

(19)



(11)

**EP 2 334 871 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**18.07.2018 Patentblatt 2018/29**

(51) Int Cl.:  
**D21H 21/10** <sup>(2006.01)</sup> *D21H 17/37* <sup>(2006.01)</sup>  
*D21H 17/00* <sup>(2006.01)</sup>

(21) Anmeldenummer: **09782300.9**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2009/061098**

(22) Anmeldetag: **28.08.2009**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2010/026101 (11.03.2010 Gazette 2010/10)**

**(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PAPIER, PAPPE UND KARTON UNTER VERWENDUNG VON ENDO-BETA-1,4-GLUCANASEN ALS ENTWÄSSERUNGSMITTEL**

METHOD FOR MANUFACTURING PAPER, CARDBOARD AND PAPERBOARD USING ENDO-BETA-1,4 GLUCANASES AS DEWATERING MEANS

PROCÉDÉ DE FABRICATION DE PAPIER ET DE CARTON PAR UTILISATION D'ENDO-BÊTA-1,4-GLUCANASES EN TANT QU'AGENT D'ÉGOUTTAGE

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK SM TR**

- **LEMAIRE, Hans-Georg**  
**67117 Limburgerhof (DE)**
- **KOCH, Oliver**  
**67157 Wachenheim (DE)**

(30) Priorität: **02.09.2008 EP 08163465**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**22.06.2011 Patentblatt 2011/25**

(73) Patentinhaber: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen am Rhein (DE)**

(74) Vertreter: **Peatfield, Jeremy William et al**  
**BASF Performance Products plc**  
**Patent Department**  
**PO Box 38**  
**Cleckheaton Road**  
**Low Moor**  
**Bradford, West Yorkshire BD12 0JZ (GB)**

(72) Erfinder:

- **KLEIN, Torsten**  
**67071 Ludwigshafen (DE)**
- **JEHN-RENDU, Christian**  
**69214 Eppelheim (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**WO-A-91/17243 WO-A-96/11262**  
**WO-A-97/38164 US-A- 5 169 497**  
**US-A- 5 393 381 US-A1- 2003 150 575**  
**US-A1- 2005 070 003**

**EP 2 334 871 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton in Gegenwart mindestens eines kationischen polymeren Retentionsmittels und/oder Retentionsmittelsystems unter Verwendung von Endo- $\beta$ -1,4-glucanasen als Entwässerungsmittel, sowie die nach diesem Verfahren hergestellten Papiere.

**[0002]** Der Einsatz von Entwässerungs- und Retentionsmitteln bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton ist seit langem bekannt. Als Retentionsmittel kommen insbesondere kationische Polymere wie Polyacrylamide, Polyethylenimine, Polyvinylamine, Polydimethyldiallylammoniumchlorid und beliebige Mischungen davon in Betracht, aber auch Retentionsmittelsysteme aus mindestens einem kationischen Polymeren in Kombination mit einer organischen und/oder anorganischen Komponente sind bekannt.

**[0003]** Kationische Polyacrylamide sind beispielsweise aus der EP 0 176 757 A2 bekannt. Dabei kann es sich um lineare Polyacrylamide aber auch um verzweigte Polyacrylamide handeln, wie in US 2003/0150575 und in der deutschen Offenlegungsschrift DE 10 2004 058 587 A1 beschrieben.

**[0004]** Als kationische polymere Retentionsmittel kommen auch Polyethylenimine und modifizierte Polyethylenimine in Betracht, wie sie aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 24 34 816 bekannt sind. In der DE 24 34 816 und der dort zitierten Literatur sind die Umsetzungen aus Polyethylenimin mit Vernetzern wie Epichlorhydrin, Umsetzungen von Polyethylenimin oder anderen Oligoaminen mit Oligocarbonsäuren zu Polyamidoaminen, vernetzte Produkte dieser Polyamidoamine sowie Umsetzungen der Polyamidoamine mit Ethylenimin und bifunktionellen Vernetzern beschrieben. Andere modifizierte Polyethylenimine sind aus WO 00/67884 A1 und WO 97/25367 A1 bekannt.

**[0005]** Der Einsatz von Polyvinylaminen bei der Herstellung von Papier wird beispielsweise in US 2003/0192664 offenbart, wobei man gemäß dieser Schrift zu einer wässrigen Faseraufschlammung ein Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer und ein teilchenförmiges, organisches, vernetztes Polymer dosiert.

**[0006]** Ein weiteres Retentionsmittelsystem, welches kationisches Polyvinylamin enthält, ist in der deutschen Offenlegungsschrift DE 10 2005 043 800 A1 beschrieben. Dort wird ein Verfahren zur Herstellung von Papier offenbart, in dem das Retentionsmittelsystem aus (i) mindestens einem Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren, (ii) mindestens einem linearen, anionischen Polymeren mit einer Molmasse  $M_w$  von mindestens 1 Million und/oder mindestens einem verzweigten, anionischen wasserlöslichen Polymeren und/oder einem Bentonit und/oder Kieselgel und (iii) mindestens einem teilchenförmigen, anionischen, vernetzten Polymer mit einem mittleren Teilchendurchmesser von mindestens 1  $\mu\text{m}$  und einer intrinsischen Viskosität von weniger als 3 dl/g besteht.

**[0007]** Retentionsmittelsysteme sind auch sogenannte Mikropartikelsysteme, die neben mindestens einer polymeren Komponente noch eine organische und/oder anorganische Komponente enthalten. Allgemein werden in den Mikropartikelsystemen Polymere, wie modifizierte Polyethylenimine, Polyacrylamide oder Polyvinylamine, als Flockungsmittel zugesetzt, die durch anschließende Zugabe von beispielsweise anorganischen Mikropartikeln wie Bentonit oder kolloidales Silica weiter geflockt werden. Die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten kann auch umgekehrt erfolgen.

**[0008]** Ein solches Mikropartikelsystem ist aus EP 0 235 893 A1 bekannt. Darin wird ein Verfahren zur Herstellung von Papier beschrieben, in dem man zu einer wässrigen Fasersuspension zunächst ein im wesentlichen lineares synthetisches Polymer mit einer Molmasse von mehr als 500 000 in einer Menge von mehr als 0,03 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, zugibt, die Mischung anschließend der Einwirkung eines Scherfeldes unterwirft, und nach der letzten Scherstufe einen Bentonit zudosiert.

**[0009]** Ein anderes Mikropartikelsystem ist in DE 102 36 252 A1 beschrieben. DE 102 36 252 A1 offenbart eine Verfahren zur Herstellung von Papier, wobei als kationisches Polymer des Mikropartikelsystems kationische Polyacrylamide, Vinylamineinheiten enthaltende Polymere und/oder Polydiallyldimethylammoniumchlorid mit einer mittleren Molmasse  $M_w$  von jeweils mindestens 500 000 Dalton und einer Ladungsdichte von jeweils höchstens 4,0 meq./g eingesetzt werden. Die anorganische Komponente wird ebenso wie das kationische Polymer vor der letzten Scherstufe vor dem Stoffauflauf der Fasersuspension zugegeben. Darüber hinaus ist das Retentionsmittelsystem frei von Polymeren mit einer Ladungsdichte von mehr als 4 meq./g.

**[0010]** Allen genannten Kombinationen ist gemeinsam, dass nur die Retention verbessert werden kann.

**[0011]** Darüber hinaus ist aus der Literatur der Einsatz von Enzymen, insbesondere Cellulasen, als Hilfsmittel bei der Herstellung von Papier bekannt.

**[0012]** Aus der EP 0 524 220 B1 ist ein Verfahren zur Herstellung von Pulpe bekannt, in dem Cellulasen zur Verbesserung der Entwässerung der Pulpe eingesetzt werden. Dabei werden die Cellulasen in eine mindestens 8 gew.-%ige Stoffaufbereitung dosiert, vorzugsweise hat die Stoffaufbereitung einen Anteil von 10 - 20 Gew.-% Fasern. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass nur die Entwässerung verbessert wird.

**[0013]** Ein Verfahren zur Verbesserung der Entwässerung von Papierpulpe unter Einsatz einer Cellulase ist auch aus EP 0 536 580 A1 bekannt. Demgemäß wird zunächst eine Cellulase in einer Menge von mindestens 0,05 Gew.-%, bezogen auf den trockenen Papierstoff, in den Papierstoff dosiert. Die Kontaktdauer der Cellulase mit dem Papierstoff beträgt mindestens 20 Minuten bei einer Temperatur von mindestens 20 °C, bevor anschließend ein wasserlösliches kationisches Polymer in einer Menge von mindestens 0,007 Gew.-%, bezogen auf den trockenen Papierstoff zugegeben

wird. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass die Cellulase in hohen Mengen eingesetzt werden muss, um eine gute Entwässerungswirkung zu erzielen.

**[0014]** WO97/38164 beschreibt ein Verfahren zur Bildung von Papier aus wiederverwendetem Papierzellstoff, durch Zugabe einer die Entwässerung verbessernden Menge eines Stärke hydrolysierenden Enzyms, vorzugsweise Amylase, zur Faserstoffsuspension. Dieses Dokument nimmt auch Bezug auf die Verwendung einer Amylase in Kombination mit einer Cellulase wie Endoglucanase.

**[0015]** Es besteht daher in der Papierindustrie ein ständiger Bedarf an verbesserten und neuen Papierhilfsmitteln und Papierhilfsmittelsystemen, die die Retention und Entwässerung gleichermaßen verbessern.

**[0016]** Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton unter Einsatz eines Papierhilfsmittelsystems zur Verfügung zu stellen, welches eine verbesserte Retention und Entwässerung bewirkt.

**[0017]** Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Papierstoffs auf einem Sieb in Gegenwart mindestens eines kationischen polymeren Retentionsmittels und/oder Retentionsmittelsystems unter Blattbildung und Trocknung der Blätter, wobei vor der Zugabe des mindestens einen kationischen polymeren Retentionsmittels und/oder Retentionsmittelsystems eine Endo- $\beta$ -1,4-glucanase in einer Menge von 0,00001 bis 0,01 Gew.-%, bezogen auf den trockenen Papierstoff, in den Papierstoff dosiert wird, wobei das kationische polymere Retentionsmittel ein Polyacrylamid ist und die intrinsische Viskosität des Polyacrylamids im Bereich von 7 bis 15 dL/g liegt.

**[0018]** Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Endo- $\beta$ -1,4-glucanasen als Entwässerungsmittel in einer Menge von 0,00001 bis 0,01 Gew.-%, bezogen auf den trockenen Papierstoff eingesetzt. Bevorzugt werden die Endo- $\beta$ -1,4-glucanasen in einer Menge von 0,00001 bis 0,005 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,00001 bis 0,001 Gew.-%, jeweils bezogen auf den trockenen Papierstoff, eingesetzt.

**[0019]** Endo- $\beta$ -1,4-glucanasen sind Enzyme, die zur Gruppe der Cellulasen gehören. Diese sind in der Hydrolyse von Cellulose involviert. Für die Hydrolyse von nativer Cellulose sind drei Haupttypen von Cellulasen bekannt: Endoglucanasen, Exoglucanasen und  $\beta$ -Glucosidasen. Erfindungsgemäß wirken Endo- $\beta$ -1,4-glucanasen, die zur Gruppe der Endoglucanasen gehören.

**[0020]** Endoglucanasen wirken zufällig an löslichen und unlöslichen Celluloseketten. Am reaktivsten sind sie bei nicht-kristalliner oder amorpher Cellulose, wohingegen sie eine sehr geringe Reaktivität gegenüber kristalliner Cellulose aufzeigen. Beispiele für Endo- $\beta$ -1,4-gluconasen (EC Nr. 3.2.1.4) sind die Handelsprodukte Novozym® 476 der Firma

**[0021]** Novozymes und Polymine® PR 8336 der BASF SE. Das Handelsprodukt Novozym® 476 der Firma Novozymes weist eine Aktivität von 4500 ECU/g gemäß der gängigen Unit-Definition der Firma Novozymes auf.

**[0022]** Endoglucanasen werden ausführlich in WO 98/12307 A1 und der darin zitierten Literatur beschrieben, worauf an dieser Stelle ausdrücklich Bezug genommen wird. Darüber hinaus sind modifizierte Endoglucanasen in EP 0 937 138 B1 offenbart, worauf ebenfalls an dieser Stelle Bezug genommen wird.

**[0023]** Im Allgemeinen werden Cellulasen durch eine große Anzahl von Mikroorganismen wie beispielsweise Pilzen, Actinobakterien und Myxobakterien aber auch durch Pflanzen produziert. Besonders Endoglucanasen aus einer breiten Vielzahl von Spezies sind bisher identifiziert worden. Für die kommerzielle Nutzung werden sie meist aus Kulturen mikroskopischer Pilze der Gattung Trichoderma (z.B. T. reesei) isoliert, die im Erdboden vorkommen und zu den Deuteromyceten (Fungi imperfecti) gerechnet werden.

**[0024]** Die Endo- $\beta$ -1,4-glucanase kann sowohl in den Dickstoff als auch in den Dünnstoff des Papierstoffs dosiert werden. Der Dickstoff weist üblicherweise eine Stoffdichte von mehr als 2 Gew.-%, beispielsweise 2,5 bis 6 Gew.-%, bevorzugt 3,0 bis 4,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den trockenen Papierstoff, auf. Anschließend wird der Dickstoff durch Zuführen von Wasser in den sogenannten Dünnstoff überführt, der eine Stoffkonzentration unterhalb von 1,5 Gew.-%, bezogen auf den trockenen Papierstoff, hat. Meistens liegt die Stoffkonzentration des Dünnstoffs unterhalb von 1,2 Gew.-%, beispielsweise bei 0,5 bis 1,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,6 bis 0,9 Gew.-%, jeweils bezogen auf den trockenen Papierstoff.

**[0025]** In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Endo- $\beta$ -1,4-glucanase in den Dickstoff des Papierstoffs dosiert.

**[0026]** Erfindungswesentlich ist, dass die Dosierung der Endo- $\beta$ -1,4-glucanase vor der Zugabe des mindestens einen kationischen polymeren Retentionsmittels und/oder Retentionsmittelsystems erfolgt.

**[0027]** Retentionsmittelsysteme im Sinne dieser Erfindung bestehen aus kationischen Polyacrylamiden in Kombination mit einer organischen und/oder anorganischen Komponente.

**[0028]** In dem erfindungsgemäßen Verfahren können lineare, verzweigte oder vernetzte Polyacrylamide als kationische polymere Retentionsmittel eingesetzt werden.

**[0029]** Kationische Polyacrylamide sind beispielsweise Copolymerisate, die durch Copolymerisieren von Acrylamid und mindestens einem Di- $C_1$ -bis  $C_2$ -alkylamino- $C_2$ -bis  $C_4$ -alkyl(meth)acrylat oder einem basischen Acrylamid in Form der freien Basen, der Salze mit organischen oder anorganischen Säuren oder der mit Alkylhalogeniden quaternierten Verbindungen erhältlich sind. Beispiele für solche Verbindungen sind Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoe-

thylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat und/oder Dimethylaminoethylacrylamid. Weitere Beispiele für kationische Polyacrylamide können den zum Stand der Technik genannten Literaturstellen wie EP 0 910 701 A1 und US 6,103,065 entnommen werden. Man kann sowohl lineare als auch verzweigte oder vernetzte Polyacrylamide verwenden. Solche Polymere sind handelsübliche Produkte.

**[0030]** Verzweigte Polymere, die z. B. durch Copolymerisation von Acrylamid oder Methacrylamid mit mindestens einem kationischen Monomer in Gegenwart geringer Mengen an Vernetzern herstellbar sind, werden beispielsweise in den zum Stand der Technik angegebenen Literaturstellen US 5,393,381, WO 99/66130 A1 und WO 99/63159 A1 beschrieben. Weitere verzweigte kationische Polyacrylamide sind als Komponente (b) in DE 10 2004 058 587 A1 offenbart, auf die an dieser Stelle ausdrücklich Bezug genommen wird.

**[0031]** Bevorzugt ist in der Praxis das verzweigte oder vernetzte (Co)polyacrylamid ein kationisches Copolymer von Acrylamid und eines nicht gesättigten kationischen Ethenmonomers, das ausgewählt ist aus Dimethylaminoethylacrylat (ADAME), Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylat (MADAME), die durch verschiedene Säuren und Quaternisierungsmittel quaternisiert oder salzbildend gemacht werden wie Benzylchlorid, Methylchlorid, Alkyl- oder Arylchlorid, Dimethylsulfat, weiterhin Dimethyldiallylammoniumchlorid (DADMAC), Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid (APTAC) und Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid (MAPTAC). Bevorzugte kationische Comonomere sind Dimethylaminoethylacrylat-methochlorid und Dimethylaminoethylacrylamid-methochlorid, die durch Alkylierung von Dimethylaminoethylacrylat bzw. Dimethylaminoethylacrylamid mit Methylchlorid erhalten werden.

**[0032]** Dieses Copolymer wird durch dem Fachmann bekannte Weise durch ein Verzweigungsmittel verzweigt, das aus einer Verbindung besteht, die mindestens zwei reaktive Gruppierungen aufweist, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die Doppel-, Aldehyd- oder Epoxybindungen umfassen. Diese Verbindungen sind bekannt und sind beispielsweise in der Druckschrift EP 0 374 458 A1 beschrieben.

**[0033]** Selbstverständlich können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch verzweigte kationische Polyacrylamide eingesetzt werden, die aus einer Mischung aus verzweigten und linearen Polyacrylamiden, wie sie im Stand der Technik beschrieben sind, bestehen. Eine solche Mischung besteht in der Regel aus einem verzweigten kationischen Polyacrylamid wie oben beschrieben und einem linearen Polyacrylamid in einem Verhältnis von 99:1 bis 1:2, bevorzugt in einem Verhältnis von 90:1 bis 2:1 und besonders bevorzugt in einem Verhältnis von 90:1 bis 3:1.

**[0034]** Das kationische Polyacrylamid kann auch vernetzt sein, wobei die Polymerisation der Monomeren in Gegenwart eines üblichen Vernetzers durchgeführt wird. Vernetzer sind bekanntlich, Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül enthalten wie Methylenbisacrylamid, Pentaerythrittriacrylat oder Glykoldiacrylate.

**[0035]** Selbstverständlich können in dem erfindungsgemäßen Verfahren auch Mischungen von linearen, verzweigten und vernetzten Polyacrylamiden eingesetzt werden, bevorzugt wird jedoch nur ein Polyacrylamid eingesetzt.

**[0036]** Die intrinsische Viskosität wird gemäß ISO 1628/1, October 1988, "Guidelines for the standardization of methods for the determination of viscosity number and limiting viscosity number of polymers in dilute solution" bestimmt.

**[0037]** Selbstverständlich können die genannten kationischen polymeren Retentionsmittel allein oder in beliebiger Mischung untereinander in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Bevorzugt wird nur ein kationisches polymeres Retentionsmittel eingesetzt.

**[0038]** Üblicherweise wird das mindestens eine kationische polymere Retentionsmittel in einer Menge von 0,001 bis 0,1, bevorzugt 0,03 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den trockenen Papierstoff, zudosiert.

**[0039]** Weiterhin können Retentionsmittelsystem, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Diese Retentionsmittelsysteme bestehen aus den genannten kationischen Polymeren und einer weiteren organischen und/oder anorganischen Komponente.

**[0040]** Ein Retentionsmittelsystem mit einer weiteren organischen Komponente, das sich in dem erfindungsgemäßen Verfahren eignet, enthält neben einem der zuvor genannten kationischen Polymere noch eine wasserunlösliche, anionische, organische Komponente, die vernetzt einen Durchmesser von weniger als 750 nm und unvernetzt einen Durchmesser von weniger als 60 nm aufweist. Bevorzugt handelt es sich bei dieser anionischen Komponente um ein anionisches, vernetztes Polyacrylamid. Ein solches System ist in EP 0 462 365 A1 beschrieben. Optional kann ein solches System noch eine anorganische Komponente wie unten beschrieben enthalten.

**[0041]** Weiterhin eignet sich ein Retentionsmittelsystem, in dem die organische Komponente ein anionisches Polymer wie bevorzugt Polyacrylamid ist. Dieses Polyacrylamid kann linear, verzweigt oder vernetzt sein. Ein solches System aus kationischem Polymer, anionisch, verzweigtem Polymer und anorganische Komponente ist beispielsweise in EP 1 328 683 A1 beschrieben. Ähnliche Retentionssysteme sind in WO 02/33171 A1 beschrieben, wobei hier ein anionisches, vernetztes Polyacrylamid als organische Komponenten verwendet wird. Darüber hinaus eignet sich das in WO 01/34910 A1 offenbart Retentionssystem, das ein anionisches, lineares Polyacrylamid als organische Komponente enthält.

**[0042]** Bevorzugt sind sogenannte Mikropartikelsysteme, in denen zusammen mit den genannten kationischen Polymeren eine anorganische Komponente zum Papierstoff dosiert wird. Bei dieser anorganischen Komponente handelt es sich bevorzugt um Bentonit und/oder Kieselgel. Bentonite sind feinteilige, in Wasser quellbare Mineralien, wie z.B.

Bentonit selbst, Hectorit, Attapulgit, Montmorillonit, Nontronit, Saponit, Sauconit, Hormit und Sepiolit. Als Kieselgel eignen sich beispielsweise modifizierte und nicht modifizierte Kieselsäuren. Bentonit und/oder Kieselgel werden üblicherweise in Form einer wässrigen Aufschlämmung verwendet. Falls man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Mikropartikelsystem mit einer anorganischen Komponente einsetzt, so beträgt im Falle von Bentonit die Menge 0,05 bis 0,5, vorzugsweise 0,1 bis 0,3 Gew.-%, jeweils bezogen auf den trockenen Papierstoff, und im Falle von Kieselgel üblicherweise 0,005 bis 0,5, vorzugsweise 0,01 bis 0,3 Gew.-%, kalkuliert auf der Basis des  $\text{SiO}_2$ -Anteils im Kieselgel und jeweils bezogen auf den trockenen Papierstoff.

**[0043]** Falls ein Mikropartikelsystem in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird, kann die anorganische Komponente sowohl vor als auch nach der letzten Scherstufe vor dem Stoffauflauf in den Papierstoff dosiert werden. Bevorzugt erfolgt die Dosierung vor der letzten Scherstufe vor dem Stoffauflauf.

**[0044]** Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man überraschenderweise eine beträchtlich verbesserte Entwässerung bei gleich guter Retention gegenüber der Verwendung von kationischen polymeren Retentionsmitteln und/oder Retentionsmittelsystemen. Die Verwendung von Endo- $\beta$ -1,4-glucanasen in einer gegenüber dem Stand der Technik niedrigeren Dosierung in Kombination mit der Verwendung von Retentionsmitteln und Retentionsmittelsystemen führt zu einer deutlichen Verbesserung der Entwässerungseigenschaften.

**[0045]** Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können sämtliche Papierstoffe verarbeitet werden. Man kann beispielsweise von Cellulosefasern aller Art ausgehen, sowohl von natürlichen wie auch von zurück gewonnenen Fasern, insbesondere von Fasern aus Altpapier. Als Faserstoffe zur Herstellung der Pulpen kommen sämtliche dafür gebräuchlichen Qualitäten in Betracht, z.B. Holzstoff, gebleichter und ungebleichter Zellstoff sowie Papierstoffe aus allen Einjahrespflanzen. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschliff, thermomechanischer Stoff (TMP), chemo-thermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeute-Zellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP). Als Zellstoff kommen beispielsweise Sulfat-, Sulfit- und Natronzellstoffe in Betracht. Vorzugsweise verwendet man ungebleichten Zellstoff, der auch als ungebleichter Kraftzellstoff bezeichnet wird. Geeignete Einjahrespflanzen zur Herstellung von Papierstoffen sind beispielsweise Reis, Weizen, Zuckerrohr und Kenaf. Zur Herstellung der Pulpen kann auch mit Vorteil Altpapier bzw. Altkarton, das entweder allein oder in Mischung mit anderen Faserstoffen eingesetzt wird, oder man geht von Fasermischungen aus einem Primärstoff und zurückgeführtem gestrichenen Ausschuss aus, z.B. gebleichtes Kiefersulfat in Mischung mit zurückgeführtem gestrichenen Ausschuss.

**[0046]** Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Endo- $\beta$ -1,4-glucanasen als Entwässerungsmittel vor der Zugabe des kationischen polymeren Retentionsmittels und/oder Retentionsmittelsystems dem Papierstoff zugesetzt. Selbstverständlich können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zusätzlich noch die üblichen Prozesschemikalien zur Herstellung von Papier und Papierprodukten eingesetzt werden. Übliche Prozesschemikalien sind beispielsweise Additive wie Stärke, Pigmente, optische Aufheller, Farbstoffe, Biozide, Verfestiger für Papier, Leimungsmittel, Fixiermittel, Entschäumer und Entlüfter. Die genannten Additive werden dabei in den sonst üblichen, den Fachmann bekannten Mengen eingesetzt. Als Stärke kann man beispielsweise sämtliche Stärkesorten wie native Stärken oder modifizierte Stärken, insbesondere kationisch modifizierte Stärken, verwenden. Als Fixiermittel eignen sich beispielsweise gegebenenfalls modifizierte Polyethylenimine, Polydimethyldiallylammoniumchlorid, Dicyandiamid-Harze, mit Epichlorhydrin vernetzte Kondensationsprodukte aus einer Dicarbonsäure und einem Polyamin, Poly-Aluminiumchlorid, Aluminiumsulfat und Poly-Aluminiumchlordsulfat. Als Leimungsmittel kommen z.B. Harzleim, Alkyldiketene, Alkenylbernsteinsäureanhydride oder polymere Leimungsmittel sowie Mischungen davon in Betracht.

**[0047]** Insbesondere der Einsatz von Verfestigern für Papier ist im erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhaft. Als Verfestiger kommen beispielsweise auch die zuvor genannten Polyvinylamine bzw. Vinylamineinheiten enthaltenden Polymere in Betracht, die üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 0,5, vorzugsweise 0,1 bis 0,3 Gew.-%, jeweils bezogen auf den trockenen Papierstoff, eingesetzt werden. Darüber hinaus eignen sich als Verfestiger auch sogenannte Carriersysteme, bei denen es sich um mit amphoteren Polymerisaten behandelte Füllstoffe wie Calciumcarbonat handelt. Derartige Carriersysteme sind beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE 10 334 133 A1 offenbart.

**[0048]** Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

**[0049]** Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent, sofern aus dem Zusammenhang nichts anderes hervorgeht. Die Dosierung der einzelnen Komponenten Enzym, Polymer, Fixiermittel und Bentonit ist in Gew.-% angegeben und bezieht sich auf die trockene Menge der jeweilige Komponente pro Tonne Papier. In den Beispielen wurden folgende Komponenten verwendet:

Enzym A:	Endo- $\beta$ -1,4-glucanase (Polymin® PR 8336 der BASF SE)
Polymer A:	hochmolekulare kationische Polyacrylamidemulsion mit einem Molekulargewicht von ca. 5 000 000, einer Ladungsdichte von 1,8 meq./g und einer intrinsischen Viskosität von 10,5 dL/g (Polymin® KE 440 der BASF SE)
Fixiermittel A:	niedermolekulares Polyethylenimin mit einem Molekulargewicht von ca. 800 000 und einer Ladungsdichte von ca. 11 meq./g (Catiafast® SF der BASF SE)

## EP 2 334 871 B1

(fortgesetzt)

Bentonit: Microfloc® XFB der BASF SE

**[0050]** Die Retentionswirkung (Gesamtretention FPR) wurde nach Britt Jarr bestimmt.

**[0051]** Die Entwässerungszeit wurde nach ISO Standard 5267 mit einem Schopper-Riegler-Testgerät bestimmt, in dem man jeweils 1 L der zu prüfenden Faseraufschlämmung mit einer Stoffdichte von 2 g/L darin entwässerte und die Zeit in Sekunden bestimmte, die für den Durchlauf von 600 mL Filtrat notwendig war. In den Beispielen wurde die Verbesserung der Entwässerungszeit in % angegeben, die sich aus der Formel  $[1 - (\text{Entwässerungszeit (Versuch)} / \text{Entwässerungszeit (Vergleich)})] \times 100$  ergibt.

**[0052]** Zur Bestimmung des Zeta-Potentials (Oberflächenladung von Fasern) wurde ein SZP-06 System Zeta Potential der Firma Müttek verwendet.

**[0053]** Der Wasserretentionswert (water retention value, WRV) wurde durch eine empirische Messung der Wasseraufnahmekapazität einer Fasermatte bestimmt. Dazu wurden 2,50 mL einer 4 gew.-%igen Faseraufschlämmung in eine Anionenaustauscherextraktionssäule gefüllt, die auf ca. halber Höhe eine Glasfritte eingebaut enthält (Fa. Merck, SAX, 1.02025.0001 oder Fa. Strata, C8, 8B-S005-HBJ). Anschließend wurde die Suspension bei 3000g für 15 Minuten zentrifugiert. Die feuchte Fasermatte wurde vom Sieb genommen und gewogen (Gewicht G1). Dann wurde die Fasermatte bei 105 °C bis zur Massenkonzanz getrocknet und erneut gewogen (Gewicht G2). Der WRV wurde in den Beispielen in % angegeben und ergibt sich aus der Formel  $(G1 - G2) / G2 \times 100$ .

### Beispiel 1

**[0054]** In einem 2 L Becherglas wurde eine 1 gew.-%ige Stoffsuspension aus 100 % Altpapier (old corrugated container) eingefüllt. In einem zweiten 2 L Becherglas wurde eine 3 gew.-%ige Stoffsuspension aus 100 % Altpapier (old corrugated container) eingefüllt. Der pH-Wert der Stoffsuspensionen wurde, soweit erforderlich, mit einer wässrigen Natriumhydroxidlösung oder mit Salzsäure auf pH 7,5 eingestellt. Anschließend wurden die in Tabelle 1 angegebenen Mengen des Enzyms A zu den verschiedenen Stoffsuspensionen gegeben und mit Hilfe eines Heiltof-Rührers bei 800 Umdrehungen pro Minute (UpM) für eine Stunde bei einer Temperatur von 55 °C gerührt. Nach dieser Behandlung wurden die Stoffsuspensionen mit Wasser auf eine Stoffdichte von 2 g/L verdünnt und die Entwässerungszeit bestimmt.

**[0055]** Zum Vergleich wurde jeweils die Entwässerungszeit einer 1- bzw. 3 gew.-%igen Stoffsuspension als Vergleichswert bestimmt, die derselben Behandlung unterzogen wurden, jedoch kein Enzym A enthielten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Verbesserung der Entwässerungszeit bei verschiedenen Enzymkonzentrationen in Abhängigkeit von der initialen Stoffkonzentration

Test Nr.	Enzym A [Gew.-%]	Verbesserung der Entwässerungszeit [%], 1 gew.-%ige Stoffsuspension	Verbesserung der Entwässerungszeit [%], 3 gew.-%ige Stoffsuspension
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

**[0056]** Aus Tabelle 1 wird ersichtlich, dass bei einer initialen Stoffkonzentration von 3 Gew.-% die Effizienz des Enzyms deutlich besser ist.

### Beispiel 2

**[0057]** Beispiel 1 wurde wiederholt, allerdings wurden nur 1 gew.-%ige Stoffsuspensionen eingesetzt. Diese wurden nach der Enzymzugabe mit Hilfe eines Heiltof-Rührers bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten (250 UpM bzw. 800 UpM) gerührt. Die weitere Behandlung erfolgte wie in Beispiel 1. Anschließend wurde die Entwässerungszeit bestimmt.

## EP 2 334 871 B1

**[0058]** Zum Vergleich wurde jeweils die Entwässerungszeit einer 1 gew.-%igen Stoffsuspension als Vergleichswert bestimmt, die derselben Behandlung unterzogen wurden, jedoch kein Enzym A enthielten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Verbesserung der Entwässerungszeit bei verschiedenen Enzymkonzentrationen in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit (initiale Stoffkonzentration 1 Gew.-%)

Test Nr.	Enzym A [Gew.-%]	Verbesserung der Entwässerungszeit [%], 250 UpM	Verbesserung der Entwässerungszeit [%], 800 UpM
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

**[0059]** Aus Tabelle 2 wird ersichtlich, dass eine Reduzierung der Rührgeschwindigkeit zu einer erhöhten Effizienz des Enzyms führt.

### Beispiel 3

**[0060]** Beispiel 1 wurde wiederholt, allerdings wurden nur 3 gew.-%ige Stoffsuspensionen eingesetzt. Diese wurden nach der Enzymzugabe mit Hilfe eines Heiltof-Rührers bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten (250 UpM bzw. 800 UpM) gerührt. Die weitere Behandlung erfolgte wie in Beispiel 1. Anschließend wurde die Entwässerungszeit bestimmt.

**[0061]** Zum Vergleich wurde jeweils die Entwässerungszeit einer 3 gew.-%igen Stoffsuspension als Vergleichswert bestimmt, die derselben Behandlung unterzogen wurden, jedoch kein Enzym A enthielten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Verbesserung der Entwässerungszeit bei verschiedenen Enzymkonzentrationen in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit (initiale Stoffkonzentration 3 Gew.-%)

Test Nr.	Enzym A [Gew.-%]	Verbesserung der Entwässerungszeit [%], 250 UpM	Verbesserung der Entwässerungszeit [%], 800 UpM
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

**[0062]** Es zeigt sich, dass die Reduzierung der Rührgeschwindigkeit in Kombination mit einer erhöhten initialen Stoffkonzentration zu einer deutlichen Effizienzsteigerung des Enzyms beiträgt.

### Beispiel 4

**[0063]** In einem 2 L Becherglas wurde eine 6 gew.-%ige Stoffsuspension aus 100 % Altpapier (old corrugated container) eingefüllt. Der pH-Wert der Stoffsuspension wurde, soweit erforderlich, mit einer wässrigen Natriumhydroxidlösung oder Salzsäure auf pH 7,5 eingestellt. Anschließend wurden die in Tabelle 4 angegebenen Mengen des Enzyms A zugegeben und mit Hilfe eines Heiltof-Rührers bei 250 UpM für eine Stunde bei 55 °C gerührt. Nach dieser Behandlung wurden 500 mL dieser Stoffsuspension entnommen und mit Wasser auf eine Stoffkonzentration von 0,5 Gew.-% verdünnt.

## EP 2 334 871 B1

**[0064]** Von dieser verdünnten Stoffsuspension wurde das Zeta Potential bestimmt. Darüber hinaus wurde die Retentionswirkung (Gesamtretention FPR) nach Britt Jarr von dieser verdünnten Stoffsuspension, sowie der chemische Sauerstoffbedarf (COD) des Weißwassers (Filtrat) bestimmt, wobei folgende Zeitsequenz eingehalten wurde:

- t = 0 s Start des Rührers
- t = 10 s optional Zugabe von 0,03 Gew.-% Polymer A)
- t = 30 s Abnahme von 100 mL der Suspension zur Messung der Retentionswirkung (FPR) oder des chemischen Sauerstoffbedarfs (COD) des Weißwassers (Filtrat)

**[0065]** Zum Vergleich wurde das Zeta-Potential, die Retentionswirkung (FPR) und der chemische Sauerstoffbedarf (COD) einer Stoffsuspension bestimmt, die derselben Behandlung unterzogen wurde, jedoch der 0,46 Gew.-% des Enzyms Celluclast® 1,5L (Firma Novozymes, entsprechend EP 536 580 A) zugefügt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst

Tabelle 4: Zeta-Potential, Retentionswirkung (FPR) und chemischer Sauerstoffbedarf (COD)

Enzym [Gew.-%]	Zeta- Potential [mV]	COD ohne Zugabe von Polymer A [μeq/L]	COD mit Zugabe von Polymer A [μeq/L]	FPR ohne Zugabe von Polymer A [%]	FPR mit Zugabe von Polymer A [%]
Enzym A, 0	-23,6	142	31,1	73,9	82,2
Enzym A, 0,0001	-24,4	186	154	77,9	81,5
Enzym A, 0,0003	-25,0	221	186	77,9	78,8
Enzym A, 0,01	-24,9	293	257	75,7	79,0
Enzym A, 0,03	-24,8	413	312	75,4	78,9
Enzym A, 0,46	-19,4	2020	2037	73,6	78,8
Celluclast® 1,5L, 0,46	-10,4	2023	2020	70,5	78,4

**[0066]** Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass ein großer Überschuss des Enzyms die Effektivität des Retentionsmittels Polymer A bei gleichzeitiger starker Zunahme des COD im Weißwasser (Filtrat) erheblich beeinträchtigt. Durch die Zugabe des Enzyms in einer Konzentration von 0,46 Gew.-% werden große Mengen an Störstoffen produziert.

**[0067]** Ohne Zugabe des Retentionsmittels Polymer A wird im Bereich der erfindungsgemäßen niedrigen Dosierung des Enzyms die Gesamtretentionswirkung (FPR) deutlich verbessert. Durch die Zugabe des Retentionsmittels Polymer A in Verbindung mit der erfindungsgemäßen niedrigen Dosierung des Enzyms zeigt sich eine darüber hinaus gehende Wirkung in der Gesamtretention (FPR).

### Beispiel 5

**[0068]** In einem 2 L Becherglas wurde eine 6 gew.-%ige Stoffsuspension aus 100 % Altpapier (old corrugated container) eingefüllt. Der pH-Wert der Stoffsuspension wurde, soweit erforderlich, mit einer wässrigen Natriumhydroxidlösung oder Salzsäure auf pH 7,5 eingestellt. Anschließend wurden die in Tabelle 5 angegebenen Mengen des Enzyms A zugegeben und mit Hilfe eines Heiltot-Rührers bei 250 UpM für eine Stunde bei 55 °C gerührt. Nach dieser Behandlung wurde die Stoffsuspension mit Wasser auf eine Stoffdichte von 2 g/L verdünnt. Zu dieser verdünnten Stoffsuspension wurden optional unter Rühren 0,03 Gew.-% Polymer A zugegeben. Anschließend wurde die Entwässerungszeit bestimmt, die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.



Tabelle 5: Verbesserung der Entwässerungszeit bei verschiedenen Enzymkonzentrationen in Abhängigkeit von der Zugabe eines polymeren Retentionsmittels

Test Nr.	Enzym A [Gew.-%]	Verbesserung der Entwässerungszeit [%], ohne Zugabe von Polymer A	Verbesserung der Entwässerungszeit [%], mit Zugabe von Polymer A
21	0	--	41,7
22	0,0001	27,4	51,2
23	0,0003	39,3	58,3

[0069] Diese Ergebnisse zeigen den synergistischen Effekt bei einer erfindungsgemäßen niedrigen Dosierung eines Enzyms in Kombination mit einem kationischen polymeren Retentionsmittel. Bei einer Enzymdosierung von 0,003 Gew.-% bewirkt die Zugabe des kationischen polymeren Retentionsmittels eine Erhöhung der Entwässerungsleistung um ca. 20 %.

Beispiel 6

[0070] Beispiel 5 wurde wiederholt, allerdings wurde Enzym A nur in einer Menge von 0,001 Gew.-% zugegeben. Weiterhin wurden optional ein Fixiermittel A, Polymer A und ein Bentonit zugegeben. Anschließend wurde die Entwässerungszeit bestimmt, die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Verbesserung Entwässerungszeit in Abhängigkeit von der Zugabe eines Fixiermittels, eines polymeren Retentionsmittels und eines Bentonits

Test Nr.	Enzym A [Gew.-%]	Fixiermittel A [Gew.-%]	Polymer A [Gew.-%]	Bentonit [Gew.-%]	Verbesserung der Entwässerungszeit [%]
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

[0071] Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass die Kombination von niedrig dosiertem Enzym mit einem kationischen polymeren Retentionsmittel als auch mit einem Retentionsmittelsystem aus kationischem Polymer und anorganischer Mikropartikelkomponente zu einer erheblichen Verbesserung der Entwässerung führt.

Beispiel 7

[0072] In einem 2 L Becherglas wurde eine 4 gew.-% Stoffsuspension aus 100 % Altpapier (old corrugated container) eingefüllt. Der pH-Wert der Stoffsuspension wurde, soweit erforderlich, mit einer wässrigen Natriumhydroxidlösung oder Salzsäure auf pH 7,5 eingestellt. Anschließend wurden die in Tabelle 7 angegebenen Mengen des Enzyms A zugegeben und mit Hilfe eines Heißtafel-Rührers bei 800 UpM für eine Stunde bei 55 °C gerührt. Nach dieser Behandlung wurde die Stoffsuspension mit Wasser auf eine Stoffdichte von 2 g/L verdünnt. Zu dieser verdünnten Stoffsuspension wurden optional unter Rühren 0,03 Gew.-% Polymer A zugegeben. Anschließend wurde der Wasserretentionswert (water retention value, WRV) bestimmt, die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Wasserretentionswert bei verschiedenen Enzymkonzentrationen in Abhängigkeit von der Zugabe eines polymeren Retentionsmittels

Test Nr.	Enzym A [Gew.-%]	WRV ohne Zugabe von Polymer A [%]	WRV mit Zugabe von Polymer 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

**[0073]** Die Ergebnisse zeigen, dass die Zugabe des Enzyms in einer niedrigen Dosierung zu einer Verbesserung der Fasermodifikation führen.

### Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Papierstoffs auf einem Sieb in Gegenwart mindestens eines kationischen polymeren Retentionsmittels und/oder Retentionsmittelsystems unter Blattbildung und Trocknung der Blätter, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor der Zugabe des mindestens einen kationischen polymeren Retentionsmittels und/oder Retentionsmittelsystems eine Endo- $\beta$ -1,4-glucanase in einer Menge von 0,00001 bis 0,01 Gew.-%, bezogen auf den trockenen Papierstoff, in den Papierstoff dosiert wird, wobei das kationische polymere Retentionsmittel ein Polyacrylamid ist und die intrinsische Viskosität des Polyacrylamids im Bereich von 7 bis 15 dL/g liegt.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Endo- $\beta$ -1,4-glucanase in einer Menge von 0,00001 bis 0,005 Gew.-%, bezogen auf den trockenen Papierstoff, in den Papierstoff dosiert wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Endo- $\beta$ -1,4-glucanase in einer Menge von 0,00001 bis 0,001 Gew.-%, bezogen auf den trockenen Papierstoff, in den Papierstoff dosiert wird.
- Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Endo- $\beta$ -1,4-glucanase in den Dickstoff des Papierstoffs dosiert wird.
- Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein lineares, verzweigtes oder vernetztes Polyacrylamid eingesetzt wird.
- Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das kationische polymere Retentionsmittel in einer Menge von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf den trockenen Papierstoff dosiert wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Retentionsmittelsystem ein Mikropartikelsystem mit einer anorganischen Komponente ist.
- Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die anorganische Komponente ausgewählt ist aus Bentonit und Kieselgel.

### Claims

- A process for the production of paper, board and cardboard by draining a paper stock on a wire in the presence of at least one cationic polymeric retention aid and/or retention aid system with sheet formation and drying of the

sheets, wherein an endo- $\beta$ -1,4-glucanase is metered in an amount of from 0.00001 to 0.01% by weight, based on the dry paper stock, into the paper stock before the addition of the at least one cationic polymeric retention aid and/or retention aid system,

where the cationic polymeric retention aid is a polyacrylamide and the intrinsic viscosity of the polyacrylamide is in the range from 7 to 15 dl/g.

2. The process according to claim 1, wherein the endo- $\beta$ -1,4-glucanase is metered in an amount of from 0.00001 to 0.005% by weight, based on the dry paper stock, into the paper stock.
3. The process according to claim 1 or 2, wherein the endo- $\beta$ -1,4-glucanase is metered in an amount of from 0.00001 to 0.001% by weight, based on the dry paper stock, into the paper stock.
4. The process according to any of the preceding claims, wherein the endo- $\beta$ -1,4-glucanase is metered into the high-consistency paper stock.
5. The process according to any of the preceding claims, wherein a linear, branched or crosslinked polyacrylamide is used.
6. The process according to any of the preceding claims, wherein the cationic polymeric retention aid is metered in an amount of from 0.001 to 0.1% by weight, based on the dry paper stock.
7. The process according to any of claims 1 to 4, wherein the retention aid system is a microparticle system comprising an inorganic component.
8. The process according to claim 7, wherein the inorganic component is selected from bentonite and silica gel.

#### Revendications

1. Procédé de fabrication de papier, de papier-carton et de carton par déshydratation d'une pâte à papier sur un tamis en présence d'au moins un agent de rétention polymère cationique et/ou d'un système d'agent de rétention avec formation de feuilles et séchage des feuilles, **caractérisé en ce qu'**avant l'ajout dudit au moins un agent de rétention polymère cationique et/ou du système d'agent de rétention, une endo- $\beta$ -1,4-glucanase est ajoutée à la pâte à papier en une quantité de 0,00001 à 0,01 % en poids, par rapport à la pâte à papier sèche, l'agent de rétention polymère cationique étant un polyacrylamide et la viscosité intrinsèque du polyacrylamide se situant dans la plage allant de 7 à 15 dl/g.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'endo- $\beta$ -1,4-glucanase est ajoutée à la pâte à papier en une quantité de 0,00001 à 0,005 % en poids, par rapport à la pâte à papier sèche.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'endo- $\beta$ -1,4-glucanase est ajoutée à la pâte à papier en une quantité de 0,00001 à 0,001 % en poids, par rapport à la pâte à papier sèche.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'endo- $\beta$ -1,4-glucanase est ajoutée dans la matière épaisse de la pâte à papier.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**un polyacrylamide linéaire, ramifié ou réticulé est utilisé.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent de rétention polymère cationique est ajouté en une quantité de 0,001 à 0,1 % en poids, par rapport à la pâte à papier sèche.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le système d'agent de rétention est un système microparticulaire comprenant un composant inorganique.
8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** le composant inorganique est choisi parmi la bentonite et le gel de silice.

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- EP 0176757 A2 [0003]
- US 20030150575 A [0003]
- DE 102004058587 A1 [0003] [0030]
- DE 2434816 [0004]
- WO 0067884 A1 [0004]
- WO 9725367 A1 [0004]
- US 20030192664 A [0005]
- DE 102005043800 A1 [0006]
- EP 0235893 A1 [0008]
- DE 10236252 A1 [0009]
- EP 0524220 B1 [0012]
- EP 0536580 A1 [0013]
- WO 9738164 A [0014]
- WO 9812307 A1 [0022]
- EP 0937138 B1 [0022]
- EP 0910701 A1 [0029]
- US 6103065 A [0029]
- US 5393381 A [0030]
- WO 9966130 A1 [0030]
- WO 9963159 A1 [0030]
- EP 0374458 A1 [0032]
- EP 0462365 A1 [0040]
- EP 1328683 A1 [0041]
- WO 0233171 A1 [0041]
- WO 0134910 A1 [0041]
- DE 10334133 A1 [0047]
- EP 536580 A [0065]