circonia por medio de pre-sinterización de un cuerpo moldeado de un estabilizador que contiene polvo de circonia, y posteriormente sinterización del presente cuerpo a temperatura elevada (1200-1800°C) a presión elevada (por encima de 50 atmósferas); dicho estabilizador es preferentemente  $Y_2O_3$  (óxido de itrio), MgO (óxido de magnesio), CaO (óxido de calcio) o  $CeO_2$  (óxido de cerio, también conocido como ceria). El cuerpo obtenido exhibe elevada resistencia al plegado, tenacidad, estabilidad térmica, resistencia mecánica y conductividad-ion-oxígeno a temperatura elevada. El documento JP 62 078 111 describe un proceso para la producción de micro polvos de circonia estabilizados por medio de calentamiento de circonia, silicio y  $Y_2O_3$ , MgO, CaO o  $CeO_2$  bajo atmósfera no oxidativa a presión reducida de manera que las impurezas en la materia prima que contiene circonia se evaporan y retiran. Los productos obtenidos resultan útiles como material refractario para las industrias de acero y vidrio, como electrolito sólido para sensores de medición de concentración de oxígeno, como material abrasivo, como pigmentos, o en el campo de los materiales cerámicos de ingeniería. "Preparation of  $CeO_2$ - $ZrO_2$  composite oxide with high specific surface area" (Xinshiji De Cuihau Kexue Yu Jishu, Quanguo Cuihuaxue Jihuiyi Lunwenji, 10ª, Zhangjiajie, China, 15-19 octubre de 2000, 2000, 119-120), describe la preparación de composites de  $CeO_2$ - $ZrO_2$  formados por medio de co-precipitación a partir de soluciones que contienen cerio y circonio en presencia de bromuro de hexadecil trimetilamonio y/o hidróxido de hexadecil trimetilamonio, seguido de calcinación a 540°C durante 6 horas.

No obstante, ninguno de estos documentos revela el uso de óxido de circonio estabilizado por medio de óxido de cerio para la trituración en húmedo del material mineral.

Dichos productos se encuentran fácilmente disponibles, como se menciona en el documento comercial publicado en internet por medio de la compañía CERCO™ (<http://www.cercolc.com/CerCo%20Grinding%20Media%20Selection%20Criteria.htm>). El presente documento resalta algunas de las propiedades mecánicas de circonia tipo  $CeZrO_2$ , tal como resistencia de flexión, módulo elástico, resistencia de compresión, dureza de Vicker y tenacidad de fractura, en comparación con el medio de trituración basado en óxido de aluminio. Se menciona que dicho medio se puede usar para una reducción de tamaño de partícula eficaz de minerales tales como alúmina, bauxita, titanato de bario, carbonato de calcio, arcilla, caolín, feldespato, nefelina, vidrio, yeso, caliza, slax, magnesio, arenas de sílice, talco, cemento blanco, wollastonita y cinc.

Además, los documentos comerciales publicados en la red por MÜHLMEIER™ (<http://www.muehlmeier.de>) describen el uso de perlas de óxido de circonio estabilizadas por óxido de cerio como medio de trituración, apropiadas para el uso en una diversidad de aplicaciones tales como las industrias de pintura y barnices, para la preparación de un material de relleno y pigmentos de revestimiento, así como también como sustancias activas para productos alimentarios, cosméticos y farmacéuticos. Más precisamente, esta dirección de red divulga perlas de trituración de óxido de circonio estabilizadas con ceria que contienen un 20 % de ceria apropiadas para la trituración "infinita" del pigmento. Se dice que estas perlas son densas, homogéneas, duras como el zafiro y químicamente resistentes. No obstante, no se divulgan condiciones particulares (en términos de valores específicos de temperatura y/o pH) bajo las cuales se trituran los pigmentos. Además, no se indica el tamaño de grano del material de perla.

Finalmente, Zircoa™ favorece un medio de molienda (Mill Mates™, <http://www.zircoa.com/product.fine.grain/mill-mates.html>) basado en un policristal de circonio tetragonal estabilizado con ceria para la molienda de minerales. Este medio permite la obtención de un tamaño de partícula más fino y ofrece una elevada dureza y tenacidad de fractura. Se dice que las perlas son extremadamente resistentes al desgaste y su microestructura consistente y controlada permite un rendimiento predecible del medio, una dureza y tenacidad favorables. Se divulga que el porcentaje en peso de ceria es de aproximadamente un 20 %. No obstante, no se divulga el tamaño de grano y la temperatura y la resistencia de pH de las perlas no se menciona de forma específica.

Finalmente, en "Ceramic Media with Improved Efficiency" ([www.pcmag.com/CDA/ArticleInformation/coverstory/BNPCoverStoryItem/0,1848,23348,00.html](http://www.pcmag.com/CDA/ArticleInformation/coverstory/BNPCoverStoryItem/0,1848,23348,00.html)), en la que se comentan la resistencia al desgaste y otras propiedades mecánicas de las perlas Mill Mates™, se divulga que el tamaño de grano de estas perlas es menor de 1 micrómetro

en la Figura 1. También se divulga que estas perlas son estables en “entornos de temperatura elevada y humedad”, estando definida la temperatura elevada con anterioridad como un valor entre 200-300°C.

5 En conclusión, ninguno de estos documentos que se refieren a perlas de trituración de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  disponibles en el mercado muestran el contenido de ceria y el tamaño de grano de las perlas tras la sinterización de las perlas usadas en el proceso de la presente invención, ni tampoco se pueden usar en las condiciones de trituración específicas que son objeto del proceso de acuerdo con la invención. Estos documentos no revelan específicamente las combinaciones particulares de las características de las perlas de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  que también son objeto de la invención, y que se refieren al contenido de ceria de dichas perlas (de entre un 15 y un 18 % en peso con respecto al peso total de dicha perla, preferentemente de aproximadamente un 16 %) y un tamaño promedio de grano tras la sinterización de los granos que forman dicha perla (menor de 1  $\mu\text{m}$ , preferentemente menor de 0,5  $\mu\text{m}$ , y lo más preferentemente menor de 0,3  $\mu\text{m}$ ).

10 A la vista de lo anterior, es necesario encontrar una solución al problema de la resistencia al desgaste del medio de trituración, especialmente cuando se usa en condiciones alcalinas (más precisamente a un pH por encima de 7, preferentemente, por encima de 10, y lo más preferentemente por encima de 11) y/o a temperaturas elevadas (más precisamente a una temperatura por encima de 60°C, preferentemente por encima de 90°C, lo más preferentemente por encima de 100°C), para la trituración del material mineral. Un objetivo de la invención consiste en proponer una solución a este problema.

15 Resulta reseñable que esta temperatura hace referencia a la temperatura que se alcanza por parte de los contenidos del molino en cualquier punto del mismo. En particular, los contenidos del molino en la base del mismo pueden estar sujetos a temperaturas elevadas como resultado de una mayor presión hidrostática.

20 La invención se refiere a un proceso de trituración de al menos un material mineral en presencia de perlas de trituración de óxido de circonio que contienen ceria que tienen un contenido específico de ceria (de entre un 15 y un 18 % en peso con respecto al peso total de dicha perla, preferentemente de aproximadamente un 16 %), y un tamaño promedio de grano tras la sinterización (menor de 1  $\mu\text{m}$ , preferentemente menor de 0,5  $\mu\text{m}$  y lo más preferentemente menor de 0,3  $\mu\text{m}$ ).

La invención también se refiere a un proceso de trituración de al menos un material mineral en presencia de las perlas de trituración de óxido de circonio que contienen ceria anteriormente mencionadas, en las que dichas perlas son sorprendentemente más resistentes al desgaste que las perlas de la técnica anterior.

25 La invención también se refiere a un proceso de trituración de al menos un material mineral en presencia de las perlas de trituración de óxido de circonio que contienen ceria anteriormente mencionadas, en las que dichas perlas exhiben una resistencia al desgaste sorprendente y significativa, especialmente cuando la trituración tiene lugar en condiciones alcalinas (a un pH por encima de 7, preferentemente por encima de 10, y lo más preferentemente por encima de 11) y/o a temperatura elevada (a una temperatura por encima de 60°C, preferentemente por encima de 90°C, y lo más preferentemente por encima de 100°C).

30 La invención también se refiere a un proceso para triturar al menos un material mineral en presencia de perlas de trituración de óxido de circonio que contienen ceria, en las que al menos un mineral es carbonato de calcio, y preferentemente dicho mineral es una mezcla de carbonato de calcio triturado (GCC) y carbonato de calcio precipitado (PCC).

35 Por consiguiente, el objeto de la presente invención es un proceso de preparación de un material mineral triturado, que comprende las etapas de:

- a) proporcionar al menos un material mineral, opcionalmente en forma de una suspensión acuosa,
- b) triturar el material mineral,
- c) opcionalmente tamizar y/o concentrar el material mineral triturado obtenido tras la etapa (b),
- d) opcionalmente secar el material mineral triturado obtenido tras la etapa (b) o (c)

40 caracterizado por que dicha trituración durante la etapa (b) se lleva a cabo en presencia de perlas de trituración de óxido de circonio que contienen ceria que tienen:

- un contenido de ceria de entre un 15 y un 18 % en peso con respecto al peso total de dicha perla, preferentemente de aproximadamente un 16 % en peso con respecto al peso total de dicha perla; y
- un tamaño promedio de grano tras sinterización de los granos que forman dichas perlas de menos de 1  $\mu\text{m}$ , preferentemente menos de 0,5  $\mu\text{m}$  y lo más preferentemente menos de 0,3  $\mu\text{m}$ .

50 El presente proceso también se caracteriza por que las perlas tienen un diámetro original antes de la trituración de entre 0,2 y 1,5 mm, preferentemente de entre 0,4 y 1,0 mm.

El presente proceso también se caracteriza por que la etapa (b) tiene lugar a un pH mayor de 7, preferentemente mayor de 10, y lo más preferentemente mayor de 11.

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

10 El presente proceso también se caracteriza por que la etapa (b) tiene lugar a una temperatura de más de 60°C, preferentemente más de 90°C, y lo más preferentemente más de 100°C.

El presente proceso también se caracteriza por que la concentración de material mineral a triturar en la etapa (b) es de un 10 a un 80 % (en peso seco del material mineral), preferentemente de un 50 a un 80 %, y lo más preferentemente de un 60 a un 78 %.

15 El presente proceso también se caracteriza por que al menos un agente coadyuvante de dispersión y/o trituración presente en un % en peso con respecto al material mineral seco total que varía de un 0 a un 2 %, preferentemente de un 0,2 a un 1,4 %, y lo más preferentemente de un 0,5 a un 1,2 %, se puede añadir antes, durante o después de la etapa (b).

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

El presente proceso también se caracteriza por que el material mineral a triturar está seleccionado entre carbonato de calcio natural o precipitado, arcilla, talco,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  o mezclas de los mismos.

25 Preferentemente, el material mineral está seleccionado entre carbonato de calcio natural o precipitado, arcilla, talco o mezclas de los mismos. Más preferentemente, es una mezcla de carbonato de calcio natural o precipitado y arcilla, o una mezcla de carbonato de calcio natural y precipitado y talco.

Lo más preferentemente, es una mezcla de carbonato de calcio natural y precipitado.

30 De acuerdo con la realización en la que el mineral a triturar incluye GCC y PCC, el proceso también se caracteriza por que el PCC presente representa de un 10 a un 90 % en peso del peso total combinado de PCC y GCC, preferentemente de un 20 a un 80 % en peso del peso total combinado de PCC y GCC, y lo más preferentemente de un 30 a un 70 % en peso del peso total combinado de PCC y GCC.

35 El proceso también se caracteriza por que el material mineral triturado obtenido tras la etapa (b) representa una fracción de partículas más finas de 1  $\mu\text{m}$  de más de un 80 %, preferentemente de más de un 85 %, más preferentemente de más de un 90 %, e incluso más preferentemente de más de un 95 %. Este material mineral puede presentar adicionalmente un área superficial específica menor de 25  $\text{m}^2/\text{g}$ .

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

El proceso de acuerdo con la invención también se caracteriza por que en la etapa (a), el material mineral se proporciona en forma de una suspensión acuosa, y por que esta suspensión acuosa contiene de un 10 a un 80 % en peso seco del material mineral, preferentemente de un 50 a un 80 %, y lo más preferentemente de un 60 a un 78 %. Dicha suspensión acuosa puede ser el resultado de la dispersión del material mineral en forma de torta húmeda.

45 De acuerdo con la realización anterior que requiere que al menos un mineral proporcionado en la etapa (a) esté en forma de suspensión acuosa, el proceso de acuerdo con la invención también se caracteriza por que este material mineral es un carbonato de calcio natural.

50 En esta realización particular, el carbonato de calcio natural triturado y húmedo se puede someter a una etapa húmeda de obtención de beneficio antes de la etapa (b), que permite la retirada de impurezas, tales como impurezas de silicato, por ejemplo, por medio de flotación de espuma.

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

## ES 2 766 251 T3

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

También se divulga un material mineral triturado que se caracteriza por que se obtiene por medio del proceso de acuerdo con la invención.

5 Además, se divulga un material mineral triturado caracterizado por que está en forma de una suspensión acuosa y por que el agua de la suspensión se caracteriza por una relación en peso de  $ZrO_2/CeO_2$  de 4 a 6,5, preferentemente de 4,6 a 5,7, y lo más preferentemente de 5,3. Los contenidos de circonia ( $ZrO_2$ ) y ceria ( $CeO_2$ ) se determinan en base a los análisis de ICP-OES.

10 La realización anterior se caracteriza, además, por que el agua de suspensión que se hace pasar a través de un tamiz de 40 micrómetros contiene menos de 1000 ppm de  $ZrO_2$  y menos de 200 ppm de  $CeO_2$ .

También se puede caracterizar por que el material mineral triturado contiene carbonato de calcio precipitado o natural, arcilla, talco, o mezclas de los mismos, y lo más preferentemente contiene carbonato de calcio natural y precipitado.

15 También se puede caracterizar por que el material mineral triturado presenta un factor de pendiente de al menos aproximadamente 30, preferentemente de al menos aproximadamente 40, lo más preferentemente de al menos aproximadamente 45. El factor de pendiente se define como  $d_{30} / d_{70} \times 100$ , donde  $d_x$ , es el diámetro esférico equivalente con respecto al cual x % en peso de las partículas son más finas.

El material triturado también se caracteriza por un  $d_{50}$  de aproximadamente 0,2 a 2,0  $\mu m$ , preferentemente de 0,2 a 0,8  $\mu m$ , y lo más preferentemente de 0,25 a 0,45  $\mu m$ . Este valor  $d_{50}$  se determina usando un Sedigraph 5100™.

20 También se caracteriza por que puede presentar una fracción de partículas más finas de 1  $\mu m$  de más de un 80 %, preferentemente de más de un 85 %, más preferentemente de más de un 90 %, e incluso más preferentemente de más de un 95 %. Este material mineral triturado puede presentar adicionalmente un área superficial específica BET menor de 25  $m^2/g$ .

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

30 También se puede caracterizar por que la suspensión de material mineral triturado contenga al menos un agente coadyuvante de dispersión y/o trituración presente en un % en peso con respecto al material mineral total seco que varíe de un 0 a un 2 %, preferentemente de un 0,2 a un 1,4 %, y lo más preferentemente de un 0,5 a un 1,2 %.

También se divulga un material mineral triturado que se caracteriza por que está en forma de un producto seco y se caracteriza por una relación en peso de  $ZrO_2/CeO_2$  de 4 a 6,5, preferentemente de 4,6 a 5,7, y lo más preferentemente de 5,3.

35 El material mineral triturado en forma seca también se caracteriza por que contiene carbonato de calcio natural o precipitado, arcilla, talco o mezclas de los mismos, y preferentemente contiene carbonato de calcio natural y precipitado.

También se caracteriza por que puede presentar un factor de pendiente de al menos aproximadamente 30, preferentemente de al menos aproximadamente 40, y lo más preferentemente de al menos aproximadamente 45.

40 El material triturado en forma seca también se puede caracterizar por un  $d_{50}$  de aproximadamente 0,2 a 2,0  $\mu m$ , preferentemente de 0,2 a 0,8  $\mu m$ , y lo más preferentemente de 0,25 a 0,45  $\mu m$ .

También se caracteriza por que puede presentar una fracción de partículas más finas de 1  $\mu m$  de más de un 80 %, preferentemente más de un 85 %, más preferentemente más de un 90 %, e incluso más preferentemente más de un 95 %. Este material mineral triturado puede presentar adicionalmente un área superficial específica BET menor de 25  $m^2/g$ .

45 Cuando la fracción de partículas más finas de 1  $\mu m$  es mayor de un 95 %, el área superficial específica BET es preferentemente menor de 25  $m^2/g$ . Cuando la fracción de partículas menor de 1  $\mu m$  es mayor de un 90 %, más de un 85 %, y más de un 80 %, el área superficial específica BET es preferentemente menor de 20  $m^2/g$ , menor de 18  $m^2/g$  y menor de 15  $m^2/g$ , respectivamente.

50 Finalmente, los productos descritos se pueden usar en cualquier sector que haga uso del material mineral, y concretamente en papel, revestimientos de papel, pinturas y plásticos.

**Ejemplos**

Se pretende que los siguientes ejemplos ilustren determinadas realizaciones de la invención y sean no limitantes.

Se midieron el diámetro mediano ( $d_{50}$ ) y la fracción de partículas que se caracterizan por un diámetro menor de un valor de diámetro concreto usando un Sedigraph 5100™.

5 Ejemplo 1

El presente ejemplo ilustra un proceso de trituración de un material mineral que es carbonato de calcio, en condiciones clásicas (pH=8, temperatura por debajo de 90°C, presión por debajo de 1 bar) y también a pH elevado (por encima de 8) y/o temperatura elevada (por encima de 90°C) y/o presión elevada (por encima de 3 bares) de acuerdo con:

10 - la técnica anterior: con el uso de perlas de trituración de  $ZrSiO_4$  fundidas (ensayos n°. 1 y n°. 5), y también con el uso de perlas de trituración de óxido de circonio que contienen ceria comercializadas por Zirco™ bajo el nombre Mill Mates™, siendo el contenido de ceria de dichas perlas de aproximadamente un 20 % en peso con respecto al peso total de dicha perla (ensayos n°. 6 a 10).

- la invención (ensayos nos. 11 a 15): perlas de trituración de óxido de circonio que contienen ceria que tienen:

- 15 - el contenido de ceria de dicha perla es de un 16 % en peso con respecto al peso total de dicha perla, y
- un tamaño promedio de grano tras sinterización de los granos que forman dicha perla de 0,4  $\mu m$ .
- y un diámetro de perla de 0,45 mm.

Para los ensayos n°. 1 a 15, se trituró un carbonato de calcio natural que tenía un 75 % en peso seco de las partículas con un diámetro medio menor de 1  $\mu m$ , en un molino como medio.

20 Para cada ejemplo, se presentan la temperatura, el pH, la presión y el contenido de agua (definiéndose el contenido de agua como la fracción en peso con respecto al peso total de la suspensión) en la tabla 1.

Para cada ejemplo, se midió la tasa de desgaste de la perla y se expresó en términos de “pérdida de masa de las perlas por tonelada de mineral producido”, correspondiendo dicho mineral producido al triturado a partir del estado inicial caracterizado por la fracción de partículas más finas de 2  $\mu m$ , con el fin de alcanzar el estado final caracterizado por un valor de  $d_{50}$ . Estos valores se miden por medio de Sedigraph 5100™. La información se presenta en la Tabla 1.

25

Tabla 1

Estado inicial	% de partículas con diámetro menor de 2 $\mu m$	65	65	65	65	60
Estado final	$d_{50}$ ( $\mu m$ )	0,6	0,6	0,6	0,6	0,4
Condiciones de trituración	pH	8	12	12	8	8
	Temperatura (°C)	< 90	< 90	150	150	150
	Presión (bar)	< 1	< 1	3	3	3
	Contenido de agua (%)	80	80	80	80	22
Pérdida de masa de las perlas por tonelada de mineral producido (g/tonelada)	$ZrSiO_4$ fundido comercial (técnica anterior)	4 000 <sup>1</sup>	40 000 <sup>2</sup>	> 40 000 <sup>3</sup>	6 000 <sup>4</sup>	1 600 <sup>3</sup>
	Perlas de trituración de óxido de circonio que contienen ceria comerciales (técnica anterior)	170 <sup>6</sup>	330 <sup>7</sup>	17 000 <sup>8</sup>	8 300 <sup>9</sup>	670 <sup>10</sup>
	Perlas de trituración de óxido de circonio que contienen ceria (invención)	165 <sup>11</sup>	220 <sup>12</sup>	300 <sup>13</sup>	670 <sup>14</sup>	100 <sup>15</sup>

Tabla 1: Pérdida de masa de perlas por tonelada de mineral producido, medida en diversas condiciones de trituración de acuerdo con un proceso usando perlas de trituración de la técnica anterior (perlas de  $ZrSiO_4$  fundidas y perlas de trituración de óxido de circonio que contienen ceria que se caracterizan por un 20 % en peso de ceria con respecto al peso total de dichas perlas), y de acuerdo con la invención (perlas de trituración de circonio que contienen ceria que se caracterizan por un 16 % en peso con respecto al peso total de dicha perla, con un tamaño promedio de grano tras sinterización de los granos que forman dichas perlas de  $0,4 \mu m$ , y dichas perlas tienen un diámetro mediano de  $0,45 mm$ ) – el exponente indica el número de ensayo correspondiente.

La Tabla 1 demuestra claramente que el uso de perlas de trituración de óxido de circonio que contienen ceria de acuerdo con la invención conduce a una pérdida de masa de perlas por tonelada de mineral producido que es significativamente menor que el obtenido tras el mismo proceso con el uso de perlas de la técnica anterior.

#### Ejemplo 2

El presente ejemplo ilustra el uso de un proceso de acuerdo con la invención en el que se tritura un carbonato de calcio natural con el uso de perlas de trituración de óxido de circonio que contienen ceria con un contenido de ceria de un 16 % en peso con respecto al peso total de dicha perla, un tamaño promedio de grano tras sinterización de los granos que forman dicha perla de  $0,4 \mu m$ , y un diámetro mediano de perla de  $0,45 mm$ . El material triturado se añade posteriormente a una formulación de revestimiento usada para revestir un papel de base.

El carbonato de calcio triturado que presenta un diámetro mediano de  $1,5 \mu m$  se trituró en húmedo a un contenido de sólidos de un 74,5 % en presencia de los siguientes aditivos: un 1,51 % de poliacrilato de sodio, en un proceso de dos pasos usando las perlas de trituración de óxido de circonio que comprenden ceria anteriormente mencionadas. La energía de trituración específica necesaria para obtener un GCC final con una fracción de partículas menor de un diámetro de menos de 1 micrómetro de un 97 % para el presente material fue de 270 kWh/t.

La suspensión obtenida del material de GCC triturado que se caracteriza por un contenido de sólidos posteriormente diluidos de un 75 % se añadió posteriormente a una formulación de revestimiento de papel convencional formada por las siguientes proporciones de componentes:

100 partes	material de GCC triturado
10,5 partes	látex SBR
0,5 partes	espesante sintético
0,2 partes	poli(alcohol vinílico)
0,2 partes	agente abrillantador óptico

Se ajustó el revestimiento anterior a un contenido final de sólidos de un 68 % y se aplicó sobre un papel de base libre de madera pre-revestido convencional con un gramaje de  $71 g/m^2$  con un peso de revestimiento de  $10 g/m^2$  /lado. Este papel de base revestido se sometió posteriormente a calandrado usando un dispositivo de super-calandrado bajo las siguientes condiciones de calandrado: velocidad del dispositivo de calandrado de 800 m/minuto, carga del dispositivo de calandrado de 200 kN/cm y temperatura de  $105^\circ C$ .

El brillo de la superficie del papel revestido fue de un 70 % Tappi  $75^\circ$ .

#### Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra el uso de un proceso de acuerdo con la invención en el que dos minerales, un carbonato de calcio natural y un carbonato de calcio precipitado, se co-trituran con el uso de perlas de trituración de óxido de circonio que contienen ceria con un contenido de ceria de un 16 % en peso, con respecto al peso total de dicha perla, un tamaño promedio de grano tras sinterización de los granos que forman dicha perla de  $0,4 \mu m$ , y un diámetro mediano de perla de  $0,45 mm$ . Posteriormente, se añade el material co-triturado a una formulación de revestimiento usada para revestir un papel de base.

Se trituró una suspensión de contenido de sólidos de un 76 % de carbonato de calcio triturado que presentaba un diámetro GCC mediano de  $1,4 \mu m$ , en presencia de una suspensión de PCC de contenido en sólidos de un 51 % con un diámetro PCC mediano de  $0,75 \mu m$ . La relación en peso de PCC con respecto a GCC en el molino fue de 50:50. El contenido total de sólidos de la suspensión en el molino fue de un 61 % y el diámetro mediano de 1,1. Posteriormente, se co-trituraron los contenidos del triturador en presencia del siguiente contenido total de aditivos: un 0,95 % en peso de poliacrilato de sodio, usando perlas de trituración de óxido de circonio que contienen ceria que se caracterizan por un diámetro mediano de perla de  $0,45 mm$ , un contenido de  $CeO_2$  de un 16 % en peso con respecto al peso total de perla, y un tamaño de grano tras sinterización de  $0,4 \mu m$ . La energía de trituración específica necesaria para obtener un GCC co-triturado final con una fracción de partículas menor de 1 micrómetro de 97 % para este material fue de 200 kWh/t.



La suspensión obtenida del material co-procesado que se caracteriza por un contenido de sólidos de un 70,2 % se añadió posteriormente a una formulación de revestimiento de papel convencional formada 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 poli(alcohol vinílico)
- 0,2 partes agente abrillantador óptico

5 Se ajustó el revestimiento anterior a un contenido final de sólidos de un 68 % y se aplicó sobre un papel de base libre de madera pre-revestido convencional con un gramaje de 71 g/m<sup>2</sup> con un peso de revestimiento de 10 g/m<sup>2</sup> /lado. Este papel de base revestido se sometió posteriormente a calandrado usando un dispositivo de super-calandrado bajo las siguientes condiciones de calandrado: velocidad del dispositivo de calandrado de 800 m/minuto, carga del dispositivo de calandrado de 200 kN/cm y temperatura de 105°C.

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

10 Los resultados anteriores se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2

	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Fración de partículas más finas de 1 micrómetro en el producto final triturado	97 %	97 %
Área superficial específica BET del producto final triturado	28 g/m <sup>2</sup>	23 g/m <sup>2</sup>
Factor de pendiente del producto triturado final	35	42
Diámetro mediano del producto triturado final	0,27 µm	0,27 µm
Energía de trituración específica total para generar el producto	270 kWh/t	200 kWh/t
Brillo Tappi 75 de papel revestido con una formulación que comprende el producto	70 %	72 %
Brillo del papel revestido con una formulación que comprende el producto	95,1 %	96,5 %
Opacidad del papel revestido con una formulación que comprende el producto	89,7 %	90,2 %

15 La Tabla 2 ilustra que el proceso de acuerdo con la invención permite al experto en la técnica obtener un producto de carbonato de calcio que conduce a mejores propiedades ópticas en el papel revestido, a una menor energía de trituración específica.

Ejemplo 4

20 El presente ejemplo ilustra el uso de un proceso de acuerdo con la invención en el que se co-trituran 3 minerales, un carbonato de calcio natural, un carbonato de calcio precipitado y una arcilla, con el uso de perlas de trituración de óxido de circonio que contienen ceria con un contenido de ceria de un 16 % en peso con respecto al peso total de dicha perla, un tamaño promedio de grano tras sinterización de los granos que forman dicha perla de 0,4 µm y un diámetro mediano de perla de 0,45 mm. Posteriormente, se añade el material co-triturado a una formulación de revestimiento para revestir el papel de base y se mide el brillo resultante.

Se co-trituraron los siguientes materiales:

## ES 2 766 251 T3

- una suspensión de contenido en sólidos de un 74 % de carbonato de calcio triturado que presenta un diámetro mediano GCC de 1,4  $\mu\text{m}$  y preparada usando un 0,27 % en peso (en peso de GCC seco) de un homopolímero de ácido acrílico,

5 - una suspensión de PCC de contenido en sólidos de un 51 % con un diámetro mediano PCC de 0,8  $\mu\text{m}$  y preparada usando un 0,7 % en peso (en peso seco de PCC) de un homopolímero de ácido acrílico,

- y una suspensión de contenido en sólidos de un 68 % de arcilla comercializada por HUBER™ bajo el nombre Lithoprint™.

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

10 El contenido total de sólidos de la suspensión en el molino fue de un 72 % y el diámetro mediano fue de 0,4 y 0,5  $\mu\text{m}$  para los 2 ensayos que ilustra la invención.

Los contenidos del triturador se sometieron posteriormente a co-trituración en presencia del siguiente contenido total de aditivos:

15 - respectivamente un 0,4 y un 0,2 % en peso (en peso seco de materia mineral) de un homopolímero de ácido acrílico, en el que un 14 % en moles de las funciones carboxílicas están neutralizadas por hidróxido de sodio, que tiene un peso molecular de 5 600 g/mol y una polidispersidad igual a 2,4,

- usando perlas de trituración de óxido de circonio que contienen ceria que se caracterizan por un diámetro mediano de perla de 0,45 mm, un contenido de  $\text{CeO}_2$  de un 16 % en peso, con respecto al peso total de perla, y un tamaño de grano tras sinterización de 0,45  $\mu\text{m}$ ,

lo que conduce a un material co-triturado que exhibe un diámetro mediano respectivamente de 0,4 y 0,5  $\mu\text{m}$ .

20 Posteriormente, se añadió la suspensión obtenida 2 del material co-procesado a una formulación de revestimiento de papel convencional formada 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 FINNFIX™)

0,4 partes poli(alcohol vinílico) (PVA 4-98 comercializado por CLARIANT™)

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

25 Sa aplicó el revestimiento anterior sobre un papel de base de recubrimiento convencional con un gramaje de 78 g/m<sup>2</sup> con un peso de revestimiento de 10 g/m<sup>2</sup>/lado. Posteriormente, se sometió este papel de base revestido a calandrado usando un dispositivo de super-calandrado en las siguientes condiciones de calandrado: velocidad del dispositivo de calandrado de 300 m/minuto, carga del dispositivo de calandrado de 170 kN/m y temperatura de 80°C.

Para el material co-triturado que exhibe un diámetro mediano de 0,4  $\mu\text{m}$ , el brillo de la superficie de papel revestido fue de un 73 % Tappi 75° y un 45 % DIN 75°.

A modo de comparación, el mismo revestimiento fabricado con 100 partes de GCC que tenía un diámetro mediano de 0,4  $\mu\text{m}$  fue de un 70 % Tappi 75° y un 35 % DIN 75°.

30 Para el material co-triturado que exhibe un diámetro mediano de 0,5  $\mu\text{m}$ , el brillo de la superficie de papel revestido fue de un 68 % Tappi 75° y un 40 % DIN 75°.

A modo de comparación, el mismo revestimiento fabricado con 100 partes de GCC que tenía un diámetro mediano de 0,4  $\mu\text{m}$  fue de un 63 % Tappi 75° y un 33 % DIN 75°.

**REIVINDICACIONES**

1.- Proceso de preparación de un material mineral triturado, que comprende las etapas de:

a) proporcionar al menos un material mineral, opcionalmente en forma de una suspensión acuosa,

b) triturar el material mineral,

5 c) opcionalmente tamizar y/o concentrar el material mineral triturado obtenido tras la etapa (b),

d) opcionalmente secar el material mineral triturado obtenido tras la etapa (b) o (c)

caracterizado por que dicha trituración durante la etapa (b) se lleva a cabo en presencia de perlas de trituración de óxido de circonio que contienen ceria que tienen:

10 - un contenido de ceria de entre un 15 y un 18 % en peso con respecto al peso total de dicha perla, y lo más preferentemente de aproximadamente un 16 % en peso con respecto al peso total de dicha perla; y

- un tamaño promedio de grano tras sinterización de los granos que forman dichas perlas con un diámetro mediano menor de 1 µm, preferentemente menor de 0,5 µm y lo más preferentemente menor de 0,3 µm;

- y por que la etapa b) tiene lugar a un pH por encima de 7;

15 caracterizado por que las perlas tienen un diámetro original de entre 0,2 y 1,5 mm, y preferentemente entre 0,4 y 1,0 mm.

2.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que las perlas de trituración tienen un contenido de ceria de un 16 %, un tamaño promedio de grano de 0,4 µm y un diámetro inicial de perla de 0,45 mm.

3.- Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que la etapa (b) tiene lugar a un pH preferentemente por encima de 10, y lo más preferentemente por encima de 11.

20 4.- Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la etapa (b) tiene lugar a una temperatura por encima de 60°C, preferentemente por encima de 90°C, y lo más preferentemente por encima de 100°C.

25 5.- Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la concentración de material mineral a triturar en la etapa (b) está en forma de suspensión a un contenido de sólidos de un 10 a un 80 % (en peso seco del material mineral), preferentemente de un 50 a un 80 %, y lo más preferentemente de un 60 a un 78 %.

30 6.- Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que al menos un agente coadyuvante de dispersión y/o trituración presente en un % en peso con respecto al material mineral seco total de un 0 a un 2 %, preferentemente de un 0,2 a un 1,4 %, y lo más preferentemente de un 0,5 a un 1,2 %, se añade antes, durante o después de la etapa (b).

7.- Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el material mineral está seleccionado entre carbonato de calcio natural o precipitado, arcilla, talco, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> o mezclas de los mismos.

8.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por que el material mineral está seleccionado entre carbonato de calcio natural o precipitado, arcilla, talco o mezclas de los mismos.

35 9.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que el material mineral es una mezcla de carbonato de calcio natural y precipitado y arcilla.

10.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que el material mineral es una mezcla de carbonato de calcio natural y precipitado y talco.

40 11.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que el material mineral es una mezcla de carbonato de calcio natural y precipitado.

12.- Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por que la fracción en peso de PCC con respecto al peso total de GCC y PCC es de un 10 a un 90 %, preferentemente de un 20 a un 80 % en peso y lo más preferentemente de un 30 a un 70 %.

45 13.- Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el material mineral proporcionado en la etapa (a) está en forma de una suspensión acuosa y por que la suspensión acuosa contiene de un 10 a un 80 % en peso seco del material mineral, preferentemente de un 50 a un 80 % y lo más preferentemente de un 60 a un 78 %.

## ES 2 766 251 T3

14.- Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que el material mineral proporcionado en forma de una suspensión acuosa en la etapa (a) es carbonato de calcio natural.

15.- Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que se lleva a cabo la etapa (c).

5 16.- Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por que se lleva a cabo la etapa (d).