

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 104**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/02** (2006.01)

**C09C 3/06** (2006.01)

**D21H 19/38** (2006.01)

**D21H 27/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2007 E 07021416 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2013 EP 2093261**

54 Título: **Uso de un carbonato cálcico tratado en superficie en el papel de seda, proceso para preparar un producto de papel de seda de suavidad mejorada y productos de papel de seda de suavidad mejorada resultantes**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.12.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GANE, PATRICK ARTHUR CHARLES;  
GISELLA, UWE;  
LAUFMANN, MAXIMILIAN y  
RIDGWAY, CATHERINE JEAN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 436 104 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Uso de un carbonato cálcico tratado en superficie en el papel de seda, proceso para preparar un producto de papel de seda de suavidad mejorada y productos de papel de seda de suavidad mejorada resultantes.

5 La presente invención hace referencia al uso de un carbonato cálcico natural tratado en superficie como relleno en productos de papel de seda, a un proceso para preparar productos de papel de seda y a un producto de papel de seda que presenta una suavidad mejorada.

Los productos habituales de papel de seda son productos de gran consumo entre los que se incluyen pañuelos, papel higiénico, papel decorativo y para envolver regalos como el papel crepé, toallas de papel de seda de uso doméstico e industrial, servilletas de papel de seda y paños de papel, como los manteles de papel de seda.

10 Los papeles de seda se caracterizan y distinguen normalmente de los papeles normales para copias o impresión en que pueden compararse con los materiales textiles y tienen que lograr un grado de suavidad especialmente elevado, una sencilla desechabilidad, un escaso peso (un gramaje inferior a  $65 \text{ g/m}^2$  o, en ciertos casos, a  $40 \text{ g/m}^2$  e incluso  $32 \text{ g/m}^2$  o menos) y, en ocasiones, unos requisitos concretos en cuanto a resistencia en estado húmedo. También se diferencian en que, con frecuencia, están compuestos por múltiples estratos de tejido denominados "capas". Es más,  
15 los papeles de seda se producen normalmente mediante un proceso que se conoce en este campo como el proceso de creación de papel crepé, aunque existen otros procesos de producción menos habituales.

El papel higiénico normalmente presenta un gramaje de entre 14 y  $22 \text{ g/m}^2$  y puede estar formado por entre una y hasta cuatro capas.

20 Los pañuelos a menudo presentan un gramaje ligeramente inferior de entre 14 y  $18 \text{ g/m}^2$  y en la mayoría de los casos cuentan con dos o tres capas.

Las toallas de papel de uso doméstico, también conocidas como papel de cocina, presentan un gramaje más elevado de entre 20 y  $24 \text{ g/m}^2$  y es raro que tenga más de dos capas.

Las toallas de papel de una capa de uso industrial presentan un gramaje de entre 33 y  $50 \text{ g/m}^2$ , mientras que las de dos capas tienen un gramaje de entre 22 y  $24 \text{ g/m}^2$ .

25 Estos papeles se pueden distinguir entre ellos también por el tipo de fuente de fibra (y especialmente en función de la cantidad de pasta química y de fibras recicladas que contengan) y por la presencia de aditivos añadidos, como las resinas para la resistencia en estado húmedo.

Para todos estos tipos de papel, pero especialmente para los pañuelos, las servilletas de papel, el papel higiénico y los paños de papel, la suavidad supone una de sus características comerciales más importantes.

30 Normalmente se define la suavidad tanto en términos de suavidad en superficie como de volumen y se considera que es una función de la lisura, compresibilidad, rigidez y "arrugabilidad". Tradicionalmente, el grado de suavidad del papel se ha evaluado a través de la sensación en la mano, pero en la actualidad contamos con técnicas cuantitativas de medición. En lo que se refiere a esta aplicación, la suavidad del papel se evalúa utilizando la tecnología Tissue Softness Analyzer de Emtec, tal y como se describe más adelante.

35 Técnica anterior

Se han propuesto varias soluciones para responder a la demanda de una suavidad mayor del papel de seda.

40 Un primer tipo de soluciones implica la adición de humectantes durante la producción del papel de seda. La patente WO 96/25557, por ejemplo, describe la aplicación de un compuesto polihidroxi soluble a la banda húmeda de papel de seda antes de secar y crespas esta banda para formar el papel de seda final. La patente US 4.764.418 prevé la adición de humectantes como polietilenglicol a la banda seca.

Un segundo enfoque parte de la adición de aceites y/o ceras concretas al papel de seda, como se describe en las patentes WO 96/24723, WO 97/30216, WO 02/057547 y EP 1 029 977. Sin embargo, estos dos enfoques pueden suponer el desarrollo de un olor no deseado asociado con el producto final de papel de seda y suponen una forma relativamente costosa para incrementar la suavidad del papel de seda.

45 Un tercer enfoque supone la puesta en práctica de agentes tensioactivos, posiblemente combinados con otros aditivos, tal y como se describe, entre otras, en las patentes US 4.940.513, US 4.351.699 y US 4.441.962.

Un cuarto enfoque se refiere a la puesta en práctica de desaglomeradores químicos concretos, tal y como se describe, entre otras, en las patentes US 5.217.576; US 5.223.096; US 5.240.562; US 5.262.007 y US 5.279.767.

La puesta en práctica de aditivos químicos de los dos grupos mencionados anteriormente en los productos de papel de seda supone una forma relativamente costosa de mejorar la suavidad del papel de seda.

- 5 Otro enfoque implica modificar aspectos concretos del proceso de fabricación del papel, por ejemplo, añadiendo pasos al proceso, como calandrando tras el secado de la banda de papel de seda y/o modificando el equipamiento para la fabricación del papel de seda utilizado. En su búsqueda de una suavidad mejorada, un experto también puede realizar selecciones concretas en cuanto al tipo y/o grado de refinamiento de las fibras utilizadas para formar la banda de papel de seda. Sin embargo, todos estos enfoques hacen que el experto necesite una solución sencilla y económica que se pueda poner en práctica fácilmente en un amplio abanico de procesos de fabricación de papel de seda y le obligan a que use numerosos aditivos e incluya fibras estándar.
- 10

Si tenemos en cuenta los inconvenientes de las soluciones conocidas mencionadas anteriormente para resolver el problema de ofrecer suavidad al papel de seda, uno de los objetivos de esta invención es ofrecer una nueva solución a este problema.

- 15 Dicho objetivo se ha resuelto de forma sorprendente mediante el uso de un carbonato cálcico natural tratado en superficie como relleno en un producto de papel de seda, ya que el carbonato cálcico natural tratado en superficie es el producto de la reacción de un carbonato cálcico natural con un ácido y con dióxido de carbono, que se forma in situ a través del tratamiento del ácido y/o se incorpora de forma externa. El carbonato cálcico natural tratado en superficie se prepara en forma de suspensión acuosa que tiene un pH superior a 6,0, medido a 20 °C.

- 20 Por lo que respecta a los rellenos a base de carbonato cálcico para productos de papel de seda, el experto conoce la patente WO 98/28491 que enseña que se puede obtener un papel de seda fuerte, suave y con relleno, bajo en pelusa y polvo, mediante la formación de un papel de seda con relleno que presente características superficiales polarizadas. Mientras que los rellenos preferidos incluyen materiales inorgánicos como arcilla y carbonato cálcico, las realizaciones preferidas se centran exclusivamente en la arcilla. No se ofrece información detallada sobre la naturaleza del carbonato cálcico.
- 25

La patente relacionada WO 97/17494 hace referencia, de forma similar, a la necesidad de propiedades adhesivas de las superficies polarizadas en un papel de seda que contenga un relleno particulado, que puede incluir carbonato cálcico.

- 30 La patente WO 97/37081 hace referencia a un proceso para incorporar un relleno particulado fino no celulósico en un papel de seda crespado, en el que dicho proceso se caracteriza por incluir los siguientes pasos:

a) el contacto de una dispersión acuosa de un relleno particulado no celulósico con una dispersión acuosa de un polímero polielectrolito aniónico,

- 35 b) la mezcla de la dispersión acuosa del relleno en contacto con el polímero con fibras para la fabricación de papel que forman una composición de fabricación de papel que incluye el relleno en contacto con el polímero y las fibras para la fabricación de papel,

c) el contacto de dicha composición acuosa de fabricación de papel con un agente catiónico favorecedor de la retención,

d) la formación de una banda embrionaria de papel a partir de la composición acuosa de fabricación de papel en las vestiduras con orificios para la fabricación de papel,

- 40 e) la retirada del agua de dicha banda embrionaria para formar una banda semiseca para la fabricación de papel,

f) la adhesión de la banda semiseca para la fabricación de papel a un secador Yankee y el secado de dicha banda hasta una condición básicamente seca,

g) el crespado de la banda básicamente seca desde el secador Yankee mediante una cuchilla flexible de crespado, que en consecuencia forma un papel de seda crespado.

- 45 Entre otras opciones, este relleno particulado no celulósico puede ser carbonato cálcico. Aparte de describir el diámetro esférico equivalente medio de un relleno preferido de entre 0,5 µm y 5 µm, no se ofrece más información con respecto al relleno o, más concretamente, al carbonato cálcico. La patente WO 98/13549 hace referencia a un proceso para producir bandas de papel de seda no crespado, fuerte, suave y bajo en polvo que contenga un relleno retentivo. Dicho proceso consta de los siguientes pasos:

- 5 (a) se parte de una suspensión acuosa de la composición de fabricación de papel que incluye las fibras para dicha fabricación y el relleno particulado no celulósico, en la que dicho relleno particulado supone entre, aproximadamente, el 1 y el 50 % en peso total de dicho papel de seda y se selecciona entre un grupo que incluye, entre otras muchas opciones, el carbonato cálcico, aunque se indica que la arcilla caolín es la preferida;
- (b) el depósito de dicha suspensión acuosa de la composición de fabricación de papel en la superficie de una tela de formación con orificios y en movimiento para formar una banda embrionica húmeda para la fabricación de papel;
- 10 (c) la transferencia de esa banda embrionica para la fabricación de papel de la tela de formación a una primera tela de transferencia que se mueve a una velocidad aproximadamente entre un 5 y un 75 % más lenta que la tela de formación; y
- 15 (d) la transferencia de la banda embrionica húmeda para la fabricación de papel de la primera tela de transferencia, mediante al menos una transferencia más, a una tela de secado, en la que la banda embrionica húmeda para la fabricación de papel se seca sin usar compresión.
- La patente US 5.672.249 hace referencia a un proceso similar para incorporar un relleno particulado no celulósico fino a un papel de seda crespado, en el que, en concreto, se aplica almidón y en el que este relleno particulado supone aproximadamente entre el 1 y el 50 % en peso total del papel de seda crespado. Entre el amplio grupo de opciones para el relleno de ese relleno particulado se incluye el carbonato cálcico. De nuevo, no se ofrece información sobre la naturaleza del carbonato cálcico.
- 20 La patente WO 01/44571 ofrece un producto de papel de seda relativamente suave, fuerte y opaco y un proceso para hacerlo que supone la incorporación de un agente suavizante de alquilamidas o alquilimidadas junto con rellenos particulados durante un proceso no compresivo de formación del tejido. Entre otras opciones, ese relleno particulado puede ser carbonato cálcico. De nuevo, no se ofrece información detallada sobre este carbonato cálcico.
- 25 La patente US 2004/118534 enseña una composición de crespado que incluye un polímero que se puede ligar transversalmente capaz de formar formaldehído a través de una reacción de condensación durante la ligadura transversal, un material de relleno (que podría ser carbonato cálcico) y un componente glicol soluble en agua. Entre las características de los productos resultantes está un tacto más suave. De nuevo, no se indican las características de un carbonato cálcico ventajoso.
- 30 Por último, la patente US 6.706.148 enseña un proceso para fijar un relleno mineral que, entre otras opciones, podría ser carbonato cálcico, a una suspensión acuosa de fibra de celulosa, que en último término podría formar un papel de seda. En este proceso, el hidróxido correspondiente del relleno mineral se añade al agente reactivo, que incluye fibras de celulosa, y a partir de entonces este hidróxido se precipita en las fibras, formando así el relleno mineral.
- 35 Como se puede ver, el uso del carbonato cálcico como relleno para el papel de seda, mientras que en ocasiones se mencionaba en los antecedentes, siempre se mencionaba a) entre otros rellenos u otras opciones y b) sin mención ni pistas sobre las características necesarias de este carbonato cálcico y, especialmente, sin tener en cuenta el tratamiento específico en superficie, por lo que ninguno de los antecedentes ofrece indicaciones, instrucciones o sugerencias a los expertos a este respecto.
- 40 De forma sorprendente, se ha descubierto que el uso del carbonato cálcico natural tratado en superficie de conformidad con la presente invención logra un producto de papel de seda con una suavidad mejorada con respecto a los productos de papel de seda de los antecedentes que incluían rellenos comunes de carbonato cálcico. Es más, la solución de conformidad con la presente invención podría aplicarse a una amplia variedad de procesos para la fabricación de papel de seda y ofrece una suavidad mejorada sin la necesidad de aditivos adicionales o pasos especialmente complejos en el proceso de fabricación de papel de seda.
- Descripción detallada de la invención
- 45 Carbonato cálcico natural tratado en superficie
- El uso del carbonato cálcico natural tratado en superficie como relleno en productos de papel de seda de conformidad con la presente invención se obtiene de la reacción de un carbonato cálcico natural con un ácido y con dióxido de carbono, en la que el dióxido de carbono se forma in situ a través del tratamiento del ácido y/o lo aporta una fuente externa.
- 50 Preferiblemente, el carbonato cálcico natural provendrá de un mármol, una creta, una calcita, una dolomita, una piedra caliza o de una mezcla entre ellos. En una realización preferida, el carbonato cálcico natural se muele antes del tratamiento con un ácido y dióxido de carbono. El paso del molido se puede llevar a cabo con una trituradora convencional (como un molino de amolar) que sepa usar el experto.

El carbonato cálcico natural tratado en superficie que se debe usar en esta invención se prepara como una suspensión acuosa que tenga un pH, medido a 20 °C, superior a 6,0, preferiblemente superior a 6,5, aún mejor si es superior a 7,0 y, lo más preferiblemente, si es superior a 7,5.

5 En un proceso preferido para la preparación de la suspensión acuosa, el carbonato cálcico natural, ya esté muy dividido (como se consigue con la trituración) o no, se suspende en agua. Preferiblemente, la suspensión de cargas tiene un contenido de carbonato cálcico natural en el intervalo entre el 1 y el 80 % en peso, preferiblemente entre el 3 y el 60 % y aún mejor si está entre el 5 y el 40 % en peso, basándose en el peso de la suspensión de cargas.

10 En un siguiente paso (un primer paso del tratamiento), se añade un ácido a la suspensión acuosa que contiene el carbonato cálcico natural. Preferiblemente, el ácido tendrá una  $pK_a$  a 25 °C de 2,5 o inferior. Si la  $pK_a$  a 25 °C es de 0 o inferior, se escogerá preferiblemente el ácido entre el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico o la mezcla de ambos. Si la  $pK_a$  a 25 °C está entre 0 y 2,5, se escogerá preferiblemente el ácido entre  $H_2SO_3$ ,  $HSO_4^-$ ,  $H_3PO_4$ , ácido oxálico o la mezcla entre ellos. El o los ácidos se pueden añadir a la suspensión en forma de solución concentrada o de solución más diluida. Preferiblemente, la fracción molar del ácido con respecto al carbonato cálcico natural es de 0,05 a 4, aún mejor si es de 0,1 a 2.

15 Como alternativa, también es posible añadir el ácido al agua antes de suspender el carbonato cálcico natural.

En un siguiente paso (un segundo paso del tratamiento), se trata el carbonato cálcico natural con dióxido de carbono. Si se usa un ácido fuerte como el ácido sulfúrico o el ácido clorhídrico para el tratamiento con ácido del carbonato cálcico natural, el dióxido de carbono se forma automáticamente. Alternativa o adicionalmente, se puede aportar el dióxido de carbono a partir de una fuente externa.

20 El tratamiento con ácido y el tratamiento con dióxido de carbono se pueden realizar simultáneamente, lo que sucede cuando se usa un ácido fuerte. También se puede realizar el tratamiento con ácido primero, por ejemplo, con un ácido medio-fuerte que tenga una  $pK_a$  en el intervalo 0-2,5, seguido del tratamiento con dióxido de carbono aportado por una fuente externa.

25 Preferiblemente, la concentración de dióxido de carbono gaseoso en la suspensión es tal, en términos de volumen, que la proporción (volumen de suspensión):(volumen de  $CO_2$  gaseoso) está entre 1:0,05 y 1:20, más preferiblemente entre 1:0,05 y 1:5.

En una realización preferida, el paso del tratamiento con ácido y/o el paso del tratamiento con dióxido de carbono se repiten al menos una vez, más preferiblemente varias veces.

30 En una realización preferida, el tratamiento con ácido y/o el tratamiento con dióxido de carbono se aplican a una temperatura de suspensión de cargas superior al menos a los 60 °C.

35 Posteriormente al tratamiento con ácido y al tratamiento con dióxido de carbono, el pH de la suspensión acuosa, medida a 20 °C, alcanza de forma natural un valor superior a 6,0, preferiblemente superior a 6,5, más preferiblemente superior a 7,0 y lo más preferiblemente superior a 7,5, preparando así el carbonato cálcico natural tratado en superficie como una suspensión acuosa que tiene un pH superior a 6,0, preferiblemente superior a 6,5, más preferiblemente superior a 7,0 y lo más preferiblemente superior a 7,5. Si se permite que la suspensión acuosa alcance el equilibrio, el pH es superior a 7. Un pH superior a 6,0 se puede ajustar sin la adición de una base cuando se remueve la suspensión acuosa de forma continua durante suficiente tiempo, preferiblemente entre 1 y 10 horas, más preferiblemente entre 1 y 5 horas.

40 De forma alternativa, antes de alcanzar el equilibrio, que ocurre con un pH superior a 7, el pH de la suspensión acuosa se puede incrementar hasta un valor superior a 6 añadiendo una base después del tratamiento con dióxido de carbono. Se puede usar una base convencional como la sosa cáustica o el hidróxido de potasio.

Siguiendo los pasos del proceso mencionados anteriormente, es decir, tratamiento con ácido, tratamiento con dióxido de carbono y ajuste del pH, se obtiene un carbonato cálcico natural tratado en superficie que ofrece suavidad cuando se aplica al papel de seda.

45 Se ofrece una información más detallada sobre la preparación del carbonato cálcico natural tratado en superficie en las patentes WO 00/39222 y US 2004/0020410 A1 y se incluye el contenido de estas referencias en la presente solicitud. Según estos documentos, el carbonato cálcico natural tratado en superficie se usa como relleno esponjoso en la fabricación de papel.

50 En una realización preferida de la preparación del carbonato cálcico natural tratado en superficie, el carbonato cálcico natural reacciona con el ácido y/o el dióxido de carbono en presencia de, al menos, un compuesto elegido entre silicato, sílice, hidróxido de aluminio, aluminato alcalinotérreo como el aluminato de sodio o de potasio, óxido

5 magnésico o las mezclas entre ellos. Preferiblemente, ese silicato (como mínimo uno) se elige entre un silicato de aluminio, un silicato de calcio o un silicato de metal alcalinotérreo. Estos compuestos se pueden añadir a una suspensión acuosa que incluya el carbonato cálcico natural antes de añadir el ácido y/o el dióxido de carbono. De forma alternativa, se pueden añadir los compuestos del silicato y/o de la sílice y/o del hidróxido de aluminio y/o del aluminato alcalinotérreo y/o del óxido magnésico a la suspensión acuosa del carbonato cálcico natural una vez que la reacción del carbonato cálcico natural con un ácido y con el dióxido de carbono ya ha comenzado. Se ofrece más información sobre la preparación del carbonato cálcico natural tratado en superficie en presencia de, al menos, un compuesto de silicato y/o sílice y/o hidróxido de aluminio y/o aluminato alcalinotérreo en la patente WO 2004/083316 y se incluye el contenido de esta referencia en la presente solicitud.

10 En otra realización preferida de la preparación del carbonato cálcico natural tratado en superficie, el carbonato cálcico natural se reacciona con el ácido y/o el dióxido de carbono y se trata, antes y/o durante y/o después de esta reacción con ácido y/o dióxido de carbono, con uno o varios compuestos de fórmula R-X, en la que el radical R representa un radical carbonoso, saturado o no, que tiene entre 8 y 24 átomos de carbono, como el alquilo, alquilarilo, arilalquilo, arilo, poliarilo lineal o ramificado o de nuevo grupos cíclicos o sus mezclas y en la que el grupo X representa grupos como carboxílicos, aminas, hidróxilos, fosfónicos o sus mezclas. Más concretamente, R-X se pueden escoger entre los ácidos grasos, las aminas grasas o los alcoholes grasos, saturados o no, que tengan preferiblemente entre 8 y 24 átomos de carbono como, en particular, los tipos esteárico, oleico, linoleico, mirístico u octílico, o sus propias mezclas, más preferiblemente entre 16 y 18 átomos de carbono, o sus mezclas, con compuestos grasos sintéticos o naturales, preferentemente compuestos de origen vegetal, como el aceite de coco, o de origen animal, como el sebo, y más preferiblemente de origen vegetal. El tratamiento con un elemento hidrófobo puede, en ciertos casos, resultar ventajoso ya que puede permitir una absorción diferencial en función del papel de seda, de tal forma que, por ejemplo, el papel de seda permite la absorción de aceite y no agua cuando se pone en contacto con una mezcla de estos líquidos.

25 El carbonato cálcico natural tratado en superficie se puede mantener en suspensión o, si se quiere, estabilizar mediante un disolvente. Se pueden usar los disolventes convencionales que conozca el experto. Los disolventes pueden ser aniónicos o catiónicos.

De forma alternativa, se puede secar la suspensión acuosa descrita anteriormente, obteniendo así el carbonato cálcico natural tratado en superficie en forma de gránulos o polvo.

30 En una realización preferida, el carbonato cálcico natural tratado en superficie tiene una superficie específica de entre 5 m<sup>2</sup>/g a 200 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente entre 20 m<sup>2</sup>/g a 80 m<sup>2</sup>/g y aún mejor entre 30 m<sup>2</sup>/g y 60 m<sup>2</sup>/g, medida usando nitrógeno y el método BET de conformidad con la norma ISO 9277.

35 Es más, se prefiere que el carbonato cálcico natural tratado en superficie tenga un diámetro medio del grano por peso de entre 0,1 y 50 µm, preferiblemente de entre 0,5 y 25 µm, más preferiblemente de entre 0,7 y 7 µm, medido de conformidad con el método de sedimentación. La medición del diámetro medio del grano por peso se realizó con un instrumento Sedigraph™ 5120, tal y como se describe detalladamente en la sección experimental más adelante.

40 En una realización preferida, el carbonato cálcico natural tratado en superficie tiene una superficie específica en el intervalo entre 15 y 200 m<sup>2</sup>/g y un diámetro medio del grano por peso en el intervalo entre 0,1 y 50 µm. Mejor aún, la superficie específica está en el intervalo entre 20 y 80 m<sup>2</sup>/g y el diámetro medio del grano por peso está en el intervalo entre 0,5 y 25 µm. Lo ideal es que la superficie específica esté en el intervalo entre 30 y 60 m<sup>2</sup>/g y que el diámetro medio del grano por peso esté en el intervalo entre 0,7 y 7 µm.

En una realización preferida, el carbonato cálcico natural tratado en superficie presenta un brillo de entre el 75 y el 97 % del brillo ISO, tal y como se mide de conformidad con los métodos que también se describen en la sección Ejemplos más adelante.

45 En una realización preferida, el carbonato cálcico natural tratado en superficie presenta una abrasión inferior a 3 mg, preferiblemente inferior o igual a 2 mg y más preferiblemente inferior o igual a 1 mg, tal y como se mide de conformidad con el método descrito en la sección Ejemplos más adelante.

Proceso por el que se consigue el carbonato cálcico natural tratado en superficie

50 En el proceso de fabricación de papel de seda de conformidad con la presente invención, el carbonato cálcico natural tratado en superficie se introduce en el papel de seda durante el proceso de fabricación a través de medios convencionales conocidos para el experto o mediante nuevos métodos desarrollados en el futuro en este campo, para formar un producto de papel de seda.

Se puede añadir el carbonato cálcico natural tratado en superficie durante el proceso de fabricación del papel de seda como una suspensión acuosa, por ejemplo, la suspensión descrita anteriormente, sujeta o no a una dilución posterior o a un aumento parcial de la concentración. Alternativamente, se puede añadir durante el proceso de

fabricación del papel de seda en cualquier forma sólida apropiada, por ejemplo, en forma de polvo o de masa sin prensar. En el contexto de la presente invención, también es posible incluir una fase inmóvil, por ejemplo, en forma de masa sin prensar o de capa que incluye el carbonato cálcico natural tratado en superficie.

5 En una realización, se añade el carbonato cálcico natural tratado en superficie durante el proceso de fabricación del papel de seda además de otros rellenos minerales, como uno o varios carbonatos cálcicos (por ejemplo, un carbonato cálcico natural que se base en piedra caliza, mármol, creta y/o dolomita y/o carbonato cálcico precipitado), talco, dióxido de titanio y arcilla caolín.

10 Cuando se añade el carbonato cálcico natural tratado en superficie en forma de una suspensión (o "suspensión de cargas"), con o sin otros rellenos minerales añadidos, dicha suspensión presenta preferiblemente un contenido total de sólidos minerales de relleno de entre el 1 y el 80 % de sólidos, tal y como se mide de conformidad con el método descrito en la sección Ejemplos más adelante.

15 Cuando se añade el carbonato cálcico natural tratado en superficie en forma de una suspensión (o "suspensión de cargas"), con o sin otros rellenos minerales añadidos, dicha suspensión presenta preferiblemente una viscosidad de entre 1 y 3000, más preferiblemente de entre 1 y 1000 mPas y, lo más preferiblemente, de entre 1 y 500 mPas, tal y como se mide de conformidad con el método descrito en la sección Ejemplos más adelante.

20 En los procedimientos habituales para la fabricación de papel de seda, la banda del papel de seda se forma primero mediante la deshidratación de una suspensión de cargas de las fibras del papel de seda (posiblemente incluyendo otros aditivos, la suspensión de cargas total se denomina "composición de fabricación"), que se añade a la máquina para crear el papel de seda a través de una caja de entrada, en una superficie agujereada, como una criba de tela metálica. Las fibras para fabricar el papel que se usan normalmente en papeles de seda son pulpas de madera libres de productos químicos, aunque también se usan pulpas de papel reciclado (también denominadas "pulpas recicladas") y mezclas con pulpas mecánicas. Con frecuencia se emplean pulpas blanqueadas con sulfitos y sulfatos. Estas fibras para la fabricación de papel de seda pueden, en ciertos casos, haber sido sometidas previamente a varios grados de refinamiento para aislar las fibras de una finura determinada deseada.

25 En una realización de la invención, se añade y se mezcla el carbonato cálcico natural tratado en superficie con la suspensión de cargas de las fibras para la fabricación del papel de seda (y, posiblemente, con otros aditivos habituales) para formar la composición de fabricación antes de introducirlas en la máquina para fabricar el papel de seda y, en particular, antes de la deshidratación.

30 En otra realización de la invención, se añaden múltiples capas superpuestas de la composición de la fabricación a la superficie agujereada para formar una banda de papel de seda en capas. Estas capas pueden tener una constitución variada, pero al menos una de ellas incluye el carbonato cálcico natural tratado en superficie de conformidad con la invención.

35 A continuación, normalmente se continúa con la deshidratación de la banda de papel de seda para formar una banda de papel de seda semiseca, por ejemplo, en una sección de prensado a través de una compactación mecánica de la banda de papel de seda, o a través de un secador con circulación de aire caliente a través del papel, por ejemplo, sobre una o más telas o fieltros de transferencia agujereadas. En una realización, el proceso de fabricación del papel de seda de conformidad con la presente invención utiliza este paso de compactación mecánica o de secado con circulación de aire caliente a través del papel o pone en práctica los medios habituales para la deshidratación de la banda de papel de seda conocidos por los expertos. Debe hacerse notar que algunos o todos los pasos de la deshidratación pueden provocar el uso de un vacío o de cualquier otro medio conocido para extraer el agua de la banda de papel de seda.

40 Por último, la banda de papel de seda semiseca se seca aún más o totalmente para formar el papel de seda, por ejemplo, exponiéndolo a la superficie del secador Yankee. Un secador Yankee es un tambor grande, normalmente de acero, en el que se usa vapor presurizado para ofrecer una superficie caliente sobre la que la banda de papel de seda pueda secarse en último término. En una realización, el proceso de fabricación del papel de seda de conformidad con la presente invención pone en práctica este paso de la exposición de la banda de papel de seda a la superficie de un secador Yankee o utiliza los métodos convencionales conocidos por los expertos para secar más o totalmente la banda de papel de seda y formar un papel de seda, como el que se logra mediante el uso de un quemador con capacitor de aire o del secado con circulación de aire caliente a través del papel.

45 50 Es habitual "encrespar" el papel de seda o la banda semiseca de papel de seda, aunque existen también papeles de seda no encrespados. El encrespado implica la compactación mecánica del papel de seda en la dirección de la máquina y normalmente se consigue aplicando una cuchilla flexible o "rasqueta" contra un secador Yankee. El encrespado se puede realizar en el papel de seda o en la banda de papel de seda, seco o húmedo. En una realización, el proceso de fabricación del papel de seda de conformidad con la presente invención se puede poner en práctica este paso del encrespado del papel de seda o de la banda de papel de seda, húmedo o seco, tanto

aplicando una cuchilla flexible, o "rasqueta", contra un secador Yankee como mediante cualquier medio convencional conocido por los expertos para encrespar el papel de seda.

5 Con frecuencia se añaden pequeñas cantidades de productos químicos funcionales, como resinas para la resistencia en estado húmedo o seco, humectantes, aceites, ceras, agentes favorecedores de la retención, bactericidas, agentes tensioactivos, calibradores, agentes desaglomeradores, suavizantes, compuestos que facilitan el crespado, almidones y varios polímeros polielectrolitos, durante el proceso de fabricación del papel de seda o al papel ya formado, aunque normalmente solo en pequeñas cantidades. En una realización, el proceso de fabricación del papel de seda de conformidad con la presente invención puede aplicar la adición de uno o más de los productos químicos funcionales que acabamos de mencionar. Los expertos conocen la selección del tipo y de las cantidades de estos productos y su puesta en práctica en el proceso de fabricación del papel de seda, de tal forma que sean compatibles con la composición de fabricación o el papel de seda y entre ellos.

15 Tras la formación, el (pliegue de) papel de seda puede cortarse y apilarse en capas para formar un producto de papel de seda que contenga varias capas. En una realización, el proceso de fabricación del papel de seda de conformidad con la presente invención pone en práctica uno o más pasos del proceso de corte del papel de seda. El proceso de conformidad con la invención puede también implicar uno o más pasos de la estratificación de dos o más capas de papel de seda para formar un producto de papel de seda, en el que al menos una capa está formada de conformidad con el proceso de fabricación del papel de seda de esta invención.

20 El proceso de fabricación del papel de seda puede incluir además pasos para calandrar y/o revestir y/o estampar (acolchar y/o ondular) y/o impregnar con un líquido (por ejemplo, una loción) y/o imprimir en el papel de seda para formar el producto de papel de seda. En una realización, el proceso de fabricación de papel de seda de conformidad con la presente invención puede poner en práctica uno o más de estos pasos.

Producto de papel de seda resultante

El producto de papel de seda de la invención es aquel que se obtiene a través del proceso de fabricación de papel de seda descrito anteriormente.

25 El producto de papel de seda de la invención se caracteriza porque incluye un carbonato cálcico natural tratado en superficie obtenido a través de la reacción de un carbonato cálcico natural con un ácido y con dióxido de carbono, en el que el dióxido de carbono puede tanto formarse in situ a través del tratamiento con ácido como añadirse desde una fuente externa.

30 En una realización preferida, el producto de papel de seda de la invención contiene en particular entre el 2 y el 20 % en peso del carbonato cálcico natural tratado en superficie en relación con el peso total del producto de papel de seda. Preferiblemente contiene entre el 3 y el 15 % en peso del carbonato cálcico natural tratado en superficie en relación con el peso total del producto de papel de seda.

35 Cuando hay rellenos minerales adicionales en el producto de papel de seda además del carbonato cálcico natural tratado en superficie, el contenido total del relleno mineral del papel está preferiblemente entre el 1 y el 50 % en peso, más preferiblemente entre el 1 y el 25 % en peso y, lo más preferiblemente, entre el 1 y el 15 % en peso en relación con el peso del producto de papel de seda.

40 En una realización preferida, el producto de papel de seda de conformidad con la invención presenta un gramaje por capa de entre 5 y 50 g/m<sup>2</sup>, tal y como se mide de conformidad con el método descrito en la sección Ejemplos más adelante. En otra realización preferida, el producto de papel de seda incluye entre 1 y 3 capas de papel de seda, aunque los expertos notarán que la selección del número de capas que forman el producto del papel de seda dependerá del uso final del producto de papel de seda.

En una realización preferida, el producto de papel de seda de conformidad con la invención presenta una suavidad inferior a 6,0 TSA, preferiblemente inferior a 5,5 TSA y, más preferiblemente, inferior a 3,5 TSA, tal y como se mide de conformidad con el método descrito en la sección Ejemplos más adelante.

45 De forma alternativa, en otra realización preferida, a igual cantidad de relleno en un papel de seda de, por otra parte, igual composición, el producto de papel de seda de conformidad con la invención presenta una suavidad, tal y como se mide de conformidad con el método descrito en la sección Ejemplos más adelante, que es al menos 2 desviaciones típicas inferior que el valor TSA de un producto de papel de seda equivalente en el que el carbonato cálcico natural tratado en superficie es sustituido por un carbonato cálcico estándar que presenta un diámetro medio por peso, tal y como se mide de conformidad con el método descrito en la sección Ejemplos más adelante, dentro del 10 % del diámetro medio por peso del carbonato cálcico natural tratado en superficie, tal y como se mide de conformidad con el método descrito en la sección Ejemplos más adelante, y cuyo gramaje del producto de papel de seda, incluido el carbonato cálcico estándar, tal y como se mide de conformidad con el método descrito en la sección

Ejemplos más adelante, está dentro del 5 % del gramaje del producto de papel de seda incluido el carbonato cálcico natural tratado en superficie.

5 De forma alternativa, en otra realización preferida, el producto de papel de seda de conformidad con la invención presenta una suavidad, tal y como se mide de conformidad con el método descrito en la sección Ejemplos más adelante, que es al menos 2 desviaciones típicas inferior que el valor TSA de un producto de papel de seda equivalente que no contiene ningún relleno y cuyo gramaje del producto de papel de seda sin relleno, tal y como se mide de conformidad con el método descrito en la sección Ejemplos más adelante, está dentro del 5 % del gramaje del producto de papel de seda que incluye el carbonato cálcico natural tratado en superficie.

10 Por último, el producto de papel de seda de conformidad con la presente invención es preferiblemente un pañuelo, papel higiénico, papel decorativo y/o para regalos, toallas de papel de uso doméstico y/o industrial, servilletas de papel o paños de papel.

## Ejemplos

### Métodos de medición

15 Se usan los siguientes métodos de medición para evaluar los parámetros ofrecidos en los ejemplos y reivindicaciones posteriores.

En relación con una carga mineral en una forma de suspensión de cargas:

### Contenido de sólidos

20 El contenido de sólidos de la suspensión de cargas (también conocido como "peso en seco") se determina usando un analizador de humedad HR73 comercializado por Mettler-Toledo con los siguientes ajustes: temperatura de 120 °C, apagado automático 3, secado estándar, 5-20 g de suspensión de cargas.

### Viscosidad

La viscosidad medida es una viscosidad Brookfield medida utilizando el instrumental Brookfield RVTDV-II a 100 rpm y eligiendo el huso de tal forma que el valor porcentual de modos esté entre 20 y 80.

### pH

25 El pH de la suspensión acuosa se mide usando un medidor de pH a aproximadamente 22 °C.

### Superficie específica

La superficie específica se mide mediante el método BET de acuerdo con la ISO 9277 usando nitrógeno tras haber preparado la muestra calentándola a 250 °C durante un periodo de 30 minutos.

30 Distribución del tamaño de las partículas (masa del porcentaje de partículas con un diámetro < X) y diámetro medio del grano por peso ( $d_{50}$ )

El diámetro medio del grano por peso y la distribución de la masa del diámetro del grano se determinan a través del método de sedimentación, es decir, un análisis del comportamiento de la sedimentación en un terreno gravimétrico. La medición se hace con un Sedigraph™ 5120.

35 El método y el instrumento son conocidos para los expertos y se usan normalmente para determinar el tamaño del grano de los rellenos y pigmentos. La medición se realiza en una solución acuosa de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  del 0,1 % en peso. Las muestras se dispersaron usando un mezclador de alta velocidad y un ultrasónico.

### Brillo ISO R-457

El brillo ISO R-457 se determinó de conformidad con la ISO 2469 usando la instrumentación Elrepho 3300.

### Abrasión

40 La abrasión se midió usando la instrumentación AT 2000 (Tipo A 871001 N° 8602 (prototipo), número de serie C 9560-9501) de la empresa Einlehner, usando cuerpos de prueba PK 2069 y 1 kg de una suspensión de cargas del

## ES 2 436 104 T3

polvo EMX-20 que presentan un contenido de sólidos de entre el 0,7 y el 0,9 % en peso, calibrado de tal forma que la referencia ofrece un valor de abrasión de entre 15,5 y 17,5 mg.

En relación con las hojas de ensayo que incluyen un relleno mineral:

### Gramaje

- 5 El gramaje de las hojas de ensayo se determina de conformidad con la DIN EN ISO 536 tras el acondicionamiento de las hojas de ensayo durante 48 horas en un entorno que tenga un 50 % de humedad relativa y una temperatura de 23 +/-1 °C.

### Grosor

- 10 El grosor de las hojas de ensayo se determina de conformidad con la SN EN ISO 534 tras el acondicionamiento de las hojas de ensayo durante 48 horas en un entorno que tenga un 50 % de humedad relativa y una temperatura de 23 +/-1 °C y usando un micrómetro con una presión de prueba de 10 N/cm<sup>2</sup>.

### Suavidad

- 15 La suavidad no condicionada de las hojas de ensayo se evaluó usando la instrumentación Tissue Softness Analyzer (analizador de la suavidad del tejido, equipamiento número 01-01-26) de la empresa Emtec (tecnología para evaluar el papel).

### Volumen específico

El volumen específico de las hojas de ensayo, que se corresponde con el volumen ocupado por un gramo de la hoja de ensayo, se determina dividiendo el grueso de la hoja de ensayo entre la masa por unidad de área plana de la hoja de ensayo, empleando las unidades apropiadas.

## 20 **Ejemplo 1: preparación de suspensiones de cargas de relleno mineral**

### Prueba 1:

Esta prueba muestra la preparación de una suspensión de cargas acuosa con un carbonato cálcico natural usando el método anterior denominada Suspensión de cargas A.

- 25 Para esta prueba se diluye una suspensión de cargas de mármol de tierra, comercializado por la empresa OMYA con la marca Hydrocarb 60 ME-78 % para formar una suspensión de cargas sólidas del 65 %.

La suspensión de cargas obtenida del carbonato cálcico natural, denominada Suspensión de cargas A, presenta las características que se especifican en la tabla 1.

Tabla 1.

| Pruebas              | Unidad | Suspensión de cargas A |
|----------------------|--------|------------------------|
| Contenido de sólidos | %      | 65                     |
| Viscosidad           | mPas   | 250                    |
| pH                   |        | 8,5                    |

- 30 El carbonato cálcico natural en la Suspensión de cargas acuosa A presenta las características que se especifican en la tabla 2.

Tabla 2.

| Pruebas                      | Unidad            | Suspensión de cargas A |
|------------------------------|-------------------|------------------------|
| Superficie específica        | m <sup>2</sup> /g | 6,8                    |
| Sedigraph <sup>TM</sup> 5120 |                   |                        |
| < 2 µm                       | % en peso         | 61                     |

(continuación)

| Pruebas                                   | Unidad  | Suspensión de cargas A |
|---|---|------------------------|
| < 1 $\mu\text{m}$                         | % en peso                                     | 37                     |
| diámetro medio de las partículas por peso | $\mu\text{m}$ a un % en peso de 50 inferior a | 1,5                    |
| Abrasión                                  | mg  | 17-18                  |

Prueba 2:

5 Esta prueba ilustra la preparación de una suspensión de cargas acuosa del carbonato cálcico natural tratado en superficie denominada Suspensión de cargas B.

Se suspendió un carbonato cálcico natural muy triturado originario de Austria para lograr una suspensión de aproximadamente el 65 % en peso de la materia seca. La suspensión de cargas así formada se trata a continuación con una lenta adición de ácido fosfórico a una temperatura aproximada de 60 °C, suficiente para lograr un producto que presente una superficie específica BET de 80 m<sup>2</sup>/g y un diámetro medio por peso de 1,5  $\mu\text{m}$ .

10 La suspensión de cargas resultante del carbonato cálcico natural tratado en superficie presenta las características que se especifican en la tabla 3.

Tabla 3.

| Pruebas                     | Unidad | Suspensión de cargas B |
|-----------------------------|--------|------------------------|
| <b>Contenido de sólidos</b> | %      | 10,6                   |
| <b>Viscosidad</b>           | mPas   | 121                    |
| <b>pH</b>                   |        | 7,2                    |

El carbonato cálcico natural tratado en superficie en la suspensión de cargas acuosa presenta las características que se especifican en la tabla 4.

15

Tabla 4.

| Pruebas                                   | Unidad  | Suspensión de cargas B |
|---|---|------------------------|
| <b>Superficie específica</b>              | m <sup>2</sup> /g                             | 80                     |
| <b>Sedigraph™ 5120</b>                    |   |                        |
| < 2 $\mu\text{m}$                         | %   | 91,0                   |
| < 1 $\mu\text{m}$                         | %   | 6,3                    |
| diámetro medio de las partículas por peso | $\mu\text{m}$ a un % en peso de 50 inferior a | 1,52                   |
| <b>Brillo ISO</b>                         | %   | 94,0                   |
| <b>Abrasión</b>                           | mg  | 0,7                    |

La figura 1 ilustra una imagen SEM de este carbonato cálcico natural tratado en superficie.

**Ejemplo 2: preparación de las hojas de ensayo de papel de seda**

20 Las hojas de ensayo que presentan un gramaje de entre 20 y 30 g/m<sup>2</sup> fueron preparadas poniendo en práctica las suspensiones de cargas de relleno mineral de las pruebas 1 y 2. Las hojas de ensayo se prepararon de tal forma que presentasen un relleno mineral seco con una carga entre el 3,6 y el 10 % en peso con respecto al peso total de la hoja de ensayo. La composición de fabricación de la fibra utilizada para formar las hojas de ensayo consiste en un 100 % de fibras de sulfito blanqueadas con 17<sup>o</sup> SR. Las hojas de ensayo se prepararon usando una máquina de hojas Rapid-Köthen.

**Ejemplo 3: análisis de las hojas de ensayo**

## ES 2 436 104 T3

Las hojas de ensayo formadas en el ejemplo 2 fueron analizadas a continuación de conformidad con los métodos de medición mencionados anteriormente. Los resultados se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5.

|  | <b>Solo pulpa</b> | <b>Pulpa + Suspensión de cargas A</b> |      |      | <b>Pulpa + Suspensión de cargas B</b> |      |      |
|--|-------------------|---------------------------------------|------|------|---------------------------------------|------|------|
| Peso del CaCO <sub>3</sub> con respecto al peso total de la hoja de ensayo (%) | 0                 | 3                                     | 6    | 10   | 3                                     | 6    | 10   |
| <b>Mediciones de la hoja de ensayo</b>   |                   |                                       |      |      |                                       |      |      |
| Gramaje (g/m <sup>2</sup> )  | 30,9              | 30,9                                  | 31,7 | 29,9 | 31,7                                  | 31,6 | 31,1 |
| Grosor (μm)  | 65,2              | 65,2                                  | 65,4 | 65,3 | 70,0                                  | 70,2 | 70,6 |
| Suavidad (TSA)   | 7,77              | n/d*                                  | 6,46 | 5,90 | 5,95                                  | 4,09 | 3,15 |
| Volumen específico (cm <sup>3</sup> /g)  | 2,13              | 2,21                                  | 2,22 | 2,15 | 2,21                                  | 2,25 | 2,35 |
| Brillo R-457+UV (%)  | 72,8              | 74,7                                  | 76,4 | 78,0 | 74,8                                  | 74,7 | 78,3 |
| * n/d = no disponible  |                   |                                       |      |      |                                       |      |      |

- 5 Las hojas de ensayo formadas poniendo en práctica el carbonato cálcico tratado en superficie de conformidad con la invención presentan una mejora notable en cuanto a suavidad con respecto a una carga de relleno equivalente con relación a las hojas de ensayo formadas aplicando el carbonato cálcico tradicional.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. El uso de un carbonato cálcico natural tratado en superficie como relleno en productos de papel de seda, en el que dicho carbonato cálcico natural tratado en superficie es el producto de la reacción de un carbonato cálcico natural con un ácido y con dióxido de carbono, que se forma in situ mediante el tratamiento con ácido y/o se aporta de forma externa, y en el que el carbonato cálcico natural tratado en superficie se prepara en forma de suspensión acuosa con un pH superior a 6,0, medido a 20 °C.
2. El uso de conformidad con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el carbonato cálcico natural tratado en superficie se prepara en forma de suspensión acuosa con un pH superior a 6,5, preferiblemente superior a 7,0 y aún mejor superior a 7,5, medido a 20 °C.
- 10 3. El uso de conformidad con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el carbonato cálcico natural tratado en superficie se prepara en forma de suspensión acuosa con un pH superior a 6,5, preferiblemente superior a 7,0 y aún mejor superior a 7,5, medido a 20 °C.
4. El uso de conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el carbonato cálcico natural se escoge entre un mármol, una calcita, una creta, una dolomita, una piedra caliza o una mezcla entre ellos.
- 15 5. El uso de conformidad con una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado porque** el carbonato cálcico natural está suspendido en agua de tal manera que se forma una suspensión de cargas con un contenido de sólidos de carbonato cálcico natural dentro del intervalo 1-80 % en peso, preferiblemente 3-60 % en peso y más preferiblemente 5-40 % en peso basado en el peso de la suspensión de cargas.
- 20 6. El uso de conformidad con una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado por que** el ácido tiene una  $pK_a$  a 25 °C de 2,5 o inferior.
7. El uso de conformidad con la reivindicación 6, **caracterizado porque** el ácido tiene una  $pK_a$  a 25 °C de 0 o inferior.
8. El uso de conformidad con la reivindicación 7, **caracterizado porque** el ácido es ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o la mezcla de ambos.
- 25 9. El uso de conformidad con la reivindicación 6, **caracterizado porque** el ácido tiene una  $pK_a$  a 25 °C de entre 0 y 2,5.
10. El uso de conformidad con la reivindicación 7, **caracterizado porque** el ácido es  $H_2SO_3$ ,  $HSO_4^-$ ,  $H_3PO_4$ , ácido oxálico o las mezclas entre ellos.
- 30 11. El uso de conformidad con la reivindicación 10, en la que la fracción molar del ácido con respecto al carbonato cálcico natural es de entre 0,05 y 4, preferiblemente de entre 0,1 y 2.
12. El uso de conformidad con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se reacciona el carbonato cálcico natural con el ácido y/o el dióxido de carbono en presencia de al menos un compuesto elegido entre el grupo formado por silicato, sílice, hidróxido de aluminio, aluminato de metal alcalinotérreo, óxido de magnesio o las mezclas entre ellos.
- 35 13. El uso de conformidad con la reivindicación 12, **caracterizado porque** al menos uno de los silicatos se elige entre el silicato de aluminio, el silicato de calcio o un silicato de metal alcalinotérreo.
- 40 14. El uso de conformidad con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se trata el carbonato cálcico natural tratado en superficie, antes y/o durante y/o después de esta reacción con ácido y/o dióxido de carbono, con uno o varios compuestos de fórmula R-X, en la que el radical R representa un radical carbonoso, saturado o no, que tiene entre 8 y 24 átomos de carbono, como el alquilo, alquilarilo, arilalquilo, arilo, poliarilo lineal o ramificado o de nuevo grupos cíclicos o sus mezclas y en la que el grupo X representa grupos como carboxílicos, aminas, hidróxilos, fosfónicos o sus mezclas.
- 45 15. El uso de conformidad con la reivindicación 14, **caracterizado porque** R-X se eligen entre los ácidos grasos, las aminas grasas o los alcoholes grasos, saturados o no, que tengan preferiblemente entre 8 y 24 átomos como, en particular, los tipos esteárico, oleico, linoleico, mirístico u octílico, o sus propias mezclas, más preferiblemente entre 16 y 18 átomos de carbono, o sus mezclas, con compuestos grasos sintéticos o naturales, preferentemente compuestos de origen vegetal, como el aceite de coco, o de origen animal, como el sebo, y más preferiblemente de origen vegetal.

16. El uso de conformidad con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el carbonato cálcico natural tratado en superficie tiene una superficie específica de entre 5 m<sup>2</sup>/g y 200 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente de entre 20 m<sup>2</sup>/g y 80 m<sup>2</sup>/g y aún mejor de entre 30 m<sup>2</sup>/g y 60 m<sup>2</sup>/g.
- 5 17. El uso de conformidad con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el carbonato cálcico natural tratado en superficie tiene un diámetro medio de grano por peso de entre 0,1 y 50 µm, preferiblemente de entre 0,5 y 25 µm y aún mejor de entre 0,7 y 7 µm.
18. El uso de conformidad con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el carbonato cálcico natural tratado en superficie se estabiliza con un dispersante.
19. El uso de conformidad con la reivindicación 18, **caracterizado porque** el disolvente es catiónico o aniónico.
- 10 20. El uso de conformidad con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la concentración de dióxido de carbono gaseoso en la suspensión es tal, en términos de volumen, que la proporción (volumen de suspensión):(volumen de CO<sub>2</sub> gaseoso) está entre 1:0,05 y 1:20, más preferiblemente entre 1:0,05 y 1:5.
21. El uso de conformidad con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el tratamiento con ácido y/o el tratamiento con dióxido de carbono se repite al menos una vez, más preferiblemente varias veces.
- 15 22. El uso de conformidad con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el tratamiento con ácido y/o el tratamiento con dióxido de carbono se produce a una temperatura de la suspensión de cargas que supere al menos los 60 °C.
23. El uso de conformidad con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el carbonato cálcico natural tratado en superficie tiene un brillo de entre el 75 y el 97 % del brillo ISO.
- 20 24. El uso de conformidad con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el carbonato cálcico natural tratado en superficie tiene una abrasión inferior a 3 mg, preferiblemente inferior o igual a 2 mg y más preferiblemente inferior o igual a 1 mg.
- 25 25. El proceso de fabricación del papel de seda, **caracterizado porque** el carbonato cálcico natural tratado en superficie como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24 se introduce durante el proceso de fabricación del papel de seda para formar un producto de papel de seda.
26. El proceso de fabricación de papel de seda de la reivindicación 25, **caracterizado porque** el carbonato cálcico natural tratado en superficie se añade en forma de una suspensión de cargas con relleno mineral.
- 30 27. El proceso de fabricación del papel de seda de las reivindicaciones 25 o 26, en el que, además del carbonato cálcico tratado en superficie, se añaden otros rellenos minerales durante el proceso de fabricación de papel de seda para formar un producto de papel de seda.
28. El proceso de fabricación del papel de seda de la reivindicación 26, **caracterizado porque** dicha suspensión presenta preferiblemente un contenido total de sólidos de relleno mineral de entre el 1 y el 80 % de los sólidos.
- 35 29. El proceso de fabricación del papel de seda de la reivindicación 26, **caracterizado porque** dicha suspensión presenta una viscosidad de entre 1 y 3000, preferiblemente de entre 1 y 1000 mPas y más preferiblemente de entre 1 y 500 mPas.
30. El proceso de fabricación del papel de seda de una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** incluye al menos un paso de deshidratación de una suspensión de cargas de la composición de fabricación de la fibra para fabricar el papel de seda, añadida a la máquina para fabricar papel de seda a través de una caja de entrada, en una superficie agujereada.
- 40 31. El proceso de fabricación del papel de seda de conformidad con la reivindicación 30, **caracterizado porque** el carbonato cálcico natural tratado en superficie se añade y mezcla con la suspensión de cargas de las fibras para fabricar papel de seda para formar una composición de fabricación previa a la introducción en la máquina de fabricación del papel de seda y, en particular, antes de la deshidratación.
- 45 32. El proceso de fabricación del papel de seda de conformidad con las reivindicaciones 30 o 31, **caracterizado porque** se añaden múltiples capas superpuestas de composición de fabricación a la superficie agujereada para formar una banda de papel de seda en capas.

33. El proceso de fabricación del papel de seda de una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** a la deshidratación de una superficie agujereada le sigue la deshidratación de una sección prensada mediante una compactación mecánica de la banda de papel de seda o mediante un secador con circulación de aire caliente a través del papel de seda.
- 5 34. El proceso de fabricación del papel de seda de una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la banda de papel de seda se seca para formar un papel de seda.
35. El proceso de fabricación del papel de seda de la reivindicación 34, **caracterizado porque** la banda de papel de seda se seca al exponerla a la superficie de un secador Yankee.
- 10 36. El proceso de fabricación del papel de seda de una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el papel de seda está crespado.
37. El proceso de fabricación del papel de seda de una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se añaden productos químicos funcionales durante el proceso de fabricación del papel de seda o al papel de seda ya formado.
- 15 38. El proceso de fabricación del papel de seda de una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el proceso de fabricación del papel de seda incluye pasos de calandrado y/o revestimiento y/o estampado y/o impregnado con un líquido del papel de seda para formar el producto de papel de seda.
39. Un producto de papel de seda, **caracterizado porque** se obtiene a través del proceso de fabricación del papel de seda reivindicado anteriormente.
- 20 40. Un producto de papel de seda, **caracterizado porque** incluye un carbonato cálcico natural tratado en superficie obtenido a través de la reacción de un carbonato cálcico natural con un ácido y con dióxido de carbono, en la que el dióxido de carbono se forma in situ a través del tratamiento con ácido y/o se aporta desde una fuente externa.
41. Un producto de papel de seda de conformidad con las reivindicaciones 39 o 40, **caracterizado porque** contiene entre el 2 y el 20 % en peso, preferiblemente entre el 3 y el 15 % en peso, del carbonato cálcico natural tratado en superficie, en relación con el peso total del producto de papel de seda.
- 25 42. Un producto de papel de seda de conformidad con una las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el contenido total de relleno mineral del papel es preferiblemente entre el 1 y el 50 % en peso, más preferiblemente entre el 1 y el 25 % en peso y, lo más preferiblemente, entre el 1 y el 15 % en peso, en relación con el peso del producto de papel de seda.
- 30 43. Un producto de papel de seda de conformidad con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el gramaje por capa de papel de seda es de entre 5 y 50 g/m<sup>2</sup>.
44. Un producto de papel de seda de conformidad con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** incluye entre 1 y 3 capas de papel de seda.
- 35 45. Un producto de papel de seda de conformidad con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** presenta una suavidad inferior a 6,0 TSA, preferiblemente inferior a 5,5 TSA y más preferiblemente inferior a 3,5 TSA.
- 40 46. Un producto de papel de seda de conformidad con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** presenta una suavidad que es al menos 2 desviaciones típicas inferior que el valor TSA de un producto de papel de seda equivalente en el que el carbonato cálcico natural tratado en superficie es sustituido por un carbonato cálcico estándar que presenta un diámetro medio por peso dentro del 10 % del diámetro medio por peso del carbonato cálcico natural tratado en superficie y cuyo gramaje del producto de papel de seda, incluido el carbonato cálcico estándar, está dentro del 5 % del gramaje del producto de papel de seda incluido el carbonato cálcico natural tratado en superficie.
- 45 47. Un producto de papel de seda de conformidad con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** presenta una suavidad que es al menos 2 desviaciones típicas inferior que el valor TSA de un producto de papel de seda equivalente que no contiene ningún relleno y en el que el gramaje del producto de papel de seda sin relleno está dentro del 5 % del gramaje del producto de papel de seda incluido el carbonato cálcico natural tratado en superficie.

48. Un producto de papel de seda de conformidad con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** es un pañuelo, papel higiénico, papel decorativo y/o para envolver regalos, toallas de papel de seda de uso doméstico y/o industrial, servilletas de papel de seda y paños de papel de seda.

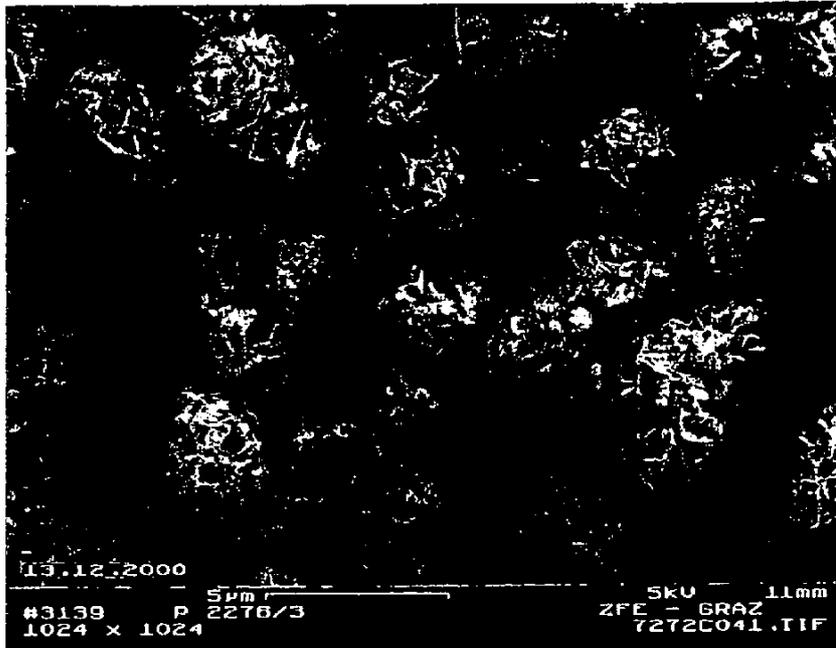


Fig.1