



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

08-30890

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

PROCESO DE PREPARACION DE MATERIAL MINERAL CON PERLAS DE MOLIENDA

DE OXIDO DE CIRCONIO Y OXIDO DE CERIO, PRODUCTOS OBTENIDOS Y SUS USOS.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

COIF 11/18

71. SOLICITANTE

ONYA DEVELOPMENT AG

DOMICILIO

OFTRINGEN, SUIZA

74. APODERADO

DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D. C.,



No. 08-030890-00000-0000

Fecha: 2006-03-28 15:52:00 Dep. 2029 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTE/IIYU Eva. 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 181 73

**FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT**

ENTRADA EN FASE NACIONAL

16 abril 2008

SOLICITUD DE:

☒

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☒

Capítulo I

☐

Capítulo II

2

**SOLICITANTE
(71)**

Nombre: **OMYA DEVELOPMENT AG**

Dirección: 42 Baslerstrasse, CH-4665
Oftringen, Suiza

Nacionalidad o domicilio: Oftringen, Suiza

Lugar de Constitución: Suiza

Teléfono

Fax

E-mail

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Número

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)**

Nombre: **DILIA MARÍA RODRÍGUEZ
D'ALEMAN**

Dirección: Carrera 11 No. 86-53, piso 6

Teléfono: 6 181088 Fax: 6350824

E-mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Número

41.654.882

TP

20824 CSJ

4

**INVENTOR(ES)
(72)**

Nombre: **RAINER, Christian
POHL, Michael**

Dirección: Treffnerstrasse 62I, A-9500 Villach, Austria
H. v. Tuerlin Str. 11, A-9500 Villach, Austria

Nacionalidad o domicilio: Villach, Austria

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. **PCT/IB2006/002647** Fecha: **12 de septiembre de 2006**

Publicación Internacional No. **WO/2007/031868 A1** Fecha: **22 de marzo de 2007**

6

**TÍTULO (54): PROCESO DE PREPARACIÓN DE MATERIAL MINERAL CON PERLAS DE
MOLIENDA DE ÓXIDO DE CIRCONIO Y ÓXIDO DE CERIO PRODUCTOS OBTENIDOS Y SUS USOS**

7

Clasificación Internacional (51) **C01F 11/18**

8 Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

EUROPA

16 de septiembre de 2005

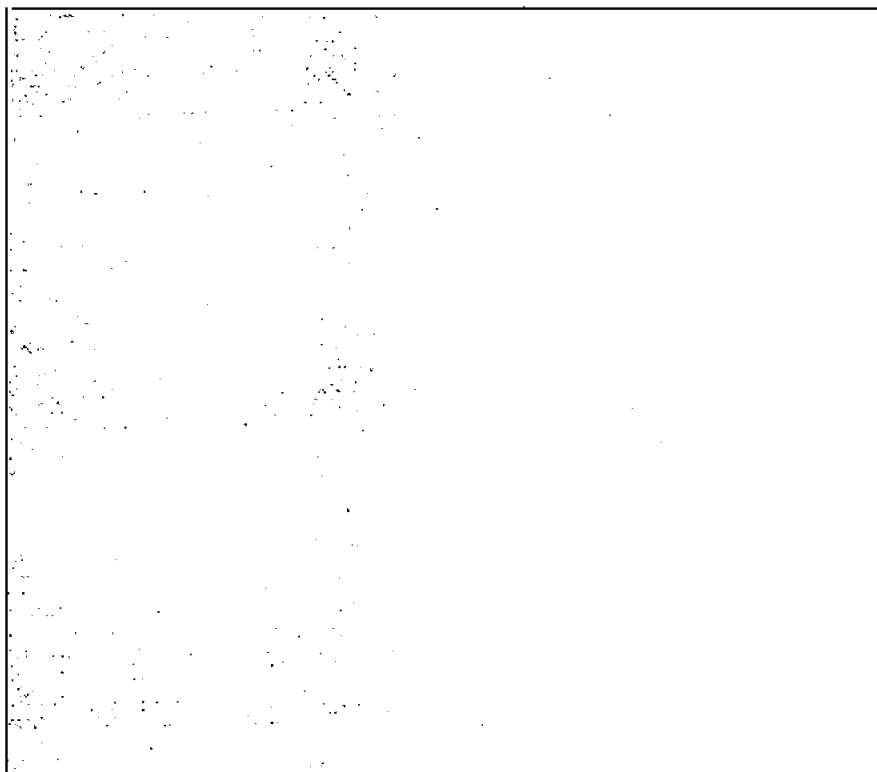
05077112.0

SI ☒ NO ☐

9 Comprobante de pago No. **08-23.825** **Fecha** **18 de marzo de 2006**

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☒ Poderes si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia de contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 X 12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional
- ☐ Otros

11 FIGURA CARACTERÍSTICA



12 Solicito la concesión de la patente

NOMBRE : DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:

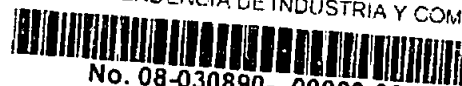
C.C. 41.654.882

T.P. 20824

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 80017608

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-030890- -00000-0000

Fecha: 2008-03-28 15:52:00 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTE IYII Eve: 378 FASENACIONAL
Act. 411 PRESENTACION Folios: 101

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 23,825
FECHA : MARZO 18 DE 2008

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nc. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MORET Y CO. COLOMBIA	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	2661310	18/03/2008	5,875,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50000-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	501,000.00
		TOTAL :	501,000.00

CON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

P=1124

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
22 March 2007 (22.03.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/031868 A1

(51) International Patent Classification:

C01F 11/18 (2006.01) C09C 1/36 (2006.01)
C09C 3/04 (2006.01) C09C 1/40 (2006.01)
C09C 1/02 (2006.01) B02C 17/20 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/IB2006/002647

(22) International Filing Date:

12 September 2006 (12.09.2006)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

05077112.0 16 September 2005 (16.09.2005) EP

(71) Applicant (for all designated States except US): **OMYA DEVELOPMENT AG** [CH/CH]; 42 Baslerstrasse, CH-4665 Oftringen (CH).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **RAINER, Christian** [AT/AT]; Treffnerstrasse 62f, A-9500 Villach (AT). **POHL, Michael** [AT/AT]; H.-v.-Tuerlin Str. 11, A-9500 Villach (AT).

(74) Agent: **HESSANT, Eric**; Coatex S.A.S., 35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: PROCESS OF PREPARING MINERAL MATERIAL WITH PARTICULAR CERIA-CONTAINING ZIRCONIUM OXIDE GRINDING BEADS, OBTAINED PRODUCTS AND THEIR USES

(57) Abstract: An object of the present invention is to provide a process to grind at least one mineral material in the presence of ceria (CeO₂)-containing zirconium oxide grinding heads having a specific ceria content (of between 14 and 20 % by weight relative to the total weight of said bead, preferably of between 15 and 18 %, and most preferably of approximately 16 %), and a specific average grain size (of less than 1 µm, preferably of less than 0.5 µm, and most preferably of less than 0.3 µm), wherein such heads are more resistant to wear than conventional beads of the prior art. An other object of the present invention lies in the ground material in the form of an aqueous suspension and in the form of a dry product. An other object of the present invention lies in the uses of such products in any sector making use of mineral materials, and notably in the paper, paint and plastic industries.

WO 2007/031868 A1

PROCESS OF PREPARING MINERAL MATERIAL WITH PARTICULAR CERIA-
CONTAINING ZIRCONIUM OXIDE GRINDING BEADS, OBTAINED PRODUCTS
AND THEIR USES

5

It is an object of the present invention to provide a process to grind at least one mineral material in the presence of ceria (CeO_2)-containing zirconium oxide grinding beads having a specific ceria content (of between 14 and 20 % by weight relative to the total weight of said bead, preferably of between 15 and 18 %, and most preferably of approximately 16 %), and a average grain size after sintering (of less than 1 μm , preferably of less than 0.5 μm , and most preferably of less than 0.3 μm).

10

This grain size is determined by analysis of scanning electron microscope images of the beads. Bead ceria content is analysed by ICP Optical Emission Spectrometry.

15

It is also an object of the present invention to provide a process to grind at least one mineral material in the presence of the abovesaid ceria-containing zirconium oxide grinding beads, wherein such beads are more resistant to wear than conventional beads of the prior art.

20

It is another object of the present invention to provide a process to grind at least one mineral material in the presence of the abovesaid ceria-containing zirconium oxide grinding beads, wherein such beads are more resistant to wear than conventional beads of the prior art, especially when grinding occurs under alkaline conditions (at a pH of above 7, preferably of above 10, and most preferably of above 11), and / or at high temperature (of above 60 $^{\circ}\text{C}$, preferably of above 90 $^{\circ}\text{C}$, and most preferably of above 100 $^{\circ}\text{C}$).

25

It is also an object of the present invention to provide a process to grind at least one mineral material in the presence of ceria-containing zirconium oxide grinding beads, wherein at least one mineral is calcium carbonate, and preferably wherein said mineral is a mixture of ground calcium carbonate (GCC) and precipitated calcium carbonate (PCC).

30

Ground calcium carbonate is calcium carbonate obtained from natural sources, such as limestone, marble or chalk, and processed through a treatment such as grinding. Precipitated calcium carbonate is a synthesized material, generally obtained by precipitation following reaction of carbon dioxide and lime in an aqueous environment.

- 5 This PCC may be rhombohedral and/or scalenohedral and/or aragonitic. According to the needs of the man skilled in the art, this GCC or PCC may additionally be surface treated, for example with stearine

- 10 Another object of the present invention lies in the products obtained through the use of the process according to the invention, and their uses in any sector making use of mineral material, and notably in the paper, paint and plastic industries.

- 15 In the field of mineral processing by wet grinding, and notably concerning the wet grinding of calcium carbonate, it is well known to use various grinding media, such as sand, glass balls, stearite balls, molocite balls, steel balls or nylon balls, as indicated in the prior art disclosed in the document FR 2 203 681. However, such grinding media have the disadvantage of contaminating the material to be ground, due to their rapid wear, thus leading to costly operations in order to clean the grinding installations, to purify the material that have been ground and polluted by such grinding media, and to
- 20 frequently renew the abovesaid grinding aid agents.

- To overcome the inconveniences of such grinding media, the skilled man in the art has developed new grinding media containing zirconium. As such, it is now well known to use zirconium beads as grinding media.

- 25 JP 59 192 796 discloses a coating composition for photogravure paper, including cubic calcium carbonate particles obtained by wet crushing in a sand mill; it is mentioned that the sand mill treatment can be carried out in a sand mill, attrition mill, attritor mill, or agitation mill under wet conditions using Ottawa sand, glass beads, ceramic beads, or
- 30 zirconium beads as crushing medium, during a continuous or batch process.

It has further to be noted that material comprising zirconium oxide can be used for the wet grinding of mineral material.

CN 1 359 986 discloses a process to prepare flaky heavy calcium carbonate including the steps of selecting altered calcite or coarse-grain marble, pulverizing this material, preparing a slurry of this material, superfine ball-grinding this material with zirconium (or aluminium) oxide balls having a diameter of 0.5-1.2 mm and 1.5-2 mm in a ratio of (1-2):(1-3), for a period ranging from 30 to 60 minutes, and then press filtering and drying the so-ground material. The claimed advantages of such a process are a low cost, a reduced toxicity and the non-generation of environmental pollutants via this process. JP 09 150 072 teaches a calcium carbonate slurry for use as paper filler that is obtained by a process involving a preliminary dry crushing in a vertical roller mill, followed by a three stage wet style agitator-type milling using separable abrasive grains, which are based on silica or zirconia (zirconium oxide). Superior grades of calcium carbonate are obtained through the described cost competitive, energy efficient methods. Finally, FR 2 203 681, already cited in the present Application, discloses mill grinding media for the grinding of minerals suitable for use as pigments or fillers (such as chalk from coccolith shells and talcum); this media is said to consist of, by weight, 30-70 % ZrO_2 , 0.1-5% Al_2O_3 and 5-20% SiO_2 , and is preferably in the form of 0.5-10 cm diameter balls, or 0.05-0.5 centimetre diameter beads.

The skilled man in the art also knows that zirconium oxide stabilized by cerium oxide can be used as grinding media for wet milling of mineral material.

Processes to obtain such material are well described in the literature. For instance, JP 60 005 067 describes a process for the preparation of a zirconia sintered body by pre-sintering a moulded body of zirconia powder containing stabiliser, and then sintering this body at high temperature (1200-1800 °C) under high pressure (above 50 atmospheres); said stabiliser is preferably Y_2O_3 (yttrium oxide), MgO (magnesium oxide), CaO (calcium oxide) or CeO_2 (cerium oxide, also known as ceria). The obtained body exhibits high bending strength, tenacity, thermal stability, mechanical strength and oxygen-ion-conductivity at high temperature. JP 62 078 111 describes a process for the production of micro powders of stabilised zirconia by heating zirconia, silicon and Y_2O_3 , MgO , CaO or CeO_2 under a non-oxidative atmosphere at reduced pressure so that the impurities in the zirconia-containing raw material are evaporated and removed. The obtained products are useful as refractory material for the steel and glass industries, as a solid electrolyte for oxygen concentration measurement sensors, as abrasive material, as

pigments, or in the field of engineering ceramics. "Preparation of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ composite oxide with high specific surface area" (Xinshiji De Cuihau Kexue Yu Jishu, Quanguo Cuihuaxue Jihuiyi Lunwenji, 10th, Zhangjiajie, China, Oct. 15-19 2000, 2000, 119-120), describes the preparation of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ composites made by co-precipitation from cerium and zirconium-containing solutions in the presence of hexadecyl tri-methyl ammonium bromide and / or hexadecyl tri-methyl ammonium hydroxide, followed by calcination at 540 °C for 6 hours.

However, none of these documents reveal the use of zirconium oxide stabilized by cerium oxide for the wet grinding of mineral material.

Such products are easily available, as mentioned in commercial document published on the internet by the CERCOTM company (<http://www.cercolc.com/CerCo%20Grinding%20Media%20Selection%20Criteria.htm>). This document highlights some of the mechanical properties of CeZrO_2 -type zirconia, such as flexural strength, elastic modulus, compressive strength, Vicker's hardness, and fracture toughness, as compared to grinding media based on aluminium oxide. It is mentioned that such media can be used for the efficient particle size reduction of minerals such as alumina, bauxite, barium titanate, calcium carbonate, clay, kaolin, feldspar, nepheline, glass, gypsum, limestone, slax, magnesium, silica sand, talc, white cement, wollastonite and zinc.

Moreover, commercial documents published on the web by MÜHLMEIERTM (<http://www.muehlmeier.de>) describe the use of such zirconium oxide beads stabilised by cerium oxide as grinding media, suitable for use in a variety of applications such as in the paint and varnish industries, for the preparation of filler and coating pigments, as well as active substances for pharmaceutical, cosmetic and foods products. More precisely, this website discloses 20 % ceria-containing ceria-stabilised zirconium oxide grinding beads suitable for "endless" pigment grinding. The beads are said to be dense, homogeneous, sapphire-hard and chemically resistant. However, no particular conditions (in terms of specific values of temperature and / or pH) under which pigments are ground are disclosed. Moreover, no grain size of the bead material is indicated.

Finally, Zircoa™ promotes a milling media (Mill Mates™, <http://www.zircoa.com/product.fine.grain/mill.mates.html>) based on ceria-stabilised tetragonal zirconium polycrystal for the milling of minerals. This media allows for a finer particle size to be obtained and offers a high fracture toughness and hardness. The beads are said to be extremely wear resistant, and their controlled, consistent microstructure allows for a predictable media performance, favourable hardness and toughness. The weight percent of ceria is disclosed as being around 20 %. However, no grain size is disclosed and the temperature and pH resistance of the beads is not specifically mentioned. Finally, in "Ceramic Media with Improved Efficiency" (www.pcimag.com/CDA/ArticleInformation/coverstory/BNPCoverStoryItem/0,1848,23348,00.html), wherein the wear resistance and other mechanical properties of Mill Mates™ beads are discussed, the grain size of these beads are disclosed as being less than 1 micron in Figure 1. It is also disclosed that these beads are stable in "moist elevated temperature environments", the elevated temperature being defined earlier as lying between 200-300°C.

In conclusion, none of these documents which deal with CeO₂-ZrO₂ grinding beads available on the market, teach the ceria content and grain size of the beads after bead sintering used in the processes of the present invention, nor that they may be used under the specific grinding conditions which are an object of the process according to the invention. These documents do not specifically reveal the particular combinations of characteristics of the CeO₂-ZrO₂ beads which are also an object of the invention, and which relate to the ceria content of said beads (of between 14 and 20 % by weight relative to the total weight of said bead, preferably of between 15 and 18 %, and most preferably of approximately 16 %), and the average grain size after sintering of the grains forming said bead (of less than 1 µm, preferably of less than 0.5 µm, and most preferably of less than 0.3 µm).

In view of the above, there is a need to find a solution to the problem of grinding media wear resistance, especially when used under alkaline conditions (more precisely at a pH of above 7, preferably of above 10, and most preferably of above 11) and/or at high temperatures (more precisely at a temperature of above 60°C, preferably of above 90°C, most preferably of above 100°C), for the grinding of mineral material. One object of the invention is to propose a solution to this problem.

It is noteworthy that this temperature refers to the temperature reached by the mill contents at any one point in the mill. In particular, the mill contents at the mill base may be subject to a higher temperature as a result of a higher hydrostatic pressure.

5

The invention relates to a process to grind at least one mineral material in the presence of ceria-containing zirconium oxide grinding beads having a specific ceria content (of between 14 and 20 % by weight relative to the total weight of said bead, preferably of between 15 and 18 % and most preferably of approximately 16 %), and a specific
10 average grain size after sintering (of less than 1 μm , preferably of less than 0.5 μm , and most preferably of less than 0.3 μm).

The invention also relates to a process to grind at least one mineral material in the presence of the abovesaid ceria-containing zirconium oxide grinding beads, wherein
15 such beads are surprisingly more resistant to wear than beads of the prior art.

The invention also relates to a process to grind at least one mineral material in the presence of the abovesaid ceria-containing zirconium oxide grinding beads, wherein such beads exhibit surprising and significant wear resistance, especially when grinding
20 occurs under alkaline conditions (at a pH of above 7, preferably of above 10, and most preferably of above 11), and / or at high temperature (at a temperature of above 60°C, preferably of above 90°C, and most preferably of above 100°C).

The invention also relates to a process to grind at least one mineral material in the presence of ceria-containing zirconium oxide grinding beads, wherein at least one
25 mineral is calcium carbonate, and preferably said mineral is a mixture of ground calcium carbonate (GCC) and precipitated calcium carbonate (PCC).

Accordingly, a first object of the present invention is a process of preparing a ground
30 mineral material, comprising the steps of:

- a) providing at least one mineral material, optionally in the form of an aqueous suspension,

- b) grinding the mineral material,
- c) optionally screening and / or upconcentrating the ground mineral material obtained following step (b),
- d) optionally drying the ground mineral material obtained following step (b) or (c)

5

characterised in that said grinding during step (b) is performed in the presence of ceria-containing zirconium oxide grinding beads having:

- a ceria content of between 14 and 20 % by weight relative to the total weight of said bead, preferably of between 15 and 18 % by weight relative to the total weight of said bead, and most preferably of approximately 16 % by weight relative to the total weight of said bead ; and
- an average grain size after sintering of the grains forming said beads of less than 1 μm , preferably of less than 0.5 μm , and most preferably of less than 0.3 μm .

15

This process is also characterised in that the beads have an original diameter prior to grinding of between 0.2 and 1.5 mm, preferably of between 0.4 and 1.0 mm.

This process is also characterised in that step (b) occurs at a pH of above 7, preferably of above 10, and most preferably of above 11.

20

This pH increase can be the result of, for example, one or more of the following: by the addition of a base, preferably of a base of a mono or divalent cation, most preferably of sodium or calcium, by the addition of an alkaline preparation of a biocide, or by the release of hydroxide, such as $\text{Ca}(\text{OH})_2$, during grinding of a material, such as during the co-grinding of PCC and GCC. The Applicant indicates that he knows of French patent application number 05 00779, not yet published at the date of filing of the present patent application, which mentions biocides that may be added during the grinding step (b).

25

30

This process is also characterised in that step (b) occurs at a temperature of above 60°C, preferably of above 90°C, and most preferably of above 100°C.

This process is also characterised in that the concentration of mineral material to be ground in step (b) is from 10 to 80 % (by dry weight of mineral material), preferably from 50 to 80 %, and most preferably from 60 to 78 %.

- 5 This process is also characterised in that at least one dispersing and / or grinding aid agent present in a weight % relative to the total dry mineral material ranging from 0 to 2 %, preferably from 0.2 to 1.4 %, and most preferably from 0.5 to 1.2 %, may be added before, during or after step (b).
- 10 The skilled man in the art will choose the dispersing and / or grinding aid agent as a function of the properties he wishes to achieve. He can use, for instance, homopolymers of (meth)acrylic acid and / or copolymers of (meth)acrylic acid in combination with other water soluble monomers, such homo- and copolymers, which are totally or partially neutralised. Such dispersants may be added to obtain a stable Brookfield™
- 15 viscosity of less than 3000 mPa.s, preferably of less than 1000 mPa.s measured at 25°C.

This process is also characterised in that the mineral material to be ground is selected from among natural or precipitated calcium carbonate, clay, talc, Al_2O_3 , TiO_2 or mixtures thereof.

- 20 Preferably, the mineral material is selected from among natural or precipitated calcium carbonate, clay, talc or mixtures thereof. More preferably, it is a mixture of natural and precipitated calcium carbonate and clay, or a mixture of natural and precipitated calcium carbonate and talc.

- 25 Most preferably, it is a mixture of natural and precipitated calcium carbonate.

- 30 According to the embodiment wherein the mineral to be ground includes GCC and PCC, the process is also characterised in that the PCC present accounts for 10 to 90 % by weight of the total combined PCC and GCC weight, preferably from 20 to 80 % by weight of the total combined PCC and GCC weight, and most preferably from 30 to 70 % by weight of the total combined PCC and GCC weight.

The process is also characterised in that the ground mineral material obtained following step (b) presents a fraction of particles finer than 1 μm of greater than 80 %, preferably of greater than 85 %, more preferably of greater than 90 %, and even more preferably of greater than 95 %. This ground mineral material may additionally present a BET specific surface area of less than 25 m^2/g .

When the fraction of particles finer than 1 μm is greater than 95 %, the BET specific surface area is preferably less than 25 m^2/g . When the fraction of particles finer than 1 μm is greater than 90 %, greater than 85 %, and greater than 80%, the BET specific surface area is preferably less than 20 m^2/g , less than 18 m^2/g , and less than 15 m^2/g , respectively.

The process according to the invention is also characterised in that in step (a), the mineral material is provided as an aqueous suspension, and in that this aqueous suspension contains from 10 to 80 % by dry weight of mineral material, preferably from 50 to 80 %, and most preferably from 60 to 78 %. Said aqueous suspension may result from the dispersion of mineral material in the form of a wet cake.

According to the above embodiment requiring that at least one mineral provided in step (a) be in the form of an aqueous suspension, the process according to the invention is also characterised in that this mineral material is a natural calcium carbonate.

In this particular embodiment, the wet ground natural calcium carbonate may be subjected to a wet beneficiation step prior to step (b), allowing the removal of impurities, such as silicate impurities, for instance by froth flotation.

In another embodiment, the process according to the invention is also characterised in that step (c) is carried out.

In another embodiment, the process according to the invention is also characterised in that step (d) is carried out.

Another object of the present invention lies in the ground mineral material characterised in that it is obtained by the process according to the invention.

Another object of the invention lies in ground mineral material characterised in that it is
5 in the form of an aqueous suspension and in that the slurry water features a $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$
weight ratio of from 4 to 6.5, preferably of from 4.6 to 5.7, and most preferably of 5.3.
Zirconia (ZrO_2) and ceria (CeO_2) contents are determined based on ICP-OES analysis.

The previous embodiment may be further characterised in that the slurry water passed
10 through a 40 micron sieve contains less than 1000 ppm of ZrO_2 and less than 200 ppm
 CeO_2 .

It may also be characterised in that the ground mineral material contains natural or
precipitated calcium carbonate, clay, talc, or mixtures thereof, and most preferably
15 contains natural and precipitated calcium carbonate.

It may also be characterised in that the ground mineral material presents a steepness
factor of at least about 30, preferably of at least about 40, most preferably of at least
about 45. The steepness factor is defined as $d_{30} / d_{70} \times 100$, where d_x is the equivalent
20 spherical diameter relative to which x % by weight of the particles are finer.

The ground material may also feature a d_{50} from about 0.2 to 2.0 μm , preferably from
0.2 to 0.8 μm , and most preferably from 0.25 to 0.45 μm . This d_{50} value is determined
using a Sedigraph 5100TM.

25 It is also characterised in that it may present a fraction of particles finer than 1 μm of
greater than 80 %, preferably of greater than 85 %, more preferably of greater than 90
%, and even more preferably of greater than 95 %. This ground mineral material may
additionally present a BET specific surface area of less than 25 m^2/g .

30 When the fraction of particles finer than 1 μm is greater than 95 %, the BET specific
surface area is preferably less than 25 m^2/g . When the fraction of particles finer than 1
 μm is greater than 90 %, greater than 85 %, and greater than 80%, the BET specific

surface area is preferably less than 20 m²/g, less than 18 m²/g, and less than 15 m²/g, respectively.

It may also be characterised in that the aqueous suspension of ground mineral material
5 contains at least one dispersing and / or grinding aid agent present in a weight % relative to the total dry mineral material ranging from 0 to 2 %, preferably from 0.2 to 1.4 %, and most preferably from 0.5 to 1.2 %.

Another object of the invention lies in ground mineral material characterised in that it is
10 in the form of a dry product and features a ZrO₂/CeO₂ weight ratio of 4 to 6.5, preferably of 4.6 to 5.7, and most preferably of 5.3.

Ground mineral material in a dry form is also characterised in that it contains natural or precipitated calcium carbonate, clay, talc, or mixtures thereof, and preferably contains
15 natural and precipitated calcium carbonate.

It is also characterised in that it may present a steepness factor of at least about 30, preferably of at least about 40, and most preferably of at least about 45.

20 The ground material in dry form may also feature a d₅₀ from about 0.2 to 2.0 µm, preferably from 0.2 to 0.8 µm, and most preferably from 0.25 to 0.45 µm.

It is also characterised in that it may present a fraction of particles finer than 1 µm of greater than 80 %, preferably of greater than 85 %, more preferably of greater than 90
25 %, and even more preferably of greater than 95 %. This ground mineral material may additionally present a BET specific surface area of less than 25 m²/g.

When the fraction of particles finer than 1 µm is greater than 95 %, the BET specific surface area is preferably less than 25 m²/g. When the fraction of particles finer than 1
30 µm is greater than 90 %, greater than 85 %, and greater than 80%, the BET specific surface area is preferably less than 20 m²/g, less than 18 m²/g, and less than 15 m²/g, respectively.

Finally, another object of the present invention lies in the use of the products according to the invention, in any sector making use of mineral material, and notably in paper, paper coatings, paints and plastics.

5

EXAMPLES

The following examples are intended to illustrate certain embodiments of the invention and are non-limitative.

Median diameter (d_{50}) and the fraction of particles featuring a diameter below a given diameter value were measured using a Sedigraph 5100™.

15 EXAMPLE 1

This example illustrates a process of grinding a mineral material which is calcium carbonate, under classical conditions (pH=8, temperature is below 90 °C, pressure is below 1 bar) and also under high pH (above 8) and / or high temperature (above 90 °C) and / or high pressure (above 3 bars) according to:

- the prior art: with the use of fused $ZrSiO_4$ grinding beads (tests n° 1 to n° 5), and also with the use of ceria-containing zirconium oxide grinding beads commercialised by Zirco™ under the name Mill Mates™, the ceria content of said bead being approximately 20 % by weight relative to the total weight of said bead (tests n° 6 to 10)
- the invention (tests n° 11 to 15): ceria-containing zirconium oxide grinding beads having :
 - a the ceria content of said bead is 16 % by weight relative to the total weight of said bead, and
 - an average grain size after sintering of the grains forming said bead of 0.4 μm .
 - and a bead diameter of 0.45 mm

30

For tests n° 1 to 15, a natural calcium carbonate having 75 % by dry weight of the particles with a mean diameter below 1 µm, was ground in a media mill.

For each example, the temperature, the pH, the pressure and the content of water (the water content being defined as the weight fraction of water relative to the total weight of the suspension) have been reported in table 1.

For each example, the rate of bead wear has been measured and expressed in terms of a “Mass loss of beads per tonne mineral produced”, said mineral produced corresponding to that ground from a starting state characterised by a fraction of particles finer than 2 µm, to reach an end state characterised by a d₅₀ value. These values are measured by a Sedigraph 5100™. This information is reported in Table 1.

Table 1

Starting State	% particles with a diameter less than 2 µm	65	65	65	65	60
End State	d ₅₀ (µm)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.4
Grinding conditions	pH	8	12	12	8	8
	Temperature (°C)	< 90	< 90	150	150	150
	Pressure (bar)	< 1	< 1	3	3	3
	Water content (%)	80	80	80	80	22
Mass loss of beads per tonne mineral produced (g/tonne)	Market fused ZrSiO ₄ (prior art)	4 000 ¹	40 000 ²	> 40 000 ³	6 000 ⁴	1 600 ⁵
	Market ceria-containing zirconium oxide grinding beads (prior art)	170 ⁶	330 ⁷	17 000 ⁸	8 300 ⁹	670 ¹⁰
	ceria-containing zirconium oxide grinding beads (invention)	165 ¹¹	220 ¹²	300 ¹³	670 ¹⁴	100 ¹⁵

Table 1 : Mass loss of beads per tonne mineral produced, measured under various grinding conditions according to a process using grinding beads of the prior art (fused ZrSiO₄ beads and ceria-containing zirconium oxide grinding beads featuring 20 % by weight of ceria relative to the total weight of said beads), and according to the invention

(ceria-containing zirconium oxide grinding beads featuring 16 % by weight relative to the total weight of said bead, with an average grain size after sintering of the grains forming said beads of 0.4 μm , and said beads have a median diameter of 0.45 mm) – the exponent indicates the number of the corresponding test.

5

Table 1 clearly demonstrates that the use of ceria-containing zirconium oxide grinding beads according to the invention leads to a mass loss of beads per tonne mineral produced that is significantly lower than that obtained following the same process with the use of beads of the prior art.

10

EXAMPLE 2

This example illustrates the use of a process according to the invention wherein a natural calcium carbonate is ground with the use of ceria-containing zirconium oxide grinding beads with a ceria content of 16 % by weight relative to the total weight of said bead, an average grain size after sintering of the grains forming said bead of 0.4 μm , and a median bead diameter of 0.45 mm. The ground material is then added to a coating formulation used to coat a base paper.

20

Ground calcium carbonate presenting a median diameter of 1.5 μm was wet-ground at a solids content of 74.5% in the presence of the following additives: 1.51% sodium polyacrylate, in a two-pass process using the above-mentioned ceria-comprising zirconium oxide grinding beads. The specific grinding energy required to obtain a final GCC with a fraction of particles less of diameter less than 1 micron of 97 % for this material was of 270 kWh/t.

25

The obtained slurry of the ground GCC material featuring a subsequently diluted solids content of 75 % was then added to a standard paper coating formulation made up of the following proportions of components :

30

100 parts	ground GCC material
10.5 parts	SBR latex

0.5 parts	synthetic thickener
0.2 parts	polyvinyl alcohol
0.2 parts	optical brightening agent

- 5 The above coating was adjusted to a final solids content of 68 % and applied on a standard pre-coated wood-free base paper with a grammage of 71 g/m² at a coat weight of 10 g/m²/side. This coated base paper was then calendered using a supercalender under the following calendering conditions: calender speed of 800 m/min, calender load of 200 kN/cm and a temperature of 105 °C.

10

The gloss of the coated paper surface was of 70 % Tappi 75°.

EXAMPLE 3

15

- This example illustrates the use a process according to the invention wherein two minerals, a natural calcium carbonate and a precipitated calcium carbonate, are co-ground with the use of ceria-containing zirconium oxide grinding beads with a ceria content of 16 % by weight relative to the total weight of said bead, an average grain size after sintering of the grains forming said bead of 0.4 µm, and a median bead diameter of 0.45 mm. The co-ground material is then added to a coating formulation used to coat a base paper.

- 25 A 76 % solids content slurry of ground calcium carbonate presenting a median GCC diameter of 1.4 µm was ground in the presence of a 51 % solids content PCC slurry with a median PCC diameter of 0.75 µm. The PCC to GCC weight ratio in the mill was of 50:50. The total solids content of the slurry in the mill was of 61 % and the median diameter of 1.1. The grinder contents were then co-ground in the presence of the following total additives content: 0.95 wt% sodium polyacrylate, using ceria-comprising zirconium oxide grinding beads featuring a median bead diameter of 0.45 mm, a CeO₂ content of 16 % by weight relative to the total bead weight, and a grain size after sintering of 0.4 µm. The specific grinding energy required to obtain a final co-ground

GCC with a fraction of particles less than 1 micron of 97 % for this material was of 200 kWh/t.

The obtained slurry of the co-processed material featuring a solids content of 70.2% was then added to a standard paper coating formulation made up of the following weight proportions of components :

	100 parts	co-processed material
	10.5 parts	SBR latex
10	0.5 parts	synthetic thickener
	0.2 parts	polyvinyl alcohol
	0.2 parts	optical brightening agent

The above coating was adjusted to a final solids content of 68 % and applied on a standard pre-coated wood-free base paper with a grammage of 71 g/m² at a coat weight of 10 g/m²/side. This coated base paper was then calendered using a supercalender under the following calendering conditions: calender speed of 800 m/min, calender load of 200 kN/cm and a temperature of 105°C.

The gloss of the coated paper surface was of 72 % Tappi 75°.

The above results are summarised in Table 2.

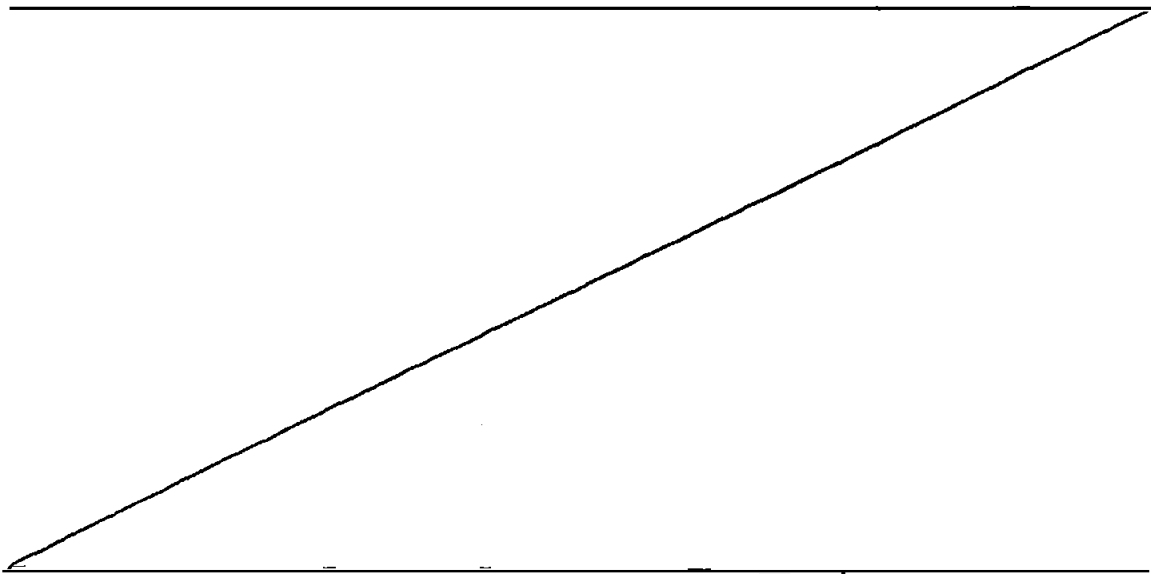


Table 2

	Example 1	Example 2
Fraction of particles finer than 1 micron in the final ground product	97 %	97 %
BET specific surface area of the final ground product	28 g/m ²	23 g/m ²
Steepness factor of the final ground product	35	42
Median diameter of the final ground product	0.27 µm	0.27 µm
Total specific grinding energy required to produce the product	270 kWh/t	200 kWh/t
Tappi 75 gloss of paper coated with a formulation comprising the product	70 %	72 %
Brightness of paper coated with a formulation comprising the product	95.1 %	96.5 %
Opacity of paper coated with a formulation comprising the product	89.7 %	90.2 %

Table 2 illustrates that the process according to the invention allows the skilled man in the art to obtain a calcium carbonate product which leads to improved optical properties in a coated paper, at reduced specific grinding energy.

EXAMPLE 4

This example illustrates the use of a process according to the invention wherein 3 minerals, a natural calcium carbonate a precipitated calcium carbonate and a clay, are co-ground with the use of ceria-containing zirconium oxide grinding beads with a ceria content of 16 % by weight relative to the total weight of said bead, an average grain size after sintering of the grains forming said bead of 0.4 µm, and a median bead diameter of 0,45 mm. The co-ground material is then added to a coating formulation used to coat a base paper, and the resulting gloss is measured.

The following materials were co-ground :

- a 74 % solids content slurry of ground calcium carbonate presenting a median GCC diameter of 1.4 µm and prepared using 0.27 % weight (by weight of dry GCC) of an homopolymer of acrylic acid,

- a 51 % solids content PCC slurry with a median PCC diameter of 0.8 μm and prepared using 0.7 % weight (by dry weight of PCC) of an homopolymer of acrylic acid,
- and a 68 % solids content slurry of clay commercialized by HUBERTM under the name LithoprintTM.

The weight ratio PCC:GCC:clay in the mill was of 45:45:10.

The total solids content of the slurry in the mill was of 72 % and the median diameter was of 0.4 and 0.5 μm for the 2 tests illustrating the invention.

The grinder contents were then co-ground in the presence of the following total additives content:

- respectively 0.4 and 0.2 weight % (by dry weight of mineral matter) of an homopolymer of acrylic acid, where 14 mol % of the carboxylic functions are neutralized by sodium hydroxyde, having a molecular weight of 5 600 g/mol, and a polydispersity equal to 2.4,
- using ceria-comprising zirconium oxide grinding beads featuring a median bead diameter of 0.45 mm, a CeO₂ content of 16 % by weight relative to the total bead weight, and a grain size after sintering of 0.45 μm ,

leading to a coground material exhibiting a median diameter respectively of 0.4 and 0.5 μm .

The 2 obtained slurry of the co-processed material was then added to a standard paper coating formulation made up of the following weight proportions of components :

100 parts	co-processed material
11 parts	SBR latex (DL 966 commercialized by DOW CHEMICALS TM)
0.5 parts	synthetic thickener (CMC FF5 commercialized by FINNIFIX TM)
0.4 parts	polyvinyl alcohol (PVA 4-98 commercialized by CLARIANT TM)
0.6 parts	optical brightening agent (Blancophor TM P commercialized by BAYER TM)

The above coating was applied on a standard topcoat base paper with a grammage of 78 g/m² at a coat weight of 10 g/m²/side. This coated base paper was then calendered using

a supercalender under the following calendering conditions: calender speed of 300 m/min, calender load of 170 kN/m and a temperature of 80°C.

5 For the coground material exhibiting a median diameter of 0.4 μm , the gloss of the coated paper surface was of 73 % Tappi 75° and 45 % DIN 75°.

By comparison, the same coating manufactured with 100 parts of a GCC having a median diameter of 0.4 μm was of 70 % Tappi 75° and 35 % DIN 75°.

10 For the coground material exhibiting a median diameter of 0.5 μm , the gloss of the coated paper surface was of 68 % Tappi 75° and 40 % DIN 75°.

By comparison, the same coating manufactured with 100 parts of a GCC having a median diameter of 0.4 μm was of 63 % Tappi 75° and 33 % DIN 75°.

CLAIMS

1 – Process of preparing a ground mineral material, comprising the steps of:

5

- a) providing at least one mineral material, optionally in the form of an aqueous suspension,
- b) grinding the mineral material,
- c) optionally screening and / or upconcentrating the ground mineral material
- 10 obtained following step (b),
- d) optionally drying the ground mineral material obtained following step (b) or (c)

characterised in that said grinding during step (b) is performed in the presence of ceria-containing zirconium oxide grinding beads having:

15

- a ceria content of between 14 and 20 % by weight relative to the total weight of said bead, preferably of between 15 and 18 % by weight relative to the total weight of said bead, and most preferably of approximately 16 % by weight relative to the total weight of said bead ; and
- 20 - an average grain size after sintering of the grains forming said bead with a median diameter of less than 1 μm , preferably of less than 0.5 μm , and most preferably of less than 0.3 μm .

25

2 - Process according to claim 1, characterised in that the beads have an original diameter of between 0.2 and 1.5 mm, and preferably of between 0.4 and 1.0 mm.

3 - Process according to any one of claims 1 or 2, characterised in that step (b) occurs at a pH of above 7, preferably of above 10, and most preferably of above 11.

30

4 - Process according to any one of claims 1 to 3, characterised in that step (b) occurs at a temperature of above 60°C, preferably of above 90°C, and most preferably of above 100°C.

35

5 - Process according to any one of claims 1 to 4, characterised in that the concentration of mineral material to be ground in step (b) is in slurry form at a solids content of from

10 to 80 % (by dry weight of mineral material), preferably from 50 to 80 %, and most preferably from 60 to 78 %.

5 6 - Process according to any one of claims 1 to 5, characterised in that at least one dispersing and / or grinding aid agent present in a weight % relative to the total dry mineral material ranging from 0 to 2 %, preferably from 0.2 to 1.4 %, and most preferably from 0.5 to 1.2 %, is added before, during or after step (b).

10 7 - Process according to any one of claims 1 to 6, characterised in that the mineral material is selected among from natural or precipitated calcium carbonate, clay, talc, Al_2O_3 , TiO_2 or mixtures thereof.

15 8 - Process according to claim 7, characterised in that the mineral material is selected among from natural or precipitated calcium carbonate, clay, talc or mixtures thereof.

9 - Process according to claim 8, characterised in that the mineral material is a mixture of natural and precipitated calcium carbonate and clay.

20 10 - Process according to claim 8, characterised in that the mineral material is a mixture of natural and precipitated calcium carbonate and talc.

11 - Process according to claim 8, characterised in that the mineral material is a mixture of natural and precipitated calcium carbonate.

25 12 - Process according to any one of claims 9 to 11, characterised in that the weight fraction of PCC relative to the total weight of GCC and PCC is from 10 to 90 %, preferably from 20 to 80 %, and most preferably from 30 to 70 %.

30 13 - Process according to any one of claims 1 to 12, characterised in that the mineral material provided in step (a) is in the form of an aqueous suspension and in that the aqueous suspension contains from 10 to 80 % by dry weight of mineral material, preferably from 50 to 80 %, and most preferably from 60 to 78 %.

14 - Process according to any one of claims 1 to 13, characterised in that the mineral material provided in the form of an aqueous suspension in step (a) is natural calcium carbonate.

5 15 - Process according to any one of claims 1 to 14, characterised in that step (c) is carried out.

16 - Process according to any one of claims 1 to 15, characterised in that step (d) is carried out.

10

17 - Ground mineral material characterised in that it is obtained by the process according to any one of claims 1 to 16.

15

18 - Ground mineral material characterised in that it is in the form of an aqueous suspension and in that the slurry water features a $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ weight ratio of 4 to 6.5, preferably of 4.6 to 5.7, and most preferably of 5.3.

20

19 - Ground mineral material according to claim 18, characterised in that the slurry water passed through a 40 micron sieve contains less than 1000 ppm of ZrO_2 and less than 200 ppm CeO_2

25

20 - Ground mineral material according to any one of claims 18 or 19, characterised in that it comprises natural or precipitated calcium carbonate, clay, talc, or mixtures thereof, and preferably contains natural and precipitated calcium carbonate.

30

21 - Ground mineral material according to any one of claims 18 to 20, characterised in that it presents a steepness factor of at least about 30, preferably of at least about 40, and most preferably of at least about 45.

22 - Ground mineral material according to any one of claims 18 to 21, characterised in that it features a d_{50} from about 0.2 to 2.0 μm , preferably from 0.2 to 0.8 μm , and most preferably from 0.25 to 0.45 μm .

23 - Ground mineral material according to any one of claims 18 to 22, characterised in that it presents a fraction of particles finer than 1 micron greater than 80%, preferably of greater than 85%, more preferably of greater than 90%, and even more preferably of greater than 95%.

5

24 - Ground mineral material according to claim 23, characterised in that it presents a BET specific surface area of less than 25 m²/g.

10 25 - Ground mineral material according to claim 24, characterised in that for a fraction of particles finer than 1 µm of greater than 95 %, the BET specific surface area is less than 25 m²/g.

15 26 - Ground mineral material according to claim 24, characterised in that for a fraction of particles finer than 1 µm of greater than 90 %, the BET specific surface area is less than 20 m²/g.

20 27 - Ground mineral material according to claim 24, characterised in that for a fraction of particles finer than 1 µm of greater than 85 %, the BET specific surface area is less than 18 m²/g.

28 - Ground mineral material according to claim 24, characterised in that for a fraction of particles finer than 1 µm of greater than 80 %, the BET specific surface area is less than 15 m²/g.

25 29 - Ground mineral material according to any one of claims 18 to 28, characterised in that the aqueous suspension contains at least one dispersing and / or grinding aid agent present in a weight % relative to the total dry mineral material ranging from 0 to 2 %, preferably from 0.2 to 1.4 %, and most preferably from 0.5 to 1.2 %.

30 30 - Ground mineral material characterised in that it is in the form of a dry product and features a ZrO₂/CeO₂ weight ratio of 4 to 6.5, preferably of 4.6 to 5.7, and most preferably of 5.3.

31 - Ground mineral material according to claim 30, characterised in that it comprises natural or precipitated calcium carbonate, clay, talc, or mixtures thereof, and preferably contains natural and precipitated calcium carbonate.

5

32 - Ground mineral material according to any one of claims 30 or 31, characterised in that it presents a steepness factor of at least about 30, preferably of at least about 40, most preferably of at least about 45.

10 33 - Ground mineral material according to any one of claims 30 to 32, characterised in that it features a d_{50} from about 0.2 to 2.0 μm , preferably from 0.2 to 0.8 μm , and most preferably from 0.25 to 0.45 μm .

15 34 - Ground mineral material according to any one of claims 31 or 33, characterised in that it presents a fraction of particles finer than 1 micron greater than 80%, preferably of greater than 85%, more preferably of greater than 90%, and even more preferably of greater than 95%.

20 35 - Ground mineral material according to claim 34, characterised in that it presents a BET specific surface area of less than 25 m^2/g .

25 36 - Ground mineral material according to claim 34, characterised in that for a fraction of particles finer than 1 μm of greater than 95 %, the BET specific surface area is less than 25 m^2/g .

25

37 - Ground mineral material according to claim 34, characterised in that for a fraction of particles finer than 1 μm of greater than 90 %, the BET specific surface area is less than 20 m^2/g .

30 38 - Ground mineral material according to claim 34, characterised in that for a fraction of particles finer than 1 μm of greater than 85 %, the BET specific surface area is less than 18 m^2/g .

39 - Ground mineral material according to claim 34, characterised in that for a fraction of particles finer than 1 μm of greater than 80 %, the BET specific surface area is less than 15 m^2/g .

- 5 40 – Use of ground mineral material according to any one of claims 17 to 39 in paper, and notably in paper coatings, in paints and in plastics.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2006/002647

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01F11/18 C09C3/04 C09C1/02 C09C1/36 C09C1/40 B02C17/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01F C09C B02C C04B C09K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BORIS YA. FARBER, GALE A. GRAVES: "Ceramic Media with Improved Efficiency" PAINT & COATINGS INDUSTRY MAGAZINE, April 2001 (2001-04), pages 30-38, XP009059250 cited in the application	1-17
Y	the whole document	18-40
Y	WO 2004/059079 A (IMERYS PIGMENTS, INC; SKUSE, DAVID; MORTIMER, MARK; THRALE, DEB; IYER,) 15 July 2004 (2004-07-15) the whole document	18-40
Y	EP 0 850 880 A (OKUTAMA KOGYO CO., LTD) 1 July 1998 (1998-07-01) the whole document	18-40
-/--		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "G" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 3 January 2007		Date of making of the international search report 11/01/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5818 Patentkanal 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Stratford, Katja

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2006/002647

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/70643 A (ZIRCOA INC) 27 September 2001 (2001-09-27) claim 1 example 1; tables I,II -----	1-16
A	ANONYMOUS: "MUEHLMEIER: MAHLTECHNIK - TECHNISCHE INFO" INTERNET CITATION, [Online] 29 July 2003 (2003-07-29), XP002360162 Retrieved from the Internet: URL: http://web.archive.org/web/20030729080740/http://www.muehlmeier.de/mahltec/techinfo.html [retrieved on 2005-12-20] cited in the application the whole document -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2006/002647

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004059079	A	15-07-2004	AU 2003290358 A1	22-07-2004
			BR 0317782 A	22-11-2005
			CA 2511909 A1	15-07-2004
			CN 1732313 A	08-02-2006
			EP 1579070 A2	28-09-2005
			JP 2006512487 T	13-04-2006
			MX PA05006977 A	16-08-2005
EP 0850880	A	01-07-1998	CN 1189458 A	05-08-1998
			DE 69704195 D1	12-04-2001
			DE 69704195 T2	23-08-2001
			JP 10194735 A	28-07-1998
			US 5879442 A	09-03-1999
WO 0170643	A	27-09-2001	AU 4522401 A	03-10-2001

PROCESO DE PREPARACIÓN DE MATERIAL MINERAL CON PERLAS DE
MOLIENDA DE ÓXIDO DE CIRCONIO Y ÓXIDO DE CERIO, PRODUCTOS
OBTENIDOS Y SUS USOS

5

Un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para moler al menos un material mineral en presencia de perlas con óxido de circonio estabilizado con óxido de cerio que presenten un contenido específico de óxido de cerio (CeO_2) (un 14-20 % por peso total de dicha perla, preferiblemente un 15-28 % y más preferiblemente un 16 % aproximadamente) y un tamaño medio específico del grano tras el sinterizado (menor de 1 μm , preferiblemente menor de 0,5 μm y más preferiblemente menor de 0,3 μm).

15

Este tamaño del grano se determina por el análisis de imágenes al microscopio de las perlas. El contenido de óxido de cerio de las perlas se analiza por espectrometría de emisión óptica ICP (ICP-OES).

20

También es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para moler al menos un material mineral en presencia de las citadas perlas de molienda con óxido de circonio y óxido de cerio, según el cual dichas perlas son sorprendentemente más resistentes que las perlas convencionales de la invención anterior.

25

30

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para moler al menos un material mineral en presencia de las citadas perlas de molienda de óxido de circonio con óxido de cerio, según el cual dichas perlas sean más resistentes al desgaste que las perlas convencionales de la invención anterior, especialmente cuando la molienda se produzca en condiciones alcalinas (a un pH superior a 7, preferiblemente superior a 10 y más preferiblemente superior a 11) y/o a alta temperatura (a una temperatura superior a 60 °C, preferiblemente superior a 90 °C y más preferiblemente superior a 100 °C).

También es u objeto de la presente invención proporcionar un proceso para moler al menos un material mineral en presencia de perlas de molienda con óxido de circonio y óxido de cerio en el cual al menos un mineral es carbonato cálcico y preferiblemente dicho mineral es una mezcla de carbonato cálcico natural molido (GCC) y carbonato cálcico precipitado (PCC).

El carbonato cálcico molido es carbonato cálcico obtenido a partir de fuentes naturales, como la piedra caliza, el mármol o la creta, y procesado mediante un tratamiento como la molienda. El carbonato cálcico precipitado es un material sintetizado que generalmente se obtiene mediante precipitación tras la reacción del dióxido de carbono y la cal en un entorno acuoso. Este PCC puede ser romboédrico y/o escalenoédrico y/o aragonítico. Según las necesidades del experto en la materia, también puede tratarse la superficie de este GCC o PCC, por ejemplo con estearina.

Otro objeto de la presente invención se refiere a los productos obtenidos al usar un proceso de acuerdo con la invención, así como sus usos en cualquier sector en el que se utilice el material mineral, especialmente en las industrias del papel, la pintura y el plástico.

En el campo del procesamiento mineral por molido en húmedo, especialmente en lo que respecta al molido en húmedo del carbonato cálcico, se conoce el uso de diversos medios de molido, como arena, bolas de vidrio, bolas de esteatita, bolas de caolín calcinado, bolas de acero o bolas de nailon, tal y como indica la técnica anterior revelada en la patente FR 2 203 681. No obstante, dichos medios de molienda presentan la desventaja de contaminar el material que se molerá debido a su rápido desgaste, lo que daría lugar a operaciones costosas para limpiar las instalaciones donde se realiza la molienda, para purificar el material que se vaya a moler y contaminar con dicho medio de molido, y para renovar frecuentemente los agentes potenciadores de la molienda anteriormente mencionados.

Para superar los inconvenientes de dichos medios de molienda, el experto en la materia ha desarrollado un nuevo medio de molido con circonio. Por consiguiente, se conoce la posibilidad de utilizar perlas de circonio como medio de molido.

5

JP 59 192 796 revela una composición de estucado para el papel fotograbado, incluyendo partículas de carbonato cálcico cúbico obtenidas por triturado en húmedo en un molino de arena; se menciona que el tratamiento en el molino de arena podrá realizarse en un molino de arena, un molino de desgaste por rozadura, un molino de desgaste o un molino de
10 agitación en condiciones de humedad con arena de Ottawa, perlas de vidrio, perlas de cerámica o perlas de circonio como medio de trituración, durante un proceso continuo o de hornada.

15 Asimismo, debe destacarse que el material con óxido de circonio puede utilizarse para el molido en húmedo de material mineral. La patente CN 1 359 986 revela un proceso para preparar carbonato cálcico estamado incluyendo los pasos de seleccionar calcita alterada o mármol de grano grueso, pulverizando este material, preparando una suspensión de este material, moliendo este material con bolas superfinas de óxido de circonio (o de aluminio)
20 con un diámetro de 0,5-1,2 mm y 1,5-2 mm en una relación (1-2):(1-3), durante un periodo de entre 30 y 60 minutos, y filtrando en prensa y secando el material así molido. Las ventajas reivindicadas por este proceso son un bajo coste, una menor toxicidad y la no generación de elementos contaminantes para el medioambiente. La patente JP 09 150 072 se refiere a una suspensión de carbonato cálcico para su uso como carga de papel que se
25 obtiene mediante un proceso que implica el triturado preliminar en seco en un molino de rodillo vertical, seguido de un molido en húmedo durante tres fases con un molino de tipo agitador usando granos abrasivos separables a base de sílice o de óxido de circonio. Se obtienen calidades superiores de carbonato cálcico mediante los métodos descritos como rentables desde el punto de vista energético y de los costes. Por último, la patente FR 2 203
30 681, ya citada en la presente Solicitud, revela un medio de molido en molino para moler minerales adecuados para su uso como pigmentos o carga (como la creta del cocolito y el talco), afirmándose que este medio consta, por peso, de un 30-70 % de ZrO_2 , un 0,1-5 % Al_2O_3 y un 5-20 % de SiO_2 , y que preferiblemente se presenta en forma de bolas de 0,5-10 cm de diámetro o de perlas de 0,05-0,5 cm de diámetro.

El experto en la materia también sabe que el óxido de circonio estabilizado con óxido de cerio puede utilizarse como medio de molido para la molienda en húmedo del material mineral. Los procesos para obtener dicho material se describen adecuadamente en la bibliografía disponible. Por ejemplo, la patente JP 60 005 067 describe un proceso para preparar una pasta sinterizada de óxido de circonio mediante el sinterizado previo de una pasta moldeada de polvo de óxido de circonio con un estabilizante y sinterizando posteriormente esta pasta a alta temperatura (1200-1800 °C) bajo alta presión (a más de 50 atmósferas), siendo dicho estabilizante preferiblemente Y₂O₃ (óxido de itrio), MgO (óxido de magnesio), CaO (óxido de calcio) o CeO₂ (óxido de cerio). La pasta obtenida presenta una gran resistencia a la flexión, tenacidad, estabilidad térmica, resistencia mecánica y conductividad ión-oxígeno a altas temperaturas. La patente JP 62 078 111 describe un proceso para producir micropolvos de óxido de circonio estabilizado calentando óxido de circonio, sílice e Y₂O₃, MgO, CaO o CeO₂ en una atmósfera no oxidativa y a una presión reducida para evaporar y eliminar las impurezas de la materia prima con óxido de circonio. Los productos obtenidos resultan útiles como material refractario para las industrias del vidrio y el acero, como electrolito sólido para sensores de medición de la concentración de oxígeno, como material abrasivo, como pigmento o en el campo de la cerámica. «Preparation of CeO₂-ZrO₂ composite oxide with high specific surface area» (Xinshiji De Cuihau Kexue Yu Jishu, Quanguo Cuihuaxue Jihuiyi Lunwenji, 10th, Zhangjiajie, China, Oct. 15-19 2000, 2000, 119-120), describe la preparación de compuestos de CeO₂-ZrO₂ mediante la precipitación conjunta de soluciones con cerio y circonio en presencia de hexadecil trimetil bromuro amónico y/o de hexadecil trimetil hidróxido amónico, seguido de la calcinación a 540 °C durante 6 horas.

No obstante, ninguno de estos documentos revelan el uso de óxido de circonio estabilizado mediante óxido de cerio para el molido en húmedo del material mineral.

Dichos productos están fácilmente disponibles, tal y como se menciona en el documento comercial publicado en Internet por la empresa CERCO™ (<http://www.cercolc.com/CerCo%20Grinding%20Media%20Selection%20Criteria.htm>).

Este documento destaca alguna de las propiedades mecánicas del óxido de circonio de tipo CeZrO_2 , como la resistencia a la flexión, el módulo elástico, la resistencia compresiva, la dureza de Vicker y la resistencia a la fractura, en comparación con el medio de molienda a base de óxido de aluminio. Se menciona que dicho medio podrá utilizarse para reducir de forma eficiente el tamaño de partícula de minerales como la alúmina, la bauxita, el tritanato de bario, el carbonato cálcico, la arcilla, el caolín, el feldespato, la nefelina, el vidrio, el yeso, la caliza, escoria, el magnesio, la arena de sílice, el talco, el cemento blanco, la wolastonita y el zinc.

10

Además, los documentos comerciales publicados en la web por MÜHLMEIER™ (<http://www.muehlmeier.de>) describen el uso de dichas perlas de óxido de circonio estabilizadas con óxido de cerio como medio de molienda, adecuado para su uso en diversas aplicaciones como las industrias de la pintura y el barniz, para la preparación de cargas y pigmentos de revestido, y como principio activo para productos farmacéuticos, cosméticos y alimentarios. Más concretamente, este sitio web describe perlas de molienda de óxido de circonio estabilizado con óxido de cerio al 20 % adecuadas como medio de molienda «interminable» para pigmentos. Se dice que las perlas son densas, homogéneas, duras como el zafiro y químicamente resistentes. No obstante, no se revela ninguna condición en particular (en términos de valores específicos de temperatura y/o pH) en la que se muelan los pigmentos. Además, no se indica el tamaño del grano de las perlas.

Por último, Zircoa™ promueve un medio de molienda (Mill Mates™, <http://www.zircoa.com/product.fine.grain/mill.mates.html>) a base de policristal de circonio tetragonal estabilizado con óxido de cerio para el molido de los minerales. Este medio permite obtener partículas más finas y ofrece una gran dureza y resistencia a la fractura. Se dice que las perlas son extremadamente resistentes al desgaste y que su microestructura controlada y consistente ofrece un rendimiento predecible del medio, así como una dureza y resistencia favorables. Se revela que la proporción de óxido de cerio por peso es aproximadamente del 20 %. No obstante, no se revela el tamaño del grano ni se menciona expresamente la temperatura ni la resistencia del pH de las perlas. Por último, en «Ceramic Media with Improved Efficiency» (www.pcimag.com/CDA/ArticleInformation/coverstory/BNPCoverStoryItem/0,1848,23348,

[00.html](#)), donde se analiza la resistencia al desgaste y otras propiedades mecánicas de Mill Mates™, en la figura 1 se revela que el tamaño del grano de estas perlas es menor que 1 μm . También se revela que estas perlas son estables en «entornos de temperatura y humedad elevadas», definiéndose la temperatura elevada como un valor entre 200 y 300 °C.

5

En conclusión, ninguno de estos documentos referidos a las perlas de molienda de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ disponibles en el mercado mencionan el contenido de óxido de cerio ni el tamaño de las perlas tras su sinterización en el proceso de la presente invención. Asimismo, tampoco
10 comentan que se podrán usar en condiciones de molienda específicas que son un objeto del proceso conforme con la invención. Estos documentos no revelan específicamente las particulares combinaciones de características de las perlas de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, que son también un objeto de la invención, y que se relacionan con el contenido de óxido de cerio de dichas perlas (del 14-20 % por peso total de dicha perla, preferiblemente del 15-18 % y más
15 preferiblemente del 16 % aproximadamente), y con el tamaño medio del grano tras el sinterizado de los granos que forman la perla (menos de 1 μm , preferiblemente menos de 0,5 μm y más preferiblemente de menos de 0,3 μm).

20 En vistas de lo anterior, existe la necesidad de encontrar una solución al problema de la resistencia al desgaste del medio de molienda, especialmente cuando se usa en condiciones alcalinas (más concretamente, con un pH superior a 7, preferiblemente superior a 10 y más preferiblemente superior a 11) y/o a temperaturas elevadas (más precisamente, a temperaturas superiores a 60 °C, preferiblemente superiores a 90 °C y más preferiblemente
25 superiores a 100 °C) para el molido del material mineral. Un objeto de la presente invención es proponer una solución para este problema.

Hay que destacar que esta temperatura se refiere a la temperatura que alcanza el contenido
30 del molino en cualquiera de sus puntos. En particular, el contenido del molino y su base podrán someterse a una temperatura más alta como resultado de una presión hidrostática más alta.

La invención se refiere a un proceso para moler al menos un material mineral en presencia de perlas con óxido de circonio estabilizado con óxido de cerio que presenten un contenido específico de óxido de cerio (un 14-20 % por peso total de dicha perla, preferiblemente un 15-28 % y más preferiblemente un 16 % aproximadamente) y un tamaño medio específico del grano tras el sinterizado (menor de 1 μm , preferiblemente menor de 0,5 μm y más preferiblemente menor de 0,3 μm).

La invención también se relaciona con un proceso para moler al menos un material mineral en presencia de las citadas perlas de molienda con óxido de circonio y óxido de cerio, según el cual dichas perlas son sorprendentemente más resistentes que las perlas de la invención anterior.

La invención también se refiere a un proceso para moler al menos un material mineral en presencia de las citadas perlas de molienda de óxido de circonio con óxido de cerio, según el cual dichas perlas presenten una sorprendente y significativa resistencia al desgaste, especialmente cuando la molienda se produce en condiciones alcalinas (a un pH superior a 7, preferiblemente superior a 10 y más preferiblemente superior a 11) y/o a alta temperatura (a una temperatura superior a 60 °C, preferiblemente superior a 90 °C y más preferiblemente superior a 100 °C).

La invención también se refiere a un proceso para moler al menos un material mineral en presencia de perlas de molienda con óxido de circonio y óxido de cerio en el cual al menos un mineral es carbonato cálcico y preferiblemente dicho mineral es una mezcla de carbonato cálcico natural molido (GCC) y carbonato cálcico precipitado (PCC).

Por consiguiente, un primer objeto de la presente invención es un proceso para preparar un material mineral molido que consta de los siguientes pasos:

- (a) proporcionar al menos un material mineral, opcionalmente en forma de suspensión acuosa;
- (b) moler el material mineral;
- 5 (c) opcionalmente, filtrar y/o reconcentrar el material mineral molido obtenido tras el paso (b);
- (c) opcionalmente, secar el material mineral molido obtenido tras los pasos (b) o (c).

10 Caracterizado porque dicha molienda durante el paso (b) se lleva a cabo en presencia de perlas de molienda con óxido de circonio y óxido de cerio que presentan:

- 15 — un contenido de óxido de cerio del 14-20 % por peso total de dicha perla, preferiblemente del 15-18 % por peso total de dicha perla, y más preferiblemente de aproximadamente el 16 % por peso total de dicha perla; y
- un tamaño medio del grano tras la sinterización de los granos que forman dichas perlas menor de 1 μm , preferiblemente menor de 0,5 μm y más preferiblemente menor de 0,3 μm .

20

Este proceso se caracteriza también porque las perlas tienen un diámetro original antes de la molienda de 0,2-1,5 mm, preferiblemente de 0,4-1,0 mm.

25

Este proceso se caracteriza también porque el paso (b) tiene lugar con un pH superior a 7, preferiblemente superior a 10 y más preferiblemente superior a 11.

30

Este aumento del pH puede ser el resultado de, por ejemplo, uno o más de los seguimientos: por la adición de una base, preferiblemente de una base de un catión mono o divalente, más preferiblemente de sodio o calcio, por la adición de un preparado alcalino de un biocida, o por la liberación de hidróxido, como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, durante la molienda de un material, como por ejemplo durante la molienda conjunta de PCC y GCC. El Solicitante indica que conoce

una patente francesa en tramitación, con el número 05 00779, aún no publicada en el momento en que se presenta la actual solicitud de patente, que menciona biocidas que podrían añadirse durante el paso de molienda (b).

5

Este proceso se caracteriza también porque el paso (b) tiene lugar con una temperatura superior a 60 °C, preferiblemente superior a 90 °C y más preferiblemente superior a 100 °C.

10

Este proceso se caracteriza también porque la concentración del material mineral que se molerá en el paso (b) es del 10-80 % (por peso en seco del material mineral), preferiblemente del 50-80 %, y más preferiblemente del 60-78 %.

15

Este proceso se caracteriza también por la presencia de al menos un agente dispersante y/o potenciador de la molienda con una proporción por peso del material mineral total seco del 0-2 %, preferiblemente del 0,2-1,4 % y más preferiblemente del 0,5-1,2 % que podrá añadirse antes, durante o después del paso (b).

20

El experto en la materia seleccionará el agente dispersante y/o potenciador de la molienda en función de las propiedades que desee obtener. Podrá utilizar, por ejemplo, homopolímeros de ácido (met)acrílico y/o copolímeros de ácido (met)acrílico en combinación con otros monómeros solubles en agua, como homo y copolímeros, que se neutralizan total o parcialmente. Tales dispersantes podrán añadirse para obtener una viscosidad de Brookfield™ estable inferior a 3000 mPa.s, preferiblemente inferior a 1000 mPa.s medidos a 25 °C.

30

Este proceso se caracteriza también porque el material mineral que se molerá se selecciona entre carbonato cálcico natural o precipitado, arcilla, talco, Al_2O_3 , TiO_2 o mezclas de estos.

Preferiblemente, el material mineral se selecciona entre carbonato cálcico natural o precipitado, arcilla, talco o mezclas de estos. Más preferiblemente, se trata de una mezcla de arcilla y carbonato cálcico natural o precipitado o bien de una mezcla de talco y carbonato cálcico natural o precipitado.

5

Más preferiblemente, se trata de una mezcla de carbonato cálcico natural y precipitado.

10 De acuerdo con la realización según la cual el mineral que se molerá incluye GCC y PCC, el proceso se caracteriza también porque el PCC presente representa un 10-90 % del peso total combinado del PCC y el GCC, preferiblemente un 20-80 % del peso total combinado del PCC y GCC, y más preferiblemente un 30-70 % del peso total combinado del PCC y el GCC.

15

El proceso se caracteriza también porque el material mineral molido obtenido tras el paso (b) presenta una fracción de partículas más finas de 1 μm mayor del 80 %, preferiblemente mayor del 85 %, más preferiblemente mayor del 90 % e incluso más preferiblemente mayor del 95 %. Este material molido también podrá presentar un área de superficie específica BET inferior a 25 m^2/g

20

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

25

30

El proceso conforme con la invención se caracteriza también porque en el paso (a), el material mineral se proporciona en forma de suspensión acuosa y porque esta suspensión acuosa contiene un 10-80 % por peso en seco de material mineral, preferiblemente un 50-

80 % y más preferiblemente un 60-78 %. Dicha suspensión acuosa podrá ser el resultado de la dispersión del material mineral en forma de torta húmeda.

5 De acuerdo con la realización anterior, que requiere que al menos uno de los minerales proporcionados en el paso (a) esté en forma de suspensión acuosa, el proceso conforme con la invención también se caracteriza porque ese material es carbonato cálcico natural.

10 En esta realización en particular, el carbonato cálcico natural molido en húmedo podrá someterse a un paso de beneficiación en húmedo antes del paso (b) para eliminar las impurezas, como las impurezas de silicato, por ejemplo mediante flotación por espuma.

15 En otra realización, el proceso conforme con la invención también se caracteriza por la realización del paso (c).

20 En otra realización, el proceso conforme con la invención también se caracteriza por la realización del paso (d).

Otro objeto de la presente invención se refiere al material mineral molido caracterizado porque se obtiene mediante el proceso conforme con la invención.

25 Otro objeto de la invención se refiere al material mineral molido caracterizado por estar en forma de suspensión acuosa y porque dicha suspensión presenta una proporción de ZrO_2/CeO_2 por peso de 4-6,5, preferiblemente de 4,6-5,7 y más preferiblemente de 5,3. El contenido de óxido de circonio (ZrO_2) y de óxido de cerio (CeO_2) se determina mediante
30 un análisis ICP-OES.

La realización anterior puede caracterizarse también porque se hace pasar la suspensión acuosa por un tamiz de 40 μm que contiene menos de 1000 ppm de ZrO_2 y menos de 200 ppm CeO_2 .

5

También podrá caracterizarse porque el material mineral molido contenga carbonato cálcico natural o precipitado, arcilla, taco o mezclas de estos, y más preferiblemente porque contenga carbonato cálcico natural y precipitado.

10

También podrá caracterizarse porque el material mineral molido presente un factor de pendiente de al menos 30 aproximadamente, preferiblemente de al menos 40 aproximadamente, y más preferiblemente de 45 aproximadamente. El factor de pendiente se define como $d_{30} / d_{70} \times 100$, donde d_x es el diámetro esférico equivalente al cual un x %

15 por peso de las partículas son más finas.

El material molido podrá presentar también un d_{50} de 0,2-2,0 μm , preferiblemente de 0,2-0,8 μm , y más preferiblemente de 0,25-0,45 μm . Este valor d_{50} se determina usando un

20 equipo Sedigraph™ 5100.

También se caracteriza porque puede presentar una proporción de partículas más finas de 1 μm mayor del 80 %, preferiblemente mayor del 85 %, más preferiblemente mayor del

25 90 % e incluso más preferiblemente mayor del 95 %. Este material molido también podrá presentar un área de superficie específica BET inferior a 25 m^2/g

Cuando la proporción de partículas más finas de 1 μm es mayor del 95 %, el área de

30 superficie específica BET es preferiblemente menor de 25 m^2/g . Cuando la proporción de partículas más finas de 1 μm es mayor del 90 %, mayor del 85 %, y mayor del 80 %, el área de superficie específica BET es preferiblemente menor de 20 m^2/g , menor de 18 m^2/g , y menor de 15 m^2/g respectivamente.

También podrá caracterizarse porque la suspensión acuosa del material mineral molido contenga al menos un agente dispersante y/o potenciador de la molienda presente en una proporción por peso del material mineral seco total del 0-2 %, preferiblemente del 0,2-1,4 % y más preferiblemente del 0,5-1,2 %.

Otro objeto de la invención se refiere al material mineral molido caracterizado por estar en forma de producto en seco con una proporción ZrO_2/CeO_2 por peso de 4-6,5, preferiblemente de 4,6-5,7 y más preferiblemente de 5,3.

El material mineral molido en seco también se caracteriza por contener carbonato cálcico natural o precipitado, arcilla, talco o mezclas de estos, preferiblemente carbonato cálcico natural y precipitado.

También se caracteriza por presentar un factor de pendiente de al menos 30 aproximadamente, preferiblemente de al menos 40 y más preferiblemente de al menos 45.

El material molido en seco podrá presentar también un d_{50} de 0,2-2,0 μm , preferiblemente de 0,2-0,8 μm , y más preferiblemente de 0,25-0,45 μm .

También se caracteriza porque puede presentar una proporción de partículas más finas de 1 μm mayor del 80 %, preferiblemente mayor del 85 %, más preferiblemente mayor del 90 % e incluso más preferiblemente mayor del 95 %. Este material molido también podrá presentar un área de superficie específica BET inferior a 25 m^2/g

Cuando la proporción de partículas más finas de 1 μm es mayor del 95 %, el área de superficie específica BET es preferiblemente menor de 25 m^2/g . Cuando la proporción de partículas más finas de 1 μm es mayor del 90 %, mayor del 85 %, y mayor del 80%, el área

de superficie específica BET es preferiblemente menor de 20 m²/g, menor de 18 m²/g, y menor de 15 m²/g respectivamente.

- 5 Por último, otro objeto de la presente invención se refiere al uso de los productos conformes con la invención en cualquier sector en el que se utilice material mineral, particularmente en las industrias del papel, del estucado de papel, de la pintura y del plástico.

EJEMPLOS

- 5 Los siguientes ejemplos tienen como finalidad ilustrar determinadas realizaciones de la invención, pero no las únicas.

El diámetro medio (d_{50}) y la proporción de partículas con un diámetro inferior a un
10 diámetro dado se midieron usando un equipo Sedigraph 5100™.

EJEMPLO 1

- 15 Este ejemplo ilustra un proceso de molido de material mineral que es carbonato cálcico en condiciones clásicas (pH = 8, temperatura inferior a 90 °C, presión inferior a 1 bar) y también en condiciones de pH (superior a 8) y/o temperatura (superior 90 °C) y/o presión (superior a 3 bar) elevadas, de acuerdo con:
- 20 — la técnica anterior: usando perlas de molienda de $ZrSiO_4$ fundido (pruebas n.º 1 a n.º 5), y también usando perlas con óxido de circonio y óxido de cerio comercializadas por Zirco™ bajo la denominación comercial Mill Mates™, con un contenido de óxido de ceria de dichas perlas de aproximadamente el 20 % por peso total de dichas perlas (pruebas n.º 6 a n.º 10).
- 25 — la invención (pruebas n.º 11 a n.º 15): perlas con óxido de circonio y óxido de cerio con las siguientes características:
- el contenido de óxido de cerio de dichas perlas es del 16 % por peso total de dichas perlas;
 - un tamaño medio del grano tras la sinterización de los granos que forman
30 dichas perlas de 0,4 μm ; y
 - un diámetro de las perlas de 0,45 mm.

En las pruebas n.º 1 a n.º 15, se utilizó un carbonato cálcico natural con un 75 % por peso en seco de las partículas con un diámetro medio inferior a 1 µm que se molió en un molino de medios.

5

Para cada ejemplo, se ha indicado en la tabla 1 la temperatura, el pH, la presión y el contenido de agua (definiéndose el contenido de agua como la proporción de agua respecto al peso total de la suspensión).

10

Para cada ejemplo, se ha medido y expresado en términos de «pérdida de masa de las perlas por tonelada de mineral producido» la tasa de desgaste de las perlas, correspondiéndose dicho mineral con el molido desde un estado inicial caracterizado por una fracción de partículas más finas de 2 µm hasta alcanzar un estado final caracterizado por un valor d₅₀. Estos valores se han medido con un equipo Sedigraph 5100™. Esta información se incluye en la tabla 1.

15

Cuadro 1

Estado inicial	Proporción de partículas con diámetro inferior a 2 µm	65	65	65	65	60
Estado final	d ₅₀ (µm)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,4
Condiciones de molido	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 producida (g/t)	ZrSiO ₄ fundido disponible en el mercado (técnica anterior)	4000 ¹	40000 ²	>40000 ³	6000 ⁴	1600 ⁵
	Perlas de molienda con óxido de circonio y óxido de cerio disponibles en el mercado (técnica anterior)	170 ⁶	330 ⁷	17000 ⁸	8300 ⁹	670 ¹⁰
	Perlas de molienda con óxido de circonio y óxido de cerio (invención)	165 ¹¹	220 ¹²	300 ¹³	670 ¹⁴	100 ¹⁵

20

Tabla 1: Pérdida de masa de las perlas por tonelada de mineral producido, medida en diversas condiciones de molienda mediante un proceso usando perlas de molienda de la técnica anterior (perlas de $ZrSiO_4$ fundido y perlas de molienda con óxido de circonio y óxido de cerio con una proporción de óxido de cerio del 20 % por peso total de dichas perlas) y de acuerdo con la invención (perlas de molienda con óxido de circonio y óxido de cerio con una proporción del 16 % por peso total de dichas perlas, con un tamaño medio del grano tras la sinterización de los granos que forman dichas perlas de $0,4\ \mu m$, y presentando dichas perlas un diámetro medio de $0,45\ mm$). El exponente indica el número de la prueba correspondiente.

10

La tabla 1 demuestra claramente que el uso de perlas de molienda de óxido de circonio con óxido de cerio de acuerdo con la invención dan lugar a una pérdida de masa de las perlas por tonelada de mineral producido significativamente inferior a la que se produce mediante este mismo proceso si se utilizan las perlas de la técnica anterior.

15

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra el uso de un proceso conforme con la invención según el cual se muele un carbonato cálcico natural usando perlas de molienda de óxido de circonio con óxido de cerio y con un contenido de óxido de cerio del 16 % por peso total de dicha perla, un tamaño medio del grano tras la sinterización de los granos que forman dicha perla de $0,4\ \mu m$ y un diámetro medio de la perla de $0,45\ mm$. Posteriormente, el material molido se añade a una formulación de estucado empleada para estucar un papel soporte.

20

25

Se molió en húmedo carbonato cálcico molido con un diámetro medio de $1,5\ \mu m$ y con un contenido de sólidos del 74,5% en presencia de los siguientes aditivos: Poliacrilato sódico al 1,51 % en un proceso de dos fases usando las perlas de molienda con óxido de circonio y óxido de cerio anteriormente mencionadas. La energía específica requerida durante la molienda para obtener un GCC final con una proporción de partículas con un diámetro inferior a $1\ \mu m$ del 97 % fue $270\ kWh/t$.

30

La suspensión obtenida del material GCC molido con un contenido de sólidos posteriormente diluidos del 75 % se añadió posteriormente a una formulación para estucado de papel estándar formada por los siguientes componentes y proporciones:

5

- 100 partes material GCC molido
- 10,5 partes Látex SBR
- 0,5 partes espesante sintético
- 0,2 partes alcohol de polivinilo
- 0,2 partes agente óptico abrillantador

10 Se ajustó el estucado anterior hasta obtener un contenido de sólidos final del 68 % y se aplicó sobre un papel soporte estándar preestucado y sin madera con un gramaje de 71 g/m² y con un peso del estucado de 10 g/m²/cara. Posteriormente, se calandró este papel soporte usando una supercalandra en las siguientes condiciones: velocidad del calandrado de 800 m/min, carga de calandrado de 200 kN/cm y temperatura de 105 °C.

15

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

EJEMPLO 3

20

Este ejemplo ilustra el uso de un proceso conforme con la invención según el cual se muelen conjuntamente dos minerales, un carbonato cálcico precipitado y un carbonato cálcico natural, usando perlas de molienda de óxido de circonio con óxido de cerio y con un contenido de óxido de cerio del 16 % por peso total de dicha perla, un tamaño medio del grano tras la sinterización de los granos que forman dicha perla de 0,4 µm y un diámetro medio de la perla de 0,45 mm. Posteriormente, el material molido de forma conjunta se añade a una formulación de estucado empleada para estucar un papel soporte.

25

Se molió una suspensión de carbonato cálcico molido con un contenido de sólidos del 76 % y que presentaba un diámetro medio del GCC de 1,4 μm en presencia de una suspensión de PCC con un contenido de sólidos del 51 % y con un diámetro medio del PCC de 0,75 μm . La relación de peso del PCC y el GCC en el molino fue equivalente. El

5 contenido total de sólidos de la suspensión del molino fue del 61 % y presentó un diámetro medio de 1,1. Se molió conjuntamente el contenido del molino en presencia del siguiente contenido total de aditivos: poliacrilato de sodio al 0,95% por peso usando perlas de óxido de circonio y óxido de cerio con un diámetro medio de las perlas de 0,45 mm, un contenido de CeO_2 del 16 % por peso total de la perla y un tamaño del grano tras la sinterización de

10 0,4 μm . La energía específica requerida durante la molienda para obtener un GCC molido conjuntamente y final con una proporción de partículas menores de 1 μm del 97 % fue 200 kWh/t.

15 La suspensión obtenida del material coprocesado que presenta un contenido de sólidos del 70,2% se añadió posteriormente a una formulación para estucado de papel estándar formada por los siguientes componentes y proporciones:

- 100 partes material coprocesado
- 10,5 partes Látex SBR
- 0,5 partes espesante sintético
- 0,2 partes alcohol de polivinilo
- 0,2 partes agente óptico abrillantador

20

Se ajustó el estucado anterior hasta obtener un contenido de sólidos final del 68 % y se aplicó sobre un papel soporte estándar preestucado y sin madera con un gramaje de 71 g/m^2 y con un peso del estucado de 10 $\text{g/m}^2/\text{cara}$. Posteriormente, se calandró este papel

25 soporte usando una supercalandra en las siguientes condiciones: velocidad del calandrado de 800 m/min, carga de calandrado de 200 kN/cm y temperatura de 105 °C.

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

Los resultados anteriores se resumen en la Tabla 2.

5

Cuadro 2

	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Fracciones de partículas más finas que 1 micrón en el producto final molido	97 %	97 %
Área de superficie específica BET del producto final molido	28 g/m ²	23 g/m ²
Factor de pendiente del producto final molido	35	42
Diámetro medio del producto final molido	0,27 µm	0,27 µm
Energía total específica de la molienda requerida para fabricar el producto	270 kWh/t	200 kWh/t
Satinado de papel Tappi 75 estucado con una formulación que contiene el producto	70 %	72 %
Brillo de papel estucado con una formulación que contiene el producto	95,1 %	96,5 %
Opacidad de papel estucado con una formulación que contiene el producto	89,7 %	90,2 %

10 La tabla 2 ilustra que el proceso conforme con la invención le permite al experto en la materia obtener un producto de carbonato cálcico que presenta unas mejores propiedades ópticas en el papel estucado y con un menor gasto de energía específico de la molienda.

EJEMPLO 4

15

Este ejemplo ilustra el uso de un proceso conforme con la invención según el cual se muelen conjuntamente tres minerales, un carbonato cálcico precipitado y un carbonato cálcico natural y una arcilla, usando perlas de molienda de óxido de circonio con óxido de cerio y con un contenido de óxido de cerio del 16 % por peso total de dicha perla, un tamaño medio del grano tras la sinterización de los granos que forman dicha perla de 0,4 µm y un diámetro medio de la perla de 0,45 mm. Posteriormente, el material molido de forma conjunta se añade a una formulación de estucado empleada para estucar un papel soporte y se determina el satinado resultante.

20

Se molieron de forma conjunta los siguientes materiales:

- una suspensión de carbonato cálcico molido con un contenido de sólidos del 74 % y que presentaba un diámetro medio del GCC de 1,4 μm preparada en usando un homopolímero de ácido acrílico al 0,27 % (por peso en seco del GCC);
- 5 - una suspensión de PCC con un contenido de sólidos del 51 %, con un diámetro medio del PCC de 0,8 μm y preparando un homopolímero de ácido acrílico al 0,7 % (por peso en seco del PCC);
- y una suspensión de arcilla con un contenido de sólidos del 68 % comercializada por HUBER™ con el nombre comercial Lithoprint™.

10 La proporción de pesos de PCC:GCC:arcilla en el molino era de 45:45:10.

El contenido total de sólidos de la suspensión en el molido era del 72 %, mientras que el diámetro medio era de 0,4 y 0,5 μm respectivamente para las dos pruebas que ilustran la invención.

Se molió conjuntamente el contenido del molino en presencia del siguiente contenido total de aditivos:

- 15 - respectivamente 0,4 y 0,2 % por peso (por peso en seco de la sustancia mineral) de un homopolímero de ácido acrílico, donde 14 mol % de las funciones carboxílicas se neutralizan mediante hidróxido de sodio, teniendo un peso molecular de 5.600 g/mol, y una polidispersidad igual a 2,4;
- 20 - usando perlas de óxido de circonio y óxido de cerio con un diámetro medio de las perlas de 0,45 mm, un contenido de CaCO_3 del 16 % por peso total de la perla y un tamaño del grano tras la sinterización de 0,45 μm ;

dando como resultado un material molido conjuntamente y con un diámetro medio de 0,4 y 0,5 μm respectivamente.

25

Las dos suspensiones obtenidas del material coprocesado se añadieron posteriormente a una formulación para estucado de papel estándar formada por los siguientes componentes y proporciones:

30	100 partes	material coprocesado
	11 partes	látex SBR (DL 966 comercializado por DOW CHEMICALS™)
	0,5 partes	espesante sintético (CMC FF5 comercializado por FINNFIX™)
	0,4 partes	alcohol de polivinilo (PVA 4-98 comercializado por CLARIANT™)
	0,6 partes	abrillantador óptico (Blancophor™ P comercializado por BAYER™)

El estucado anterior se aplicó sobre un papel soporte estándar con un gramaje de 78 g/m^2 y con un peso del estucado de $10 \text{ g/m}^2/\text{cara}$. Posteriormente, se calandró este papel soporte usando una supercalandra en las siguientes condiciones: velocidad del calandrado de 300 m/min, carga de calandrado de 170 kN/m y temperatura de 80°C .

En el caso del material mezclado conjuntamente y con un diámetro medio de $0,4 \mu\text{m}$, el satinado de la superficie estucada fue del 73 % Tappi 75° y del 45 % DIN 75°.

En comparación, el mismo estucado fabricado con 100 partes de un GCC con un diámetro medio de $0,4 \mu\text{m}$ fue del 70 % Tappi 75° y del 35 % DIN 75°.

En el caso del material mezclado conjuntamente y con un diámetro medio de $0,5 \mu\text{m}$, el satinado de la superficie estucada fue del 68 % Tappi 75° y del 40 % DIN 75°.

En comparación, el mismo estucado fabricado con 100 partes de un GCC con un diámetro medio de $0,4 \mu\text{m}$ fue del 63 % Tappi 75° y del 33 % DIN 75°.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de preparación de un material mineral molido que consta de los siguientes pasos:

- 5 (a) proporcionar al menos un material mineral, opcionalmente en forma de suspensión acuosa;
- (b) moler el material mineral;
- (c) opcionalmente, filtrar y/o reconcentrar el material mineral molido obtenido tras el paso (b);
- (c) opcionalmente, secar el material mineral molido obtenido tras los pasos (b) o (c).

10

Caracterizado porque dicha molienda durante el paso (b) se lleva a cabo en presencia de perlas de molienda con óxido de circonio y óxido de cerio que presentan:

- 15 — un contenido de óxido de cerio del 14-20 % por peso total de dicha perla, preferiblemente del 15-18 % por peso total de dicha perla, y más preferiblemente de aproximadamente el 16 % por peso total de dicha perla; y
- un tamaño medio del grano tras la sinterización de los granos que forman dichas perlas con un diámetro medio menor de 1 μm , preferiblemente menor de 0,5 μm y más preferiblemente menor de 0,3 μm .

20

2. Proceso conforme con la reivindicación 1, caracterizado porque las perlas tienen un diámetro original de 0,2-1,5 mm, preferiblemente de 0,4-1,0 mm.

3. Proceso conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el paso (b) tiene lugar con un pH superior a 7, preferiblemente superior a 10 y más preferiblemente superior a 11.

25

4. Proceso conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el paso (b) tiene lugar con una temperatura superior a 60 °C, preferiblemente superior a 90 °C y más preferiblemente superior a 100 °C.

30

5. Proceso conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la concentración del material mineral que se molerá en el paso (b) está en forma de

suspensión y con un contenido de sólidos estable del 10-80 % (por peso en seco del material mineral), preferiblemente del 50-80 % y más preferiblemente del 60-78 %.

- 5 6. Proceso conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por la presencia de al menos un agente dispersante y/o potenciador de la molienda en una proporción en relación con el peso total del material mineral seco del 0-2 %, preferiblemente del 0,2-1,4 % y más preferiblemente del 0,5-1,2 % que se añade antes, durante o después de la molienda conjunta en el paso (b).
- 10 7. Proceso conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el material mineral se selecciona entre carbonato cálcico natural o precipitado, arcilla, talco, Al_2O_3 , TiO_2 o mezclas de estos.
- 15 8. Proceso conforme con la reivindicación 7, caracterizado porque el material mineral se selecciona entre carbonato cálcico natural o precipitado, arcilla, talco o mezclas de estos.
9. Proceso conforme con la reivindicación 8, caracterizado porque el material mineral es una mezcla de arcilla y carbonato cálcico natural y precipitado.
- 20 10. Proceso conforme con la reivindicación 8, caracterizado porque el material mineral es una mezcla de talco y carbonato cálcico natural y precipitado.
11. Proceso conforme con la reivindicación 8, caracterizado porque el material mineral es una mezcla de carbonato cálcico natural y precipitado.
- 25 12. Proceso conforme con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque la fracción en peso de PCC respecto al peso total del GCC y PCC es del 10-90 %, preferiblemente del 20-80 % y más preferiblemente del 30-70 %.
- 30 13. Proceso conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el material mineral proporcionado en el paso (a) está en forma de suspensión acuosa y porque la suspensión acuosa contiene un 10-80 % por peso en seco de material mineral, preferiblemente un 50-80 % y más preferiblemente un 60-78 %.

14. Proceso conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el material mineral que se proporciona en forma de suspensión acuosa en el paso (a) es carbonato cálcico natural.

5 15. Proceso conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por la realización del paso (c).

16. Proceso conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por la realización del paso (d).

10

17. Material mineral molido caracterizado porque se obtiene mediante el proceso conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.

15 18. Material mineral molido caracterizado por estar en forma de suspensión acuosa y porque dicha suspensión presenta una proporción de ZrO_2/CeO_2 por peso de 4-6,5, preferiblemente de 4,6-5,7 y más preferiblemente de 5,3.

20 19. Material de carbonato cálcico molido de acuerdo con la reivindicación 18 caracterizado porque la suspensión acuosa pasa por un tamiz de $40\ \mu m$ que contiene menos de 1000 ppm de ZrO_2 y menos de 200 ppm CeO_2 .

25 20. Material mineral molido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 19, caracterizado porque contiene carbonato cálcico natural o precipitado, arcilla, talco o mezclas de estos, preferiblemente carbonato cálcico natural y precipitado.

25

21. Material mineral molido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20 caracterizado por presentar un factor de pendiente de al menos 30 aproximadamente, preferiblemente de al menos 40 aproximadamente y más preferiblemente de al menos 45 aproximadamente.

30

22. Material mineral molido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, caracterizado por presentar un d_{50} de aproximadamente $0,2-2,0\ \mu m$, preferiblemente de $0,2-0,8\ \mu m$ y más preferiblemente de $0,25-0,45\ \mu m$.

23. Material mineral molido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 22 caracterizado por presentar una proporción de fracciones más finas de $1\text{ }\mu\text{m}$ mayor del 80 %, preferiblemente mayor del 85 %, más preferiblemente mayor del 90 % e incluso más preferiblemente mayor del 95 %.

5

24. Material mineral molido de acuerdo con la reivindicación 23, caracterizado por presentar un área de superficie específica BET menor de $25\text{ m}^2/\text{g}$.

10 25. Material mineral molido de acuerdo con la reivindicación 24, caracterizado porque para una proporción de partículas más finas de $1\text{ }\mu\text{m}$ mayor del 95 %, el área de superficie específica BET es menor de $25\text{ m}^2/\text{g}$.

15 26. Material mineral molido de acuerdo con la reivindicación 24, caracterizado porque para una proporción de partículas más finas de $1\text{ }\mu\text{m}$ mayor del 90 %, el área de superficie específica BET es menor de $20\text{ m}^2/\text{g}$.

20 27. Material mineral molido de acuerdo con la reivindicación 24, caracterizado porque para una proporción de partículas más finas de $1\text{ }\mu\text{m}$ mayor del 85 %, el área de superficie específica BET es menor de $18\text{ m}^2/\text{g}$.

28. Material mineral molido de acuerdo con la reivindicación 24, caracterizado porque para una proporción de partículas más finas de $1\text{ }\mu\text{m}$ mayor del 80 %, el área de superficie específica BET es menor de $15\text{ m}^2/\text{g}$.

25 29. Material mineral molido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 28, caracterizado porque la suspensión acuosa contiene al menos un agente dispersante y/o potenciador de la molienda presente en una proporción por peso del material mineral seco total del 0-2 %, preferiblemente del 0,2-1,4 % y más preferiblemente del 0,5-1,2 %.

30 30. Material mineral molido caracterizado por estar en forma de producto en seco y por presentar una relación por peso de $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ de 4 a 6,5, preferiblemente de 4,6 a 5,7 y más preferiblemente de 5,3.

31. Material mineral molido de acuerdo con la reivindicación 30, caracterizado por contener carbonato cálcico natural o precipitado, arcilla, talco o mezclas de estos, preferiblemente carbonato cálcico natural y precipitado.
- 5 32. Material mineral molido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 30 o 31, caracterizado por presentar un factor de pendiente de al menos 30 aproximadamente, preferiblemente de al menos 40 aproximadamente y más preferiblemente de al menos 45 aproximadamente.
- 10 33. Material mineral molido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 30 a 32, caracterizado por presentar un d_{50} de aproximadamente 0,2-2,0 μm , preferiblemente de 0,2-0,8 μm y más preferiblemente de 0,25-0,45 μm .
- 15 34. Material mineral molido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 31 o 33, caracterizado por presentar una proporción de fracciones más finas de 1 μm mayor del 80 %, preferiblemente mayor del 85 %, más preferiblemente mayor del 90 % e incluso más preferiblemente mayor del 95 %.
- 20 35. Material mineral molido de acuerdo con la reivindicación 34, caracterizado por presentar un área de superficie específica BET menor de 25 m^2/g .
- 25 36. Material mineral molido de acuerdo con la reivindicación 34, caracterizado porque para una proporción de partículas más finas de 1 μm mayor del 95 %, el área de superficie específica BET es menor de 25 m^2/g .
- 30 37. Material mineral molido de acuerdo con la reivindicación 34, caracterizado porque para una proporción de partículas más finas de 1 μm mayor del 90 %, el área de superficie específica BET es menor de 20 m^2/g .
38. Material mineral molido de acuerdo con la reivindicación 34, caracterizado porque para una proporción de partículas más finas de 1 μm mayor del 85 %, el área de superficie específica BET es menor de 18 m^2/g .

39. Material mineral molido de acuerdo con la reivindicación 34, caracterizado porque para una proporción de partículas más finas de 1 μm mayor del 80 %, el área de superficie específica BET es menor de 15 m^2/g .

- 5 40. Uso del material mineral molido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 17 a 39 para papel, y especialmente en estucados de papel, en pinturas y en plásticos.

RESUMEN

Un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para moler al menos un material mineral en presencia de perlas de molienda con óxido de circonio y óxido de cerio (CeO₂) con un contenido específico de óxido de cerio (entre el 14 y el 20 % respecto al peso total de dichas perlas, preferiblemente del 15-18 % y más preferiblemente de aproximadamente el 16 %), y un tamaño medio específico del grano (menor de 1 µm, preferiblemente menor de 0,5 µm y más preferiblemente menor de 0,3 µm), con el cual dichas perlas son más resistentes al desgaste que las perlas convencionales de la técnica anterior.

Otro objeto de la presente invención se refiere al material molido en forma de suspensión acuosa y en forma de producto en seco.

Otro objeto de la presente invención se refiere a los usos de tales productos en cualquier sector en el que se utilicen los materiales minerales, especialmente en las industrias del papel, la pintura y el plástico.

TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS

PCT

LISTE DE DOCUMENTS DÉPOSÉS
AUPRÈS DU BUREAU INTERNATIONAL
EN TANT QU'OFFICE RÉCEPTEUR

Destinataire :

Le Bureau international de l'OMPI
Section de la réception et du traitement du PCT
34, chemin des Colomбетtes
1211 Genève 20
Suisse

n° de télécopieur : +41 22 910 06 10

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

BR0149/PCT

Demande internationale n° (s'il est connu)

Date de dépôt international (jour/mois/année)
(si elle est connue)

Date de priorité (la plus ancienne)
(jour/mois/année)

16 septembre 2005 (16/09/2005)

Déposant

OMYA Development AG

Titre de l'invention

Process of preparing mineral material with particular ceria-containing zirconium oxide grinding beads, obtained products and their uses.

Le déposant demande au Bureau international de confirmer à la personne mentionnée ci-dessous (indiquer le nom complet, l'adresse et les numéros de télécopieur et de téléphone) :

HESSANT Eric
chez COATEX S.A.S.
35 Rue Ampère
Z.I. Lyon Nord
69730 GENAY
FRANCE

No. de téléphone : +33 (0)4-72-08-20-44 / No. de télécopieur : +33 (0)4-72-08-20-32

la réception par le moyen de communication suivant :

☐

courrier (voie terrestre ou maritime,
voie aérienne, en recommandé)

☒

entreprise
d'acheminement

☐

transmission
par télécopieur

☐

dépôt en personne

des documents/éléments mentionnés ci-dessous :

☒

requête PCT (y compris la ou les feuilles pour déclaration)

(4 pages)

☒

description (à l'exception du listage des séquences ou des tableaux y relatifs)

(19 pages)

☒

revendications

(6 pages)

☒

abrégé

(1 pages)

☐

dessins

(0 pages)

☐

listage des séquences et/ou tableaux y relatifs

(pages)

☒

feuille de calcul des taxes

☒

autorisation distincte de débiter un compte de dépôt

☐

chèque (indiquer la monnaie et le montant)

☐

espèces (en personne seulement) (indiquer le montant)

☐

pouvoir (pouvoir général, copie de pouvoir général, pouvoir distinct) (indiquer la nature et le nombre)

☐

déclaration expliquant l'absence de signature (si plusieurs, indiquer le nombre)

☒

document de priorité (si plusieurs, indiquer le nombre) 1

☐

indications séparées concernant des micro-organismes ou autre matériel biologique déposés (pages)

☐

listage des séquences et/ou tableaux y relatifs sous forme électronique (indiquer le type et le nombre de supports)

☐

déclaration accompagnant le listage des séquences et/ou tableaux y relatifs sous forme électronique (si plusieurs, indiquer le nombre)

☒

lettre d'accompagnement

☒

autre (préciser) : Pouvoir signé par les inventeurs

PCT

REQUÊTE

Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets.

Réserve à l'office récepteur

Demande internationale n°

Date du dépôt international

Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"

Référence du dossier du déposant ou du mandataire (facultatif)
(12 caractères au maximum) **BR0149/PCT**

Cadre n° I. TITRE DE L'INVENTION

Process of preparing mineral material with particular ceria-containing zirconium oxide grinding beads, obtained products and their uses.

Cadre n° II DÉPOSANT

☐ Cette personne est aussi inventeur

Nom et adresse: (Nom de famille suivi du prénom, pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

OMYA Development AG
42 Baslerstrasse,
4665 OFTRINGEN
SWITZERLAND

n° de téléphone

n° de télécopieur

n° de téléimprimeur

n° sous lequel le déposant est inscrit auprès de l'office

Nationalité (nom de l'État):

CH

Domicile (nom de l'État):

CH

Cette personne est déposant pour:

☐ tous les États désignés

☒ tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique

☐ les États-Unis d'Amérique seulement

☐ les États indiqués dans le cadre supplémentaire

Cadre n° III AUTRE(S) DÉPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)

Nom et adresse: (Nom de famille suivi du prénom, pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

RAINER Christian
Treffnerstrasse 62f
VILLACH - 9500
AUSTRIA

Cette personne est:

☐ déposant seulement

☒ déposant et inventeur

☐ inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

n° sous lequel le déposant est inscrit auprès de l'office

Nationalité (nom de l'État):

AT

Domicile (nom de l'État):

AT

Cette personne est déposant pour:

☐ tous les États désignés

☐ tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique

☒ les États-Unis d'Amérique seulement

☐ les États indiqués dans le cadre supplémentaire

☒ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une feuille annexe.

Cadre n° IV MANDATAIRE OU REPRÉSENTANT COMMUN, OU ADRESSE POUR LA CORRESPONDANCE

La personne dont l'identité est donnée ci-dessous est à être désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme:

☒ mandataire

☐ représentant commun

Nom et adresse: (Nom de famille suivi du prénom, pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

HESSANT Eric
chez COATEX S.A.S.
35 Rue Ampère
Z.I. Lyon Nord
69730 GENAY
FRANCE

n° de téléphone

+33 (0)4-72-08-20-44

n° de télécopieur

+33 (0)4-72-08-20-32

n° de téléimprimeur

n° sous lequel le mandataire est inscrit auprès de l'office

☐ Adresse pour la correspondance: cocher cette case lorsque aucun mandataire ni représentant commun n'est/n'a été désigné et que l'espace ci-dessus est utilisé pour indiquer une adresse spéciale à laquelle la correspondance doit être envoyée.

Suite du cadre n° III AUTRE(S) DÉPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)

Si aucun des sous-cadres suivants n'est utilisé, cette feuille ne doit pas être incluse dans la requête.

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom, pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

POHL Michael
H.-v.-Tuerlin Str. 11
VILLACH - 9500
AUSTRIA

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement
☒ déposant et inventeur
☐ inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

n° sous lequel le déposant est inscrit auprès de l'office

Nationalité (nom de l'Etat) :

AT

Domicile (nom de l'Etat) :

AT

Cette personne est déposant pour :

- ☐ tous les Etats désignés ☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☒ les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom, pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement
☐ déposant et inventeur
☐ inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

n° sous lequel le déposant est inscrit auprès de l'office

Nationalité (nom de l'Etat) :

Domicile (nom de l'Etat) :

Cette personne est déposant pour :

- ☐ tous les Etats désignés ☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom, pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement
☐ déposant et inventeur
☐ inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

n° sous lequel le déposant est inscrit auprès de l'office

Nationalité (nom de l'Etat) :

Domicile (nom de l'Etat) :

Cette personne est déposant pour :

- ☐ tous les Etats désignés ☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom, pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement
☐ déposant et inventeur
☐ inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

n° sous lequel le déposant est inscrit auprès de l'office

Nationalité (nom de l'Etat) :

Domicile (nom de l'Etat) :

Cette personne est déposant pour :

- ☐ tous les Etats désignés ☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

☐ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une feuille annexe.

Cadre n° V

DÉSIGNATIONS

Le dépôt de la présente requête vaut, selon la règle 4.9.a), désignation de tous les États contractants liés par le PCT à la date du dépôt international, aux fins de la délivrance de tout titre de protection disponible et, le cas échéant, aux fins de la délivrance à la fois de brevets régionaux et nationaux.

Cependant,

☐

DE Allemagne n'est désignée pour aucun titre de protection nationale

☐

JP Japon n'est désigné pour aucun titre de protection nationale

☐

KR République de Corée n'est désignée pour aucun titre de protection nationale

☐

RU Fédération de Russie n'est désignée pour aucun titre de protection nationale

(Les cases mentionnées ci-dessus peuvent seulement être utilisées pour exclure (irrévocablement) les désignations concernées si, au moment du dépôt, la demande internationale revendique dans le cadre n° VI la priorité d'une demande nationale antérieure déposée dans l'État considéré, afin d'éviter que cette demande nationale antérieure ne cesse de produire ses effets en vertu de la législation nationale. Voir les notes relatives au cadre n° V en ce qui concerne les conséquences de telles dispositions de la législation nationale dans ces États.)

Cadre n° VI

REVENDEICATION DE PRIORITÉ

La priorité de la ou des demandes antérieures suivantes est revendiquée :

Date de dépôt de la demande antérieure (jour/mois/année)	Numéro de la demande antérieure	Lorsque la demande antérieure est une :		
		demande nationale : pays ou membre de l'OMC	demande régionale : * office régional	demande internationale : office récepteur
point 1) 16 septembre 2005 (16/09/2005)	05 077 112.0		EP	
point 2)				
point 3)				

☐

D'autres revendications de priorité sont indiquées dans le cadre supplémentaire.

L'office récepteur est prié de préparer et de transmettre au Bureau international une copie certifiée conforme de la ou des demandes antérieures (seulement si la demande antérieure a été déposée auprès de l'office qui, aux fins de la présente demande internationale, est l'office récepteur) indiquées ci-dessus sous :

☐

tous les points

☐

le point 1)

☐

le point 2)

☐

le point 3)

☐

autre, voir le cadre supplémentaire

* Si la demande antérieure est une demande ARIPO, indiquer au moins un pays partie à la Convention de Paris pour la protection de la propriété industrielle ou un membre de l'Organisation mondiale du commerce pour lequel cette demande antérieure a été déposée (règle 4.10.b)ii) :

Cadre n° VII

ADMINISTRATION CHARGÉE DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE

Choix de l'administration chargée de la recherche internationale (ISA) (si plusieurs administrations chargées de la recherche internationale sont compétentes pour procéder à la recherche internationale, indiquer l'administration choisie; le code à deux lettres peut être utilisé) :

ISA / O.E.B.

Demande d'utilisation des résultats d'une recherche antérieure: mention de cette recherche (si une recherche antérieure a été effectuée par l'administration chargée de la recherche internationale ou demandée à cette dernière) :

Date (jour/mois/année)

Numéro

Pays (ou office régional)

21 décembre 2005 (21/12/2005)

-

EP

Cadre n° VIII

DÉCLARATIONS

Les déclarations suivantes figurent dans les cadres n° VIII.i) à v) (cocher ci-dessous la ou les cases appropriées et indiquer dans la colonne de droite le nombre de chaque type de déclaration) :

		Nombre de déclarations
☐	cadre n° VIII.i) déclaration relative à l'identité de l'inventeur	:
☐	cadre n° VIII.ii) déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de demander et d'obtenir un brevet	:
☐	cadre n° VIII.iii) déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de revendiquer la priorité d'une demande antérieure	:
☐	cadre n° VIII.iv) déclaration relative à la qualité d'inventeur (seulement aux fins de la désignation des États-Unis d'Amérique)	:
☐	cadre n° VIII.v) déclaration relative à des divulgations non opposables ou à des exceptions au défaut de nouveauté	:

Cadre n° IX BORDEREAU: LANGUE DE DÉPÔT		
La présente demande internationale contient :		Le ou les éléments suivants sont joints à la présente demande internationale (cocher la ou les cases appropriées et indiquer dans la colonne de droite le nombre de chaque élément) :
a) sur papier le nombre de feuilles suivant :		
requête (y compris la ou les feuilles pour déclaration) :	4	1. ☒ feuille de calcul des taxes : 1
description (à l'exception du listage des séquences ou des tableaux y relatifs) :	19	2. ☐ original du pouvoir distinct :
revendications :	6	3. ☐ original du pouvoir général :
abrégé :	1	4. ☐ copie du pouvoir général; le cas échéant, numéro de référence : :
dessins :	0	5. ☐ explication de l'absence d'une signature :
Sous-total de feuilles :	30	6. ☒ document(s) de priorité indiqué(s) dans le cadre n° VI au(x) point(s) : 1
listage des séquences :		7. ☐ traduction de la demande internationale en (langue) : :
tableaux y relatifs :		8. ☐ indications séparées concernant des micro-organismes ou autre matériel biologique déposés :
(pour les deux éléments, nombre réel de feuilles s'ils sont déposés sur papier, qu'ils soient ou non également déposés sous forme électronique; voir c) ci-après)		9. ☐ listage des séquences sous forme électronique (indiquer type et nombre de supports) :
Nombre total de feuilles :	30	i) ☐ copie remise aux fins de la recherche internationale en vertu de la règle 13ter seulement (et non en tant que partie de la demande internationale) :
b) ☐ seulement sous forme électronique (instruction 801.a)ii)		ii) ☐ (seulement lorsque la case b)ii) ou c)ii) de la colonne de gauche est cochée) exemplaires supplémentaires, y compris, le cas échéant, copie remise aux fins de la recherche internationale en vertu de la règle 13ter :
i) ☐ listage des séquences		iii) ☐ avec la déclaration pertinente quant à l'identité entre la copie – ou les exemplaires supplémentaires – et le listage des séquences mentionné dans la colonne de gauche :
ii) ☐ tableaux y relatifs		10. ☐ tableaux sous forme électronique relatifs au listage des séquences (indiquer type et nombre de supports) :
c) ☐ également sous forme électronique (instruction 801.a)ii)		i) ☐ copie remise aux fins de la recherche internationale en vertu de l'instruction 802.b-quater) seulement (et non en tant que partie de la demande internationale) :
i) ☐ listage des séquences		ii) ☐ (seulement lorsque la case b)ii) ou c)ii) de la colonne de gauche est cochée) exemplaires supplémentaires, y compris, le cas échéant, copie remise aux fins de la recherche internationale en vertu de l'instruction 802.b-quater) :
ii) ☐ tableaux y relatifs		iii) ☐ avec la déclaration pertinente quant à l'identité entre la copie – ou les exemplaires supplémentaires – et les tableaux mentionnés dans la colonne de gauche :
Type et nombre de supports (disquette, CD-ROM, CD-R ou autre) sur lesquels figurent le ou les		11. ☒ autres éléments (préciser) : lettre d'accompagnement + pouvoir inventeurs : 2
i) ☐ listage des séquences :		
ii) ☐ tableaux y relatifs :		
(exemplaires supplémentaires à indiquer aux points 9.ii) ou 10.ii); dans la colonne de droite)		
Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé :		Langue de dépôt de la demande internationale : Anglaise
Cadre n° X SIGNATURE DU DÉPOSANT, DU MANDATAIRE OU DU REPRÉSENTANT COMMUN		
À côté de chaque signature, indiquer le nom du signataire et à quel titre l'intéressé signe (si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête).		
HESSANT Eric (Le Mandataire) Le 11 septembre 2006 		

Réservé à l'office récepteur	
1. Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale :	2. Dessins : ☐ reçus : ☐ non reçus :
3. Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale :	
4. Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT :	
5. Administration chargée de la recherche internationale (si plusieurs sont compétentes) : ISA /	
6. ☐ Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche	

Réservé au Bureau international
Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international :

Cette feuille ne fait pas partie de la demande internationale ni ne compte comme une feuille de celle-ci.

PCT

FEUILLE DE CALCUL DES TAXES

Annexe de la requête

Réservé à l'office récepteur

Demande internationale n°

Référence du dossier du
déposant ou du mandataire

BR0149/PCT

Timbre à date de l'office récepteur.

Déposant

OMYA Development AG

CALCUL DES TAXES PRÉSCRITES

1. TAXE DE TRANSMISSION

100,00 T

2. TAXE DE RECHERCHE

2525,00 S

Recherche internationale à effectuer par O.E.B.

(Si plusieurs administrations chargées de la recherche internationale sont
compétentes pour effectuer la recherche internationale, inscrire le nom de
celle qui est choisie pour l'effectuer.)

3. TAXE INTERNATIONALE DE DÉPÔT

Lorsque les points b) ou c) du cadre n° IX s'appliquent, reporter le sous-total des feuilles

Lorsque les points b) et c) du cadre n° IX ne s'appliquent pas, reporter le nombre total de feuilles

30

i1 30 premières feuilles

1400,00 i1

i2

nombre de feuilles
au-delà de 30

x

taxe par feuille

=

i2

i3

composante supplémentaire (seulement si le listage des séquences
ou les tableaux y relatifs sont déposés sous forme électronique en
vertu de l'instruction 801.a)i), ou à la fois sous cette forme et sur
papier, en vertu de l'instruction 801.a)ii)) :

400 x

taxe par feuille

i3

Additionner les montants portés dans les cadres

i1, i2 et i3 et inscrire le total dans le cadre I

1400,00 I

(Les déposants de certains États ont droit à une réduction de 75 % de la taxe
internationale de dépôt. Lorsque le déposant a (ou tous les déposants ont) droit
à cette réduction, la somme devant figurer sous I représente 25 % de la taxe
internationale de dépôt.)

4. TAXE AFFÉRENTÉ AU DOCUMENT DE PRIORITÉ (le cas échéant)

- P

5. TOTAL DES TAXES DUES

4025,00

Additionner les montants portés dans les cadres T, S, I et P et inscrire
le résultat dans le cadre TOTAL

TOTAL

MODE DE PAIEMENT (Les offices récepteurs ne permettent pas tous l'utilisation de tous ces modes de paiement)



autorisation de débiter un compte
de dépôt (voir ci-dessous)



mandat postal



espèces



coupons



chèque



traite bancaire



timbres fiscaux



autre (préciser) :

AUTORISATION DE DÉBITER (OU CRÉDITER) UN COMPTE DE DÉPÔT

(Les offices récepteurs ne permettent pas tous l'utilisation de ce mode de paiement)



Autorisation de débiter le total des taxes indiqué ci-dessus.



(Cette case ne peut être cochée que si les conditions relatives aux comptes
de dépôt établies par l'office récepteur le permettent) Autorisation de
débiter tout montant manquant - ou de créditer tout excédent - dans le
paiement du total des taxes indiqué ci-dessus.



Autorisation de débiter le montant de la taxe afférente à l'établissement
du document de priorité.

Office récepteur : RO/ IB

N° du compte de dépôt : 57452

Date : le 11 septembre 2006

Nom : Eric HESSANT

Signature :

PCT

POUVOIR

(pour une demande internationale déposée en vertu du Traité de coopération en matière de brevets)

(règle 90.4 du PCT)

Le(s) déposant(s) soussigné(s) (Noms à indiquer tels qu'ils figurent dans la requête) :

RAINER Christian

POHL Michael

désignent la personne suivante : ☒ comme mandataire ☐ comme représentant commun

Nom et adresse

(Nom de famille suivi du prénom ; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

HESSANT Eric
chez COATEX S.A.S.
5 rue Ampère - Z.I. Lyon Nord
69730 GENAY
FRANCE

pour le(s) représenter ☒ auprès de toutes les administrations internationales compétentes
☒ auprès de l'administration chargée de la recherche internationale
☒ auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international

pour ce qui concerne la demande internationale suivante :

Titre de l'invention : Process of preparing mineral material with particular ceria-containing zirconium oxide grinding beads, obtained products and their uses.

Référence du dossier du déposant ou du mandataire : BR0149/PCT

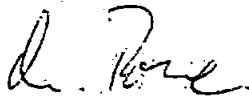
Numéro de demande internationale (s'il est déjà disponible) :

déposée auprès de l'office suivant « Bureau International de l'OMPI (RO/IB) » en sa qualité d'office récepteur et pour faire ou recevoir des paiements en son (leur) nom.

Signature du (des) déposant(s) (S'il y a plusieurs déposants, chacun d'eux doit signer ; à côté de chaque signature, indiquer le nom du signataire et, si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête ou du présent pouvoir, à quel titre l'intéressé signe) :



RAINER Christian



POHL Michael

Date : 04 august 2006



Europäisches Patentamt
GD1

European Patent Office
DG1

Office européen des brevets
DG1

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr.

Patent application No.

Demande de brevet n°

05077112.0 / EP05077112

The organization code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is EP05077112

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R.C. van Dijk

TRADUCCION OFICIAL NO.796 /2007.

EL TEXTO QUE SIGUE ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLÉS Y FRANCÉS. LLEVA SELLO Y FIRMA DE HELENA URIBE DE LEMOINE, TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL, SEGÚN RESOLUCION No. 3618 EXPEDIDA POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA EL 6 DE SEPT. DE 1972.

TRADUCCIÓN DE LOS SELLOS QUE SE ENCUENTRAN EN EL PODER OTORGADO POR M.

BURI y P. BELGER REPRESENTANTES LEGALES DE OMYA DEVELOPMENT AG, UNA SOCIEDAD CONSTITUIDA BAJO LAS LEYES DE SUIZA, DOMICILIADA EN BASKERSTRASSE 42, CH-4665 OFTRINGEN, SUIZA, A LAS DOCTORAS DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN Y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ.

OTORGADO Y FIRMADO EN OFTRINGEN, SUIZA, EL 17 DE JULIO DE 2007

CERTIFICADO NOTARIAL

CERTIFICO QUE:

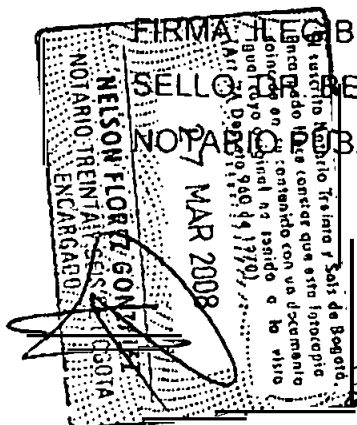
- LA EMPRESA "OMYA DEVELOPMENT AG", COMPAÑÍA LIMITADA, DOMICILIADA EN CH-4665 OFTRINGEN (SUIZA) ESTÁ REGISTRADA EN LOS REGISTROS COMERCIALES DEL CANTÓN DE AARGAU EN AARAU Y ES REPRESENTADA POR EL SEÑOR MATTHIAS BURI, CIUDADANO DE KERNENRIED Y OBERBURG, SUIZA, RESIDENTE EN ROTHRIST, SUIZA, CON FIRMA CONJUNTA DE DOS, ASÍ COMO POR EL SEÑOR PETER BELGER, CIUDADANO DE LANGENTHAL Y ZOFINGEN, SUIZA, RESIDENTE EN ZOFINGEN, SUIZA, CON FIRMA CONJUNTA DE DOS;
- LAS FIRMAS AL DORSO DEL SEÑOR MATTHIAS BURI, CIUDADANO DE KERNENRIED Y OBERBURG, SUIZA, RESIDENTE EN ROTHRIST, SUIZA, ASÍ COMO LA DEL SEÑOR PETER BELGER, CIUDADANO DE LANGENTHAL Y ZOFINGEN, SUIZA, RESIDENTE EN ZOFINGEN, SUIZA, SON AUTÉNTICAS.

EGERKINGEN, JULIO 17, 2007

FIRMA ILEGIBLE, EL NOTARIO PÚBLICO

BERNHARD STUDER

NOTARIO PÚBLICO DEL CANTÓN SOLOTHURN



APOSTILLA

CONVENIO DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961

1. PAIS: CONFEDERACION SUIZA

EL PRESENTE DOCUMENTO PUBLICO

2. HA SIDO FIRMADO POR: DR- BERNHARD STUDER

3. ACTUANDO EN SU CAPACIDAD DE: NOTARIO PUBLICO, ESTADO DE SOLEURE

4. LLEVA EL SELLO DE: NOTARIO PUBLICO ARRIBA MENCIONADO

CERTIFICADO

5. EN: SOLEURE

6. EL: 19 DE JULIO DE 2007

7. POR: ANITA SCHURD, JEFE DE CANCELLERÍA

8. BAJO EL NO.: 17045

9. SELLO: CANCELLERÍA DE SOLEURE

10. FIRMADO: ILEGIBLE.

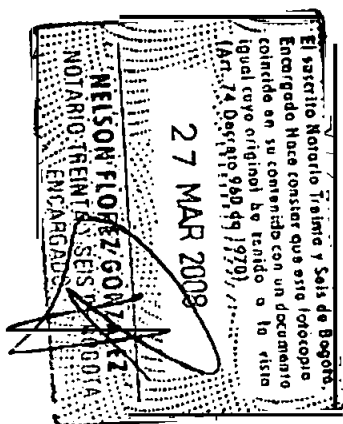
LA TRADUCTORA OFICIAL

Helena Uribe de Lemoine

HELENA URIBE DE LEMOINE

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
2007 SET -4 P 2:00
Bam
DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

893014
Julia de uribe
SECRETARIA DE JUSTICIA
RECORDANDO
RECORDANDO
RECORDANDO



COLOMBIA

Carrera 11 N° 86-53 Piso 6 Bogotá Colombia Tel: (57 1) 6181088 Fax: (57 1) 6350824 Email: info@clarkemodet.com.co

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

en mi (nuestro) carácter de representante(s) legales de

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

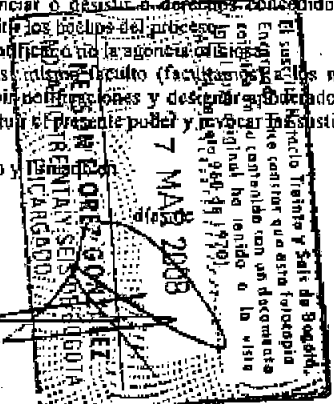
y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en

por el presente instrumento confiero (conferimos) poder especial a favor de DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, con Cédula de Ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá, y tp. 20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, con Cédula de Ciudadanía No. 40.017.374 de Tunja, y tp. 36448, con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes asuntos:

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad, diseños industriales, variedades vegetales; marcas, lemas, nombres y enseñas comerciales y denominaciones de origen; así como sus renovaciones, prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 2) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.
- 3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá(n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; en acciones o juicios promovidos por el (la) mandante o en contra el (ella).
- 5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.
- 6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, comprometer en árbitros, desistirse, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistirse a derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.
- 7) Radicar o no la acción de nulidad.
- 8) Asimismo, faculto (facultan) a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y decretos emitidos por jueces judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren.

Dado y firmado en

a los



POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned

H. Buiti and A. BEIGER

legal representative(s) of

OMYA DEVELOPMENT AG

an organization existing under the laws of SWITZERLAND

and in present execution of its business activity, domiciled at Baslerstrasse, 42 - CH-4065 OFTRINGEN - SWITZERLAND

do hereby grant POWER OF ATTORNEY to DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identification card No. 41.654.882 of Bogotá, and tp. 20824 and CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, tp. 36448, identification card No. 40.017.374 of Tunja, residing in Bogotá, Colombia, to act in the order of their appointment in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or juridical person, specially before those Administrative, Administrative-Contentious, Judicial, arbitration courts, and/or any other, in all matters concerning the following:

Colombian National Phase of PCT/IB2006/000151 dated January 20, 2006, under priority of FR0500779 dated January 26, 2005:

- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models, Designs, plant varieties; Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin; as well as their renewals, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 2) To apply, process, obtain and/or register copyrights of any kind as well as protection of industrial secrets or know-how.
- 3) To apply, process, obtain and/or register sanitary registrations, operating authorizations and/or licenses; as well as their renewals or assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 4) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration, appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer, granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related with rights derived from the above-mentioned matters and against the unfair competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses, recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil, Commercial, Criminal or Contentious-Administrative Trials; the actions for writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by the grantor or against him.
- 5) To register domain names before the competent entity.
- 6) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to: conciliate, cancel, settle, submit to arbitration, withdraw and to receive and take possession of the litigation related object and waive or renounce the rights granted or in process of granting, admit the facts of the case.
- 7) To ratify or not the officious agency.
- 8) I (we) hereby appoint the afore mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys, substitute this Power of Attorney and to revoke such substitutions.

Granted and signed at OFTRINGEN - SWITZERLAND,

on this 17th day of July of 2008

Firm / signature

H. Buiti / A. Beiger

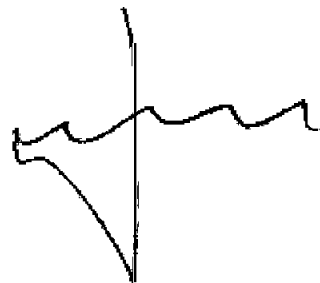
Notarial Certification

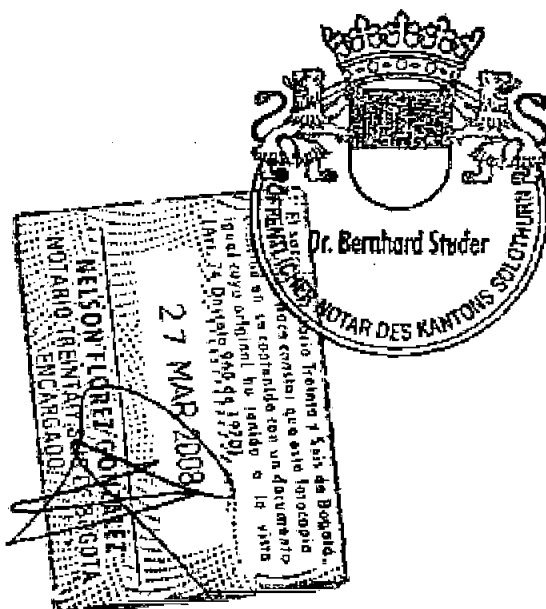
This is to certify that

- the company "Omya Development AG", limited company, domiciled in CH-4665 Oftringen (Switzerland) is registered in the commercial register of the Kanton of Aargau in Aarau and is represented by Mr Matthias Buri, citizen from Kernenried and Oberburg, Switzerland, resident at Rothrist, Switzerland, with joined signature at two as well as by Mr. Peter Belger, citizen of Langenthal and Zofingen, Switzerland, resident at Zofingen, Switzerland, with joined signature at two;
- the overleaf signatures of Mr Matthias Buri, citizen from Kernenried and Oberburg, Switzerland, resident at Rothrist, Switzerland, as well as of Mr. Peter Belger, citizen of Langenthal and Zofingen, Switzerland, resident at Zofingen, Switzerland, being set on the "Power of Attorney" are genuine.

Egerkingen, July 17, 2007

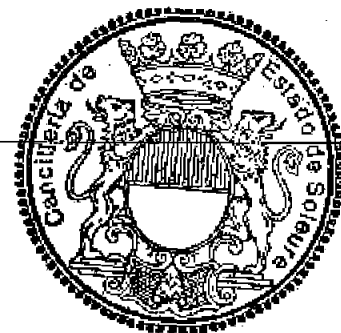
The public Notary:

 Not.





72



APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: Confederación Suiza

El presente documento público

2. ha sido firmado por Dr. Bernhard Steder

3. actuando en calidad de Estado de Solothurn

4. se halla sellado/timbrado con del notario público

arriba mencionado

Certificado

5. en Solothurn

6. el 13 de julio de 2007

por Auto. Schürdi, jefe

de notaría

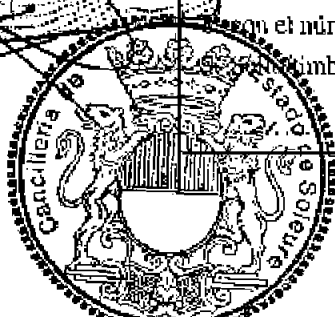
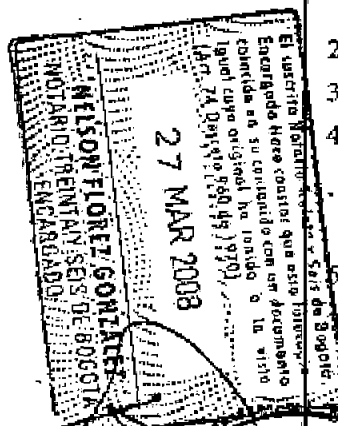
con el número 17045

Nombre:

10. Firma:

[Signature]

Casa: 41 B. 30.



72



AUTENTICACION DE FIRMA N°.

104

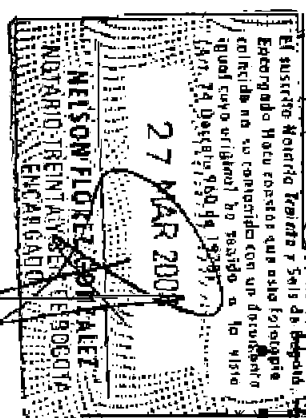
BERNA, 24 DE JULIO DE 2007

El Suscrito Segundo Secretario Encargado
de las funciones consulares de la embajada de la república de Colombia

CERTIFICA

Que la señora *ANITA SCHÜRCH* que autoriza el presente documento, ejercía legalmente en la fecha expresada, las funciones de Oficial de la Cancillería de estado del Cantón de SOLEURE y que la firma y sello que en el documento aparecen como suyos, son los que usa y acostumbra en sus actos oficiales, de acuerdo con el registro que se lleva en este Consulado.

El Suscrito Segundo Secretario Encargado de las Funciones Consulares de la Embajada, no asume responsabilidad alguna por el contenido del documento autenticado.



CEsar H. Estrada Molina.

Pagado Impuesto de Timbre: US\$ 9.00

Pagado Derechos Consulares: US\$ 15.00

73

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-030890.-00000-0000

Fecha: 2008-03-28 15:52:00
Tra. 11 PATENTE/II
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 NUECREACION
Eve: 378 FASENACIONAL
Folios: 101



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION

☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Claudio M. Nova Cortes
Firma Responsable

Fecha _____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 62 20
E-mail: info@slc.gov.co
www.slc.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

75

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
RODRIGUEZ D^a ALEMAN DILIA MARIA
Apoderado(a) y/o Representante de
OMYA DEVELOPMENT AG

REFERENCIA	Radicación No.	8 30890
	Solicitud internacional	PCT/IB2006/002647
	Fecha inicio fase nacional	16/04/2008
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	6747

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal c), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 23 MAYO 2008
jfernand

75