



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PET
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

08-30892

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO PROCESO RENTABLE PARA FABRICAR UN MATERIAL MUY FINO DE CARBONATO
CALCICO MOLIDO CONJUNTAMENTE, DE TIPO GCC Y PCC Y CON UN FACTOR DE INCLINACION
ESPECIFICO, PRODUCTOS OBTENIDOS Y SUS USOS.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL COLF 12/18

71. SOLICITANTE OMYA DEVELOPMENT AG.

DOMICILIO OFTRINGEN, SUIZA.

74. APODERADO DELIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D. C.,



No. 08-030892-00000-0000

Fecha: 2008-03-28 15:53:21 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTE I/II Eve: 378 FASE NACIONAL
Act. 411 PRESENTACION Folios: 401 79

**FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT**

ENTRADA EN FASE NACIONAL

16 de 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 62f, 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/IB2006/002649**

Fecha **12 de septiembre de 2006**

Publicación Internacional No. **WO/2007/031869 A1**

Fecha **22 de marzo de 2007**

**6 TÍTULO (54) PROCESO RENTABLE PARA FABRICAR UN MATERIAL MUY FINO DE
CARBONATO CÁLCICO MOLIDO CONJUNTAMENTE, DE TIPO GCC Y PCC Y CON UN FACTOR DE
INCLINACIÓN ESPECÍFICO, PRODUCTOS OBTENIDOS Y SUS USOS.**

7 Clasificación Internacional (51)

C01F 11/18

8 Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

EUROPA

(32) Fecha

16 de septiembre de 2005

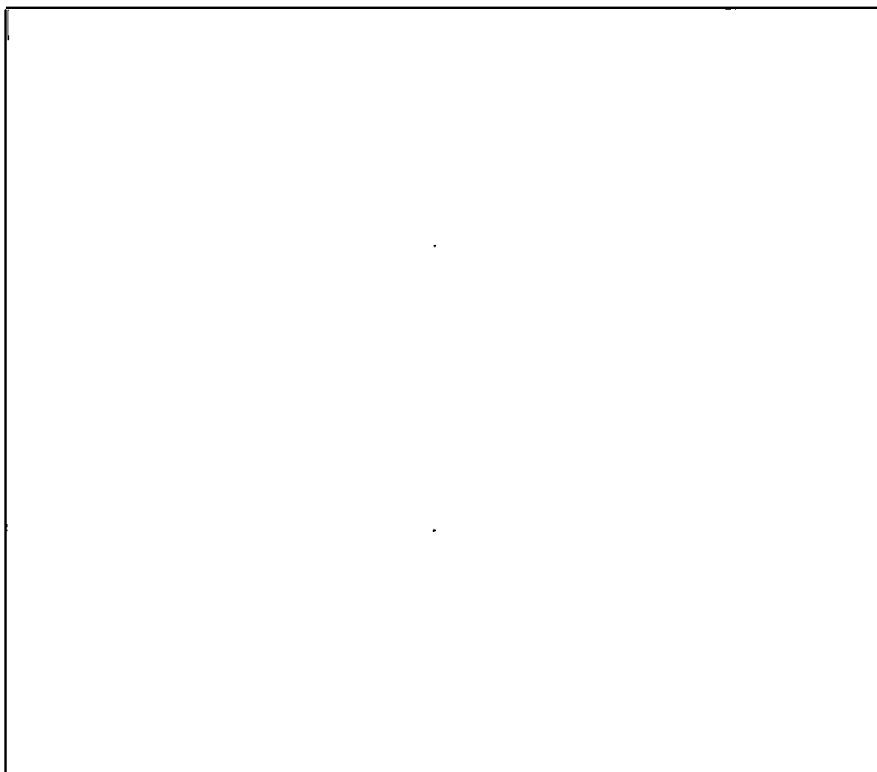
(31) Número de Solicitud

05077111.2

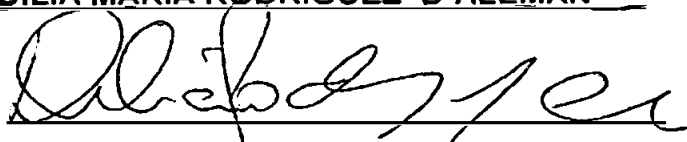
9 Comprobante de pago No. 08 - 23.826

Fecha 18 de marzo de 2008

- ☐ 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 deposito 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 : 000176009-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 00 - 23.826
FECHA : MARZO 18 DE 2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-030892- -00000-0000

Fecha: 2008-03-28 15:53:21 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYM Eve: 378 FASENACIONAL
Act. 411 PRESENTACION Folios: 101

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE ROSET Y CO. COLOMBIA	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754307	2661310	18/03/2008	5,575,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	501,000.00
		TOTAL :	\$ 501,000.00

SON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

P1125

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



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

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/031869 A1

(51) International Patent Classification:

C01F 11/18 (2006.01) C09C 3/04 (2006.01)
C09C 1/02 (2006.01) D21H 19/38 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/IB2006/002649

(22) International Filing Date:

12 September 2006 (12.09.2006)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

05077111.2 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; Chez 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 "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: ECONOMICAL PROCESS OF MANUFACTURING VERY FINE CO-GROUND CALCIUM CARBONATE MATERIAL OF THE GCC AND PCC TYPE, OBTAINED PRODUCTS AND THEIR USES

(57) Abstract: An object of the present invention is to provide a process to obtain a calcium carbonate material comprising GCC and PCC, presenting 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%, and a specific surface area of less than 25 m²/g, in a cost efficient manner, wherein GCC and PCC are co-ground, possibly with at least another mineral material. An other object of the present invention lies in the co-ground calcium carbonate 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 material, and notably in the paper, paint and plastic industries.

WO 2007/031869 A1

PROCESS OF MANUFACTURING VERY FINE CO-GROUND CALCIUM CARBONATE MATERIAL OF THE GCC AND PCC TYPE, OBTAINED PRODUCTS AND THEIR USES

5 It is an object of the present invention to provide a process to obtain a calcium carbonate material comprising GCC (ground calcium carbonate) and PCC (precipitated calcium carbonate). The material is appropriate for use in a number of domains, for example in the paper industry.

10 It is also an object of the present invention to provide a process to obtain a calcium carbonate material comprising GCC and PCC, presenting 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 %, and a BET specific surface area of less than 25 m^2/g .

15

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. Such a material leads to superior properties of paper coated with such a material, notably in terms of gloss.

20

It is also an object of the present invention to provide a process to obtain a calcium carbonate material comprising GCC and PCC, with the above mentioned
25 granulometric characteristics, wherein GCC and PCC are co-ground, possibly with at least another mineral material.

25

Another object of the present invention lies in the co-ground calcium carbonate material (i.e. : aqueous mineral slurries containing the co-ground GCC and PCC and
30 dry products containing the co-ground GCC and PCC) obtained through this process.

30

Another object of the present invention lies in the uses of such products in any sector making use of mineral material, and notably in the paper, paint and plastic industries.

Many types of minerals are used in the paper coating formulation for the paper industry. Clay has traditionally been used for this purpose due to its low cost relative to other mineral pigments.

5

Calcium carbonate (CaCO_3) is used as both a coating and filling pigment, and is notably known to improve some of the optical properties of the final product, such as gloss, opacity or brightness. Calcium carbonate can be of two types: ground or natural calcium carbonate referred to as GCC, and synthetic or precipitated calcium carbonate referred to as PCC.

10

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. 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.

15

For many years, there has been need to supply the skilled man in the art with mineral slurries comprising GCC and PCC, since it may be of interest that both be present in the paper coating formulations, in order to regulate more precisely the final properties of the coated paper. Publications referring to the use of both natural and precipitated calcium carbonate in the paper industry include, for instance, "PCC or GCC, factors determining calcium carbonate choice in alkaline conversion" (published following the November 1995 28th Pulp and Paper Annual Meeting) and "GCC vs. PCC as the primary filler for uncoated and coated wood-free paper" (Tappi Journal 2000, 83(5), pp 76) : these publications refer to the properties of PCC/GCC blends for use in paper industry. In "Chalk : a calcium carbonate for the high-filled sheet" (TAPPI Proceedings, April 5-8 1992, Papermakers Conference, Book 2, Opryland Hotel, Nashville TN, , TAPPI Press, pp. 515-520), the author suggests that drawbacks associated with PCC may be overcome by using this mineral in conjunction with other fillers, such as GCC. Finally, in "Coating structure with calcium carbonate pigments

25

30

and its influence on paper and print gloss" (Pulp & Paper Canada, 2004, 105(9), pp. 43-46), the influence of different pigment blends including GCC and PCC on paper properties including gloss and print gloss is investigated. The Applicant underlines that these publications appear to belong to the technical background of the invention, since they attest to the need to obtain mixtures of GCC and PCC for use in paper industry. However, none of these publications teach or reveal the co-grinding of both GCC and PCC, and the further possibility to obtain a co-ground product to a given fraction of fines, which is one of the objects of the present invention.

With further reference to the need of the skilled man in the art to improve some of the final properties of the coated paper, there is also an additional need for the skilled man to improve some of the optical properties of the final product, such as gloss. Faced with this requirement, the skilled man in the art knows that the fineness of the mineral matters used in the paper coating formulation, is a criteria of main importance: the fineness of the mineral matter is largely connected with an improvement in the optical properties of the coated paper.

In this area, the skilled man in the art knows EP 0 894 836 which discloses a slurry consisting of water, commercially available dispersant which prevents the dissociation of agglomerated pigment in the slurry, and agglomerated carbonate-containing pigment with a particle size distribution in which 80-99 % by weight are below 2 μm in size, 50-90 % by weight are below 1 μm and 0-10 % by weight are below 0.2 μm , a steepness factor (ratio of diameter at 50 % by weight to diameter at 20 % by weight) is of 1.5-2.0 and a porosity is of 45-65 %. It is clearly that this invention deals solely with natural calcium carbonate of the calcite, marble and chalk-type; moreover, the invention lies in a dispersing process and does not teach the grinding of the abovesaid carbonate-containing pigment. US 2002 155 055 addresses the problem of reducing the width of particle size distribution of calcium carbonate compositions for use in paper, but is exclusively focused on ground calcium carbonate, as recognized by the inventors (see [0007]). The proposed solution lies in a process comprising the step of forming a dispersant-free aqueous suspension of natural calcium carbonate, wet-grinding the suspension to produce a calcium carbonate composition having steepness ratio (A) and aging the suspension at temperature below 35°C to produce a calcium carbonate

composition having steepness ratio (B) smaller than the ratio (A). In this document, the steepness factor is defined as the average diameter of the particles in the 75 % mass divided by the average diameter of the particles in the 25 % mass, when the size distribution is represented using a Sedigraph™.

5

There are also prior art documents which deal with the use of calcium carbonate of a single type or of both types (GCC and PCC blends), in conjunction with at least one another mineral matter (and notably kaolin), and disclosing some particular values for the steepness factor of each material and / or of the final blend. WO 2003 / 093 577 teaches that, in order to improve gloss, opacity, brightness and smoothness of paper, specific particulate pigments may be useful in the paper coating formulations. These pigments comprise a first component, which is PCC and a second component which is a processed particulate hydrous kaolin clay having a shape factor of at least 25 and a steepness of at least 20, or a first component, which is a PCC having a spherical particle shape and a second component which is a processed particulate hydrous kaolin clay having a shape factor at least 45, and a mean equivalent particle diameter of less than 0.5 μm , or a first component which is a PCC and a second component, which is a processed particulate hydrous kaolin clay having a shape factor less than 25. Moreover, WO 2002 / 016 509 teaches that to improve the optical properties of paper and printability of paper coatings, it is advantageous to use kaolin having a mean particle size of 0.7-3 μm and a shape factor of at least 60; this type of kaolin can be used in combination with another filler such as talc, calcium sulfate and/or alkaline earth metal carbonate. Finally, WO 2000 / 066 510 teaches that pigment compositions comprising a blend of a fine kaolin produced from block kaolin clay, and a calcium carbonate which may be either GCC or PCC, wherein both particles have a median particle size less than 0.8 μm , and a steepness factor, defined as $100 \times d_{30}/d_{70}$, greater than 38, and wherein the kaolin / carbonate weight ratio is of 40/60, preferably of 50/50, can improve the optical properties and printability of coated paper. While the latter three documents refer to the use of blends of calcium carbonate (possibly of both the GCC and PCC type), and necessarily kaolin, which is not a requirement of the present invention, they do not teach nor reveal the possibility to co-grind PCC and GCC, or even to the possibility of co-grinding kaolin with at least one type of calcium carbonate mineral.

10

15

20

25

30

Closer from the scope of the present invention, there are also documents dealing with the use of mixtures of GCC and PCC, notably for use in paper formulations to enhance some of the optical properties of the coated paper.

5 WO 2004 / 016 566 discloses a method for preparing a pigment composition consisting in mixing PCC having a median particle size by weight of less than 1.6 μm and a GCC having a median particle size by weight of less than 0.8 μm , in a weight ratio PCC to GCC of 3:2 to 1:9. It does not teach anything about an eventual fraction of fine particles obtained via the process according to the invention. Nevertheless, 10 examples demonstrate clearly that the weight % of particles finer than 1 μm is largely lower than 50 %.

DE 4 128 570 discloses a carbonate filler and pigment with specified particle shape and size for filling and coating paper, giving high opacity, degree of whiteness and filler content. Such carbonate filler and pigment have rhombohedral or round particle 15 shape, a gradient factor (ratio of particle diameter in μm at 50 / 20 weight %) of 1.1-1.4, ratio R of % particles finer than 1 μm / % particles finer than 0.6 μm ranging from 8 to 19, and average statistic particle diameter ranging from 0.4 to 1.5 μm . This document also indicates that is possible to obtain a blend of calcium carbonate particles where 70 %, and preferably 95 % by dry weight are finer than 1 μm .

20 Finally, WO 2004 / 059 079 discloses particulate pigment composition, useful in paper, comprising a first pigment which is ground calcium carbonate and a second pigment which is precipitated or ground calcium carbonate, the first and the second pigment having different size distribution steepness factors ($100 \times d_{30}/d_{70}$). More precisely, the claimed particulate pigment composition comprises two pigment 25 components. The first comprises particulate GCC carbonate having a steepness factor of 30-45, and the second comprises PCC with a steepness factor of 55-75, and diameter of at most 0.5 μm , or GCC with a steepness factor of 40-55. Tests n° 10 and 13 carried out by the Applicant disclose a blend of calcium carbonates of both types where 87 % by dry weight of the particles have a mean diameter lower than 1 μm .

30 Nevertheless, it clearly appears that these inventions are based on the mixing of both GCC and PCC calcium carbonate types: the skilled man encounters new problems. Finely ground PCC with a certain granulometry is commonly desired, said

- granulometry being achieved by grinding in dry and / or aqueous media. However, after this grinding step, it has been observed that the resulting fine PCC particles collapse and must subsequently be de-agglomerated (processes in order to de-agglomerate such finely ground PCC are notably disclosed in JP 2001 089 505, JP 56 104 713, US 6 143 065 or US 5 279 663) by mechanical means and / or by the addition of de-agglomerating agents: this addition step represents an additional expense in the PCC production process; there is a need to perform this de-agglomeration step in a cost-efficient manner. Finally, when co-grinding GCC and PCC as opposed to separately grinding each component prior to blending, in particular when using the specific ceria (CeO_2)-containing beads described hereafter, a surprising increase in grinding efficiency (decrease in total specific energy required to obtain the final products with a desired fraction of particles finer than a given value) has been observed.
- As indicated above, there is a need to provide the skilled man in the art with mineral slurries comprising both GCC and PCC for use in paper manufacturing, and in a cost efficient way in order to avoid, notably, the additional costly step of de-agglomerating PCC as necessary in the case of simply mixing of GCC and PCC.
- Via the present invention, a new process of manufacturing a mineral slurry comprising both GCC and PCC, without the drawbacks present in the prior art, has surprisingly been found.
- This process lies in a process for the preparation of co-ground calcium carbonate material of the GCC and PCC type, presenting a fraction of particles finer than $1\text{ }\mu\text{m}$ of greater than 80 %, preferably of greater than 85 %, more preferably of greater than 90 %, and even more preferably of greater than 95 %, and a BET specific surface area of less than $25\text{ m}^2/\text{g}$.
- When the fraction of particles finer than $1\text{ }\mu\text{m}$ is greater than 95 %, the BET specific surface area is preferably less than $25\text{ m}^2/\text{g}$. When the fraction of particles finer than $1\text{ }\mu\text{m}$ 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 is of note that generally, a comparable GCC ground to a fraction of particles finer than 1 µm leads to a BET specific surface area of greater than 25 m²/g.

More precisely, the invention lies in a process of manufacturing a co-ground calcium carbonate material comprising GCC and PCC, presenting:

- 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 %, and
- a BET specific surface area of less than 25 m²/g.

said process being characterised in that it comprises the steps of :

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

This process allows the skilled man in the art to obtain aqueous slurry and / or dry product comprising both GCC and PCC, which may notably be used in paper industry. Moreover, and due to the specific fraction of particles finer than 1 µm, and due to the specific selection of BET specific surface area, high gloss properties are achieved in the coated paper. Lastly, it has surprisingly been found that following the co-grinding step, significant additional PCC de-agglomeration is no longer necessary: as such, the process according to the invention is less expensive than processes of the prior art based on the simple mixing of both GCC and PCC, which requires a first de-agglomeration of PCC. Finally, when co-grinding GCC and PCC as opposed to

separately grinding each component prior to blending, in particular when using the specific ceria-containing beads described hereafter, a surprising increase in grinding efficiency (decrease in total specific energy required to obtain the final products with the desired fraction of fines) has been observed.

5

The Applicant would like also to mention EP 0 850 880, which discloses an aqueous slurry or dehydrated wet cake with a 25-75 % solids concentration comprising a mixture of PCC and a viscosity reducing agent which is dispersed in a mixer to give a slurry with a viscosity below 1000 cp (at 25 °C), and which comprises 0.2-3 µm median diameter calcium carbonate particles. The slurry is then admixed with 1.5-30 µm median diameter dry ground calcium carbonate particles to give a weight ratio of to(II) of 20 : 80 to 80 : 20 and a solids concentration of 60-85 %. The slurry is next dispersed in a mixer to a viscosity below 1000 cp and finally dispersed in a sand grinding mill to give a product aqueous slurry comprising 0.2-2 µm median diameter calcium carbonate particles. This patent also mentions that the obtained calcium carbonate particles have a BET specific surface area in the range of 5 to 25 m²/g. The EP 0 850 880 patentee teaches the above process as a solution to counter the high shear rheology difficulties encountered when the GCC component is wet ground, which is a technical problem different than the one solved by the present invention. By contrast, in the present invention, it has firstly been found that a wet grinding is also acceptable without a loss of gloss. Furthermore, the patentee makes no reference to any gain in production process energy via this process that necessitates a dry grinding of GCC. Finally, this patent does not teach that the combination of a desirable fraction of fines and of a desirable BET specific surface area can be reached for gloss improvement by an energetically economic process.

A first object of the invention consists in a process of manufacturing a co-ground calcium carbonate material comprising GCC and PCC, presenting:

- 30
- 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 %, and
 - a BET specific surface area of less than 25 m²/g

said process being characterised in that it comprises the steps of :

- 5 (a) providing at least one calcium carbonate material, optionally in the form of an aqueous suspension,
- (b) co-grinding GCC and PCC, optionally with at least another mineral material,
- (c) optionally screening and / or upconcentrating the co-ground calcium carbonate material obtained following step (b),
- 10 (d) optionally drying the co-ground calcium carbonate material obtained following step (b) or (c).

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 characterised in that in step (a), the calcium carbonate material is provided as an aqueous suspension, and in that this aqueous suspension contains from 20 to 80 % by dry weight of calcium carbonate, preferably from 50 to 75 %, and most preferably from 50 to 70 %. Said aqueous suspension may result from the dispersion of calcium carbonate material in the form of a wet cake.

According to this specific embodiment, the process according to the invention is also characterised in that the calcium carbonate material provided in the form of an aqueous suspension is GCC.

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.

5 More generally, the process according to the invention is also characterised in that the co-grinding of GCC and PCC during step (b) is conducted in aqueous medium, wherein the concentration of calcium carbonate ranges from 20 to 80 % (by dry weight of calcium carbonate), preferably from 50 to 75 %, and most preferably from 50 to 70 %.

10

The process according to the invention 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 co-grinding in step 15 (b). Such additives may be added to obtain a stable Brookfield™ viscosity of less than 3000 mPa.s, preferably of less than 1000 mPas, as measured at 25°C.

20

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.

25

The process according to the invention is also characterised in that the co-grinding of GCC and PCC during step (b) is conducted in the presence of at least another mineral material selected from among talc, clay, Al_2O_3 , TiO_2 or mixtures thereof.

More preferably, the other mineral material is selected among from talc, clay or mixtures thereof.

30

Most preferably, the other mineral material is talc or clay.

12

14
The process according to the invention is also characterised in that the co-grinding of GCC and PCC during step (b) occurs at a pH of above 7.

- 5 In another embodiment, the process according to the invention is characterised in that the co-grinding of GCC and PCC during step (b) occurs at a pH of above 10.

In another embodiment, the process according to the invention is characterised in that the co-grinding of GCC and PCC during step (b) occurs at a pH of above 11.

10

- 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 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 Ca(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).

- 15
20 The process according to the invention is also characterised in that the grinder contents are subject to a temperature rise to above 60°C, preferably to above 90°C, and most preferably to above 100°C.

- 25 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.

- 30 The process according to the invention is also characterised in that the PCC present when co-grinding during step (b) accounts for 10 to 90 % of the total combined PCC and GCC weight, preferably from 20 to 80 % of the total combined PCC and GCC weight, and most preferably from 30 to 70 % of the total combined PCC and GCC weight.
- 14

15 The process according to the invention is also characterised in that the co-grinding of GCC and PCC during step (b), is conducted in the presence of ceria-containing zirconium oxide grinding beads as grinding media, such beads having:

5

- 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

10

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

The process according to the invention 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.

20

Another object of the present invention lies in the co-ground calcium carbonate material comprising GCC and PCC, characterised in that it is obtained by the process according to the invention.

25

Another object of the present invention lies in calcium carbonate material comprising GCC and PCC, characterised in that it is in the form of an aqueous suspension, presenting :

30

- 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 %, and
- 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.

According to the above embodiment, the co-ground calcium carbonate material in the form of an aqueous suspension is also characterised in that it contains 20 to 80 % by dry weight of calcium carbonate material, preferably 40 to 75 % by dry weight of calcium carbonate material, and most preferably 60 to 70 % by dry weight of calcium carbonate material.

The co-ground calcium carbonate material in the form of an aqueous suspension is also characterised in that the PCC present accounts for 10 to 90 % of the total combined PCC and GCC weight, preferably from 20 to 80 % of the total combined PCC and GCC weight, and most preferably from 30 to 70 % of the total combined PCC and GCC weight.

The co-ground calcium carbonate material comprising GCC and PCC and in the form of an aqueous suspension according to the invention is also 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.

The steepness factor is defined as $d_{30} / d_{70} \times 100$, where d_x is the equivalent spherical diameter relative to which x % by weight of the particles are finer.

The co-ground calcium carbonate material comprising GCC and PCC and in the form of an aqueous suspension according to the invention is also characterised in that it features a d_{50} from about 0.2 to about 2 μm , preferably from 0.2 to 0.8 μm , and most preferably from about 0.25 to about 0.45 μm . This d_{50} is measured using a Sedigraph™ 5100.

17

5 The co-ground calcium carbonate material comprising GCC and PCC and in the form of an aqueous suspension according to the invention is also characterised in that the aqueous suspension contains at least one dispersing and / or grinding aid agent, such dispersing and / or grinding aid agent being 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 %.

10 The co-ground calcium carbonate material comprising GCC and PCC and in the form of an aqueous suspension according to the invention is also characterised in that the slurry water passed through a 40 μm sieve contains less than 1000 ppm of ZrO_2 and less than 200 ppm CeO_2 .

15 The co-ground calcium carbonate material comprising GCC and PCC and in the form of an aqueous suspension according to the invention is also characterised 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. ZrO_2 and CeO_2 contents are determined by ICP-OES.

20 Another object of the present invention lies in the co-ground calcium carbonate material comprising GCC and PCC, characterised in that it is in the form of a dry product, presenting:

- 25
- 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 %, and
 - 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 m^2/g , less than 18 m^2/g , and less than 15 m^2/g , respectively.

17

18

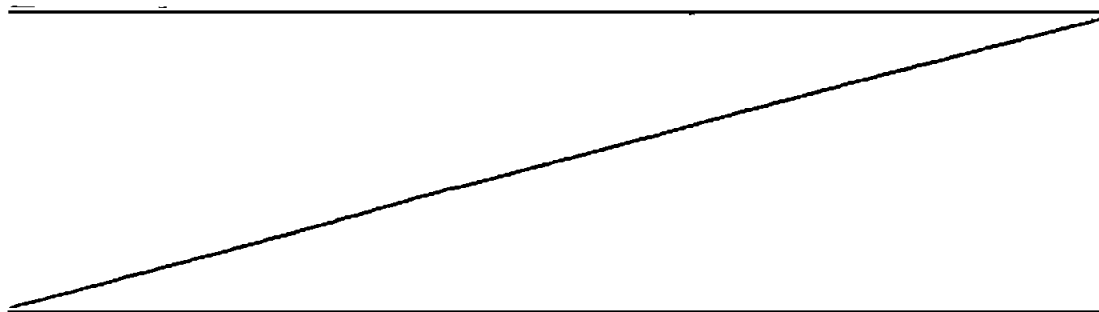
The co-ground calcium carbonate material comprising GCC and PCC and in the form of a dry product according to the invention is also characterised in that the PCC present accounts for 10 to 90 % of the total combined PCC and GCC weight, preferably from 20 to 80 % of the total combined PCC and GCC weight, and most preferably from 30 to 70 % of the total combined PCC and GCC weight.

The co-ground calcium carbonate material comprising GCC and PCC and in the form of a dry product according to the invention is also 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.

The co-ground calcium carbonate material comprising GCC and PCC and in the form of a dry product according to the invention is also characterised in that it features a d_{50} from about 0.2 to about 2.0 μm , preferably from 0.2 to 0.8 μm , and most preferably from about 0.25 to about 0.45 μm .

The co-ground calcium carbonate material comprising GCC and PCC and in the form of a dry product according to the invention is also characterised in that the it 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.

Finally, another object of the present invention lies in the uses of the co-ground calcium carbonate material according to the invention, in any sector making use of mineral material, and notably in the paper, paint and plastic industries.



EXAMPLES

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

5

Median diameter was measured using Sedigraph™ 5100.

Example 1 – Comparative Example

- 10 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 ceria-comprising zirconium oxide grinding beads featuring a median bead diameter of 0.45 mm, a CeO_2 content of 16 % by weight relative to the total bead weight, and a grain size after sintering of 0.4 μm . The
15 specific grinding energy required to obtain a final GCC with a fraction of particles less than 1 μm of 97 % for this material was of 270 kWh/t.

- 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
20 the following proportions of components:

- | | |
|--------------|---------------------------|
| 100 parts | ground GCC material |
| 10.5 parts | SBR latex |
| 0.5 parts | synthetic thickener |
| 25 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/m^2 at a coat weight
30 of 10 $\text{g/m}^2/\text{side}$. 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 70 % Tappi 75°.

Example 2 – Illustration of the process according to the invention

5

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 a 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 μm of 97 % for this material was of 200 kWh/t.

15

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:

20

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

25

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.

30

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

The above results are summarised in Table 1.

5 Table 1:

	Example 1	Example 2
Fraction of particles finer than 1 µm 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 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 1 illustrates that the process according to the invention requires less grinding energy to obtain the desired fraction of particles finer than a given value, which leads to an equal/improved gloss, relative to a process of the prior art.

Example 4 – Example according to the invention.

This example illustrates a co-ground PCC and GCC obtained by a process according to the invention.

A 74 % solids content slurry of ground calcium carbonate presenting the characteristics listed under Example 4 in Table 2 was ground in the presence of a 48 % solids content PCC slurry with the characteristics listed under Example 4 in Table 2 in a media mill. The PCC to GCC weight ratio in the mill was of 30:70 and the solids content of 65.9 %. The grinder contents were co-ground using yttrium-stabilised zirconium silicate grinding beads featuring a bead diameter prior to grinding of 0.6 to 1.0 mm. A total of 116 kWh/t specific grinding energy was expended in order to obtain

a GCC/PCC co-ground end material having the end material characteristics indicated in Table 2. The final solids content of this GCC slurry was of 70.3 %.

5 This slurry was then added to a standard paper coating formulation made up of the following weight proportions of components:

	100 parts	PCC/GCC co-ground material
	10.5 parts	SBR latex
	0.5 parts	synthetic thickener
10	0.2 parts	polyvinyl alcohol
	0.2 parts	optical brightening agent

15 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 optical properties of the coated paper surface are given in Table 2.

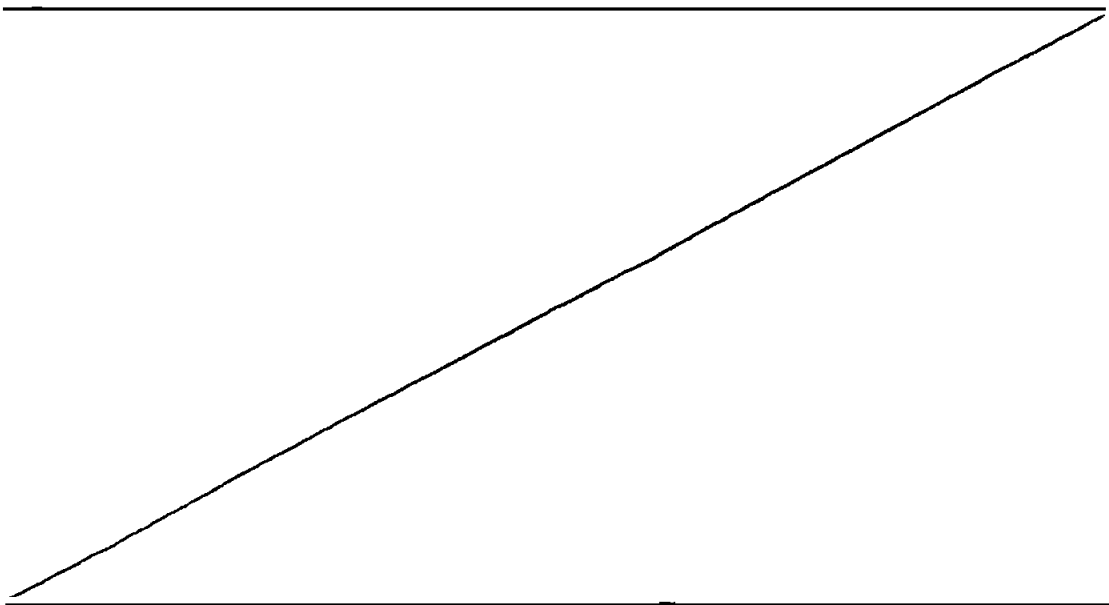


Table 2:

Product Name		Example 3: PCC/GCC Blend Material	Example 4: PCC/GCC Co-Ground Material
Starting material characteristics			
GCC	d ₅₀ (μm)	1.4	1.4
	Steepness factor	28	28
PCC	d ₅₀ (μm)	0.75	0.75
	Steepness factor	55	55
End material characteristics			
GCC	d ₅₀ (μm)	0.40	--
	Steepness factor	34	--
PCC	d ₅₀ (μm)	0.38	--
	Steepness factor	40	--
PCC / GCC	PCC/GCC weight ratio	30/70	30/70
	d ₅₀ (μm)	0.38	0.40
	Steepness factor	37	38
	Fraction of particles with a diameter less than 2 μm (%)	89.5	88.8
	BET specific surface area (g/m ²)	18.1	18.2
Total specific grinding energy		162 kWh/t	116 kWh/t
Characteristics of paper coated with the end material			
Paper gloss (Tappi 75°)		70.5 %	72 %
Opacity		90.4 %	90.5 %
Brightness R457		97.9 %	97.9 %

Table 2 indicates that the process to prepare a co-ground PCC/GCC material according to the invention requires less grinding energy as compared to that required to prepare a comparable blend of PCC and GCC, without any loss or with an improvement in optical properties.

Example 5

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 FINNFIX TM)

0.4 parts polyvinyl alcohol (PVA 4-98 commercialized by CLARIANT™)
0.6 parts optical brightening agent (Blancophor™ P commercialized by BAYER™)

- 5 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.
- 10 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°.
- 15 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

5 1 - Process of manufacturing a co-ground calcium carbonate material comprising GCC and PCC, presenting:

- 10 - 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 %, and
- a BET specific surface area less than 25 m^2/g

and characterised in that it comprises the steps of :

- 15 (a) providing at least one calcium carbonate material, optionally in the form of an aqueous suspension,
- (b) co-grinding GCC and PCC, optionally with at least another mineral material,
- (c) optionally screening and / or upconcentrating the co-ground calcium carbonate material obtained following step (b),
- 20 (d) optionally drying the co-ground calcium carbonate material obtained following step (b) or (c)

25 2 - Process according to claim 1, 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

3 3 - Process according to claim 1, 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 4 - Process according to claim 1, 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

5 5 - Process according to claim 1, 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

- 6 - Process according to any one of claims 1 to 5, characterised in that in step (a), the calcium carbonate material is provided as an aqueous suspension, and in that this aqueous suspension features a solids content from 20 to 80 %, preferably from 50 to 75 %, and most preferably from 50 to 70 %.
- 7 - Process according to any one of claims 1 to 6, characterised in that the calcium carbonate material provided in the form of an aqueous suspension in step (a) is GCC.
- 8 - Process according to any one of claims 1 to 7, characterised in that step (c) is carried out.
- 9 - Process according to any one of claims 1 to 8, characterised in that step (d) is carried out.
- 10 - Process according to anyone of the claims 1 to 8, characterised in that the co-grinding of GCC and PCC during step (b) is conducted in aqueous medium, wherein the concentration of calcium carbonate ranges 20 to 80 % (by dry weight of calcium carbonate), preferably from 50 to 75 %, and most preferably from 50 to 70 %.
- 11 - Process according to anyone of the claims 1 to 10, characterised in that the 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).
- 12 - Process according to any one of claims 1 to 11, characterised in that the co-grinding of GCC and PCC during step (b) is conducted in the presence of at least another mineral material selected among from talc, clay, Al_2O_3 , TiO_2 or mixtures thereof.
- 13 - Process according to claim 12, characterised in that the co-grinding of GCC and PCC during step (b) is conducted in the presence of at least another mineral material selected among from talc, clay or mixtures thereof.

- 14 - Process according to claim 13, characterised in that the co-grinding of GCC and PCC during step (b) is conducted in the presence of talc.
- 5 15 - Process according to claim 13, characterised in that the co-grinding of GCC and PCC during step (b) is conducted in the presence of clay.
- 16 - Process according to any one of claims 1 to 15, characterised in that the co-grinding of GCC and PCC during step (b) occurs at a pH of above 7.
- 10 17 - Process according to claim 16, characterised in that the co-grinding of GCC and PCC during step (b) occurs at a pH of above 10.
- 18 - Process according to claim 17, characterised in that the co-grinding of GCC and PCC during step (b) occurs at a pH of above 11.
- 15 19 - Process according to any one of claims 1 to 18, characterised in that during the co-grinding of GCC and PCC in step (b), the grinder contents are subject to a temperature rise to above 60°C, preferably to above 90°C, and most preferably to above 100°C.
- 20 20 - Process according to any one of claims 1 to 19, 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 %.
- 25 21 - Process according to any one of claims 1 to 20, characterised in that the co-grinding of GCC and PCC during step (b), is conducted in the presence of ceria-containing zirconium oxide grinding beads as grinding media, such beads having :
- 30 - 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 .

5

22 - Process according to claim 21, 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.

10

23 - Co-ground calcium carbonate material comprising GCC and PCC, characterised in that it is obtained by the process according to any one of claims 1 to 22.

15

24 - Co-ground calcium carbonate material comprising GCC and PCC, characterised in that it is in the form of an aqueous suspension, presenting :

20

- 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 %, and
- a BET specific surface area of less than 25 m^2/g .

25

25 - Co-ground calcium carbonate 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 m^2/g .

30

26 - Co-ground calcium carbonate 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 m^2/g .

27 - Co-ground calcium carbonate 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 m^2/g .

28 - Co-ground calcium carbonate 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 1.5 m^2/g .

5

29 - Co-ground calcium carbonate material according to any one of claims 24 to 28, characterised in that it contains from 20 to 80 % by dry weight of calcium carbonate material, preferably from 40 to 75 % by dry weight of calcium carbonate material, and most preferably from 60 to 70 % by dry weight of calcium carbonate material.

10

30 - Co-ground calcium carbonate material according to any one of claims 24 or 29, 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 %.

15

31 - Co-ground calcium carbonate material according to any one of claims 24 to 30, characterised in it presents a steepness factor of at least about 30, preferably of at least about 40, and most preferably of at least about 45.

20

32 - Co-ground calcium carbonate material according to any one of claims 24 to 31, characterised in it features a d_{50} from about 0.2 to about 2.0 μm , preferably from 0.2 to 0.8 μm , and preferably from about 0.25 to about 0.45 μm .

25

33 - Co-ground calcium carbonate material according to any one of claims 24 to 32, characterised in that the aqueous suspension contains at least one dispersing and / or grinding aid agent, such dispersing and / or grinding aid agent being 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

34 - Co-ground calcium carbonate material according to any one of claims 24 to 33, characterised in that the slurry water passed through a 40 μm sieve contains less than 1000 ppm of ZrO_2 and less than 200 ppm CeO_2 .

35 - Co-ground calcium carbonate material according to any one of claims 24 to 34, characterised in that the slurry water features a ZrO_2/CeO_2 weight ratio of 4 to 6.5, preferably of 4.6 to 5.7, and most preferably of 5.3.

5 36 - Co-ground calcium carbonate material comprising GCC and PCC, characterised in that it is in the form of a dry product, presenting:

- 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 %, and
- 10 - a BET specific surface area of less than 25 m^2/g .

15 37 - Co-ground calcium carbonate material according to claim 36, 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

20 38 - Co-ground calcium carbonate material according to claim 36, 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

39 - Co-ground calcium carbonate material according to claim 36, 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

25 40 - Co-ground calcium carbonate material according to claim 36, 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

30 41 - Co-ground calcium carbonate material according to any one of claims 36 to 40, 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 %.

- 32
- 42 - Co-ground calcium carbonate material according to any one of claims 36 or 41, 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.
- 5
- 43 - Co-ground calcium carbonate material according to any one of claims 36 or 42, characterised in it features a d_{50} from about 0.2 to about 2.0 μm , preferably from 0.2 to 0.8 μm , preferably from about 0.25 to about 0.45 μm .
- 10
- 44 - Co-ground calcium carbonate material according to any one of claims 36 to 43, characterised in that it 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.
- 15
- 45 - Use of co-ground calcium carbonate material comprising GCC and PCC according to any one of claims 23 to 44 in paper, and notably in paper coatings, in paints and in plastics.
- 32

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2006/002649

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01F11/18 C09C1/02 C09C3/04 D21H19/38

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 D21H

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, COMPENDEX, INSPEC, 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	EP 0 850 880 A (OKUTAMA KOGYO CO., LTD) 1 July 1998 (1998-07-01) cited in the application claims 1-6 examples	1-20, 23, 45
X	WO 2004/059079 A (IMERYS PIGMENTS, INC; SKUSE, DAVID; MORTIMER, MARK; THRALE, DEB; IYER,) 15 July 2004 (2004-07-15) cited in the application claims 1-5, 8, 9, 35 paragraph [0013] paragraphs [0092] - [0094] examples	24, 26-36, 38-45
A	JP 06 041463 A (NEW OJI PAPER CO LTD) 15 February 1994 (1994-02-15) abstract	
	----- -/-	

☒ 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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 January 2007

Date of mailing of the international search report

11/01/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 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/IB2006/002649

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 2004/016566 A (J.M. HUBER CORPORATION) 26 February 2004 (2004-02-26) claim 1 paragraph [0018] table V	
A	US 5 292 365 A (DELFOSSE ET AL) 8 March 1994 (1994-03-08) claims 1,5-7,13 table II column 4, line 47 - column 5, line 16	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2006/002649

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
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 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
JP 6041463	A	15-02-1994	NONE	
WO 2004016566	A	26-02-2004	AU 2003265447 A1	03-03-2004
US 5292365	A	08-03-1994	AT 131557 T	15-12-1995
			AU 657341 B2	09-03-1995
			AU 2086192 A	04-03-1993
			DE 4128570 A1	04-03-1993
			EP 0531685 A1	17-03-1993
			ES 2083029 T3	01-04-1996
			JP 6057031 A	01-03-1994
			JP 7078147 B	23-08-1995
			MX 9204944 A1	01-05-1993
			NZ 243684 A	25-11-1994

PROCESO RENTABLE PARA FABRICAR UN MATERIAL MUY FINO DE
CARBONATO CÁLCICO MOLIDO CONJUNTAMENTE, DE TIPO GCC Y PCC Y
CON UN FACTOR DE INCLINACIÓN ESPECÍFICO, PRODUCTOS OBTENIDOS Y
5 SUS USOS

Uno de los objetos de la presente invención es proporcionar un proceso para obtener un material de carbonato cálcico con GCC (carbonato cálcico molido) y PCC (carbonato
10 cálcico precipitado). Este material es adecuado para su uso en distintos ámbitos, como por ejemplo la industria papelera.

También es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para obtener un
15 material de carbonato cálcico con GCC y PCC que presente una proporción de partículas 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 % y un área de superficie específica BET menor de $25\text{ m}^2/\text{g}$.

20

Cuando la proporción de partículas más finas de $1\text{ }\mu\text{m}$ es mayor del 95 %, el área de superficie específica BET es preferiblemente menor de $25\text{ m}^2/\text{g}$. Cuando la proporción de partículas más finas de $1\text{ }\mu\text{m}$ es mayor del 90 %, mayor del 85 %, y mayor del 80 %, el área de superficie específica BET es preferiblemente menor de $20\text{ m}^2/\text{g}$, menor de $18\text{ m}^2/\text{g}$, y
25 menor de $15\text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente. Dicho material le proporciona unas mejores propiedades al papel estucado con dicho material, especialmente en lo que respecta al satinado.

30 También es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para obtener un material de carbonato cálcico con GCC y PCC, con las características granulométricas antes mencionadas, en el que el GCC y el PCC se mezclan conjuntamente, posiblemente con al menos otro material mineral.

36

Otro objeto de la presente invención se refiere al material de carbonato cálcico molido de forma conjunta (esto es, suspensiones minerales acuosas que contengan GCC y PCC molidos conjuntamente y productos secos que contengan GCC y PCC molidos conjuntamente) y obtenido mediante este proceso.

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

En la industria papelera se utilizan muchos tipos de minerales para formulaciones de estucados de papel. Tradicionalmente, se ha utilizado la arcilla para este fin debido a su bajo coste en relación con otros pigmentos minerales.

El carbonato cálcico (CaCO_3) se utiliza como pigmento de estucado y carga, fundamentalmente porque mejora alguna de las características ópticas del producto final, como el satinado, la opacidad o el brillo. El carbonato cálcico puede ser de dos tipos: carbonato cálcico natural o molido, conocido como GCC, y carbonato cálcico sintético o precipitado, conocido como 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.

Durante muchos años ha sido necesario proporcionarle al experto en la materia suspensiones minerales con GCC y PCC, dado que resultaba interesante que ambos estuviesen presentes en las formulaciones de estucados para regular con mayor precisión las propiedades finales del papel estucado. Entre las publicaciones que hacen referencia al uso de carbonato cálcico natural y precipitado en la industria papelera se incluye, por ejemplo, «PCC or GCC, factors determining calcium carbonate choice in alkaline conversion» (publicado tras la 28ª reunión anual de la pasta y el papel celebrada en noviembre de 1995) y «GCC vs. PCC as the primary filler for uncoated and coated wood-free paper» (Tappi Journal 2000, 83(5), pp. 76); estas publicaciones se refieren a las propiedades de las mezclas de PCC y GCC para su uso en la industria del papel. En «Chalk: a calcium carbonate for the high-filled sheet» (TAPPI Proceedings, April 5-8 1992, Papermakers Conference, Book 2, Opryland Hotel, Nashville TN, , TAPPI Press, pp. 515-520), el autor sugiere que los inconvenientes asociados al PCC podrían superarse usando este mineral junto con otras cargas, como por ejemplo GCC. Por último, en «Coating structure with calcium carbonate pigments and its influence on paper and print gloss» (Pulp & Paper Canada, 2004, 105(9), pp. 43-46), se analiza la influencia de distintas mezclas de pigmentos, incluyendo GCC y PCC, en las propiedades del papel, incluyendo el satinado y el satinado de impresión. El Solicitante destaca que estas publicaciones parecen pertenecer a los antecedentes técnicos de la invención, dado que hacen referencia a la necesidad de obtener mezclas de GCC y PCC para su uso en la industria papelera. No obstante, ninguna de estas publicaciones defiende o revela el molido conjunto del GCC y el PCC ni la posibilidad de obtener un producto molido conjuntamente y con una proporción dada de partículas finas, lo cual constituye uno de los objetos de la presente invención.

25

Volviendo con la necesidad del experto en la materia de mejorar alguna de las propiedades finales del papel estucado, también existe la necesidad de mejorar alguna de las propiedades ópticas del producto final, como el satinado. Ante esta necesidad, el experto en la materia sabe que la finura de las sustancias minerales empleadas en la formulación para estucado de papel es un criterio de gran importancia: la finura de la sustancia mineral está muy relacionada con una mejora de las propiedades ópticas del papel estucado.

30

En relación con esto, el experto en la materia conoce la patente EP 0 894 836 que revela una suspensión con agua, un dispersante disponible en el mercado que evita la disociación del pigmento aglomerado en la suspensión, y un pigmento con carbonato aglomerado y con una distribución del tamaño de la partícula según la cual el 80-99 % por peso tiene un tamaño inferior a 2 μm , el 50-90 % por peso tiene un tamaño inferior a 1 μm y el 0-10 % por peso tiene un tamaño inferior a 0,2 μm , un factor de inclinación (relación del diámetro al 50 % por peso y el diámetro al 20 % por peso) de 1,5-2,0 y una porosidad del 45-65 %.

Es evidente que esta invención se refiere exclusivamente al carbonato cálcico natural de la calcita, el mármol y la creta; además, la invención se basa en un proceso de dispersión y no habla sobre el molido del citado pigmento con carbonato. La patente US 2002 155 055 afronta el problema de reducir el ancho de la distribución del tamaño de la partícula de composiciones de carbonato cálcico para su uso en papel, pero se centra exclusivamente en el carbonato cálcico tal y como reconocen los inventores (véase [0007]). La solución propuesta se refiere a un proceso que consta de un paso de formación de una suspensión acuosa de carbonato cálcico natural sin dispersante, el molido en húmedo de la suspensión para producir una composición de carbonato cálcico con una relación de inclinación (A) y el envejecido de la suspensión a una temperatura inferior a 35 °C para producir una composición de carbonato cálcico con una relación de inclinación (B) inferior que la relación (A). En este documento, se define como factor de inclinación el diámetro medio de las partículas en el 75 % de la masa dividido por el diámetro medio de las partículas en el 25 % de la masa cuando se representa la distribución del tamaño usando un Sedigraph™.

La técnica anterior también incluye documentos que se refieren al uso de carbonato cálcico de uno o ambos tipos (mezclas de GCC y PCC) junto con al menos otra sustancia mineral (especialmente caolín) y que revelan algunos valores particulares para el factor de inclinación de cada material y/o de la mezcla final. La patente WO 2003 / 093 577 defiende que, para mejorar el satinado, la opacidad, el brillo y la homogeneidad del papel, determinados pigmentos particulares pueden resultar útiles en las formulaciones para estucado de papel. Estos pigmentos contienen un primer componente que es PCC y un segundo componente que es una arcilla de caolín hidratada, particulada y procesada con un factor de forma mínimo de 25 y un factor de inclinación mínimo de 20, o bien un primer componente, que es PCC con partículas de forma esférica, y un segundo componente que

es una arcilla de caolín hidratada, particulada y procesada con un factor de al menos 45, y un diámetro de partícula equivalente medio de menos de $0,5 \mu\text{m}$, o un primer componente que es PCC y un segundo componente que es una arcilla de caolín hidratada, particulada y procesada con un factor de un forma inferior a 25. Además, la WO 2002 / 016 509 defiende que para mejorar las propiedades ópticas del papel y la imprimibilidad de los estucados de papel, resulta mejor usar caolín que tenga un tamaño de partícula medio de $0,7-3 \mu\text{m}$ y un factor de forma de al menos 60; este tipo de caolín puede utilizarse con otras cargas como talco, sulfato cálcico y/o carbonato de metal alcalinotérreo. Por último, la WO 2000 / 066 510 defiende que las composiciones de pigmentos que contienen una mezcla de caolín fino producido a partir de arcilla de caolín en bloques y carbonato cálcico, que podrá ser GCC o PCC, donde ambas partículas tengan un tamaño medio de partícula inferior a $0,8 \mu\text{m}$ y un factor de inclinación, definido como $100 \times d_{30}/d_{70}$, mayor que 38, y donde la relación de peso caolín/carbonato sea 40/60, preferiblemente 50/50, puede mejorar las propiedades ópticas y la imprimibilidad del papel estucado. Si bien los tres últimos documentos citados se refieren al uso de mezclas de carbonato cálcico (posiblemente tanto de tipo GCC como de tipo PCC) y necesariamente caolín, el cual no se requiere para la presente invención, no defienden ni revelan la posibilidad de moler de forma conjunta el PCC y el GCC, si siquiera la posibilidad de moler el caolín conjuntamente con al menos un tipo de mineral de carbonato cálcico.

20

Más próximos al ámbito de la presente invención, también existen documentos que se refieren al uso de mezclas de GCC y PCC, especialmente para su uso en formulaciones de papel con el fin de mejorar alguna de las propiedades ópticas del papel estucado.

25

La patente WO 2004 / 016 566 revela un método para preparar una composición de pigmento consistente en mezclar PCC con un tamaño medio de partícula en relación con el peso inferior a $1,6 \mu\text{m}$ y un GCC con un tamaño medio de partícula en relación con el peso inferior a $0,8 \mu\text{m}$, con una relación de peso PCC:GCC de 3:2 a 1:9. No indica nada sobre una eventual proporción de partículas finas obtenida mediante el proceso conforme con la invención. No obstante, los ejemplos demuestran claramente que la proporción por peso de las partículas más finas que $1 \mu\text{m}$ es mucho menor del 50 %.

30

La patente DE 4 128 570 se refiere a un pigmento y una carga de carbonato con el tamaño y forma de partícula especificado para el papel de estucado y el relleno, dándole una alta opacidad, grado de blancura y contenido de la carga. Dicho pigmento y carga de carbonato
5 presenta una forma de partícula redonda o romboédrica, un factor de gradiente (relación del diámetro de la partícula en μm a 50 / 20 % por peso) de 1,1-1,4, una relación R de proporción partículas más finas de 1 μm /proporción de partículas más finas que 0,6 μm de 8 a 19, y un diámetro promedio estadístico de partículas de 0,4 a 1,5 μm . Este documento también indica que es posible obtener una mezcla de partículas de carbonato cálcico en la
10 que el 70 % y preferiblemente el 95 % por peso en seco sean más finas de 1 μm .

Por último, la patente WO 2004 / 059 079 se refiere a una composición de pigmento particulado, útil para el papel, que consta de un primer pigmento formado por carbonato
15 cálcico molido y un segundo pigmento que es carbonato cálcico molido o precipitado, teniendo el primer y el segundo pigmentos factores de distribución del tamaño e inclinación distintos ($100 \times d_{30}/d_{70}$). Más en concreto, la composición de pigmento particulado reivindicada consta de dos componentes de pigmento. El primero consta de GCC particulado con un factor de inclinación de 30-45, mientras que el segundo consta de
20 PCC con un factor de inclinación de 55-75 y un diámetro máximo de 0,5 μm , o GCC con un factor de inclinación de 40-55. Las pruebas n.º 10 y 13 realizadas por el Solicitante revelan una mezcla de carbonatos cálcicos de ambos tipos en la que el 87 % por peso en seco de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 1 μm .

25 Así, parece evidente que estas invenciones se basan en mezclar los tipos de carbonato cálcico GCC y PCC; sin embargo, el experto en la materia se encuentra con problemas nuevos. Normalmente se desea obtener PCC finamente molido con unas determinadas características granulométricas, consiguiéndose dichas características realizando la
30 molienda en medios secos y/o acuosos. No obstante, tras este paso de molienda, se ha observado que las partículas finas de PCC resultantes se desmoronan y deben desaglomerarse posteriormente (los procesos para desaglomerar dicho PCC finamente molido se revelan especialmente en las patentes JP 2001 089 505, JP 56 104 713, US 6 143 065 o US 5 279 663) por medios mecánicos y/o por la adición de agentes desaglomerantes;

- este paso adicional supone un gasto complementario en el proceso de producción del PCC; es necesario realizar este paso de desaglomeración de forma rentable. Por último, se ha observado que al moler conjuntamente el GCC y el PCC en lugar de hacerlo por separado antes de mezclar dichos componentes, en especial cuando se utilizan las perlas específicas
- 5 con óxido de cerio descritas más adelante, se produce un sorprendente aumento de la eficiencia del molido (disminución de la energía total requerida para obtener los productos finales con la proporción deseada de partículas más finas que un valor dado).
- 10 Tal y como se ha indicado anteriormente, existe la necesidad de proporcionarle al experto en la material suspensiones minerales con GCC y PCC para su uso durante la fabricación de papel, de forma rentable para evitar, especialmente, el costoso paso adicional de desaglomeración del PCC necesario si simplemente se mezcla GCC y PCC.
- 15 Mediante la presente invención se ha descubierto de forma sorprendente un proceso nuevo para fabricar una suspensión mineral con GCC y PCC sin los inconvenientes presentes en la técnica anterior.
- 20 Este proceso se basa en un proceso para preparar material de carbonato cálcico con GCC y PCC molido conjuntamente y que presente una proporción de partículas más 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 % y un área de superficie específica BET menor
- 25 de $25\text{ m}^2/\text{g}$.
- 30 Cuando la proporción de partículas más finas de $1\text{ }\mu\text{m}$ es mayor del 95 %, el área de superficie específica BET es preferiblemente menor de $25\text{ m}^2/\text{g}$. Cuando la proporción de partículas más finas de $1\text{ }\mu\text{m}$ es mayor del 90 %, mayor del 85 %, y mayor del 80 %, el área de superficie específica BET es preferiblemente menor de $20\text{ m}^2/\text{g}$, menor de $18\text{ m}^2/\text{g}$, y menor de $15\text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente.

Cabe destacar que generalmente un GCC molido hasta obtener una proporción comparable de partículas más finas de $1\text{ }\mu\text{m}$ da lugar a un área de superficie específica BET mayor de $25\text{ m}^2/\text{g}$.

5

Más en concreto, la invención se refiere a un proceso de fabricación de un material de carbonato cálcico con GCC y PCC molido conjuntamente que presenta:

- una proporción de partículas 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 %; y
- un área de superficie específica BET inferior a $25\text{ m}^2/\text{g}$.

10

Estando dicho proceso caracterizado por constar de los siguientes pasos:

15

- (a) proporcionar al menos un material con carbonato cálcico, opcionalmente en forma de suspensión acuosa;
- (b) molido conjunto de GCC y PCC, opcionalmente con al menos otro material mineral;
- (c) opcionalmente, filtrar y/o reconcentrar el material con carbonato cálcico molido conjuntamente y obtenido durante el paso (b);
- (c) opcionalmente, secar el material con carbonato cálcico molido conjuntamente y obtenido durante los pasos (b) o (c).

20

- 25 Este proceso le permite al experto en la materia obtener una suspensión acuosa y/o producto en seco con GCC y PCC que podría utilizarse especialmente en la industria del papel. Además, debido a la proporción específica de partículas más finas de $1\text{ }\mu\text{m}$ y debido a la selección específica del área de superficie específica BET, se consigue un papel estucado con unas buenas propiedades de satinado. Por último, sorprendentemente se ha
- 30 descubierto que tras el paso de molido conjunto ya no es necesaria una desaglomeración adicional significativa del PCC: por consiguiente, el proceso de acuerdo con la invención resulta menos costoso que los procesos de la técnica anterior, basados simplemente en mezclar GCC y PCC, lo que requiere que se desaglomere primero el PCC. Por último, se ha observado que al moler conjuntamente el GCC y el PCC en lugar de hacerlo por

separado antes de mezclar dichos componentes, en especial cuando se utilizan las perlas específicas con óxido de cerio descritas más adelante, se produce un sorprendente aumento de la eficacia del molido (disminución de la energía total requerida para obtener los productos finales con la proporción deseada de partículas más finas).

5

El Solicitante también desea mencionar la EP 0 850 880 que revela una suspensión acuosa o torta húmeda deshidratada con una concentración de sólidos del 25-75 % y formada por una mezcla de PCC y por un agente reductor de la viscosidad que se dispersa en un
10 mezclador para darle a la suspensión una viscosidad inferior a 1000 cp (a 25 °C) y que presenta partículas de carbonato cálcico con un diámetro medio de 0,2-3 µm. Posteriormente, se mezcla la suspensión con partículas de carbonato cálcico molidas en seco y con un diámetro medio de 1,5-30 µm para obtener una relación por peso de (II) 20:80 a 80:20 y una concentración de sólidos del 60-85 %. A continuación, se dispersa la
15 suspensión en un mezclador hasta obtener una viscosidad inferior a 1000 cp y por último se dispersa en un molino triturador de arena para obtener una suspensión acuosa con partículas de carbonato cálcico con un diámetro medio de 0,2-2 µm. Esta patente también señala que las partículas de carbonato cálcico obtenidas presentan un área de superficie específica BET de 5-25 m²/g. El concesionario de la patente EP 0 850 880 define el
20 proceso anterior como una solución para contrarrestar las dificultades reológicas del cizallamiento que se encuentran cuando el componente GCC se muele en húmedo, lo que constituye un problema técnico distinto al que soluciona la presente invención. Por el contrario, en la presente invención se ha descubierto en primer lugar que un molido en húmedo también es aceptable y que no se produce una pérdida de satinado. Asimismo, el
25 concesionario de la patente no hace referencia alguna al ahorro energético en el proceso de producción mediante este proceso que necesita un molido en seco del GCC. Por último, esta patente no indica que puede conseguirse combinar una fracción deseable de partículas finas y un área deseable de superficie específica BET y mejorar el satinado mediante un proceso menos costoso desde el punto de vista económico.

30

Un primer objeto de la invención consiste en un proceso para fabricar un material de carbonato cálcico con GCC y PCC molido conjuntamente que presenta:

- una proporción de partículas 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 %; y
- un área de superficie específica BET inferior a $25\text{ m}^2/\text{g}$.

5

Estando dicho proceso caracterizado por constar de los siguientes pasos:

- (a) proporcionar al menos un material con carbonato cálcico, opcionalmente en forma de suspensión acuosa;
- 10 (b) molido conjunto de GCC y PCC, opcionalmente con al menos otro material mineral;
- (c) opcionalmente, filtrar y/o reconcentrar el material con carbonato cálcico molido conjuntamente y obtenido durante el paso (b);
- (c) opcionalmente, secar el material con carbonato cálcico molido conjuntamente y
- 15 obtenido durante los pasos (b) o (c).

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

20 de superficie específica BET es preferiblemente menor de $20\text{ m}^2/\text{g}$, menor de $18\text{ m}^2/\text{g}$, y menor de $15\text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente.

El proceso conforme con la invención se caracteriza porque en el paso (a), el material de carbonato cálcico se proporciona en forma de suspensión acuosa y porque esta suspensión acuosa contiene un 20-80 % por peso en seco de carbonato cálcico, preferiblemente un 50-75 % y más preferiblemente un 50-70 %. Dicha suspensión acuosa podrá ser el resultado de la dispersión del material de carbonato cálcico en forma de torta húmeda.

30

De acuerdo con esta realización en particular, el proceso conforme con la invención también se caracteriza porque el material de carbonato cálcico suministrado en forma de suspensión acuosa es GCC.

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 impurezas, como las impurezas de silicato, por ejemplo mediante flotación por espuma.

5

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

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

15 Más en general, el proceso conforme con la invención también se caracteriza porque el molido conjunto de GCC y PCC durante el paso (b) se lleva a cabo en un medio acuoso, en el que la concentración de carbonato cálcico va del 20-80 % (por peso en seco de carbonato cálcico), preferiblemente del 50-75 % y más preferiblemente del 50-70 %.

20 El proceso conforme con la invención también se caracteriza 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 de la molienda conjunta en el paso (b). 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.

25 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.

El proceso conforme con la invención también se caracteriza porque el molido conjunto del GCC y el PCC durante el paso (b) se lleva a cabo en presencia de al menos otro material mineral seleccionado entre el talco, la arcilla, Al_2O_3 , TiO_2 o mezclas de estos.

5

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

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

El proceso conforme con la invención también se caracteriza porque la molienda conjunta del GCC y el PCC durante el paso (b) tiene lugar con un pH superior a 7.

15

En otra realización, el proceso conforme con la invención también se caracteriza porque la molienda conjunta del GCC y el PCC durante el paso (b) tiene lugar con un pH superior a 10.

20

En otra realización, el proceso conforme con la invención también se caracteriza porque la molienda conjunta del GCC y el PCC durante el paso (b) tiene lugar con un pH superior a 11.

25

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 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).

30

El proceso conforme con la invención también se caracteriza porque se hace aumentar la temperatura de la molienda, hasta más de 60 °C, preferiblemente hasta más de 90 °C y más
5 preferiblemente hasta más del 100 °C.

Esta temperatura se refiere a la temperatura que alcanza el contenido del molino en cualquiera de sus puntos. En particular, el contenido del molino y su base podrán
10 someterse a una temperatura más alta como resultado de una presión hidroestática más alta.

El proceso conforme con la invención también se caracteriza porque el PCC presente al realizar la molienda conjunta durante el paso (b) representa el 10-90 % del peso total
15 combinado del PCC y 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.

20 El proceso conforme con la invención también se caracteriza porque la molienda conjunta del GCC y el PCC durante el paso (b) se lleva a cabo en presencia de perlas de óxido de circonio y óxido de cerio como medio de molienda, teniendo dichas perlas:

- 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 .

30

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).

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

5

Otro objeto de la presente invención se refiere al material de carbonato cálcico con GCC y PCC molido conjuntamente, caracterizado porque se obtiene mediante el proceso conforme con la invención.

10

Otro objeto de la presente invención se refiere al material de carbonato cálcico con GCC y PCC, caracterizado por estar en forma de suspensión acuosa, que presenta:

- 15 — 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 %; y
- 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

25 menor de 15 m^2/g respectivamente.

30

De acuerdo con la realización anterior, el material de carbonato cálcico molido de forma conjunta en forma de suspensión acuosa también se caracteriza por contener un 20-80 % por peso en seco de material de carbonato cálcico, preferiblemente un 40-75 % por peso en seco de material de carbonato cálcico, y más preferiblemente un 60-70 % por peso en seco del material de carbonato cálcico.

El material de carbonato cálcico molido de forma conjunta en forma de suspensión acuosa también se caracteriza 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
5 GCC.

El material de carbonato cálcico con GCC y PCC molido conjuntamente y en forma de suspensión acuosa de acuerdo con la invención se caracteriza también por presentar un
10 factor de inclinación de al menos 30 aproximadamente, preferiblemente de al menos 40 aproximadamente y más preferiblemente de al menos 45 aproximadamente.

El factor de inclinación se define como $d_{30} / d_{70} \times 100$, donde d_x es el diámetro de la esfera
15 equivalente en relación con el cual el x % por peso de las partículas son más finas.

El material de carbonato cálcico con GCC y PCC molido conjuntamente en forma de suspensión acuosa de acuerdo con la invención también se caracteriza porque presenta un
20 d_{50} de 0,2-2,0 μm aproximadamente, preferiblemente de 0,2-0,8 μm y más preferiblemente de 0,25-0,45 μm . Este d_{50} se mide con un equipo Sedigraph™ 5100.

El material de carbonato cálcico con GCC y PCC molido conjuntamente en forma de
25 suspensión acuosa de acuerdo con la invención también se caracteriza porque la suspensión acuosa contiene al menos un agente dispersante y/o potenciador de la molienda, estando dicho agente dispersante y/o potenciador de la molienda en una proporción por peso total del material mineral seco del 0-2 %, preferiblemente del 0,2-1,4 % y más preferiblemente del 0,5-1,2 %.

30

El material de carbonato cálcico con GCC y PCC molido conjuntamente en forma de suspensión acuosa de acuerdo con la invención también se caracteriza porque la suspensión

acuosa que pasa por un tamiz de 40 μm contiene menos de 1000 ppm de ZrO_2 y menos de 200 ppm CeO_2 .

- 5 El material de carbonato cálcico con GCC y PCC molido conjuntamente en forma de suspensión acuosa de acuerdo con la invención también se caracteriza porque la suspensión acuosa presenta una relación de $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ por peso de 4-6,5, preferiblemente de 4,6-5,7 y más preferiblemente de 5,3. El contenido de ZrO_2 y CeO_2 se determina mediante ICP-OES.

10

Otro objeto de la presente invención se refiere al material de carbonato cálcico con GCC y PCC molido conjuntamente y caracterizado por estar en forma de producto en seco, que presenta:

- 15 — 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 %; y
— 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

El material de carbonato cálcico con GCC y PCC molido de forma conjunta en forma de producto en seco de acuerdo con la invención 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.

30

El material de carbonato cálcico con GCC y PCC molido conjuntamente y en forma de producto en seco de acuerdo con la invención se caracteriza también por presentar un factor de inclinación de al menos 30 aproximadamente, preferiblemente de al menos 40 aproximadamente y más preferiblemente de al menos 45 aproximadamente.

5

S

El material de carbonato cálcico con GCC y PCC molido conjuntamente en forma de producto en seco de acuerdo con la invención también se caracteriza porque presenta un d_{50} de 0,2-2,0 μm aproximadamente, preferiblemente de 0,2-0,8 μm y más preferiblemente de 0,25-0,45 μm .

10

El material de carbonato cálcico con GCC y PCC molido conjuntamente en forma de producto en seco de acuerdo con la invención también se caracteriza porque la suspensión acuosa presenta una relación de $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ por peso de 4-6,5, preferiblemente de 4,6-5,7 y más preferiblemente de 5,3.

15

Por último, otro objeto de la presente invención se refiere al uso del material de carbonato cálcico molido conjuntamente de acuerdo con la invención en cualquier sector en el que se utilice material mineral y especialmente en las industrias del papel, de la pintura y del plástico.

20

51

53

EJEMPLOS

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

El diámetro medio se midió con un equipo Sedigraph™ 5100.

10

Ejemplo 1. Ejemplo comparativo

15

Se molió en húmedo carbonato cálcico molido con un diámetro medio de 1,5 μm y con un contenido de sólidos del 74,5% en presencia de los siguientes aditivos: poliacrilato de sodio al 1,51%, en un proceso de dos pasos 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 0,4 μm . La energía específica requerida durante la molienda para obtener un GCC final con una proporción de partículas menores de 1 μm del 97 % fue 270 kWh/t.

20

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:

25

- 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

52

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.

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

10

Ejemplo 2. Ilustración del proceso conforme con la invención

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 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 CeO₂ del 16 % por peso total de la perla y un tamaño del grano tras la sinterización de 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.

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

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.

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

Los resultados anteriores se resumen en la Tabla 1.

Cuadro 1:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Fracciones de partículas más finas que 1 micrón en el producto final molido	97 %	97 %
Area de superficie específica BET del producto final molido	28 g/m ²	23 g/m ²
Factor de inclinación 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 %

La tabla 1 ilustra que el proceso conforme con la invención requiere menos energía durante la molienda para obtener la proporción deseada de partículas más finas que un valor dado,

lo que da lugar a un satinado similar o mejor en relación con un proceso de la técnica anterior.

5 Ejemplo 4. Ejemplo conforme con la invención.

Este ejemplo ilustra el PCC y GCC molido conjuntamente y obtenido mediante un proceso conforme con la invención.

10

La suspensión de carbonato cálcico molido con un contenido de sólidos del 74 % y con las características indicadas en el ejemplo 4 de la tabla 2 se molió en un molino de medios junto con una suspensión de PCC con un contenido en sólidos del 48 % y con las características indicadas en el ejemplo 4 de la tabla 2. La relación de peso PCC:GCC en el
15 molino fue de 30:70, mientras que el contenido de sólidos fue del 65,9 %. El contenido del molino se mezcló conjuntamente usando perlas de silicato de circonio estabilizadas con itrio y con un diámetro de la perla antes de la molienda de 0,6-1,0 mm. Se consumieron un total de 116 kWh/t específicamente durante la molienda para obtener un material final de GCC/PCC molido conjuntamente y con las características del material final indicadas en la
20 tabla 2. El contenido en sólidos final de esta suspensión de GCC fue del 70,3 %.

Posteriormente, se añadió esta suspensión a una formulación para estucado de papel estándar con las siguientes proporciones por peso de los componentes:

25

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

- 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.

En la Tabla 2 se indican las propiedades ópticas de la superficie del papel estucado.

10

Cuadro 2:

Nombre del producto		Ejemplo 3: Material de PCC/GCC mezclado	Ejemplo 4: Material de PCC/GCC molido conjuntamente
Características iniciales del material			
GCC	d ₅₀ (μm)	1,4	1,4
	Factor de inclinación	28	28
PCC	d ₅₀ (μm)	0,75	0,75
	Factor de inclinación	55	55
Características finales del material			
GCC	d ₅₀ (μm)	0,40	—
	Factor de inclinación	34	—
PCC	d ₅₀ (μm)	0,38	—
	Factor de inclinación	40	—
PCC/GCC	Relación de peso PCC/GCC	30/70	30/70
	d ₅₀ (μm)	0,38	0,40
	Factor de inclinación	37	38
	Proporción de partículas con diámetro inferior a 2 μm (%)	89,5	88,8
	Area de superficie específica BET (g/m ²)	18,1	18,2
Energía total específica de la molienda		162 kWh/t	116 kWh/t
Características del papel estucado con el material terminado			
Satinado del papel (Tappi 75°)		70,5 %	72 %
Opacidad		90,4 %	90,5 %
Brillo R457		97,9 %	97,9 %

- La Tabla 2 indica que el proceso para preparar un material de PCC/GCC molido conjuntamente de acuerdo con la invención requiere menos energía para la molienda en

comparación con la que se necesita para preparar una mezcla comparable de PCC y GCC, todo ello sin que se produzca ninguna pérdida e incluso con una mejora de las propiedades ópticas.

5 Ejemplo 5

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.

15

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);
- 20 - 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 HUBERTM con el nombre comercial LithoprintTM.

25 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.

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

- 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;
- usando perlas de óxido de circonio y óxido de cerio con un diámetro medio de las perlas de 0,45 mm, un contenido de CeO₂ del 16 % por peso total de la perla y un tamaño del grano tras la sinterización de 0,45 µm;
- 5 dando como resultado un material molido conjuntamente y con un diámetro medio de 0,4 y 0,5 µm respectivamente.

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:

10

	100 partes	material coprocesado
	11 partes	látex SBR (DL 966 comercializado por DOW CHEMICALS™)
15	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/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 300 m/min, carga de calandrado de 170 kN/m y temperatura de 80 °C.

20

En el caso del material mezclado conjuntamente y con un diámetro medio de 0,4 µm, el satinado de la superficie estucada fue del 73 % Tappi 75° y del 45 % DIN 75°.

25

En comparación, el mismo estucado fabricado con 100 partes de un GCC con un diámetro medio de 0,4 µm fue del 70 % Tappi 75° y del 35 % DIN 75°.

30 En el caso del material mezclado conjuntamente y con un diámetro medio de 0,5 µm, 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 µm fue del 63 % Tappi 75° y del 33 % DIN 75°.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para fabricar un material de carbonato cálcico con GCC y PCC molido conjuntamente que presenta:
- una proporción de partículas 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 %; y
 - un área de superficie específica BET inferior a $25\text{ m}^2/\text{g}$.

Estando dicho proceso caracterizado por constar de los siguientes pasos:

- (a) proporcionar al menos un material con carbonato cálcico, opcionalmente en forma de suspensión acuosa;
- (b) molido conjunto de GCC y PCC, opcionalmente con al menos otro material mineral;
- (c) opcionalmente, filtrar y/o reconcentrar el material con carbonato cálcico molido conjuntamente y obtenido durante el paso (b);
- (c) opcionalmente, secar el material con carbonato cálcico molido conjuntamente y obtenido durante los pasos (b) o (c).

2. Proceso conforme con la reivindicación 1, 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 $25\text{ m}^2/\text{g}$.

3. Proceso conforme con la reivindicación 1, 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 $20\text{ m}^2/\text{g}$.

4. Proceso conforme con la reivindicación 1, 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 $18\text{ m}^2/\text{g}$.

5. Proceso conforme con la reivindicación 1, 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 $15\text{ m}^2/\text{g}$.

5

6. Proceso conforme con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en el paso (a), el material de carbonato cálcico se proporciona en forma de suspensión acuosa y porque esta suspensión acuosa presenta un contenido de sólidos del 20-80 %, preferiblemente del 50-75 % y más preferiblemente del 50-70 %.

10

7. Proceso conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el material de carbonato cálcico proporcionado en forma de suspensión acuosa en el paso (a) es GCC.

15

8. Proceso conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por la realización del paso (c).

9. Proceso conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por la realización del paso (d).

20

10. Proceso conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el molido conjunto de GCC y PCC durante el paso (b) se lleva a cabo en un medio acuoso, en el que la concentración de carbonato cálcico va del 20-80 % (por peso en seco del carbonato cálcico), preferiblemente del 50-75 % y más preferiblemente del 50-70 %.

25

11. Proceso conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, 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).

30

12. Proceso conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el molido conjunto del GCC y el PCC durante el paso (b) se lleva a cabo en presencia de al

menos otro material mineral seleccionado entre el talco, la arcilla, Al_2O_3 , TiO_2 o mezclas de estos.

5 13. Proceso conforme con la reivindicación 12 caracterizado porque el mezclado conjunto del GCC y el PCC durante el paso (b) se lleva a cabo en presencia de al menos otro material mineral seleccionado entre el talco, la arcilla o mezclas de estos.

10 14. Proceso conforme con la reivindicación 13, caracterizado porque la molienda conjunta del GCC y el PCC durante el paso (b) tiene lugar en presencia de talco.

15 15. Proceso conforme con la reivindicación 13, caracterizado porque la molienda conjunta del GCC y el PCC durante el paso (b) tiene lugar en presencia de arcilla.

16. Proceso conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque la molienda conjunta del GCC y el PCC durante el paso (b) tiene lugar con un pH superior a 7.

20 17. Proceso conforme con la reivindicación 16, caracterizado porque la molienda conjunta del GCC y el PCC durante el paso (b) tiene lugar con un pH superior a 10.

18. Proceso conforme con la reivindicación 17, caracterizado porque la molienda conjunta del GCC y el PCC durante el paso (b) tiene lugar con un pH superior a 11.

25 19. Proceso conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque durante la molienda conjunta del GCC y el PCC durante el paso (b), la temperatura del contenido del molino se aumenta hasta más de 60 °C, preferiblemente hasta más de 90 °C y más preferiblemente hasta más de 100 °C.

30 20. Proceso conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque la proporción de PCC respecto al peso total del GCC y PCC es del 10-90 %, preferiblemente del 20-80 % y más preferiblemente del 30-70 %.

21. Proceso conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque la molienda conjunta del GCC y el PCC durante el paso (b) se lleva a cabo en presencia de

perlas de óxido de circonio y óxido de cerio como medio de molienda, teniendo dichas perlas:

- 5 — 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 .

10

22. Proceso conforme con la reivindicación 21, caracterizado porque las perlas tienen un diámetro original antes de la molienda de 0,2-1,5 mm, preferiblemente de 0,4-1,0 mm.

15 23. Material de carbonato cálcico con GCC y PCC molido conjuntamente, caracterizado por obtenerse mediante un proceso conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.

24. Material de carbonato cálcico con GCC y PCC molido conjuntamente y caracterizado por estar en forma de suspensión acuosa que presenta:

- 20 — 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 %; y
- un área de superficie específica BET inferior a 25 m^2/g .

25 25. Material de carbonato cálcico molido conjuntamente de acuerdo con la reivindicación 24, 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 26. Material de carbonato cálcico molido conjuntamente de acuerdo con la reivindicación 24, 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 .

27. Material de carbonato cálcico molido conjuntamente de acuerdo con la reivindicación 24, 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 .
- 5 28. Material de carbonato cálcico molido conjuntamente de acuerdo con la reivindicación 24, 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 .
- 10 29. Material de carbonato cálcico molido conjuntamente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 24-28, caracterizado por contener un 20-80 % por peso en seco de material de carbonato cálcico, preferiblemente un 40-75 % por peso en seco de material de carbonato cálcico y más preferiblemente un 60-70 % por peso en seco de material de carbonato cálcico.
- 15 30. Material de carbonato cálcico molido conjuntamente conforme con cualquiera de las reivindicaciones 24 ó 29, caracterizado porque la proporción de PCC respecto al peso total del GCC y PCC es del 10-90 %, preferiblemente del 20-80 % y más preferiblemente del 30-70 %.
- 20 31. Material de carbonato cálcico molido conjuntamente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 24 a 30 caracterizado por presentar un factor de inclinación de al menos 30 aproximadamente, preferiblemente de al menos 40 aproximadamente y más preferiblemente de al menos 45 aproximadamente.
- 25 32. Material de carbonato cálcico molido conjuntamente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 24 a 31, caracterizado por presentar un d_{50} de 0,2-2,0 μm aproximadamente, preferiblemente de 0,2-0,8 μm y más preferiblemente de 0,25-0,45 μm .
- 30 33. Material de carbonato cálcico molido conjuntamente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 24 a 32, caracterizado porque la suspensión acuosa contiene al menos un agente dispersante y/o potenciador de la molienda, estando dicho agente dispersante y/o potenciador de la molienda en una proporción por peso total del material mineral seco del 0-2 %, preferiblemente del 0,2-1,4 % y más preferiblemente del 0,5-1,2 %.

34. Material de carbonato cálcico molido conjuntamente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 24 a 33, caracterizado porque la suspensión acuosa que pasa por un tamiz de 40 μm contiene menos de 1000 ppm de ZrO_2 y menos de 200 ppm CeO_2 .
- 5 35. Material de carbonato cálcico molido conjuntamente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 24 a 34, caracterizado porque la suspensión acuosa presenta una relación por peso de $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ de 4-6,5, preferiblemente de 4,6-5,7 y más preferiblemente de 5,3.
36. Material de carbonato cálcico con GCC y PCC molido conjuntamente y caracterizado
- 10 por estar en forma de producto en seco que presenta:
- 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 %; y
 - 15 — un área de superficie específica BET inferior a 25 m^2/g .
37. Material de carbonato cálcico molido conjuntamente de acuerdo con la reivindicación 36, 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 .
- 20 38. Material de carbonato cálcico molido conjuntamente de acuerdo con la reivindicación 36, 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 .
- 25 39. Material de carbonato cálcico molido conjuntamente de acuerdo con la reivindicación 36, 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 .
40. Material de carbonato cálcico molido conjuntamente de acuerdo con la reivindicación
- 30 36, 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 .
41. Material de carbonato cálcico molido conjuntamente conforme con cualquiera de las reivindicaciones 36 a 40, caracterizado porque la proporción de PCC respecto al peso total

del GCC y PCC es del 10-90 %, preferiblemente del 20-80 % y más preferiblemente del 30-70 %.

42. Material de carbonato cálcico molido conjuntamente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 36 ó 41 caracterizado por presentar un factor de inclinación de al menos 30 aproximadamente, preferiblemente de al menos 40 aproximadamente y más preferiblemente de al menos 45 aproximadamente.

43. Material de carbonato cálcico molido conjuntamente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 36 ó 42, caracterizado por presentar un d_{50} de 0,2-2,0 μm aproximadamente, preferiblemente de 0,2-0,8 μm y más preferiblemente de 0,25-0,45 μm .

44. Material de carbonato cálcico molido conjuntamente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 36 a 43, caracterizado porque presenta una relación de $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ por peso de 4-6,5, preferiblemente de 4,6-5,7 y más preferiblemente de 5,3.

45. Uso de un material de carbonato cálcico con GCC y PCC molido conjuntamente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 23 a 44 en papel, especialmente en estucados de papel, en pinturas y en plásticos.

67

RESUMEN

Un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para obtener un material de
5 carbonato cálcico con GCC y PCC que presente 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 % y un área de superficie específica
menor de 25 m^2/g , de forma rentable, según el cual el GCC y el PCC se muelen
conjuntamente, posiblemente con al menos otro material mineral.

10

Otro objeto de la presente invención se refiere al material de carbonato cálcico molido
conjuntamente que se obtiene en forma de suspensión acuosa y de producto en seco.

15

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.

66

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

LISTE DE DOCUMENTS DEPOSES
AUPRES DU BUREAU INTERNATIONAL
EN TANT QU'OFFICE RECEPTEUR

Destinataire :

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

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

BR0151/PCT

n° de télécopieur : +41 22 910 06 10

Demande internationale n° (s'il est connu)

Date de dépôt international (jour/mois/année)
(s'il 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

Economical process of manufacturing very fine co-ground calcium carbonate material of the GCC and PCC type, 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 listing des séquences ou des tableaux y relatifs)

(22 pages)

☒

revendications

(7 pages)

☒

abrégé

(1 pages)

☐

dessins

(0 pages)

☐

listing 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)

☐

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

☐

déclaration accompagnant le listing 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)

BR0151/PCT

Cadre n° I TITRE DE L'INVENTION

Economical process of manufacturing very fine co-ground calcium carbonate material of the GCC and PCC type, 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 annexée.

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

La personne dont l'identité est donnée ci-dessous est/ a été 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 seulement ☐ 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 seulement ☐ 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 seulement ☐ 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 seulement ☐ 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 REVENDICATION 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)	05 077 111.2		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) :

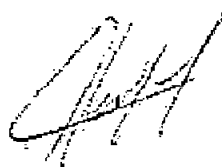
Date (jour/mois/année) : 11 novembre 2005 (11/11/2005) Numéro : - Pays (ou office régional) : EP

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) :

- ☐ 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 :

Nombre de
déclarations

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
déscription (à l'exception du listage des séquences ou des tableaux y relatifs)	22	2. ☐ original du pouvoir distinct
revendications	7	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	34	6. ☒ document(s) de priorité indiqué(s) dans le cadre n° VI au(x) point(s)
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)		9. ☐ listage des séquences sous forme électronique (indiquer type et nombre de supports)
Nombre total de feuilles	34	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)i)		ii) ☐ (seulement lorsque la case b)i) ou c)i) 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 la ou les		11. ☒ autres éléments (préciser) lettre d'accompagnement + pouvoir inventeur
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 receveur	
1. Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale:	2. Dessins:
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:	☐ reçus:
4. Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT:	☐ non reçus:
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 cette-ci.

PCT

FEUILLE DE CALCUL DES TAXES

Annexe de la requête:

Réserve à l'office récepteur

Demande internationale n°

Référence du dossier du
déposant ou du mandataire:

BR0151/PCT

Timbre à date de l'office récepteur

Déposant:

OMYA Development AG

CALCUL DES TAXES PRESCRITES

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 } 34
Lorsque les points b) et c) du cadre n° IX ne s'appliquent pas, reporter le nombre total de feuilles }

[i] 30 premières feuilles 1400,00 [i]

[i2] 4 x 15,00 = 60,00 [i2]
nombre de feuilles au-delà de 30 taxe par feuille

[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 [i3] =
taxe par feuille

Additionner les montants portés dans les cadres
i1, i2 et i3 et inscrire le total dans le cadre I 1460,00 [T]

(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 l'représente 25 % de la taxe
internationale de dépôt.)

4. TAXE AFFÉRENTE AU DOCUMENT DE PRIORITÉ (le cas échéant) - [P]

5. TOTAL DES TAXES DUES 4085,00

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

F R A N C E

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 : Economical process of manufacturing very fine co-ground calcium carbonate material of the GCC and PCC type, obtained products and their uses.

Référence du dossier du déposant ou du mandataire : BR0151/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

75

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°

05077111.2 / EP05077111

The organization code and number of your priority application, to be used for filing abroad, under the Paris Convention, is EP05077111

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

79

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.

TRADUCCION 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

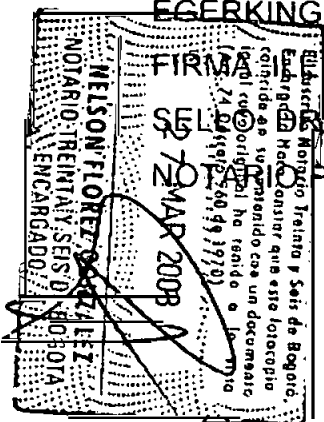
CERTIFICADO NOTARIAL

CERTIFICO QUE:

- LA EMPRESA "OMYA DEVELOPMENT AG", COMPAÑÍA LIMITADA, DOMICIALIDA 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.

EGGERKINGEN, JULIO 17, 2007

FIRMA LEGÍBLE, EL NOTARIO PÚBLICO
BERNHARD STUDER
NOTARIO PÚBLICO DEL CANTÓN SOLOTHURN



[Handwritten signature]



78

TRADUCCION OFICIAL NO. 796 /2007.

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

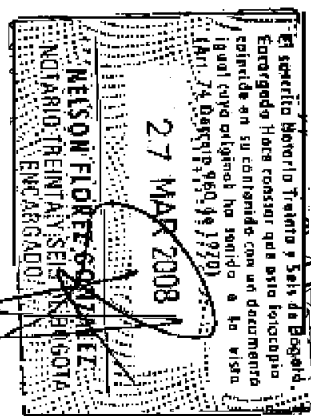
10. FIRMADO: ILEGIBLE.

LA TRADUCTORA OFICIAL

Helena Uribe de Lemoine

HELENA URIBE DE LEMOINE

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
2007 SET -4 P 2:00
DE LEGALIZACIONES
600814.01



893014
Julia de Lemoine
COMISION AGENTE F.F. E.
DOCUMENTOS DESEMPLEADO
LAS FIRMAS DESEMPLEADO

RECEIVED
SECRETARIA DE
RELACIONES EXTERIORES
2007 SET 11

76

COLOMBIA

Carrera 11 N° 86-53 Piso 6 Bogotá Colombia Tel: (57 1) 6181088 Fax: (57 1) 6350824 Email: info@clarkmodel.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 enseñanzas 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 arbitraje, deslindar, recibir y tener posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o constituir a terceros a derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.
- 7) Realizar como la agente o el agente a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y en su caso apoderados judiciales o extrajudiciales, suscribir el presente poder y/o las sustituciones que hicieren.



POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned

H. Buri and R. Bueger

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-4600 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 2007

Firma / signature

H. Buri R. Bueger

77

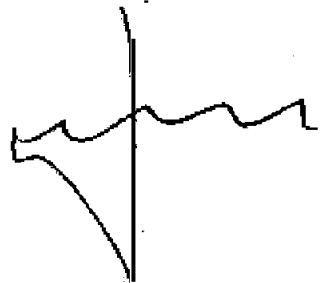
Notarial Certification

This is to certify that

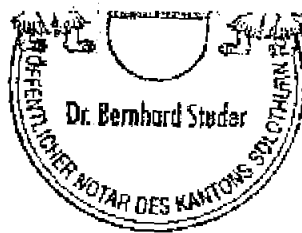
- the company "Omya Development AG", limited company, domiciled in CH-4665 Oftringen (Switzerland) is registered in the commercial register of the Kanton of Aargau in Aarau and is represented by Mr Matthias Buri, citizen from Kernenried and Oberburg, Switzerland, resident at Rothrist, Switzerland, with 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

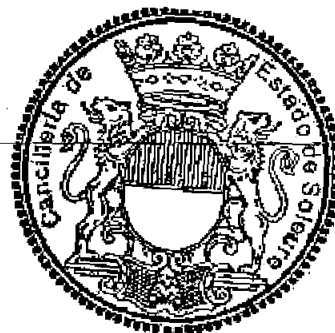
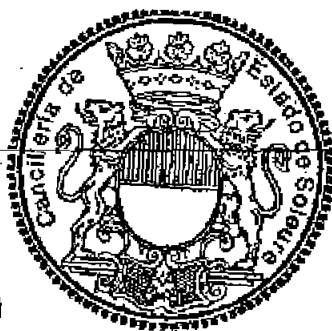
The public Notary:

 Not.





79



APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: Confederación Suiza

El presente documento público

2. ha sido firmado por Dr. Bernhard Studer

3. actuando en calidad de Notario público de Solothurn

4. se halla sellado/timbrado con del notario público

cartha mencionada

Certificado

5. en Solothurn

6. el 19 de julio de 2007

7. por Auto Schürdi, jefe

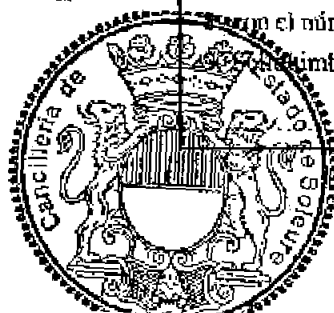
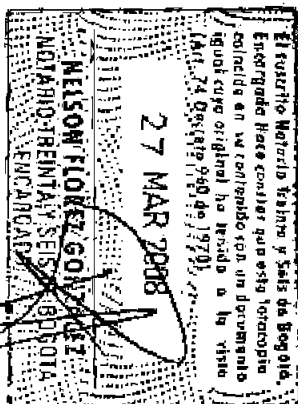
de notaría

con el número 17075

8. Timbre:

10. Firma:

[Signature]



Tasa: CHF 30.-

78

80



Libertad y Orden
Consulado de Colombia
Berna

AUTENTICACION DE FIRMA N°.

101

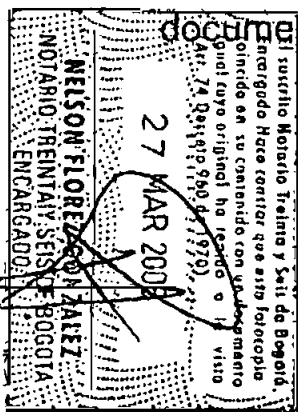
BERNA, 24 DE JULIO DE 2007

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: U\$ 9.00
- Pagado Derechos Consulares: U\$ 15.00

79