

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 384**

51 Int. Cl.:

D21H 21/10 (2006.01)

D21H 17/37 (2006.01)

D21H 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.08.2009 PCT/EP2009/061098**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.03.2010 WO10026101**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2009 E 09782300 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 2334871**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de papel, cartón y cartulina usando endo-beta-1,4-glucanasas como agente de drenaje**

30 Prioridad:

02.09.2008 EP 08163465

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

27.11.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**KLEIN, TORSTEN;
JEHN-RENDU, CHRISTIAN;
LEMAIRE, HANS-GEORG y
KOCH, OLIVER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 691 384 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 fabricación de papel, cartón y cartulina usando endo-beta-1,4-glucanasas como agente de drenaje.

5 La invención se refiere un procedimiento para la fabricación de papel, cartón y cartulina en presencia de al menos un agente de retención y/o un sistema de agente de retención, polimérico catiónico, usando endo-β-1,4-glucanasas como agente de drenaje, así como a papeles fabricados según este procedimiento.

10 El empleo de agentes de drenaje y de retención en la fabricación de papel, cartón y cartulina es conocido desde hace mucho tiempo. Como agente de retención se toman en consideración principalmente polímeros catiónicos como poliacrilamidas, polietileniminas, polivinilaminas, poli(cloruro de dimetildialilamonio) y mezclas cualesquiera de los mismos, pero también son conocidos sistemas de agente de retención hechos de al menos un polímero catiónico en combinación con un componente orgánico y/o inorgánico.

15 Poliacrilamidas catiónicas son conocidas, por ejemplo, por la publicación EP 0 176 757 A2. En este caso puede tratarse de poliacrilamidas lineales, pero también de poliacrilamidas ramificadas, tal como se describen en la publicación US 2003/0150575 y en la memoria de presentación de solicitud de patente alemana DE 10 2004 058 587 A1.

20 Como agentes de retención poliméricos catiónicos también se toman en consideración polietileniminas y polietileniminas modificadas tales como se conocen por la memoria de presentación de solicitud de patente alemana DE 24 34 816. En la publicación DE 24 34 816 y en la bibliografía allí citada se describen reacciones de polietilenimina con reticuladores como epiclorhidrina, reacciones de polietilenimina u otras oligoaminas con oligo(ácidos carboxílicos) para obtener poliamidoaminas, producto reticulados de estas poliamidoaminas, así como reacciones de las poliamidoaminas con etilenimina y reticuladores bifuncionales. Otras polietileniminas modificadas son conocidas por las publicaciones WO 00/67884 A1 y WO 97/25367 A1.

25 El empleo de polivinilaminas en la producción de papel se divulga, por ejemplo, en la publicación US 2003/0192664, donde, según esta publicación, a una suspensión de fibras se dosifica un polímero que contiene unidades de vinilamina y un polímero reticulado, orgánico, en forma de partículas.

30 Otro sistema de agente de retención que contiene polivinilamina catiónica se describe en la memoria de presentación de solicitud de patente alemana DE 10 2005 043 800 A1. Allí se divulga un procedimiento para la fabricación de papel en el cual el sistema de agente de retención se compone de (i) al menos un polímero que contiene unidades de vinilamina, (ii) al menos un polímero aniónico, lineal con una masa molecular M_w de al menos 1 millón y/o al menos un polímero hidrosoluble aniónico, ramificado y/o una bentonita y/o tierras de diatomeas y/o gel de sílice y (iii) al menos un polímero reticulado, aniónico, en forma de partículas con un diámetro medio de partícula de al menos 1 μm y una viscosidad intrínseca de menos de 3 dl/g.

35 Sistemas de agente de retención también son los llamados sistemas de micropartículas que, además de al menos un componente polimérico, contienen también un componente orgánico y/o inorgánico. En términos generales, en los sistemas de micropartículas también se adicionan polímeros tales como polietileniminas modificadas, poliacrilamidas o polivinilaminas en calidad de agentes floculantes que son floculados adicionalmente mediante la adición subsiguiente de micropartículas inorgánicas, por ejemplo, como bentonita o sílice coloidal. La secuencia de adición de los componentes también puede efectuarse a la inversa.

40 Un sistema de micropartículas de este tipo se conoce por la publicación EP 0 235 893 A1. Allí se describe un procedimiento para la fabricación de papel en el cual a una suspensión acuosa de fibras primero se adiciona un polímero sintético, esencialmente lineal, con una masa molecular de más de 500 000, en una cantidad de más de 0,03 % en peso, con respecto a la materia prima seca de papel; a continuación, la mezcla se somete a la acción de un panel cortador y, después de la última etapa de corte, se dosifica una bentonita.

45 Otro sistema de macropartículas se describe en la publicación DE 102 36 252 A1. La publicación DE 102 36 252 A1 divulga un procedimiento para la fabricación de papel, donde en calidad de polímero catiónico del sistema de macropartículas se emplean poliacrilamidas catiónicas, polímeros que contienen unidades de vinilaminas y/o poli(cloruro de dialildimetilamonio) con una masa molecular media M_w respectivamente de al menos 500 000 dalton y una densidad de carga respectivamente de máximo 4,0 meq./g. A la suspensión de fibras se agrega el componente inorgánico igualmente como el polímero catiónico antes de la última etapa de corte, antes de la cabeza de máquina.
50 Además, el sistema de agente de retención se encuentra libre de polímeros que tienen una densidad de carga de más de 4 meq./g.

Todas las combinaciones mencionadas tienen en común que sólo puede mejorarse la retención.

Además, por la bibliografía se conoce el empleo de enzimas, principalmente celulasas, en calidad de agente adyuvante en la fabricación de papel.

Por la publicación EP 0 524 220 B1 se conoce un procedimiento para la fabricación de pulpa en el cual se usan celulasas para mejorar el drenaje de la pulpa. En tal caso, las celulasas se dosifican a una preparación de materia prima de al menos 8 % en peso; de preferencia, la preparación de materia prima tiene un contenido de 10 - 20 % en peso de fibras. La desventaja de este procedimiento es que solamente se mejora el drenaje.

- 5 Por la publicación EP 0 536 580 A1 también se conoce un procedimiento para mejorar el drenaje de la pulpa de papel empleando una celulasa. De acuerdo con esto, a la materia prima de papel primero se dosifica una celulasa en una cantidad de al menos 0,05 % en peso, con respecto a la materia prima de papel seca. La duración de contacto de las celulasas con la materia prima de papel es de al menos 20 minutos a una temperatura de al menos 20 °C, antes de adicionar, a continuación, un polímero catiónico hidrosoluble en una cantidad de al menos 0,007 % en peso, con respecto a la materia prima de papel seca. La desventaja de este procedimiento es que la celulasa tiene que emplearse en altas cantidades para lograr un buen efecto de drenaje.

10 La publicación WO97/38164 describe un procedimiento para la formación de papel a partir de pasta de papel reciclada, adicionando una cantidad mejoradora del drenaje de una enzima que hidroliza almidón, de preferencia amilasa, para la suspensión del material fibroso. Este documento también hace referencia al uso de una amilasa en combinación con una celulasa tal como endoglucanasa.

15 Por lo tanto, en la industria del papel existe una demanda constante de nuevos y mejorados adyuvantes para papel y sistemas adyuvantes para papel que mejoren de manera uniforme la retención y el drenaje.

20 Por lo tanto, el objetivo fundamental de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la fabricación de papel, cartón y cartulina empleando un sistema auxiliar de papel que provoque una retención y drenaje mejorados.

25 El objetivo fue logrado mediante un procedimiento para la fabricación de papel, cartón y cartulina mediante drenaje de un material de papel sobre un tamiz en presencia de al menos un agente de retención polimérico catiónico y/o un sistema de agentes de retención con la formación de hojas y el secado de las hojas, en cuyo caso antes de la adición del al menos un agente de retención catiónico polimérico y/o sistema de agentes de retención, al material de papel se dosifica una endo- β -1,4-glucanasa en una cantidad de 0,00001 a 0,01 % en peso, con respecto al material de papel seco, en cuyo caso el agente de retención polimérico catiónico es una poliacrilamida y la viscosidad intrínseca de la poliacrilamida se encuentran en el intervalo de 7 a 15 dL/g.

30 Según el procedimiento de la invención, se emplean endo- β -1,4-glucanasas como agente de drenaje en una cantidad de 0,00001 a 0,01 % en peso, con respecto al material de papel seco. Las endo- β -1,4-glucanasas se emplean preferiblemente en una cantidad de 0,00001 a 0,005 % en peso, de modo particularmente preferido en el intervalo de 0,00001 a 0,001 % en peso, en cada caso con respecto al material de papel seco.

35 Las endo- β -1,4-glucanasas son enzimas que pertenecen al grupo de las celulasas. Estas participan en la hidrólisis de la celulosa. Para la hidrólisis de celulosa nativa se conocen tres tipos principales de celulasas: endoglucanasas, exoglucanasas y β -glucosidasas. Las endo- β -1,4-glucanasas que pertenecen al grupo de las endoglucanasas actúan según la invención.

40 Las endoglucanasas actúan aleatoriamente en cadenas de celulosa solubles e insolubles. Son más reactivas en el caso de celulosa no cristalina o amorfa; por lo contrario, exhiben una reactividad muy baja frente a la celulosa cristalina. Ejemplos de endo- β -1,4-gluconasas (EC Nr. 3.2.1.4) son los productos comerciales Novozym® 476 de la compañía Novozymes y Polymin® PR 8336 de la BASF SE. El producto comercial Novozym® 476 de la compañía Novozymes presenta una actividad de 4500 ECU/g según la definición de unidad acostumbrada de la compañía Novozymes.

Las endoglucanasas se describen detalladamente en la publicación WO 98/12307 A1 y en la bibliografía allí citada, a la cual se hace expresamente referencia en este sitio. Además, en la publicación EP 0 937 138 B1, a la cual también se hace referencia en este sitio, se divulgan endoglucanasas modificadas.

45 En general, las celulasas se producen por medio de una gran cantidad de microorganismos como, por ejemplo, hongos, actinobacterias y mixobacterias, pero también por medio de vegetales. Hasta ahora particularmente han sido identificadas endoglucanasas de una cantidad amplia de especies. Para la utilización comercial generalmente se aíslan a partir de cultivos de hongos microscópicos del género *Trichoderma* (por ejemplo, *T. reesei*), que existen en suelos y se cuentan entre los deuteromicetos (*Fungi imperfecti*).

50 La endo- β -1,4-glucanasa puede dosificarse, tanto en el material denso (de alta consistencia), como también en el material fino (de baja consistencia) del material de papel. El material denso de alta consistencia presenta habitualmente una densidad material de más de 2 % en peso, por ejemplo, de 2,5 a 6 % en peso, preferiblemente de 3,0 a 4,5 % en peso, en cada caso con respecto al material de papel seco. A continuación, mediante adición de agua el material de alta consistencia se transfiere al llamado material de baja consistencia que tiene una concentración material por debajo de 1,5 % en peso, con respecto al material de papel seco. La concentración del material de baja

55

consistencia se encuentra generalmente por debajo de 1,2 % en peso, por ejemplo, en 0,5 a 1,1 % en peso, de preferencia 0,6 a 0,9 % en peso, cada caso con respecto al material de papel seco.

En una forma preferida de realización del procedimiento según la invención, la endo- β -1,4-glucanasa se dosifica al material de alta consistencia del material de papel.

- 5 Para la invención es esencial que la dosificación de la endo- β -1,4-glucanasa se efectúe antes de la adición del al menos un agente de retención polimérico catiónico y/o del sistema de agente de retención.

Los sistemas de agente de retención en el sentido de esta invención se componen de poli(acril)amidas catiónicas en combinación con un componente orgánico y/o inorgánico.

- 10 En el procedimiento según la invención pueden emplearse poli(acril)amidas lineales, ramificadas o reticuladas en calidad de agente de retención polimérico catiónico.

- 15 Poli(acril)amidas catiónicas son, por ejemplo, copolímeros que pueden obtenerse mediante copolimerización de acrilamida y al menos un (met) acrilato de dialquilamina (de C₁ a C₂) - alquilo de C₂ a C₄ o una acrilamida básica en forma de bases libres, las sales con ácidos orgánicos o inorgánicos o los compuestos cuaternizados con haluros de alquilo. Ejemplos de tales compuestos son metacrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminopropilo, acrilato de dimetilaminopropilo, metacrilato de dietilaminopropilo, acrilato de dietilaminopropilo y/o dimetilaminoetilacrilamida. Otros ejemplos de poli(acril)amidas catiónicas pueden derivarse de las citas bibliográficas mencionadas para el estado de la técnica, tales como las publicaciones EP 0 910 701 A1 y US 6,103,065. Pueden emplearse poli(acril)amidas tanto lineales, como también ramificadas o reticuladas. Tales polímeros son productos habituales en el comercio.

- 20 Polímeros ramificados que pueden prepararse, por ejemplo, mediante polimerización de acrilamida o metacrilamida con al menos un monómero catiónico en presencia de pequeñas cantidades de reticulantes se describen, por ejemplo, en las citas bibliográficas indicadas sobre el estado de la técnica, las publicaciones US 5,393,381, WO 99/66130 A1 y WO 99/63159 A1. Otras poli(acril)amidas catiónicas ramificadas son divulgadas como componente (b) en la publicación DE 10 2004 058 587 A1, a la cual se hace expresamente referencia en este sitio.

- 25 En la práctica, la (co)poli(acril)amida ramificada o reticulada es preferiblemente un copolímero catiónico de acrilamida y un monómero de etileno catiónico o no saturado, que se selecciona de acrilato de dimetilaminoetilo (ADAME), dimetilaminoetilacrilamida, metacrilato de dimetilaminoetilo (MADAME), que se cuaterniza mediante diferentes ácidos y agentes de cuaternización o se hacen formadores de sales, como cloruro de bencilo, cloruro de metilo, cloruro de alquilo o de arilo, sulfato de dimetilo, también cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) y cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC). Comonómeros catiónicos preferidos son acrilatometocloruro de dimetilaminoetilo y metocloruro de dimetilaminoetilacrilamida que se obtienen mediante alquilación de acrilato de dimetilaminoetilo o dimetilaminoetilacrilamida con cloruro de metilo.

- 30 Este copolímero se ramifica de manera conocida por el experto en la materia por medio de un agente de ramificación que se compone de un compuesto que presenta al menos dos grupos reactivos que se seleccionan del grupo que comprende enlaces dobles, de aldehído o de epoxi. Estos compuestos son conocidos y se describen, por ejemplo, en la publicación EP 0 374 458 A1.

- 35 Según el procedimiento de la invención obviamente también pueden emplearse poli(acril)amidas catiónicas ramificadas que se componen de una mezcla de poli(acril)amidas ramificadas y lineales, tal como se describen en el estado de la técnica. Una mezcla de este tipo se compone por lo regular de una poli(acril)amida catiónica ramificada como se ha descrito antes y de una poli(acril)amida lineal, en una proporción de 99:1 a 1:2, preferiblemente en una proporción de 90:1 a 2:1 y de modo particularmente preferido en una proporción de 90:1 a 3:1.

- 40 La poli(acril)amida catiónica también puede reticularse, en cuyo caso la polimerización de los monómeros se realiza en presencia de un reticulador habitual. Es conocido que los reticuladores son compuestos que contienen al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados en la molécula, tales como bisacrilamida de metileno, triacrilato de pentaeritritol o diacrilatos de glicol.

- 45 En el procedimiento según la invención obviamente también pueden emplearse mezclas de poli(acril)amidas lineales, ramificadas y reticuladas, aunque se emplea preferiblemente sólo una poli(acril)amida.

- 50 La viscosidad intrínseca se determina según la norma ISO 1628/1, de octubre de 1988, "Guidelines for the standardization of methods for the determination of viscosity number and limiting viscosity number of polymers in dilute solution".

Los agentes de retención poliméricos catiónicos mencionados pueden emplearse obviamente solos o en cualquier mezcla entre sí en el procedimiento según la invención. Preferiblemente se emplea sólo un agente de retención polimérico catiónico.

Habitualmente, el al menos un agente de retención polimérico catiónico se dosifica en una cantidad de 0,001 a 0,1, preferiblemente de 0,03 a 0,5 % en peso, cada caso con respecto al material de papel seco.

5 Además, en el procedimiento según la invención, pueden emplearse sistemas de agente de retención como se conocen del estado de la técnica. Estos sistemas de agente de retención se componen de los componentes poliméricos catiónicos mencionados y de otro componente orgánico y/o inorgánico.

10 Un sistema de agente de retención con otro componente orgánico que es adecuado en el procedimiento según la invención contiene, además de un polímero catiónico antes mencionado, también un componente orgánico aniónico hidrosoluble que presenta, en forma reticulada, un diámetro de menos de 750 nm y, en forma no reticulada, un diámetro de menos de 60 nm. En este caso este componente aniónico es preferiblemente una poliacrilamida aniónica reticulada. Un sistema de este tipo se describe en la publicación EP 0 462 365 A1. Opcionalmente, un sistema de este tipo puede contener además un componente inorgánico tal como se describe más adelante.

15 Además, es adecuado un sistema de agentes de retención en el cual el componente orgánico es un polímero aniónico como, preferiblemente, una poliacrilamida. Esta poliacrilamida puede ser lineal, ramificado o reticulada. Un sistema de este tipo compuesto de polímero catiónico polímero reticulado aniónico y componente inorgánico se describe, por ejemplo, en la publicación EP 1 328 683 A1. En la publicación WO 02/33171 A1 se describen sistemas de retención similares, en cuyo caso se usa aquí una poliacrilamida reticulada aniónica en calidad de componente orgánico. Además, es adecuado el sistema de retención divulgado en la publicación WO 01/34910 que contiene una poliacrilamida aniónica lineal en calidad de componente orgánico.

20 Se prefieren los llamados sistemas de micropartículas en los cuales, conjuntamente con el polímero catiónico mencionado, se dosifica un componente inorgánico al material de papel. Este componente inorgánico es preferiblemente bentonita y/o gel de sílice. Las bentonitas son minerales de partículas finas que pueden hincharse con agua como, por ejemplo, la bentonita misma, hectorita, atapulgita, montmorillonita, nontronita, saponita, sauconita, hormita y sepiolita. Como gel de sílice son adecuados, por ejemplo, ácido silícicos modificados y no modificados. La bentonita y/o el gel de sílice se usan habitualmente en forma de una suspensión acuosa. Si en el
25 procedimiento según la invención se emplea un sistema de micropartículas con un componente inorgánico, en el caso de la bentonita la cantidad es de 0,05 a 0,5, de preferencia de 0,1 a 0,3 % en peso, en cada caso con respecto al material de papel seco; en el caso de gel de sílice habitualmente de 0,005 a 0,5, de preferencia de 0,01 a 0,3 % en peso, calculada con base en el contenido de SiO₂ en el gel de sílice y, en cada caso, con respecto al material de papel seco.

30 Si se usa un sistema de micropartículas en el procedimiento según la invención, el componente orgánico puede dosificarse al material de papel, tanto antes, como también después, de la última etapa de corte antes de la cabeza de máquina. La dosificación se efectúa preferiblemente antes de la última etapa de corte antes de la cabeza de máquina.

35 Según el procedimiento de la invención, de manera sorprendente se obtiene un drenaje considerablemente mejorado a una retención igualmente buena en comparación con el uso de agentes de retención y/o sistemas de retención poliméricos catiónicos. El uso de endo-β-1,4-glucanasas, en una dosificación que es más baja en comparación con el estado de la técnica, en combinación con el uso de agentes de retención y sistemas de agente de retención conduce a un mejoramiento ostensible de las propiedades de drenaje.

40 Según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden tratarse todos los materiales de papel. Por ejemplo, puede partirse de fibras de celulosa de todo tipo; tanto fibras de origen natural, como también las fibras recuperadas, principalmente fibras de papel desechado. Como material fibroso para la fabricación de pulpas se toman en consideración todas las calidades corrientes para esto, por ejemplo, pulpa de madera y celulosa blanqueada y no blanqueada, así como materiales de papel de origen vegetal de todas las plantas anuales. A la pulpa de madera pertenecen, por ejemplo, madera molida, materiales termo mecánico (TMP), material químico-termomecánico (CTMP), madera molida prensada, Druckschliff, celulosa semiquímica, celulosa de alto rendimiento y pulpa mecánica de refinador (RMP). Como celulosa se toman en consideración, por ejemplo, celulosa de sulfato, de sulfito y de sosa. De preferencia se usa celulosa no blanqueada que también se denomina celulosa Kraft no blanqueada. Plantas anuales adecuadas para la fabricación de materiales de papel son, por ejemplo, arroz, trigo, caña de azúcar y kenaf. Para la fabricación de las pulpas también puede emplearse ventajosamente papel desechado o cartulina
50 usada que se emplean ya sea solos o en mezcla con otros materiales fibrosos, o se parte de mezclas de fibras de un material primario y desechos pintados reciclados, por ejemplo, sulfato de pino blanqueado en mezcla con desechos pintados reciclados.

55 Según el procedimiento de acuerdo con la invención, las endo-β-1,4-glucanasas, en calidad de agentes de drenaje, se adicionan al material de papel antes de adicionar el agente de retención y/o sistema de retención polimérico catiónico. Obviamente, en el procedimiento según la invención también pueden emplearse adicionalmente los productos químicos de tratamiento habituales para la fabricación de papel y productos de papel. Los productos químicos de tratamiento habituales son, por ejemplo, aditivos como almidón, pigmentos, abrillantadores ópticos, colorantes, biocidas, solidificadores para papel, agentes de encolado, agentes de fijación, antiespumantes y

5 purgadores de aire. Los aditivos mencionados se emplean en este caso en las cantidades por lo demás habituales, conocidos por el experto en la materia. Como almidón pueden usarse, por ejemplo, todos los tipos de almidón como almidones nativos o almidones modificados, principalmente almidones catiónicamente modificados. Como medio de fijación son adecuados, por ejemplo, opcionalmente polietileniminas modificadas, poli(cloruro de dimetildialilamonio), resinas de dicianodiamida, productos de condensación reticulados con epíclorhidrina de un ácido dicarboxílico y una poliamina, poli-cloruro de aluminio, sulfato de aluminio y poli-clorosulfato de aluminio. Como agente de encolado se toman en consideración, por ejemplo, cola de resina, alquildicetenas, anhídridos de ácido alquenilosuccínico o agentes de encolado poliméricos, así como mezclas de los mismos.

10 En el procedimiento según la invención, el empleo de un solidificador para papel es particularmente ventajoso. Como solidificador también se toman en consideración, por ejemplo, las polivinilaminas o los polímeros que contienen unidades de vinilamina, antes mencionados, que habitualmente se emplean en una cantidad de 0,01 a 0,5, de preferencia 0,1 a 0,3 % en peso, en cada caso con respecto al material de papel seco. Además, como solidificador también son adecuados los llamados sistemas de soporte que son materiales de relleno, como carbonato de calcio, tratados con polímeros anfóteros. Sistemas de soporte de este tipo se divulgan, por ejemplo, en la memoria de presentación de solicitud de patente alemana DE 10 334 133 A1.

15 La invención se explica por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

20 Las indicaciones en porcentaje en los ejemplos significan porcentaje en peso, en tanto no se desprenda algo diferente del contexto. La dosificación de los componentes individuales (enzima, polímero, agente de fijación y bentonita) se indica en % en peso y se refiere a la cantidad seca del componente respectivo por tonelada de papel. En los ejemplos se usaron los siguientes componentes:

Enzima A: endo- β -1,4-glucanasa (Polimin® PR 8336 de BASF SE)

Polímero A: emulsión de poli(acrilamida catiónica de alto peso molecular, con un peso molecular de aproximadamente 5 000 000, una densidad de carga de 1,8 meq./g y una viscosidad intrínseca de 10,5 dL/g (Polymin® KE 440 der BASF SE)

25 Agente de fijación A: polietilenimina de bajo peso molecular, con un peso molecular de aproximadamente 800 000 y una densidad de carga de aproximadamente 11 meq./g (Catiofast® SF de BASF SE)

Bentonita: Microfloc® XFB de BASF SE

El efecto de retención (retención total FPR) fue determinado según Britt Jarr.

30 El tiempo de drenaje fue determinado según la norma ISO 5267 con un instrumento de ensayo Schopper-Riegler, en el cual se drenó respectivamente 1 L de la suspensión de fibras bajo prueba, con una densidad del material de 2 g/L y se determinó en segundos que fue necesario para el paso de 600 mL de filtrado. En los ejemplos, el mejoramiento del tiempo de drenaje fue indicado en %, el cual resulta de la fórmula $[1 - (\text{tiempo de drenaje (experimento)} / \text{tiempo de drenaje (comparación)})] \times 100$.

35 Para la determinación del potencial zeta (carga superficial de las fibras) fue usado un sistema SZP-06 Zeta Potential de la compañía Műtek.

40 El valor de retención de agua (water retention value, WRV) fue determinado mediante una medición empírica de la capacidad de absorción de agua de una estera de fibras. Para esto, se envasaron 2,50 mL de una suspensión de fibras al 4 % en peso en una columna de extracción de intercambio aniónico que contenía una frita de vidrio hasta aproximadamente la mitad de la altura (Merck, SAX, 1.02025.0001 o Strata, C8, 8B-S005-HBJ). A continuación, la suspensión fue centrifugada durante 15 minutos a 3000 g. La estera de fibras húmeda fue retirada del tamiz y pesada (peso G1). Luego, la estera de fibras fue secada a 105 °C hasta constancia de la masa y nuevamente pesada (peso G2). El WRV fue indicado en los ejemplos en % y resulta de la fórmula $(G1 - G2) / G2 \times 100$.

Ejemplo 1

45 En un vaso de vidrio de 2 L fue envasada una suspensión de material al 1 % en peso de 100 % de papel desechado (old corrugated container). En un segundo vaso de vidrio de 2 L se basó una suspensión de material al 3 % en peso de 100 % de papel desechado (old corrugated container). El valor de pH de las suspensiones de material fue ajustado, siempre que se requirió, con una solución acuosa de hidróxido de sodio o con ácido clorhídrico a pH 7,5. A continuación, las cantidades de la enzima A, indicadas en la tabla 1, se adicionaron a las diferentes suspensiones de material y se agitaron con ayuda de un agitador Heitof a 800 revoluciones por minuto (rpm) durante una hora a una temperatura de 55 °C. Después de este tratamiento, se diluyeron las suspensiones de material con agua hasta una densidad del material de 2 g/L y se determinó el tiempo de drenaje.

Para comparación, fue determinado respectivamente, como valor comparativo, el tiempo de drenaje de una suspensión de material al 1 o al 3% en peso, las cuales fueron sometidas al mismo tratamiento, aunque no contenían la enzima A. Los resultados se recopilan en la tabla 1.

5 Tabla 1: Mejoramiento del tiempo de drenaje a diferentes concentraciones de enzima, dependiendo de la concentración inicial del material

Ensayo No.	Enzima A [% en peso]	Mejoramiento del tiempo de drenaje [%], suspensión de material al 1 % en peso	Mejoramiento del tiempo de drenaje [%], suspensión de material al 3 % en peso
1	0,001	2,41	11,11
2	0,005	7,23	19,75
3	0,01	13,25	25,93
4	0,05	21,69	32,10
5	0,1	22,89	35,80
6	0,3	26,51	38,27
7	0,5	32,53	43,21

De la tabla 1 puede verse que a una concentración inicial de material de 3% en peso, la eficiencia de la enzima es ostensiblemente mejor.

Ejemplo 2

10 Fue repetido el ejemplo 1, aunque fueron empleadas únicamente suspensiones de material al 1% en peso. Estas fueron agitadas después de la adición de enzima con ayuda de un agitador Heiltof a diferentes velocidades de agitación (250 rpm y 800 rpm). El tratamiento adicional se efectuó tal como en el ejemplo 1. A continuación, fue determinado el tiempo de drenaje.

15 Para comparación fue determinado como valor de comparación respectivamente el tiempo de drenaje de una suspensión de material al 1% en peso la cual fue sometida al mismo tratamiento, aunque no contenía enzima A. Los resultados se recopilan en la tabla 2.

Tabla 2: Mejoramiento del tiempo de drenaje a diferentes concentraciones de enzima dependiendo de la velocidad de agitación (concentración inicial de material 1% en peso)

Ensayo No.	Enzima A [% en peso]	Mejoramiento del tiempo de drenaje [%], 250 rpm	Mejoramiento del tiempo de drenaje [%], 800 rpm
8	0,005	23,91	7,23
9	0,01	28,26	13,25
10	0,05	31,52	21,69
11	0,1	34,78	22,89
12	0,3	39,13	26,51
13	0,5	43,48	32,53

20 De la tabla 2 puede verse que una reducción de la velocidad de agitación conduce a una eficiencia incrementada de la enzima.

Ejemplo 3

25 Fue repetido el ejemplo 1, aunque se emplearon solamente suspensiones de material al 3% en peso. Estas fueron agitadas después de la adición de la enzima con ayuda de un agitador Heiltof a diferentes velocidades de agitación (250 rpm y 800 rpm). El tratamiento adicional se efectuó tal como en el ejemplo 1. A continuación fue determinado el tiempo de drenaje.

Para comparación fue determinado como valor de comparación el tiempo de drenaje de una suspensión de material al 3% en peso, la cual fue sometida al mismo tratamiento, aunque no contenía la enzima A. Los resultados se recopilan en la tabla 3.

30 Tabla 3: Mejoramiento del tiempo de drenaje a diferentes concentraciones de enzima dependiendo de la velocidad de agitación (concentración inicial de material 3% en peso)

Ensayo No.	Enzima A [% en peso]	Mejoramiento del tiempo de drenaje [%], 250 rpm	Mejoramiento del tiempo de drenaje [%], 800 rpm
14	0,001	34,12	11,11
15	0,005	42,35	19,75
16	0,01	44,71	25,93
17	0,05	45,88	32,10
18	0,1	45,88	35,80
19	0,3	47,06	38,27
20	0,5	48,24	43,21

Se muestra que la reducción de la velocidad de agitación en combinación con una concentración inicial incrementada del material contribuye a un incremento ostensible de la eficiencia de la enzima.

5 **Ejemplo 4**

10 En un vaso de vidrio de 2 L se embarazó una suspensión de material al 6% en peso de 100% de papel de desecho (old corrugated container). El valor de pH de la suspensión de material fue ajustado, siempre que se requirió, con una solución acuosa de hidróxido de sodio o ácido clorhídrico pH 7,5. A continuación, fueron agregadas las cantidades de la enzima A, indicadas en la tabla 4, y se agitó con ayuda de un agitador Heiltof a 250 rpm durante una hora a 55 °C. Después de este tratamiento se retiraron 500 mL de esta suspensión y se diluyó con agua a una concentración de material de 0,5 % en peso.

15 A partir de esta suspensión diluida de material fue determinado el potencial zeta. Además, fue determinado el efecto de retención (retención total FPR) según Britt Jarr a partir de esta suspensión diluida de material, así como la demanda química de oxígeno (COD) del agua blanca (filtrado), en cuyo caso se mantuvo la siguiente secuencia de tiempo:

t = 0 s inicio del agitador

t = 10 s adición opcional de 0,03 % en peso de polímero A)

t = 30 s retiro de 100 mL de la suspensión para medir el efecto de retención (FPR) o de la demanda química de oxígeno (COD) del agua blanca (filtrado)

20 Para comparación, fue determinado el potencial zeta, el efecto de retención (FPR) y la demanda química de oxígeno (COD) de una suspensión de material que fue sometido al mismo tratamiento, aunque a la cual se agregó 0,46 % en peso de la enzima Celluclast® 1,5L (compañía Novozymes, de manera correspondiente a la publicación EP 536 580 A). Los resultados se recopilan en la tabla 4.

Tabla 4: Potencial zeta, efecto de retención (FPR) y demanda química de oxígeno (COD)

Enzima [% en peso]	Potencial zeta[mV]	COD sin adición de polímero A [µeq/L]	COD con adición de polímero A [µeq/L]	FPR sin adición de polímero A [%]	FPR con adición de polímero A [%]
Enzima A, 0	-23,6	142	31,1	73,9	82,2
Enzima A, 0,0001	-24,4	186	154	77,9	81,5
Enzima A, 0,0003	-25,0	221	186	77,9	78,8
Enzima A, 0,01	-24,9	293	257	75,7	79,0
Enzima A, 0,03	-24,8	413	312	75,4	78,9
Enzima A, 0,46	-19,4	2020	2037	73,6	78,8
Celluclast® 1,5L, 0,46	-10,4	2023	2020	70,5	78,4

25 Por medio de los resultados se hace notorio que un gran exceso de la enzima perjudica considerablemente la efectividad del agente de retención, el polímero A, con un fuerte aumento simultáneo de la COD en el agua blanca

(filtrado). Adicionando la enzima en una concentración de 0,46 % en peso se producen grandes cantidades de sustancias de interferencia.

- 5 Sin adición del agente de retención, el polímero A, en el intervalo de la dosificación de la enzima, baja según la invención, se mejora notoriamente el efecto de retención total (FPR). Agregando el agente de retención, el polímero A, en unión con la dosificación de la enzima, baja según la invención, se muestra un efecto extraordinario en la retención total (FPR).

Ejemplo 5

- 10 En un vaso de vidrio de 2 L fue envasada una suspensión de material al 6% en peso de 100% de papel desechado (old corrugated container). El valor de pH de la suspensión de material fue ajustado, siempre que se requirió, con una solución acuosa de hidróxido de sodio o ácido clorhídrico a pH 7,5. A continuación, fueron agregadas las cantidades de la enzima A indicadas en la tabla 5 y se agitó con ayuda de un agitador Heiltof a 250 rpm durante una hora 25 °C. Después de este tratamiento, la suspensión de material fue diluida con agua a una densidad de material de 2 g/L. A esta suspensión diluida de material se adicionaron opcionalmente 0,03% en peso de polímero A mientras se agitaba. A continuación, fue determinado el tiempo de drenaje. Los resultados se recopilan en la tabla 5.

- 15 Tabla 5: Mejoramiento del tiempo de drenaje a diferentes concentraciones de enzima dependiendo de la adición de un agente de retención polimérico

Ensayo No.	Enzima A [% en peso]	Mejoramiento del tiempo de drenaje [%], sin adición de polímero A	Mejoramiento del tiempo de drenaje [%], con adición de polímero A
21	0	--	41,7
22	0,0001	27,4	51,2
23	0,0003	39,3	58,3

- 20 Estos resultados muestran el efecto sinérgico en el caso de una dosificación, baja según la invención, de una enzima en combinación con un agente de retención polimérico catiónico. A una dosificación de enzima de 0,003% en peso, la adición del agente de retención polimérico catiónico provoca un incremento del desempeño de drenaje en aproximadamente 20%.

Ejemplo 6

- 25 Fue repetido el ejemplo 5, aunque la enzima A fue agregada solamente en una cantidad de 0,001% en peso. Además, opcionalmente se agregaron un agente de fijación A, el polímero A y una bentonita. A continuación, fue determinado el tiempo de drenaje. Los resultados se recopilan en la tabla 6.

Tabla 6: Mejoramiento del tiempo de drenaje dependiendo de la adición de un agente de fijación, un agente de retención polimérico y una bentonita

Ensayo No.	Enzima A [% en peso]	Agente de fijación A [% en peso]	Polímero A [% en peso]	Bentonita [% en peso]	Mejoramiento del tiempo de drenaje [%]
24	0	0	0	0	--
25	0,001	0	0	0	35,0
26	0	0,01	0	0	3,3
27	0,001	0,01	0	0	32,5
28	0	0	0,03	0	41,7
29	0	0,01	0,03	0	39,2
30	0,001	0,01	0,03	0	51,7
31	0	0,01	0,03	0,2	46,7
32	0,001	0,01	0,03	0,2	54,2

- 30 Por medio de los resultados se hace notorio que la combinación de la enzima dosificada a un nivel bajo con un agente de retención polimérico catiónico, como también con un sistema de retención hecho de polímero catiónico y componente inorgánico de micropartículas, conduce a un mejoramiento considerable del drenaje.

Ejemplo 7

En un vaso de vidrio de 2 L se envasó una suspensión de material al 4% en peso de 100% de papel desechado (old corrugated container). El valor de pH de la suspensión de material fue ajustado a pH 7,5, siempre que se requirió,

ES 2 691 384 T3

- 5 con una solución acuosa de hidróxido de sodio o ácido clorhídrico. A continuación, se agregaron las cantidades de la enzima A indicadas en la tabla 7 y se agitó con ayuda de un agitador Heiltof a 800 rpm durante una hora a 55 °C. Después de este tratamiento se diluyó la suspensión de material con agua a una densidad de material de 2 g/L. A esta suspensión diluida de material se agregaron 0,03% en peso de polímero A mientras se agitaba, opcionalmente. A continuación, fue determinado el valor de retención de agua (water retention value, WRV). Los resultados se recopilan en la tabla 7.

Tabla 7: Valor de retención de agua a diferentes concentraciones de enzima dependiendo de la adición de un agente de retención polimérico

Ensayo No.	Enzima A [% en peso]	WRV sin adición de polímero A [%]	WRV con adición de polímero A [%]
33	0	116	112
34	0,001	103	98
35	0,005	99	101
36	0,01	101	99
37	0,05	102	102
38	0,1	104	98
39	0,3	103	101
40	0,5	102	101

- 10 Los resultados muestran que la adición de la enzima a una dosificación baja conduce a un mejoramiento de la modificación de fibras.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la fabricación de papel, cartón y cartulina mediante drenaje de un material de papel sobre un tamiz en presencia de al menos un agente de retención y/o sistema de agente de retención polimérico catiónico con la formación de hojas y secado de las hojas, caracterizado porque antes de la adición del agente de retención y/o sistema de agente de retención polimérico catiónico, al material de papel se dosifica una endo- β -1,4-glucanasa en una cantidad de 0,00001 a 0,01 % en peso, respecto del material de papel seco, en cuyo caso el agente de retención polimérico catiónico es una poliacrilamida y la viscosidad intrínseca de la poliacrilamida se encuentra en el intervalo de 7 a 15 dL/g.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la endo- β -1,4-glucanasa se dosifica al material de papel en una cantidad de 0,00001 a 0,005 % en peso, respecto del material de papel seco.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la endo- β -1,4-glucanasa se dosifica el material de papel en una cantidad de 0,00001 a 0,001 % en peso, respecto del material de papel seco.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la endo- β -1,4-glucanasa se dosifica al material de alta consistencia del material de papel.
- 15 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se emplea una poliacrilamida lineal, ramificada o reticulada.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente de retención polimérico catiónico se dosifica en una cantidad de 0,001 a 0,1 % en peso, respecto del material de papel seco.
- 20 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el sistema de agente de retención es un sistema de micropartículas con un componente inorgánico.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el componente inorgánico se selecciona de bentonita y gel de sílice.