

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 217**

51 Int. Cl.:

D21C 9/16 (2006.01)

C01B 33/32 (2006.01)

D21C 5/02 (2006.01)

D21C 9/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2010 E 10714570 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015 EP 2406183**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de vidrio soluble para una aplicación industrial**

30 Prioridad:

12.03.2009 DE 102009012468

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

17.08.2015

73 Titular/es:

**HWT-WASERTECHNISCHE ANLAGE GMBH
(100.0%)**

**Am Dornbusch 15
64390 Erzhausen, DE**

72 Inventor/es:

SCORDIALO, ANGELO

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 543 217 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

Procedimiento para la preparación de vidrio soluble para una aplicación industrial

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de vidrio soluble para una aplicación industrial. Ésta se refiere además al uso del vidrio soluble preparado.

5 Habitualmente se usan los denominados vidrios solubles (vidrios de silicato de sodio y potasio) en diversas aplicaciones y procedimientos. Entre otras cosas se usan éstos también en la industria papelera en el procedimiento de destintado de papeles reciclables y en el blanqueo de fibras (pasta mecánica de madera, TMP, papel reciclable etc.). Para ello se usan dependiendo de la aplicación los denominados vidrios solubles modificados.

10 El fabricante modifica por un lado en el procedimiento de fusión el vidrio soluble convencional (también denominado vidrio en piezas), que tiene una proporción de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ designada también como módulo de silicato de aproximadamente 3,2 - 3,4, mediante adición posterior de solución de hidróxido de sodio o con disgregación hidrotérmica igualmente de manera directa mediante aumento de la proporción solución de hidróxido de sodio. Debido a ello puede variarse o reducirse el módulo de manera discrecional. Los vidrios solubles así modificados no se usan entonces debido al almacenamiento y transporte hasta varios días o semanas y experimentan por tanto un
15 cierto efecto de envejecimiento desventajoso (empeoramiento de las propiedades del producto).

Por el documento GB 790 286A se conoce un procedimiento para la fabricación de silicatos alcalinos, en el que se prepara una solución de vidrio soluble con un módulo de silicato de 3 mediante la dilución de un silicato de sodio con
20 solución de hidróxido de sodio. El documento US 4.347.099 da a conocer el blanqueo de papel reciclable con una mezcla de peróxido de hidrógeno, silicato de sodio, solución de hidróxido de sodio y un polímero que contiene grupos carboxilo.

La invención se basa ahora en el objetivo de mostrar un procedimiento para la preparación de vidrio soluble para una aplicación industrial, con el que puede prepararse de manera especialmente adaptada a las necesidades un vidrio soluble adecuado para el uso de aplicación respectivo respetando los recursos. Además debe indicarse un uso especialmente favorable del vidrio soluble preparado.

25 Este objetivo se consigue de acuerdo con la invención con las características de la reivindicación 1 y con respecto al uso con las características de la reivindicación 6.

La proporción de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ o $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ designada también como módulo de silicato puede considerarse o evaluarse a este respecto como proporción en peso o también como proporción molar, pudiéndose obtener para la
30 conversión la proporción molar para silicato de sodio a partir de 1,031 veces la proporción en peso y para el silicato de potasio a partir de 1,563 veces la proporción en peso. Las siguientes indicaciones numéricas especifican proporciones en peso en tanto que no se indique lo contrario.

En ensayos de laboratorio para la reducción de costes básica durante la propia fabricación *in situ* de modificaciones de vidrios solubles a partir de vidrio soluble convencional se encontró sorprendentemente que las mismas
35 modificaciones de vidrio soluble acabadas en comparación con las modificaciones comerciales con respectivamente módulos $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ y/o $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ iguales y cantidades de uso iguales mediante formación y uso de modificaciones de vidrio soluble intermediarias presentan ventajas claras cuando se usaban éstas directamente de manera correspondiente:

ventajas de destintado y blanqueo

- 40 - blancuras y valores de referencia de la claridad superiores mediante descarga de color elevada
- aumento simultáneo del rendimiento
- amarilleado de fibras más bajo con valor de pH constante en comparación con las modificaciones comerciales
- reducción de la cantidad de solución de hidróxido de sodio necesaria adicionalmente durante el blanqueo y destintado con igual valor de pH resultante
- 45 - viscosidad más baja de la suspensión de material fibroso con igual valor de pH (mejora de la deshidratación)
- eliminación de partículas de impresión flexográfica mejorada
- reducción de la cantidad de H_2O_2 durante el blanqueo, dado que se consigue una formación de complejos mejorada de metales pesados que descomponen H_2O_2 y estabilización del procedimiento (aumento del peróxido residual)
- 50 - debido a ello se liberan menos sustancias aniónicamente activas ("*anionic trash*, impurezas aniónicas") así como CSB, lo que conduce a otra descarga del sistema y con ello a una reducción de aditivos químicos
- tendencia a formación de depósitos más baja (sobre todo depósitos de calcio) en los dispositivos de blanqueo y tuberías

55

En otros ensayos que debían servir realmente para la mejora de la deshidratación de lodos se encontró además casualmente que una incorporación de polímeros orgánicos adicionales, que se dosifican para el aumento más extenso del rendimiento, mejora además la modificación de vidrio soluble *in situ* y además se refuerza su acción. Debido a ello pudo influirse positivamente no sólo en la deshidratación, sino aún de manera más amplia en el efecto de vidrio soluble modificado *in situ*. Con ello tiene lugar para el aumento de la acción mediante modificaciones de vidrio soluble intermediarias aún otra mejora mediante polímero incorporado en el vidrio soluble *in situ*. El tipo y la cantidad de los polímeros usados ventajosamente a este respecto corresponden, a este respecto, a las indicaciones que pueden deducirse del documento DE 102 15 620 A1. La divulgación del documento DE 102 15 620 A1 se incluye expresamente con referencia a esto ("*incorporation by reference*").

Las modificaciones intermediarias se fabricaron ajustando el módulo respectivamente necesario partiendo de un vidrio en piezas con un módulo de 3,25 mediante adición estequiométrica de solución de hidróxido de sodio. Las modificaciones de vidrio soluble se usaron tras de minutos a algunas horas en lugar de la modificación de proveedores convencional. Con el procedimiento de la modificación *in situ* pueden ajustarse así módulos discretos con tiempos de maduración y/o proporciones de sodio/potasio discretos y pueden usarse individualmente o también como mezclas entre sí.

Además de las variantes básicamente más económicas de la propia modificación se encontró por consiguiente una base para otras reducciones de costes mediante reducción de las cantidades de solución de hidróxido de sodio y H₂O₂, y se encontraron ventajas químico-mecánicas (pérdidas / eliminación de tinta / aumentos de blancura), que pudieron verificarse entonces en distintos ensayos prácticos.

El fondo químico para la reacción mejorada, en comparación con las modificaciones de vidrio soluble "envejecidas" habituales en el comercio, de los vidrios solubles modificados *in situ* se atribuye a la formación de vidrios solubles de transición intermediarios:

así pudo detectarse por medio de análisis de RMN-Si²⁹ un desplazamiento de las denominadas fases Q₀-Q_{4/n} (definición de las fases Q: véase la bibliografía conocida de fabricantes de vidrio soluble bien conocidos; por ejemplo PQ Europe: "Natrium und Kalium Silikate", Oct. 2003 o G. Engelhardt *et al.*, "Z. Anorg. Chemie", 4288, 1975: "Qualitative Interpretationen des Gleichgewichtes bei Silikat-Anionstrukturen").

Normalmente, un producto modificado presenta en comparación con el vidrio soluble convencional una elevada proporción de Q₀ a Q₂ (silicatos lineales monoméricos a triméricos) sin embargo proporción reducida de silicatos ramificados y cíclicos. El producto modificado *in situ* presenta en la mayoría de los casos una proporción elevada de Q₁ así como una proporción elevada de Q_{3/4/n}, sin embargo una proporción más baja de Q₂/Q₃. Esto tiene la ventaja de que mediante las proporciones de cadena corta se produce un mejor efecto de dispersión así como disolución con ventajas simultáneas mediante las proporciones ramificadas y cíclicas con respecto a los efectos de tamiz molecular y formación de complejos (Q_{3/4/n}). Se usan por así decirlo las ventajas del vidrio soluble convencional así como aquéllas del vidrio soluble modificado con amplia eliminación de los inconvenientes de las cadenas Q₂ lineales (formación de depósitos, aumento de las pérdidas, viscosidad etc.). En cierta manera se produce un vidrio soluble de amplio espectro intermediario. Esto significa una acción más rápida con menor consumo de lo que es el caso con vidrios solubles envejecidos.

Una posibilidad para la determinación estructural de los silicatos es el RMN-Si²⁹. A este respecto se determinan los grupos estructurales a través del desplazamiento químico, se integran los respectivos picos y se relacionan. La tabla muestra la modificación de los grupos estructurales Q₀ - Q₄ en las respectivas modificaciones (por parte del fabricante e *in situ*):

RMN-Si ²⁹					
Vidrio soluble	Convencional	Modificación	Modificación <i>in situ</i>	Modificación	Modificación <i>in situ</i>
Denominación de grupo	M = 3,25 pH=12,2	M = 2,4 pH=13,2	M = 2,4 pH= 13,2	M=1,6 pH=138	M = 1,6 pH= 13,8
Q0	<1,0 %	1,80 %	0,50 %	6,60 %	4,60 %
Q1	4,60 %	7,20 %	9,20 %	24,80 %	32,40 %
Q2	<1,0 %	2,30 %	1,00 %	11,50 %	4,90 %
Q2Q/3	27,00 %	38 %	32,10 %	41,70 %	36,10 %
Q3	55,60 %	45,20 %	49,40 %	15,40 %	17,80 %
Q4	12,50 %	6 %	7,80 %	0 %	4,20 %

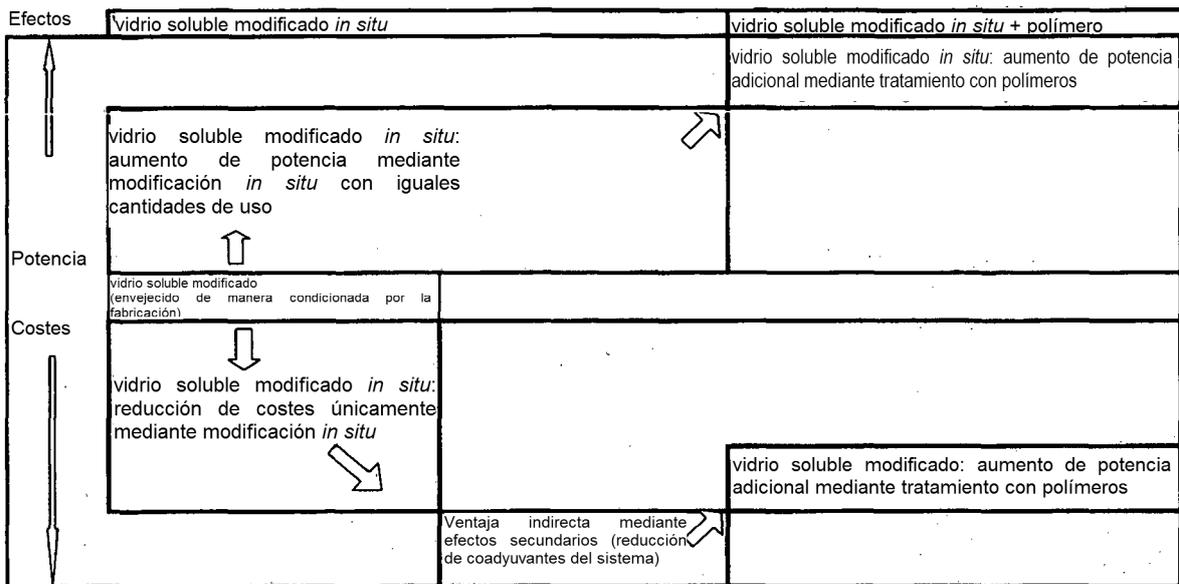
5 Mediante envejecimiento de las modificaciones *in situ* se ajusta entonces tras de varias horas a días (aproximadamente 120 h) de nuevo el equilibrio descrito por G. Engelhardt, que existe también en las modificaciones comerciales. Por este motivo se seleccionan las mezclas básicas de las modificaciones *in situ* con tiempos de ejecución entre 10 s y 120 h. En los ensayos han resultado en la mayoría de los casos como óptimo tiempos entre 10 - 360 min. Los tiempos dependen sin embargo de la respectiva aplicación y puede determinarse de manera adicional su valor óptimo para cada caso individual. Igualmente son posibles mezclas de distintos módulos y/o distintos tiempos de maduración. También pueden describirse mezclas con modificaciones envejecidas o vidrios solubles convencionales. Con ello resultan grados de libertad para representar distintas densidades de carga (soportes de carga abiertos) y superficies de reacción activas una junto a otra, que no eran posibles hasta ahora por medio de la aplicación de vidrios solubles habituales en el comercio (envejecidos) y sus modificaciones.

10 Esta representación de polímero abierto intermediaria de los vidrios solubles modificados permite además también en comparación con las cadenas Q2 más cortas debido a las superficies reactivas y densidades de carga una mejora duradera de la incorporación de polímeros orgánicos en el vidrio soluble modificado, lo que puede fomentar o mejorar aún adicionalmente las funciones del vidrio soluble.

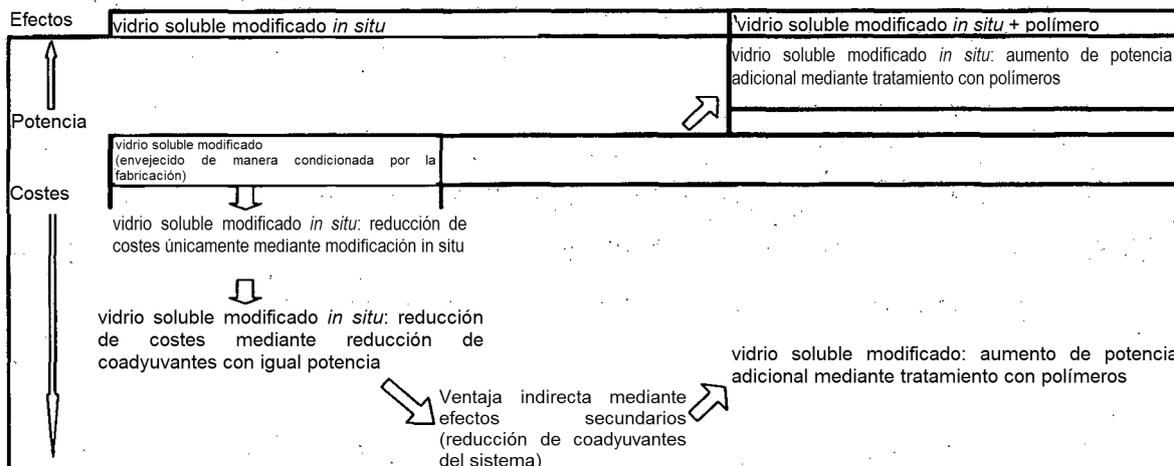
15 Debido a ello resultan en principio dos posibilidades de planteamiento básicas para el uso de vidrios solubles modificados *in situ*, pudiéndose usarse también formas mixtas:

- 20 posibilidad A: aumento de potencia mediante modificación *in situ* con cantidades de uso iguales para la presente aplicación y reducción de costes simultánea o
- posibilidad B: efecto de ahorro de costes doble mediante modificación *in situ* con igual potencia. A este respecto son posibles todavía otras optimizaciones con polímeros.

Posibilidad A: aumento de potencia mediante modificación *in situ* con cantidades de uso iguales y reducción de costes simultánea



Posibilidad B: efecto de ahorro de costes doble mediante modificación *in situ* con igual potencia.



Descripción de la fabricación de vidrios solubles modificados *in situ*:

5 La fabricación vidrios solubles modificados *in situ* se realiza mediante mezclado sencillo de vidrio soluble convencional (por ejemplo vidrio soluble convencional 38/40: módulo 3,2 - 3,4) o mezclado más extenso de vidrio soluble ya modificado con solución de hidróxido de sodio de concentración discrecional, de manera que se ajusta entonces estequiométricamente el módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ más bajo deseado. Se consideran a este respecto las proporciones de SiO_2 y Na_2O del vidrio soluble existente así como las proporciones de Na_2O de la solución de hidróxido de sodio. Como alternativa puede usarse en lugar de la solución de hidróxido de sodio también solución de hidróxido de potasio y o vidrio soluble de potasio o vidrio soluble de potasio/sodio. El mezclado ajustado a la cantidad puede realizarse o bien mediante unidades de mezclado habituales en el comercio (por ejemplo mezcladora estática) o también mediante mezclado directo en un recipiente de mezclado con dispositivo agitador. Dependiendo del tiempo de reacción o de maduración necesario de la modificación se requieren correspondientes recipientes para un almacenamiento intermedio. La dosificación se realiza entonces según la especificación temporal ajustada, siendo posibles también mezclas de distintos vidrios solubles con distintos módulos y tiempos de maduración así como adiciones alcalinas. La integración de polímeros funcionales durante la fabricación puede aumentar adicionalmente la potencia del vidrio soluble, siendo la introducción *in situ* del polímero más eficaz que la integración posterior.

Las aplicaciones típicas son:

- 20 destintado por flotación
- blanqueo oxidativo de pasta mecánica de madera, TMP, C-TMP y papel reciclable (flotado una vez y por duplicado)
- blanqueo oxidativo de pasta química de madera
- blanqueo oxidativo de fibras alternativas
- 25 encolado de cartón
- arrollamiento de tubos de papel

La aplicación puede transmitirse sin embargo en principio a todas las otras aplicaciones de silicatos, tal como se describen en todos los folletos habituales de los fabricantes de vidrio soluble, por ejemplo compuestos de silicatos de sodio y potasio para diversas aplicaciones, PQ Europe, octubre 2003.

30 Ejemplo 1 Ensayos de laboratorio de destintado

En el laboratorio se sometió una mezcla de papel reciclable compuesta del 50 % de periódicos, el 30 % de revistas de papel SC y el 20 % de revistas de papel LWC, que representará una composición típica de artículos de destintado, a un desfibrado normalizado (concentración del material al 15 %, 45 °C, 20 min). A este proceso de disolución del papel se añaden el 0,3 % de NaOH al 100 %, el 0,45 % de jabón y el 0,8 % de H_2O_2 (al 100 %). La adición de vidrio soluble ascendía al 1,0 %. Como vidrio soluble se usó en las respectivas series de ensayo un vidrio soluble modificado con una proporción de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1,87, un valor de pH de 12,9 y una densidad de 1,51 g/cm³. Se usaron una modificación por parte del fabricante convencional 1,87, así como modificaciones *in situ* 1,87, que se fabricaron a partir de un vidrio soluble convencional con un módulo de 3,25 mediante adición estequiométrica de un NaOH al 75 %. Las mezclas básicas para las modificaciones se realizaron en un vaso de precipitados con agitación moderada con aproximadamente 60 r/min. Se ajustaron tiempos de maduración de 15 minutos, 1, 3, 12 y 24 horas para las modificaciones *in situ*. Las concentraciones del 27,8 % de SiO_2 y del 14,9 % de Na_2O se sometieron a prueba para determinar la plausibilidad de las mezclas básicas.

Tras el desfibrado se añadió a la pasta una célula de laboratorio Voith Delta 25 para la flotación con una concentración de material del 0,8 %. Los análisis se realizaron respectivamente tras 8 y 12 minutos.

5 Las blancuras o los valores de color se midieron en todos los ejemplos de manera correspondiente a la norma CIE ISO 2470 R457 y la norma DIN 5033/5036, el valor de referencia de la claridad Y con el Elrepho (DataColor) 2000/ D65/10°). La determinación de puntos de suciedad se realizó respectivamente con un DOT-Counter 2.0. La determinación de las pérdidas se realizó por medio de un análisis de diferencia de cantidad. La ceniza se determina a 425 °C.

10 Partiendo de un contenido en blancura del 41,8 % pudieron conseguirse en los ensayos blancuras del 59,3 % para la modificación envejecida de un fabricante de vidrio soluble (suministro convencional de un vidrio soluble modificado 1,87) o del 59,9 - 60,8 % con el uso de vidrios solubles modificados *in situ* de distinto tiempo de maduración.

15 Con un valor de referencia de la claridad de partida de Y = 45,9 % se consiguieron valores de referencia de la claridad finales del 62,6 % (modificación por parte del fabricante) o del 63,0 - 63,8 % (modificado *in situ*). Con ello resulta con tiempo de maduración optimizado tras 12 minutos un aumento en hasta el 1,5 % de blancuras o el 1,2 de valores de referencia de la claridad con el uso de un vidrio soluble modificado *in situ* en lugar de un vidrio soluble convencional modificado por parte del fabricante con al mismo tiempo tasas de pérdidas más bajas y menos amarilleado. Esto último indica una activación más alta del peróxido de hidrógeno.

Resultan también ventajas con respecto a la superficie de puntos de suciedad que corresponden a una mejor descarga de partículas de color. Los resultados están representados a modo de ejemplo para un tiempo de flotación de 12 minutos en la siguiente tabla:

Delta25	Modificación convencional Std >120 horas	Modificaciones <i>in situ</i>				
		15 min	1 hora	3 horas	12 horas	24 horas
Tras 12 minutos						
Blancura R457 %	59,3	60,8	60,4	60,3	60	59,9
Valor de refer. de la claridad Y %	62,6	63,8	63,4	63,4	63,1	63
Valor b*	4,9	3,2	3,8	4	3,8	4,1
Pérdida de material %	19,8	18,2	19	19,6	19,4	19,6
Cenizas %	22,2	24,2	23,9	24	22,8	23
Superficie de puntos de suciedad mm ² /m ²	559	443	391	555	529	582

20 El vidrio soluble modificado por parte del fabricante (en este caso designado como: Std> 120 horas) tenía en la toma del tanque un tiempo de almacenamiento de al menos 120 horas. En ensayos de repetición pudieron confirmarse las diferencias determinadas en niveles comparables. Resultaron diferencias con distintas clases de papel reciclable con respecto a la duración óptima del tiempo de maduración. Tendencialmente se muestra en general que para contenidos en ceniza más altos en el papel reciclable son necesarios tiempos de maduración más bajos, para contenidos en ceniza más bajos en el papel reciclable son necesarios tiempos de maduración más altos.

Ejemplo 2 Fábrica de papel con destintado de papel reciclable

30 En una instalación de papel reciclable con dos ramales de destintado paralelos casi de igual construcción de dos etapas se realizaron ensayos paralelos, tratándose junto a los aditivos convencionales un ramal con vidrio soluble modificado por parte del fabricante (módulo 1,85) y el otro ramal con un vidrio soluble modificado *in situ* respectivamente de 3,4 a 1,85. Durante cierto tiempo se trataron los vidrios solubles de los dos ramales adicionalmente con polímero. Al destintado llegó una mezcla de aproximadamente el 35 % de periódicos y el 65 % de materiales ilustrados. Para el desfibrado en tambor se añadieron las siguientes cantidades de aditivos: H₂O₂ (100 %): el 0,9 %; NaOH (100 %): el 0,35 %; jabón el 0,35 %; vidrio soluble 1,85: el 1,25 %; parcialmente 50 ppm de polímero (con respecto al vidrio soluble).

En ensayos previos de laboratorio se detectaron como óptimos para esta aplicación tiempos de maduración de 1-3 horas. Debido a las circunstancias espaciales pudo seleccionarse para los ensayos *in situ* únicamente un producto madurado durante 1 y 2 horas. Todos los resultados de ensayo son valores promedio durante respectivamente 8 días de duración del ensayo.

40 Los resultados mostraban para los dos productos modificados *in situ* partiendo de una blancura de partida del 48 % en el tanque de descarga una ventaja de blancura del material fabricado respectivamente de aproximadamente el 0,8 - 1 % o un aumento en promedio durante dos días del 61,7 % hasta el 62,5-62,7 % en el transcurso paralelo. El valor de amarillo b* disminuye de 5,2 a 4,4, de lo que va acompañado menos amarilleado. La superficie de puntos

ES 2 543 217 T3

de suciedad (medida en hojas de laboratorio) se redujo en aproximadamente el 20 % hasta 256 mm²/m². El rendimiento pudo aumentarse del 82,5 al 83 %. Los resultados de la modificación de 1 y 2 horas se diferencian en los ensayos sólo de manera insignificante, de modo que todos los otros ensayos se realizaron tan sólo con la modificación de 1 hora. Durante medio día se usó material de impresión flexográfica especialmente recogido y se proporcionó de manera paralela. Sorprendentemente disminuye el oscurecimiento del material filtrado (según el procedimiento de Ingede 3: evaluación óptica de materiales filtrados de destintado) durante el tiempo del uso de artículos flexográficos a base de agua de dY= 45 hasta aproximadamente el 31 % en el ramal con vidrio soluble modificado *in situ*, lo que indica un aumento de la descarga de partículas de impresión flexográfica. Con la adición de 50 ppm de polímero (con respecto a la cantidad de vidrio soluble) pudo reducirse esta proporción aún adicionalmente hasta el 17 %.

Debido a los resultados se realizó una reducción de los aditivos con el objetivo de iguales resultados en los dos ramales.

A este respecto se encontró que además del ahorro de costes básico por medio de la modificación *in situ* en comparación con la modificación de vidrio soluble que puede obtenerse en el comercio de aproximadamente el 20-40 % (dependiendo del módulo deseado) pueden describirse adicionalmente aún reducciones de costes de aproximadamente el 10 - 15 % a través del ahorro de aditivos, sin perder en potencia en la línea de destintado.

Sucesivamente se redujo el vidrio soluble modificado *in situ* del 1,25 al 1,05 %, el H₂O₂ del 0,9 al 0,7 % así como la solución de hidróxido de sodio de 0,35 al 0,25 % hasta que se obtuvieron de nuevo los mismos parámetros en los dos ramales (igual potencia de los ramales). A este respecto ha resultado adicionalmente aún una reducción del valor CSB en el ramal 2 (modificación *in situ*) de 1800 a 1400 mg/l, igualmente se ha reducido la demanda catiónica (componentes orgánicos aniónicos disueltos medidos como mEq/l 1/1000n de solución de poli(cloruro de dialildimetilamonio) así como la proporción de SiO₂ disuelta en el agua de procedimiento en aproximadamente el 25 %. Tendencialmente se reduce debido a ello también la tendencia a formación de depósitos de componentes inorgánicos (evaluación de superficies metálicas suspendidas en el material filtrado de espesador de disco) así como las interacciones con coadyuvantes catiónicos, de manera que se mejoraron los rendimientos de deshidratación en los espesadores de disco (reducción de los números de revoluciones) así como las retenciones en el PM en cada caso en aproximadamente el 10 %.

Al mismo tiempo pudo distinguirse un mejor tamponamiento del sistema de procesamiento de papel reciclable (valor m más alto; procedimiento de medición según la norma DIN 38409H7 (capacidad de base KB 4,3)).

La siguiente tabla aclara los resultados de ensayo con respecto al aumento de potencia:

Instalación de destintado	Línea 1		Modificaciones <i>in situ</i> línea 2		Aditivos %	
	Std	>120 horas	1 hora	1 hora		
35 % de periódicos / 65 % de papel ilustrado				+ polímero 50 ppm	H ₂ O ₂ al 100 %	0,9
Blancura R457 %	61,7	62,5	62,7		NaOH al 100 %	0,35
Valor de refer. de la claridad Y %	-	-	-		jabón	0,35
Valor b*	5,2	4,4	-		vidrio soluble	1,25
Rendimiento %	82,5	83,1	83,4		1,87	
Cenizas %	15	15,9	16,6			
Superficie de puntos de suciedad mm ² /m ²	318	256	212			
Material filtrado dY	45	31	17			
CSB	1820	1430	1320			
Demanda cat. µEq/l	2800	2250	2190			
SiO ₂ mg/l	165	128	126			
Alcalinidad m mmol/l	12,8	13,9	13,7			

Además muestra la siguiente tabla la modificación del uso de aditivos en aproximadamente igualdad de potencia de los dos ramales de destintado:

Aditivos %	Línea 1	Modificaciones <i>in situ</i> línea 2			
	Std >120 horas	1 hora	ahorro %	1 hora + polímero 50 ppm	ahorro %
H₂O₂ 100 %	0,9	0,7	-29	0,7	-29
NaOH 100 %	0,35	0,25	-40	0,25	-40
Jabón	0,35	0,35	0	0,3	-17
Vidrio soluble 1,87	1,25	1,05	-19	0,95	-32

Otra mejora en aproximadamente el 5 % pudo conseguirse mediante una mezcla de modificación de 1 hora con una modificación de 24 h, que se sometió a ensayo durante breve tiempo. En este ejemplo pudo conseguirse por tanto por un lado un aumento de la potencia del sistema de destintado con aproximadamente ahorro de costes al 30 % para el vidrio soluble modificado *in situ* así como más ampliamente mediante adición de polímeros, o por otro lado un ahorro de costes doble (ahorro de costes mediante vidrio soluble modificado *in situ* así como la reducción de coadyuvantes) de aproximadamente el 45 % con igual potencia.

Ejemplo 3: blanqueo de material fibroso TMP (laboratorio)

Los ensayos de laboratorio se realizaron en un material fibroso acabado termomecánico de una preparación de material fibroso TMP de acuerdo con el procedimiento convencional de blanqueo usado en la industria papelera. Para ello se calentaron respectivamente 20 g de una muestra bien homogeneizada de material acabado de TMP en una bolsa de plástico hasta temperaturas de 75 °C durante 15 min. A continuación se añadió la respectiva solución de blanqueo al material, se mezcló con una mezcladora Hobart y en la bolsa de plástico se mantuvo durante 80 min en un baño de agua a 75 °C de manera constante. De una parte del material se generaron hojas de filtro Nutsche de 200 g/m², para medir las propiedades ópticas tras el secado, la otra parte de la suspensión de material al 28 % se estrujo y se analizó la fase acuosa.

La solución de blanqueo se añadió según la siguiente formulación con respecto al material fibroso: H₂O₂ (100 %) del 1-2,5 %, NaOH (100 %) el 0,4 %, solución de DTPA el 0,25 %, vidrio soluble 1,87 el 1,0 %

Se usó una vez una solución de vidrio soluble modificada por parte del fabricante así como modificaciones *in situ* de distintos tiempos de maduración y mezclas de distintas modificaciones *in situ*. A este respecto ha resultado en este caso que una mezcla de una variante *in situ* madurada durante 1 hora con una variante *in situ* madurada durante 24 h (denominada en la tabla mod. 1 h o mod. 1+24) en la proporción 2:1 daba como resultado el valor óptimo (activación de peróxido de hidrógeno óptima con la más baja disgregación de peróxido de hidrogeno). La siguiente tabla muestra a modo de ejemplo para un 2 % de H₂O₂ (100 %) y mod. 24 y mod. 1+24 h los resultados promediados a través de en cada caso 3 series de ensayos:

Muestra cero			
Blancura R457	48,6		
L*	81,9		
b*	13,1		
Tras blanqueo	mod. convencional 1,87	mod. 24 h 1,87	mod. 1+24 h 1,87
blancura R457	57,3	57,6	58,4
L*	86	86,8	87
b*	12,7	12,7	12,2
Elevación de blancura	8,7	9	9,8
H ₂ O ₂ residual %	8,1	11,5	16,7

A este respecto muestra la mezcla mod. 1+24 h la mejor acción de blanqueo con el máximo recorrido de blancura con el más bajo valor de amarilleo b* y el peróxido residual más alto (medido a través de yodometría). De manera complementaria ha de añadirse que la mezcla (en este caso 1:1) de vidrio soluble modificado por parte del fabricante y vidrio soluble modificado *in situ* 1 h en los ensayos se encontraba aproximadamente en el intervalo de los resultados de las modificaciones de 24 h.

Ejemplo 4: blanqueo dispersante de peróxido de hidrógeno de papel reciclable

Se blanqueó el material acabado de una instalación de papel reciclable usando la formulación convencional, intercambiándose respectivamente el vidrio soluble modificado por parte del fabricante por una modificación *in situ*. Los resultados son valores promedio de ensayos de 5 días y respectivamente 2 días antes y 3 días tras el ensayo:

Antes del blanqueo		
Valor de partida R457	62,12	62,36
valor de partida de claridad Y	66,96	67,1
valor de partida x	0,3219	0,322
valor de partida Y	0,3249	0,3244
tras el blanqueo	mod. <i>in situ</i> 6 h 1,85	convencional 1,85
pH	8,9	8,9
peróxido residual, mg/l	2244	1870
blancura R457	68,09	67,87
valor de referencia de la claridad Y	72,39	72,30
x	0,3191	0,3201
y	0,3233	0,3241
claridad	5,43	5,20
grado de blancura	5,97	5,51

ES 2 543 217 T3

La siguiente formulación se usó según las indicaciones del fabricante de papel durante el tiempo de ensayo:

Formulación %	
H ₂ O ₂ (100 %)	2
NaOH (100)	0,45
vidrio soluble	0,85
agente formador de complejo	0,1

5 Los resultados muestran en este caso de nuevo que la modificación *in situ*, optimizada de ante mano en el laboratorio en relación al caso de aplicación, presenta ventajas en comparación con la modificación convencional envejecida del fabricante con respecto a la elevación de blancura y la claridad. También en este caso pudo conseguirse una claridad más alta, de modo que además del ahorro básico mediante modificación *in situ* existe o bien una posibilidad para el aumento de potencia o para la reducción de las cantidades de aditivo.

10 El contenido en peróxido residual indica un aumento de la propiedad de formación de complejos de la variante de modificación *in situ*, el desplazamiento de amarilleo algo más bajo indica una propiedad de tamponamiento de pH elevada con alcalinidad libre suficiente.

15 El vidrio soluble modificado con módulo de silicato ajustado de manera adecuada se prepara preferentemente para un procedimiento para elevar el grado de blancura y el valor de referencia de la claridad durante el destintado de papel reciclable y el blanqueo de fibras orgánicas, para la preparación de un agente para la reducción de la carga del circuito (cargas aniónicas y carga de CSB), con elevada descarga de partículas de suciedad, para el aumento del rendimiento (reducción de las pérdidas) en el procedimiento de destintado, para el aumento del rendimiento de deshidratación, para el aumento de la formación de complejos de metales y estabilización de peróxidos, para el aumento del tamponamiento del sistema (alcalinidad libre y combinada), para la reducción de las concentraciones de SiO₂ y remanentes en circuitos secundarios, para la reducción de depósitos que se basan en vidrios soluble, para la reducción del amarilleado de fibras, para la reducción de costes en el destintado y blanqueo de fibras así como
20 todos los procedimientos y usos habituales en el comercio de vidrios solubles, para la reducción de puntos de suciedad y adhesivos, y/o para el ajuste discrecional de las proporciones de fases de Q₀-Q_{4/n} en el vidrio soluble.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de vidrio soluble para una aplicación industrial, en el que la proporción de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ del vidrio soluble se ajusta hasta un valor teórico seleccionado dependiendo del fin de aplicación, mezclándose vidrio soluble convencional dentro de un intervalo de tiempo predeterminado para el respectivo fin de aplicación de como máximo 360 min antes del momento de uso previsto con solución de hidróxido de potasio, con un vidrio soluble de potasio o con solución de hidróxido de sodio como diluyente.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que adicionalmente se añade mezclando un polímero.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que para el ajuste del módulo de silicato se predetermina un intervalo de tiempo de al menos 2 s.
- 10 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que para el módulo de silicato se selecciona un valor teórico de al menos 0,2 y como máximo 3,0.
5. Uso de un vidrio soluble preparado según una de las reivindicaciones 1 a 4 para un procedimiento de destintado o para el blanqueo de fibras o materiales fibrosos.