



F1000977338

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLAGGNINGSSKRIFT**

97733

**C (45) Patentti myönnetty  
Patent meddelat 10 02 1997**

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

D 21C 9/00, 11/00, C 12S 3/08

**SUOMI-FINLAND****(FI)****Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen**

|                                                                                             |          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| (21) Patenttihakemus - Patentansökning                                                      | 923269   |
| (22) Hakemispäivä - Ansökningsdag                                                           | 17.07.92 |
| (24) Alkupäivä - Löpdag                                                                     | 17.07.92 |
| (41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig                                                   | 18.01.94 |
| (44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. -<br>Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 31.10.96 |

(71) Hakija - Sökande

1. Metsä-Serla Oy, Fabianinkatu 8 A, 00130 Helsinki, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Thornton, Jeffrey, Varnankatu 4 G 88, 20320 Turku, (FI)
2. Ekman, Rainer, Pertunkatu 3 A 17, 20720 Turku, (FI)
3. Holmbom, Bjarne, Tarkk'ampujankatu 14, 20540 Turku, (FI)
4. Eckerman, Christer, Itäharjunkatu 12, 20540 Turku, (FI)
5. Tenkanen, Maija, Kaskilaaksontie 3 C, 02360 Espoo, (FI)
6. Viikari, Liisa, Lökkikuja 5, 00200 Helsinki, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Turun Patenttitoimisto Oy

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Mekaanisten massojen uusi käsittelytapa  
Nytt sätt att behandla mekaniska massor**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

WO A 89/03911 (D 21C 11/00)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tämä keksintö koskee menetelmää mekaanisen massan valmistuksen yhteydessä liuenneiden tai kolloidaaliseen muotoon saatettujen orgaanisten aineiden talteenottamiseksi, jolloin kyseinen mekaaninen massa ei ole ollut edeltävän alkaalisen valkaisun tai muun edeltävän prosessin kohteena, joka on suoritettu alkaalisissa olosuhteissa. Menetelmä on tunnettu massan valmistusprosessin yhteydessä liuenneiden tai kolloidaaliseen muotoon saatettujen galaktoglukomannaanien deasetyloinnista ja tätä seuraavasta, mainittujen deasetyloitujen glukomannaanien saostuksesta kiinteälle faasille, kuten massakuiduille tai orgaanisille tai epäorgaanisille lisäaineille. Deasetylointi suoritetaan joko alkaalin avulla tai entsyymaattisesti. Menetelmä vähentää orgaanisen aineksen kuormitusta kiertovesiin ja jätevesiin ja parantaa massan saantoa ja lujuusominaisuuksia.

Denna uppfinning avser en metod för återvinning av organiska ämnen som lösts eller bringats i kolloidal form i samband med framställning av mekanisk massa varvid ifrågavarande mekaniska massa ej förut genomgått alkalisk blekning eller någon annan process under alkaliska betingelser. Metoden karakteriseras av deacetylering av galaktoglukomannaner som lösts eller bringats i kolloidal form i samband med massaframställningen och därpåföljande utfällning av de deacetylerade glukomannanerna på en fast fas, såsom massafiber eller organiska eller oorganiska tillsatsämnen. Deacetyleringen utförs antingen med hjälp av alkali eller enzymatiskt. Metoden minskar belastningen av organisk substans på cirkulationsvattnen och avloppsvattnen och förbättrar utbytet av massan och dess styrke-egenskaper.

MEKAANISTEN MASSOJEN UUSI KÄSITTELYTAPA - NYTT SÄTT ATT  
BEHANDLA MEKANISKA MASSOR

Tämä keksintö koskee uutta menetelmää käsitellä mekaanisia massoja, jotka eivät aikaisemmin ole läpikäyneet alkaalikäsittelyä esimerkiksi peroksidivalkaisun yhteydessä. Menetelmä johtaa mainittujen massojen parempaan saantoon ja  
5 laatuun. Menetelmällä aikaansaadaan lisäksi kiertoveteen liuenneiden ja kolloidaalisten aineiden (DCS) määrän lasku.

Tärkeimmät mekaaniset massalaadut ovat termomekaaninen massa (TMP), hioke (SGW), painehioke (PDW), hierre (RMP), painehierre (PRMP) ja kemitermomekaaninen massa (CTMP).  
10 Mekaaniset massat valmistetaan useimmiten havupuusta. Mekaaniset massat eroavat kemiallisista massoista pääasiallisesti korkean saannon suhteen, mikä on saatu ligniiniä ja hiilihydraattia säästävän massanvalmistusmenetelmän johdosta. Kemiallisilla massoilla, joista huomattavat määrät  
15 ligniini- ja hemiselluloosakomponenteista on poistettu, on korkea selluloosapitoisuus verrattuna mekaanisiin massoihin ja sen vuoksi niillä on paremmat lujuusominaisuudet kuin mekaanisilla massoilla.

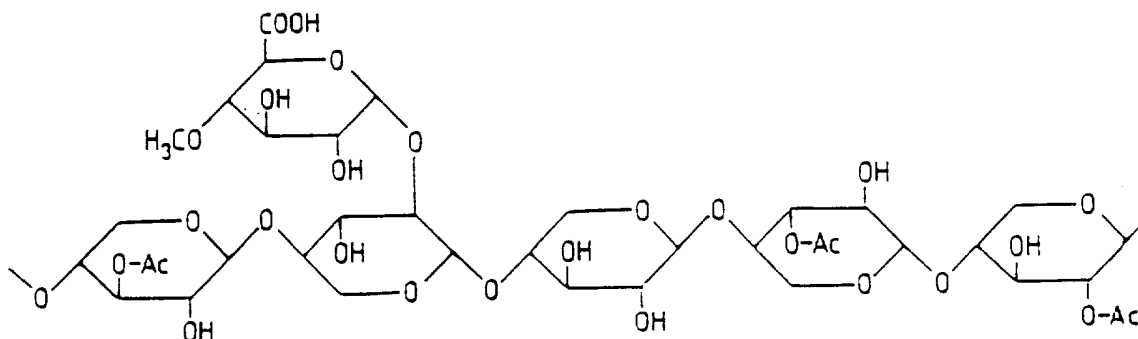
Mekaanisia massoja käytetään pääasiallisesti halvemmissa  
20 paperilaaduissa, joilla on suhteellisen lyhytaikainen käyttö, erityisesti sanomalehtipaperi. Perinteisesti sanomalehtipaperi on tehty noin 80 % hiokkeesta ja 20 % kemiallisesta massasta. Viime aikoina ovat mekaaniset massat, joilla on paremmat lujuusominaisuudet kuten TMP, PRMP ja PGW teh-  
25 neet mahdolliseksi tuntuvasti vähentää kemiallisen massan määrää sanomalehtipaperissa. Nämä mekaaniset massat ovat myös varsin merkittäviä erilaisissa muissakin painopapereissa kuten aikakauslehtipaperilaaduissa.

Pääosa painopapereihin tarkoitetuista mekaanisista massoista  
30 ta käytetään joko valkaiseamattomina tai hyvin lievissä olosuhteissa valkaistuina, jotta säästettäisiin mahdollisimman paljon massa-ainesta. Tavallinen valkaisumenetelmä mekaani-

sille massoille on ditioniittimenetelmä, prosessi jota viedään läpi noin pH:ssa 5 - 6. Toinen tavallinen menetelmä mekaanisten massojen valkaisuiseksi on bisulfiittimenetelmä, joka viedään läpi noin pH:ssa 4.

- 5 Joskin peroksidivalkaisu luokitellaan puuta säästäväksi menetelmäksi se aiheuttaa suurempaa saantomenetystä kuin ditioniitti- ja bisulfiittimenetelmät, mutta toisaalta se antaa parempaa vaaleutta. TMP-massan peroksidivalkaisu on ollut mittavan tutkimustyön kohteena ja se on myös korvan-
- 10 nut yllä mainitut TMP:n valkaisumenetelmät, koska tämä massa on osittain korvannut kemiallisen massan monissa paperilaaduissa. Peroksidivalkaisu läpiviedään päinvastoin kuin edellä mainitut menetelmät alkaalisissa olosuhteissa, pH 10,5 - 11.
- 15 Kuitenkin valtaosa mekaanisista massoista käytetään nykyään joko valkaisemattomina tai lievästi happamissa olosuhteissa valkaistuina.

- Havupuu sisältää noin 20 - 25 % mannaania, jolla on glukomannaanirunko, johon on kiinnittynyt asetyyliryhmiä ja
- 20 galaktoosiradikaaleja. Näitä polyooseja kutsutaan O-asetyyli-galaktoglukomannaaneiksi ja tällaisten polyoosien osittainen rakenne on kuvattu seuraavasti:



Glukomannaanien deasetylointi on havaittu mekaanisten massojen, erityisesti TMP:n peroksidivalkaisussa vallitsevien

alkaalisten olosuhteiden yhteydessä. Sellaiset tulokset on raportoitu julkaisussa J Thornton et al "Effects on peroxide bleaching on spruce TMP on dissolved and colloidal organic substances" esitetty 6th Int. Symp. of Pulping and Wood Chem., Melbourne, Australiassa, 7. toukokuuta 1991. Artikkelissa B Holmbom et al, "Chemical Changes in Peroxide Bleaching of Mechanical Pulps", Das Papier, 45. Jahrgang, Heft 10A, 1991, s. 16 - 22 raportoidaan myös glukomannaanien deasetylointia alkaalisen peroksidivalkaisuprosessin seurauksena. Sama viite paljastaa, että massasuspensioon liuenneiden galaktoglukomannaanien deasetylointi johtaa niiden adsorptioon massakuiduille ja siten noin 1 %:n massan saannon paranemiseen. Aiemmat tutkimukset (Laffend K and Swenson H, Tappi 51(3)118-123(1968) ja Hansson, J-Å, Holzforschung 24 (1970) H.3, s. 77-83) ovat raportoineet hemiselluloosien adsorption selluloosakuiduille ja adsorption paranemisen glukomannaanin deasetyloinnin johdosta. Lindström T et al, Svensk Papperstidn. 80(11):341-345, 1977, raportoivat lujuusparannuksista massoissa, joihin hemiselluloosia ja hieno aines on lisätty.

Yhteenvetona voidaan todeta, että mekaanisen massan peroksidivalkaisusta alkaalisissa olosuhteissa on tunnettua, että sellaiset alkaaliset olosuhteet aiheuttavat massanvalmistusprosessista saatujen liuenneiden ja kolloidaalisten galaktoglukomannaanien deasetyloinnin, ja että sellaiset deasetyloidut galaktoglukomannaanit adsorboituvat kuiduille ja johtavat parempaan saantoon.

Tämä keksintö perustuu oivallukseen hyväksikäyttää tätä ilmiötä, galaktoglukomannaanien deasetylointia, mekaanisten massanvalmistusprosessien seurauksena saatujen orgaanisten liuenneiden tai kolloidaalisten aineiden talteenottamiseksi, jolloin kyseinen mekaaninen massa ei ole ollut minkäänlaisen edeltävän alkaalikäsittelyn kuten peroksidivalkaisun kohteena. Mitään tällaista galaktoglukomannaanien deasetyloinnin hyväksikäyttöä ei ole aikaisemmin ehdotettu, vaikka on suuri tarve parantaa massojen saantoja ja vähentää or-

gaanisen aineksen kuormitusta kiertovesiin ja jätevesiin. Tämä keksintö on sovellettavissa valtaosaan kaikista valmistetuista mekaanisista massoista, koska kuten todettiin yllä, pääasiallinen osa näistä massoista on läpikäynyt vain  
5 lievän valkaisun happamissa olosuhteissa tai ei yhtään valkaisua ja siten ei läpikäynyt mitään alkaalikäsittelyä. Tätä keksintöä ei ole tarkoitettu käytettäväksi sellaisten mekaanisten massojen yhteydessä, jotka ovat valkaistuja esimerkiksi peroksidilla alkaalisissa olosuhteissa, koska  
10 deasetylointi tapahtuu alkaalisessa valkaisuprosessissa.

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä mekaanisen massan valmistuksen yhteydessä liuenneiden tai kolloidaaliseen muotoon saatettujen orgaanisten aineiden talteenottamiseksi, jolloin kyseinen mekaaninen massa ei ole ollut edeltävän alkaalisen valkaisun tai muun edeltävän prosessin  
15 kohteena, joka on suoritettu alkaalisissa olosuhteissa. Tunnusomaista menetelmälle on massan valmistusprosessin yhteydessä liuenneiden tai kolloidaaliseen muotoon saatettujen galaktoglukomannaanien deasetylointi ja tätä seuraava,  
20 mainittujen deasetyloitujen glukomannaanien saostus kiinteälle faasille.

Deasetyloitujen glukomannaanien saostus voi tapahtua mille tahansa systeemissä olevalle kiinteälle komponentille, esim. samasta massasta olevalle kuidulle; toisen mekaanisen,  
25 puolikemiallisen tai kemiallisen massan kuidulle, tai orgaaniselle tai epäorgaaniselle lisäaineelle. Kuidut voivat olla ensiö- tai uusiokuituja.

Galaktoglukomannaanien deasetylointi voidaan suorittaa suoraan massasuspensioon. Erään suositeltavan suoritustavan  
30 mukaan erotetaan kuitenkin kiertovesi massasuspensiosta ensin. Sitten deasetylointi suoritetaan kiertoveden galaktoglykomannaaneihin. Glukomannaanien deasetyloinnin jälkeen kiertovesi palautetaan seokseen, johon sisältyy yksi tai useampi massalaatu ja mahdollisesti orgaanisia tai epäor-  
35 gaanisia lisäaineita. Jos kiertovesi palautetaan samaan me-

kaaniseen massaan, josta lienneet tai kolloidaaliset glukomannaanit olivat lähtöisin, deasetyloitujen glukomannaanien saostuminen massakuiduille johtaa parannettuun lujuuteen tämän massalaadun osalta. Kiertoveden käsittely koko  
5 massasuspension sijasta johtaa tasaisempiin prosessiolosuhteisiin, ja lisäksi deasetylointikemikaalien haitallinen vaikutus massakuituihin on estetty.

Deasetylointi voidaan suorittaa joko alkaalisissa olosuhteissa tai glukomannaania deasetyloivan entsyymin tai  
10 entsyymiseoksen avulla.

Sopivia entsyymejä käytettäväksi ovat esteraasit tai entsyymiseokset, joilla on esteraasiaktiviteettia, erityisesti asetyyliesteraasiaktiviteetti. Suositeltavimmat ovat sellaiset, joilla on asetyyli-glukomannaani-esteraasiaktiviteettia. Prosessi voidaan suorittaa pH-alueella 3 - 8,  
15 mutta suositeltavin pH-alue on 5 - 6. Lämpötila voi vaihdella alueella 40 - 90°C, edullisesti 50 - 70°C. Annos vaihtelee alueella 0.1 - 100 000 µg esteraasia/mg DCS-glukomannaania. Tämän entsyymin optimiannos on noin 0.15 mg  
20 esteraasia/mg DCS-glukomannaania, mutta parempia entsyymejä voidaan käyttää paljon pienemmillä annoksilla.

Jos prosessi suoritetaan alkaalin avulla pidetään pH alueella 8.5 - 12, edullisesti 9 - 9.5, ja lämpötila vaihtelee alueella 40 - 90°C, edullisesti 50 - 70°C. Jos deasetylointi suoritetaan alkaalisissa olosuhteissa kiertoveteen säädetään pH edullisesti noin 5 - 6:een lisäämällä hapatusainetta, esim. HCl:ää, jos on tarpeen ennen kuin kiertovesi palautetaan massalle. On tunnettua, että tietty massan värjätyminen tapahtuu alkaalin vaikutuksesta, ja tämä on  
30 vältettävä massoilla, jotka on tarkoitettu paperilaatuihin, joilla on korkeat vaatimukset vaaleuden suhteen.

Keksintö esitetään yksityiskohtaisemmin esimerkkien avulla. Näissä tutkimuksissa tutkittiin kaksi menetelmää liuenneiden ja/tai kolloidaalisten glukomannaanien selektiiviseksi

deasetyloimiseksi. Ensimmäisessä esimerkissä deasetylointi suoritettiin alkaalisia olosuhteita käyttäen. Toisessa esimerkissä käytettiin entsyymiä, jolla oli glukomannaania deasetyloiva esteraasi-aktiviteettia, ks. Journal of Biotechnology, 18 (1991), 69 - 84. Molemmilla menetelmillä pystyttiin vähentämään liuenneiden ja kolloidaalisten orgaanisten aineiden määrää. Esimerkit 1 ja 2 kuvaavat kukin erikseen näitä kokeita.

#### Esimerkki 1

- 10 Tehtiin norjalaisesta kuusesta valmistetun TMP-massan 1 %:sen suspension standardimenetelmällä, joka on kuvattu julkaisussa J Thornton et al "Effects on peroxide bleaching on spruce TMP on dissolved and colloidal organic substances", esitetty tilaisuudessa 6th Int. Symp. of Pulping and  
15 Wood Chem., Melbourne, Australia, 7. toukokuuta 1991. Tästä suspensiosta tehtiin vedenpoisto tyhjiöllä käyttäen 200 meshin viiraa ja saatu suodos johdettiin takaisin kuitumatton lävitse, jotta saataisiin talteen mahdollisimman paljon hienoaainesta. Massa, josta vettä oli poistettu, pantiin  
20 sivuun. Suodos, joka oli vapaa hienoaineksesta, käsiteltiin sitten alkaalilla käyttäen 20 mmol NaOH suodoslitraa kohti 60°C:ssa 30 minuutin ajan. Suodoksen pH alennettiin sitten takaisin 5.5:een lisäämällä HCl:ää. Happamuuden lisääntymisen jälkeen sekoitettiin alkaalikäsitelty suodos massaan,  
25 josta vettä oli poistettu. Annettiin 1 % suspensio sekoitua 90 minuutin ajan 60°C:ssä ja sitten kuidut erotettiin sentrifugoimalla. Sen jälkeen suoritettiin kuiduista ja hienoaineksesta vapaan nesteen standardianalyysit. Vertailun vuoksi tehtiin nollakoe, johon ei ollut lisätty  
30 NaOH:ta. Tulokset on annettu alla taulukossa 1:

Taulukko 1: Alkaalilla tehdyn deasetyloinnin koetulokset

|                       | Käsittelemätön | Alkaali-<br>käsitelty | Muutos-<br>prosentti |
|-----------------------|----------------|-----------------------|----------------------|
| 5 TOC, mg/l           | 234.8          | 175.3                 | -25 %                |
| Hiilihydraatteja, g/l | 183.6          | 108.9                 | -41 %                |

Taulukoissa lyhennys TOC (total organic carbon) tarkoittaa orgaanisen hiilen kokonaismäärää. Nämä tulokset osoittavat noin 60 mg/l TOC:n laskua, mikä vastaa noin 120 mg/l orgaanista ainetta (olettaen 50 % hiiltä). Tästä seuraa saannon nousu, joka on  $120 \text{ mg/l} / 10000 \text{ mg kuitua/l} \cdot 100 = 1.2 \%$ . Tämä on erittäin merkittävä saannon kasvu. Tämä myös osoittaa, että vesi on alkaalikäsittelyn jälkeen puhtaampaa joten tarvitaan vähemmän rahaa tehtaan päästöjen käsittelemiseksi. Kuten todettiin aikaisemmin muitakin etuja voi olla tällaisen käsittelyn seurauksena. Hiilihydraattien 41 %:n vähennyksen voidaan katsoa johtuvan galaktoglukomannaaneista.

## 20 Esimerkki 2

Sama 1 % TMP-suspensio, jota käytettiin edellisessä esimerkissä tehtiin tätä esimerkkiä varten. 20 ml:n alikvootti pantiin koeputkeen. Lisättiin 200 µl asetyyliesteraasiglukomannaania deasetyloivaa entsyymiä 20 ml:n suspensioon ja putki suljettiin, ravisteltiin perusteellisesti ja pantiin se 40°C:n vesihauteeseen. Käytettiin jatkuvaa varovaista ravistelua, jotta voitaisiin pitää putken sisältö täydellisesti sekoitettuna koko 16 h kestävän reaktion ajan. Putken sisältö sentrifugoitiin sitten (kuten esimerkissä 1) ja neste analysoitiin kuten esimerkissä 1. Tehtiin nollakoe, johon ei ollut lisätty mitään entsyymiä. Saadut tulokset esitetään taulukossa 2 alla.

Taulukko 2: Entsymaattisen deasetyloinnin koetulokset

|   | Käsittelemätön        | Entsyymi-<br>käsitelty | Muutos-<br>prosentti |
|---|-----------------------|------------------------|----------------------|
| 5 | TOC, mg/l             | 229.0                  | 186.0                |
|   |                       |                        | -19 %                |
|   | Hiilihydraatteja, g/l | 190.9                  | 138.8                |
|   |                       |                        | -27 %                |

Vaikka tämä ei ollut yhtä hyvä kuin alkaalikäsittely se osoittaa selvästi, että entsyymaattinen deasetylointi on  
 10 menetelmä, jota on mahdollista käyttää tässä keksinnössä. Vähennetyt hiilihydraatit olivat galaktoglukomannaaneja. Teoreettisen saannon lisäys oli noin 0.9 %, mikä on silti hyvin merkittävä saannon lisäys. Edut tällä käsittelyllä ovat siinä, että ei muodostu mitään syövyttäviä suoloja  
 15 kuten alkaalideasetylontimenetelmässä. Lisätutkimukset johtavat parannettuihin entsyymivalmisteisiin, jotka toimivat tehokkaammin tehdasolosuhteissa.

## PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä mekaanisen massan valmistuksen yhteydessä liuenneiden tai kolloidaaliseen muotoon saatettujen orgaanisten aineiden talteenottamiseksi jolloin kyseinen mekaaninen massa ei ole ollut edeltävän alkaalisen val-
- 5 kaisun tai muun edeltävän prosessin kohteena, joka on suoritettu alkaalisissa olosuhteissa t u n n e t t u massan valmistusprosessin yhteydessä liuenneiden tai kolloidaaliseen muotoon saatettujen galaktoglukomannaanien deasetyloinnista ja tätä seuraavasta, mainittujen deasety-
- 10 loitujen glukomannaanien saostuksesta kiinteälle faasille.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä t u n n e t t u siitä, että kiinteä faasi on kuitu samasta mekaanisesta massasta; toisen mekaanisen massan, puolike-
- 15 miallisen tai kemiallisen massan kuitu; tai orgaaninen tai epäorgaaninen lisäaine.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä t u n n e t t u siitä, että deasetylointi suoritetaan alkaalisissa olosuhteissa pH-alueella 8.5 - 12 ja lämpötila-alueella 40 - 90°C.
- 20 4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä t u n n e t t u siitä, että pH pidetään alueella 9 - 9.5 ja lämpötila alueella 50 - 70°C.
5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä t u n n e t t u siitä, että deasetylointi suoritetaan
- 25 esteraasientsyymien tai esteraasiaktiiviteettia sisältävän entsyymiseoksen avulla.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä t u n n e t t u siitä, että entsyymillä tai entsyymiseoksella on asetyyliesteraasiaktiiviteettia.
- 30 7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä

t u n n e t t u siitä, että entsyymillä tai entsyymiseoksella on asetyyli-glukomannaani-esteraasiaktiviteettia.

8. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 7 mukainen menetelmä  
t u n n e t t u siitä, että deasetylointi suoritetaan

- 5 massasta poistetussa kiertovedessä oleviin galaktoglukomannaaneihin ja että kiertovesi siinä olevien glukomannaanien deasetyloinnin jälkeen palautetaan seokseen, johon sisältyy yksi tai useampi massalaatu ja mahdollisesti orgaanisia tai epäorgaanisia lisäaineita.

- 10 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä

t u n n e t t u siitä, että pH säädetään noin 5 - 6:en lisäämällä hapotusainetta jos on tarpeen ennen kuin kiertovesi johdetaan takaisin massaan.

10. Menetelmä mekaanisen massan saannon ja lujuusominais-

- 15 suuksien parantamiseksi, jolloin mainittu mekaaninen massa ei ole ollut edeltävän alkaalisen valkaisun tai muun edeltävän prosessin kohteena, joka on suoritettu alkaalisissa olosuhteissa, t u n n e t t u liuenneessa tai kolloidaalisessa muodossa olevien galaktoglukomannaanien deasety-
- 20 loinnista alkaalisissa olosuhteissa pH-alueella 8.5 - 12 ja lämpötila-alueella 40 - 90 °C tai esteraasientsyymien tai esteraasiaktiviteettia sisältävän entsyymiseoksen avulla, ja tätä seuraavasta, mainittujen deasetyloitujen glukomannaanien saostuksesta sen mekaanisen massan kuiduille,
- 25 jonka valmistuksesta mainitut liuenneet ja kolloidaaliset galaktoglukomannaanit olivat lähtöisin.

## PATENTKRAV

1. Förfarande för återvinning av organiska ämnen som lösts eller bringats i kolloidal form i samband med framställning av mekanisk massa, varvid ifrågavarande mekaniska massa ej förut genomgått alkalisk blekning eller någon annan process  
5 under alkaliska betingelser kännetecknat av deacetylering av galaktoglukomannaner som lösts eller bringats i kolloidal form i samband med massaframställningen, och därpå följande utfällning av de deacetylerade glukomannanerna på en fast fas.
- 10 2. Förfarande enligt patentkravet 1 , kännetecknat därav, att den fasta fasen är fiber av samma mekaniska massa; fiber av en annan mekanisk massa, en halvkemisk eller kemisk massa; eller ett organiskt eller oorganiskt tillsatsämne.
- 15 3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2 kännetecknat därav, att deacetyleringen utförs under alkaliska betingelser i pH-området 8.5 - 12 och temperaturområdet 40 - 90 °C.
- 20 4. Förfarande enligt patentkravet 3 kännetecknat därav, att pH hålls inom området 9 - 9.5 och temperaturen inom området 50 - 70 °C.
5. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2 kännetecknat därav, att deacetyleringen utförs med hjälp av ett esterasenzym eller en enzymblandning innehållande  
25 esterasaktivitet.
6. Förfarande enligt patentkravet 5 kännetecknat därav, att enzymet eller enzymblandningen har acetylesterasaktivitet.
7. Förfarande enligt patentkravet 6 kännetecknat därav, att enzymet eller enzymblandningen har acetyl-glukomannan-  
30 esterasaktivitet.

8. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 7  
kännetecknat därav, att deacetyleringen utförs på  
galaktoglukomannanerna som finns i cirkulationsvattnet, som  
avlägsnats från massan och att cirkulationsvattnet jämte  
5 däri befintliga glukomannaner efter deacetyleringen  
återförs till en blandning som innehåller en eller flera  
massakvaliteter och eventuellt organiska eller oorganiska  
tillsatsämnen.
9. Förfarande enligt patentkravet 8 kännetecknat därav, att  
10 pH regleras till ca. 5 - 6 genom tillsats av  
surgörningsmedel om så fordras innan cirkulationsvattnet  
återförs till massan.
10. Förfarande för förbättring av utbytet av mekanisk massa  
och dess styrke-egenskaper, varvid ifrågavarande mekaniska  
15 massa ej förut genomgått alkalisk blekning eller någon  
annan process under alkaliska betingelser kännetecknat av  
deacetylering av galaktoglukomannaner som befinner sig i  
löst eller kolloidalt tillstånd under alkaliska betingelser  
i pH-området 8.5 - 12 och temperaturområdet 40 - 90 °C  
20 eller med hjälp av ett esterasenzym eller en enzymblandning  
innehållande esterasaktivitet, och därpå följande  
utfällning av de nämnda deacetylerade glukomannanerna på  
fibrerna hos den mekaniska massa från vars framställning de  
nämnda lösta och kolloidala galaktoglukomannanerna härrör.