

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
LUT Kemiantekniikka
Kuitu- ja paperitekniikan laboratorio
Kandidaatintyö

Kandidaatintyö

Puuperäiset polymeerit synteettisten sideaineiden korvaajina

Simo Mertanen
0327504

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
Teknillinen tiedekunta
Kemiantekniikka

Simo Mertanen

Puuperäiset polymeerit synteettisten sideaineiden korvaajina

Kandidaatintyö

2014

44 sivua, 13 kuvaa ja 1 taulukko

Tarkastajat: Professori Kaj Backfolk
DI Sami-Seppo Ovaska

Hakusanat: Sideaineet, dispersiopäällystys, puuperäiset polymeerit.

Tämän kandidaatintyön aiheena oli löytää biojalostamon näkökulmasta käyttökelpoisia tuotantoreittejä puuperäisistä materiaaleista bioperäisiin kemikaaleihin, joilla olisi mahdollista korvata synteettisiä sideaineita. Tällä hetkellä suurin osa sideaineista ja päällystemateriaaleista tuotetaan uusiutumattomista luonnonvaroista, kuten maakaasusta ja öljystä. Lopputuotteiden kierrätettävyyden ja vihreyden ohella yksi metsäteollisuuden tulevaisuuden trendejä on pyrkiä irti öljy- ja maakaasuriippuvuudesta. Muutoksella voidaan säästää sekä ympäristöä, että rahaa. Biopohjaisilla drop-in kemikaaleilla ja muilla biopohjaisilla vaihtoehdoilla tämä on mahdollista

Tässä työssä tutkittiin ja havainnollistettiin mahdollisin tuotantoreitein useiden tällä hetkellä käytössä olevien sideaineiden korvaamista biopohjaisilla versioilla. Työ tehtiin kirjallisuustutkielmana, eikä siihen kuulunut laboratoriokokeita.

Työn ensimmäisessä osassa painopiste on biojalostamossa ja dispersiopäällystyksessä. Toisessa osassa esitellään tällä hetkellä käytettyjä sideaineita ja niiden mahdollisia biopohjaisia korvaajia tuotantoreitteineen. Työn toissijainen tarkoitus oli selvittää lyhyesti mitä muita puuperäisiä komponentteja voidaan käyttää suoraan paperin ja kartongin päällystämiseen. Viimeiseksi on esitelty vielä lyhyesti kaupallisesti käytössä olevia biomuoveja ja päällysteitä.

ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology
Faculty of Technology
LUT Chemtech

Simo Mertanen

Wood based polymers as a replacement for synthetic binders

Bachelor's thesis

2014

44 pages, 13 figures and 1 table

Examiners: Professor Kaj Backfolk
M. Sc. Sami-Seppo Ovaska

Keywords: Binders, Dispersion coating, wood based polymers.

The primary target of this work was to find viable pathways, in the biorefinery point of view, from woodbased materials to biobased chemicals as a substitute for synthetic binders. Currently most of the binder and coating materials are produced from non-renewable resources, mostly from oil and natural gas. In forest industry, decreasing oil and natural gas dependency is one of the most important aspects in the future, as well as enhancing the products recyclability and lowering the carbondioxide footprint. This will save both environment and money. With biobased drop-in chemicals and other biobased replacement for oil based products, this is possible.

In this work several currently used binder and coating chemicals were examined and possible substitution pathways illustrated in terms of biobased products. The work was done as a literature work and did not include any laboratory experiments.

In the first part the focus is in biorefinery concept and dispersion coating, and in the second part currently used binders and their possible substitutes with possible chemical pathways are illustrated. Secondary target of the work was to make a short review of what other wood based components could be directly used for paper and paperboard coating applications. Last part of the work consists of a short review to some currently commercially used bio-plastics and coatings.

SISÄLLYSLUETTELO

SISÄLLYSLUETTELO	4
1 JOHDANTO	6
2 BIOJALOSTAMOT	8
2.1 Biojalostamon raaka-aineet	10
2.1.1 Selluloosa.....	10
2.1.2 Hemiselluloosa	10
2.1.3 Ligniini	11
2.1.4 Uuteaineet.....	12
2.2 Biojalostamon tuotteet	12
2.2.1 Kaasutus.....	13
2.2.2 Hydrolyysi	14
2.2.3 Fermentaatio	15
3 DISPERSIOPÄÄLLYSTYS	16
3.1 Päällystettävät tuotteet ja niiden ominaisuudet.....	16
3.2 Päällystysmenetelmät	17
3.3 Dispersiot ja niiden koostumus.....	19
4 DISPERSIOPÄÄLLYSTYKSEN POLYMEERIT	22
4.1 Nykyisten sideaineiden korvaaminen biopohjaisella.....	22
4.1.1 SB-lateksi.....	24
4.1.2 Akrylaatit	26
4.1.3 PVA	28
4.1.4 EVOH	29
4.1.5 PVDC.....	30
4.2 Muut puusta saatavat päällystemateriaalit.....	30
4.3 Kaupalliset biopohjaiset sideaineet.....	34
5 JOHTOPÄÄTÖKSET JA NIIDEN ARVIOINTI	37
6 LÄHTEET	39

TERMIT**Symboli- ja lyhenneluettelo**

Cobb	Veden absorption arvo, [g/m ²]
CMC	Karboksimetyyliselluloosa
DMSO	Dimetyylisulfoksidi
EVOH	Etyylivinyylialkoholi
HMF	Hydroksimetyylifurfuraali
LA	Maitohappo
LDPE	Matala-tiheyksinen polyeteeni
PAC	Polyakrylaatti
PE	Polyeteeni
PET	Polyeteeni
PHA	Polyhydkorialkanoaatti
PHB	Polyhydroksibutyaatti
PLA	Polymaitohappo
PVA	Polyvinyylialkoholi
PVDC	Polyvinyliideenikloridi
SB	Styreeni-butadieeni

1 JOHDANTO

Fossiilisten raaka-aineiden vähentyminen ja kallistuminen, kiristyneet päästövaatimukset sekä entistä ympäristötietoisempi yhteiskunta ovat olleet suurina vaikuttimina teollisuustuotannon muutoksessa kohti vihreämpää ja ympäristön kannalta kestävämpää suuntaa.

Paperi- ja kartonkituotteet ovat perinteisesti olleet valmistettu uusiutuvista luonnontuotteista, mutta päällystyskomponentteina on käytetty sellaisia uusiutumattomista luonnonvaroista valmistettuja päällystekomponentteja, jotka aiheuttavat päästöjä ja kierrätysongelmia. Paperi- ja kartonkituotteilla olisi mahdollista olla entistäkin vahvemmin kestävä kehityksen uranuurtajia, mikäli näitä hyvin yleisesti öljystä ja maakaasusta tuotettuja komponentteja voitaisiin korvata bioperäisillä vaihtoehdoilla.

Puun rakennetta ja sen mahdollisuuksia tulevaisuuden kemikaalien raaka-aineena on tutkittu vielä suhteellisen vähän ja suuri osa sellutehtaan raaka-aineesta päätyy energiantuotantoon, vaikka mahdollisuuksia korkeamman jalostusarvon tuotteisiin on monia. On hyvin todennäköistä, että vähintäänkin osa fossiilisista raaka-aineista valmistetuista kemikaaleista tullaan korvaamaan biopohjaisilla vaihtoehdoilla tulevaisuudessa ja siksi alan tutkimus on tärkeää. Tämän kandidaatintyön ensisijaisena tavoitteena on havainnollistaa synteettisiä sideainekomponentteja korvaavien puuperäisten polymeerien tuotantoreittejä biojalostamon näkökulmasta ja antaa muutamia esimerkkejä tällä hetkellä tutkimuksien alla olevista sovellutuksista.

Työssä esitellään aluksi puuperäiseen raaka-aineeseen perustuvan metsäbiojalostamon toimintaperiaate, rakenne ja mitä tuotteita biojalostamosta on nykyisten sellutehtaan tuotevirtojen lisäksi saatavissa. Seuraavana kerrotaan dispersiopäällystyksestä ja tuotteista, joita tällä tavalla päällystetään. Biojalostamon toiminnan ja päällystysmenetelmän lisäksi työssä esitellään, mitä vaihtoehtoisia tai korvaavia polymeerejä sellunvalmistuksen yhteydessä biojalostamosta voitaisiin tuottaa paperin ja kartongin päällystyksen

dispersiopäällystyksessä. Työssä esitellään myös puun rakenneosista suoraan saatavien päällystekomponenttien käyttökohteita ja ominaisuuksia päällystyksessä, sekä muita biopohjaisten sideainekomponenttien sovellutuksia.

2 BIOJALOSTAMOT

Muovin tuotanto maailmassa oli vuonna 2010 265 miljoonaa tonnia, josta Euroopan osuus oli 57 miljoonaa tonnia. Euroopassa tästä kokonaismäärästä käytettiin 39 % erilaisiin pakkausmateriaaleihin, johon kuuluvat mukaan myös paperin ja kartongin päällystemateriaalit. (Plastics - the facts 2011) Puuston hemiselluloosan vuosittainen tuotanto on noin neljännes puun kasvusta, joka puuston kasvaessa 10 miljardia tonnia vuodessa tarkoittaa 2,5 miljardia tonnia (Nimz *et al.* 2000). Voidaan siis päätellä, että raaka-ainetarastot bioperäisten muovien, muiden päällystekomponenttien ja kemikaalien tuotantoon ovat lähes ehtymättömät. Sellun hinta on pitkäkuituisen sellun osalta ollut hyvällä tasolla, yli 850 \$/adt ja lyhytkuituisen sellun osalta on hinta pysytellyt yli 750 \$/adt. Sekä lyhytkuituisen, että pitkäkuituisen sellun hinta notkahti vuoden 2009 aikana (Jordan 2014).

Kasvavan öljyn hinnan myötä pyrkimykset öljyriippuvuuden vähentämiseen sekä ympäristönäkökohdat ovat lisänneet kiinnostusta biopolymeerien käytölle paperin ja kartongin päällystyksessä. Mielenkiinnon lisääntymiseen ovat vaikuttaneet samanaikainen öljyn hinnan nousu ja bioperäisten sideaineiden hinnan lasku. Vuoden 2014 alkuun öljyn hinta on jo pitkään pysytellyt yli 100 \$/barreli, eikä hinnan alentumiselle ole näkyvissä kestäviä perusteita. (Nasdaq 2014; Guzman 2010) Biopolymeerien käyttöön vaikuttavia tekijöitä voidaan yleisesti katsoen olevan viisi:

1. *Poliittiset linjaukset*, joihin voidaan sisällyttää alueelliset tukitoimet, hinnoittelu ja verotus, lait ja säädökset sekä muut poliittiset toimenpiteet.
2. *Markkinat*. EU, Aasia ja muu maailma alueina. Markkinoihin vaikuttavat mihin tuotteita käytetään, asiakkaiden vaatimukset hinnan ja laadun suhteen sekä nykyisin asiakkaiden tietoisuus tuotteiden ekologisuudesta.
3. *Raaka-ainetuotanto*. Poliittisin keinoin voidaan vaikuttaa meneekö bioperäinen raaka-aine ruuantuotantoon, energiantuotantoon vai muun teollisuuden käyttöön. Lainsäädännöllä on tähän suuri merkitys.

4. *Tuotanto ja prosessointi.* Fossiilisten raaka-aineiden saatavuus ja hinta verrattuna bioperäisiin sekä yrityksen arvoketjut ja tuotantorakenne vaikuttavat bioperäisten raaka-aineiden käyttöön.
5. *Jätteen määrä ja laatu.* Ympäristökuormituksen vähentäminen bioperäisten ja biohajoavien raaka-aineiden lisäämisellä, johon raaka-aineiden ja päästöjen hinnalla on suuri merkitys. (Wolf 2005)

Biojalostamot ovat tehdaskokonaisuuksia, joissa uusiutuviin luonnonvaroihin perustuvista raaka-aineista tuotetaan kemikaaleja, energiaa ja muita tuotteita, kuten esimerkiksi sellua. Biojalostamot luokitellaan sellutehtaan yhteydessä toimiviin integroituihin metsäbiojalostamoihin ja omana tuotantoyksikkönään toimiviin biojalostamoihin.

Biojalostamoissa voidaan muokata puuperäisiä polysakkarideja erilaisiksi kemikaalien ja lopputuotteiden rakennusosiksi. Polysakkaridit käsitellään bioteknisesti ja kemiallisesti hydrolyysillä, fermentaatiolla, teollisilla entsyymeillä, termisellä ja katalyyttisellä konversiolla, tai niille voidaan tehdä biokonversio muokatuilla mikro-organismeilla. (Harlin 2008)

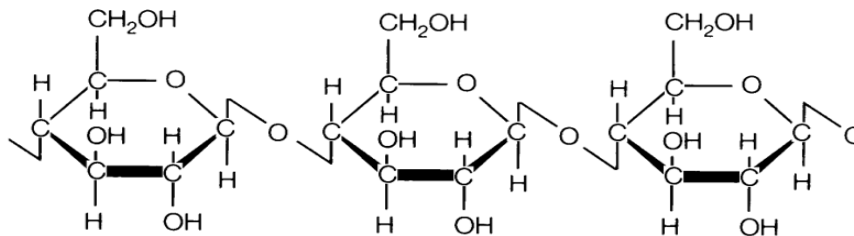
Biomassa voidaan pilkkoa pienemmiksi molekyyleiksi esimerkiksi kaasuttamalla se synteetikaasuksi. Synteetikaasu voidaan taas muokata monin eri keinoin erilaisiksi hiilivedyiksi tai vaikkapa metanoliksi. Näitä välituotteita voidaan hyödyntää lopputuotteiden valmistuksessa käyttämällä hyvin perinteisiä ja petrokemiasta tunnettuja synteetimenetelmiä. Tämä tuotantoreitti vaatii paljon energiaa ja kannattavuuden kannalta on tärkeää löytää kustannustehokkaimmat tuotantoreitit ja optimoida prosessit mahdollisimman hyvin. (Gallezot 2007)

Toisaalta osa biomassasta voidaan biojalostamokonseptien mukaisesti muokata tunnistetuiksi platform-kemikaaleiksi, joita on US Department of Energyn toimesta tunnustettu 12 kappaletta. Platform-kemikaalit ovat sellaisia, joista voidaan katalyyttisesti muokata laaja kirjo erilaisia jatkojalosteita hyvin erilaisiin käyttökohteisiin, esimerkiksi paperin ja kartongin päällystykseen. (Gallezot 2007)

2.1 Biojalostamon raaka-aineet

2.1.1 Selluloosa

Selluloosa (kuva 1) on rengasmaisten sokereiden muodostama glykosidisiin sidoksin sitoutunut polymeeriketju. Selluloosa muodostuu sokereiden muodostamista alkeisfibrilleistä, joissa on noin 40 selluloosamolekyyliä liittyneenä toisiinsa. Selluloosan polymerisaatioaste on n. 10000 ja se on suurin yksittäinen uusiutuva polymeeri maailmassa. (Seppälä *et al.* 2005)

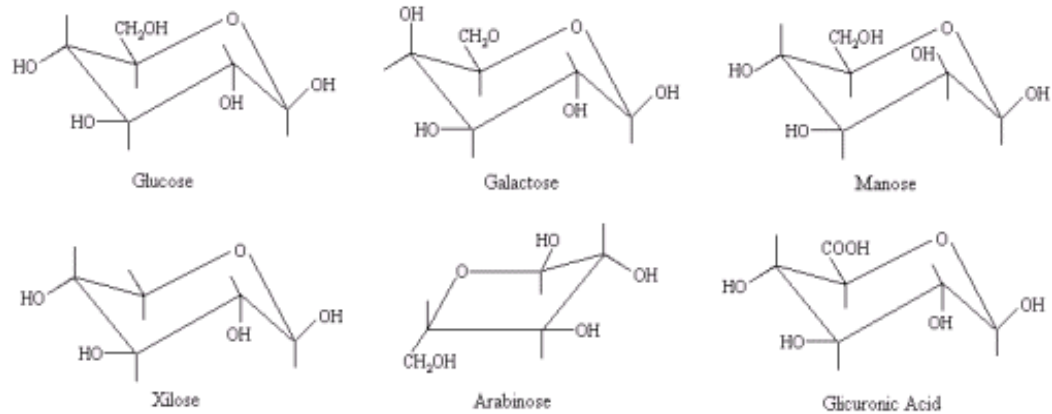


Kuva 1 Selluloosan rakenne (The Biochem Synapse).

2.1.2 Hemiselluloosa

Hemiselluloosa on selluloosan lailla rengasmaisten sokereiden muodostama polymeeriketju (kuva 2). Hemiselluloosien merkitys on toimia linkkinä selluloosan ja ligniinin välillä ja niiden polymerisaatioaste on vain n. 200. Havupuiden hemiselluloosa koostuu pääosin galaktoglukomannaanista ja lehtipuiden vallitseva hemiselluloosa on glukuroniksylaania. Hemiselluloosalla on ratkaiseva merkitys kuitujen sitoutumisessa toisiinsa ja sen liiallista liukenemistä pyritään välttämään keiton aikana. Hemiselluloosaa on puun lajista riippuen 28–37 %. Talteenotto keittoliemestä ennen sen polttoa on taloudellisesti ajatellen järkevää, sillä lämpöarvoltaan hemiselluloosa on selvästi huonompaa kuin ligniini. (Seppälä *et al.* 2005) Hemiselluloosan talteenottoon ennen keittoa on olemassa useita eri tapoja: autohydrolyysi ja happohydrolyysi, kuumavesi-uutto ja alkaalierotus. Näistä happohydrolyysi on tällä hetkellä saannon kannalta paras vaihtoehto. (Huang *et al.* 2007) Happohydrolyysillä lehtipuun

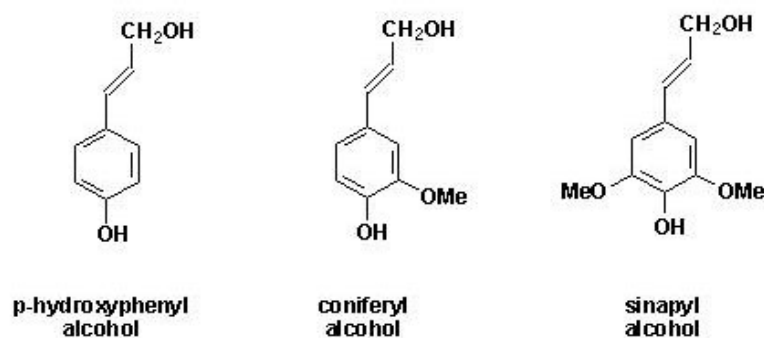
hemiselluloosasaanto on autohydrolyysiä parempi, joskin vaikutukset selluloosan saantoon voivat olla negatiivisia. (Mendez *et al.* 2010)



Kuva 2 Hemiselluloosan monomeerit (Savage Research Group).

2.1.3 Ligniini

Ligniini on koniferyyli- (guajasyyli), sinappyli- (syringyyli) ja p-kumaryylialkoholista muodostunut (kuva 3) amorfinen ja verkkomainen polymeeri, jonka tehtävänä on sitoa kuidut toisiinsa. Suurin ligniinipitoisuus on kuidun sekundääriseinämässä ja sitä on puulajista riippuen 20–40 %. Havupuiden ligniini koostuu suurilta osin guajasyyliligniinistä, kun taas lehtipuilla ligniini on muodostunut guajasyyli-syringyyyliligniinistä. Sellunkeiton yhteydessä ligniinistä pyritään poistamaan mahdollisimman suuri osa ilman liiallisia hiilihydraattihäviöitä. (Alen 2011)



Kuva 3 Ligniinin kolme prekursoria (Gerbera laboratory).

Ligniinin muokkaamiseen käytetään kemiallista käsittelyä tai kaasutusta hiilimonoksidia ja vetyä sisältäväksi synteetikaasuksi, josta voidaan muokata erilaisia alkoholeja kuten metanolia, tai esimerkiksi biodieseliä ja muita liikennepolttoaineita (Alen 2011).

2.1.4 Uuteaineet

Kolmen aiemman puun pääkomponentin lisäksi puusta ja varsinkin se kuoresta löytyy monenlaisia eri molekyylipainon yhdisteitä. Uuteaineet voidaan jaotella rasvaliukoisiin ja vesiliukoisiin. Rasvaliukoisia komponentteja ovat hartsihapot, monoterpeenit, triglyseridit, steryyliesterit, rasvahapot ja sterolit. Vesiliukoisia uuteaineita ovat fenolit, lignaanit, flavonoidit, tanniinit, sokerit ja erilaiset suolat. Varastointi vaikuttaa uuteainepitoisuuksiin ja esimerkiksi rasvahappojen määrä kasvaa ja haihtuvien yhdisteiden laskee varastoinnin myötä. (Hietanen 2007)

2.2 Biojalostamon tuotteet

Puuperäisestä biomassasta voidaan tuottaa eri menetelmien avulla monia teollisuudessa yleisesti käytettyjä kemikaaleja. Näitä menetelmiä ovat pyrolyysi, kaasutus, entsymaattinen- ja happohydrolyysi sekä kemiallinen fraktiointi. Metsäbiojalostamon yleisimpiä tuotteita ovat esimerkiksi erilaiset nestemäiset polttoaineet, monet hiilivedyt, etanoli, metanoli ja butanoli. Biomassasta voidaan

tuottaa myös suoraan käytettävien kemikaalien lisäksi myös niin sanottuja platform-kemikaaleja, jotka toimivat lähtöaineina hyvin monille eri jatkojalosteille, kuten tässä työssä käsitellyille dispersiopäällystyksessä käytetyille polymeereille. (Alén 2011)

2.2.1 Kaasutus

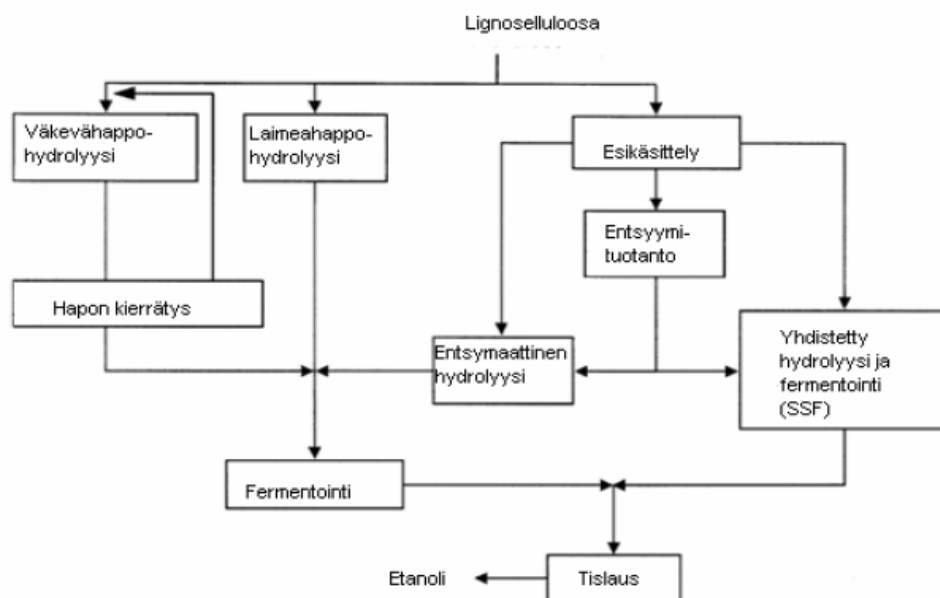
Biomassa voidaan kaasuttaa biojalostamalla synteetikaasun muotoon, jolloin muodostuu synteetikaasuseos, jossa on enimmäkseen hiilimonoksidia ja vetyä. Kaasutus on terminen prosessi ja suoritetaan hyvin korkeassa, yli 1200 asteen lämpötilassa. (Kuuttila 2010) Synteetikaasun molekyyleistä on mahdollista tuottaa hyvin monenlaisia jatkojalosteita ja lopputuotteita, kuten esimerkiksi etanolia ja siitä edelleen dehydrauksella etyleeniä. Etanoli ja etyleeni toimivat molemmat platform-kemikaalina hyvin monelle jatkojalosteille. Etanolista voidaan tuottaa erilaisia estereitä ja eettereitä, sekä etyleenistä aldehydejä, alkoholeja ja happoja tai sitä voidaan suoraan polymeroida polyetyleeniksi. Tällä tavoin tuotettu PE on kyllä biopohjainen, mutta biohajoava se ei vielä ole. Myös metanolia on mahdollista tuottaa synteetikaasusta ja siitä edelleen akryylihappoa, etikkahappoa, alkoholeja, metyylikloridia ja formaldehydiä. Synteetikaasua nitraamalla saadaan lisäksi ammoniakkia. Fischer-Tropsch menetelmällä synteetikaasua voidaan jalostaa erilaisiksi liikennepolttoaineiksi ja vahoiksi. (Kamm & Kamm)

Biomassan kaasutus on noussut viime vuosikymmenten aikana houkuttelevaksi Energian- ja kemikaalien tuotantomenetelmäksi ja Metso on esimerkiksi toimittanut maailman suurimman biomassan kaasutuslaitoksen Vaskiluodon Voima Oy:lle. Tuotantolaitos on aloittanut fossiilisten polttoaineiden korvaamisen biomassalla ja tällä hetkellä lähes puolet laitoksen kivihiiilestä korvataan biomassasta saatavalla synteetikaasulla. (Metso 2013) Tulevaisuudessa on nähtävissä entistä enemmän uuden teknologian käyttöä uusiutumattomien energialähteiden korvaamisessa uusiutuvilla luonnonvaroilla niin energian, kuin kemikaalienkin tuotannossa.

2.2.2 Hydrolyysi

Lignoselluloosasta voidaan erottaa arvokkaita komponentteja hydrolyysin avulla. Yleisimmin käytetyt menetelmät ovat happohydrolyysi ja entsyymaattinen hydrolyysi. (Virtanen 2006) Hydrolyysillä on mahdollista päästä parempaan selektiivisyyteen, mutta kustannukset saattavat olla korkeammat. Lignoselluloosa on pilkottava monomeereihin, jonka jälkeen niitä on mahdollista konvergoida hyvin monenlaisiksi kemikaaleiksi suhteellisen yksinkertaisilla katalyyttisillä menetelmillä jatkokäyttöä varten. (Alonso *et al.* 2010) Uutetun massan hyödyntäminen paperiteollisuudessa voi kuitenkin olla haastavaa, sillä sen jauhautuvuus on perinteiseen selluun verrattuna heikompaa. Jauhautuvuusongelmista seuraa jauhatusenergian kulutuksen kasvua, joka taas tarkoittaa kasvavia kustannuksia. Uutetun massan laatuominaisuudet ovat pääsääntöisesti kuitenkin hyvät. (Saukkonen 2014)

Lignoselluloosaa voidaan siis hydrolysoida joko entsyymaattisesti tai happohydrolyysillä. Kuvassa 4 on esitetty hydrolysointiprosessin kaaviokuva lignoselluloosasta etanoliksi. Selluloosaa voidaan käsitellä myös alkalisilla liuoksilla, jolloin tuotteena saadaan alemman molekyylipainon tuotteita, kuten muurahaishappoa, maitohappoa ja etikkahappoa. (Cabiac *et al.* 2011)



Kuva 4 Hydrolyysimenetelmät (Virtanen 2006).

Happohydrolyysissä yleisesti käytetty rikkihappo reagoi hemiselluloosan kanssa ensin esikäsitelyssä laimeana happona ja sitten väkevämpänä. Hemiselluloosa on puuaineksen helpoimmin pilkkoutuva osa ja se saadaan jo laimealla hapolla hydrolysoitaessa eroamaan muusta kiintoaineesta. Jotta kaikki hemiselluloosa saadaan liukenemaan, voidaan tilanteen mukaan käyttää joko laimeahappohydrolyysiä, väkevähappohydrolyysiä tai näiden yhdistelmää.. Happohydrolyysi tapahtuu n. 100 °C lämpötilassa. (Virtanen 2006) Selluloosan hydrolyysillä on vahva aika-lämpötilariippuvuus. Happohydrolyysissä pienempi happokonsentraatio vaatii pidemmän viipymäajan ja kovemman paineen selluloosan heikon liukenevuuden takia. (Hayes *et al.*)

Entsyaattisessa hydrolyysissä hemiselluloosa hydrolysoituu entsyymien avulla glukoosiksi. Reaktio tapahtuu yleisesti 50 °C lämpötilassa ja toisin kuin happohydrolyysissä, viipymäaika on kohtuullisen pitkä. Entsyaattisen hydrolyysin hyötynä on korkea saanto, mutta viipymäajan ollessa jopa vuorokauden, on hyöty suuren mittakaavan teollisessa tuotannossa hieman kyseenalainen. (Galbe *et al.* 2002)

2.2.3 *Fermentaatio*

Puun sokereiden fermentoinnilla, eli käytännössä mädättämisellä, on mahdollista tuottaa erilaisia alkoholeja, kuten etanolia, butanolia, 2,3-butaanidiolia ja glyserolia, monia karboksyylihappoja, kuten maitohappoa, propaanihappoa, sitruunahappoa ja etikkahappoa sekä muita tuotteita, kuten asetonia, aminohappoja, entsyymejä ja hormoneja. Fermentointi on erittäin varteenotettava keino tuottaa kemikaaleja uusiutumattomista luonnonvaroista tuotettujen tuotteiden tilalle. Monia hyvin käyttökelpoisia kemikaaleja voidaan saada esimerkiksi glukoosista. (Alén 2011)

3 DISPERSIOPÄÄLLYSTYS

Dispersiopäällystyks tarkoittaa päällystysaseman avulla paperin tai kartongin pinnalle applikoitavaa polymeeridisversiota, eli lateksia, joka sulkee pinnan antaen paperille lukuisan määrän erilaisia hyödyllisiä ominaisuuksia. Dispersiopäällystyksen yksi tärkeimpiä tarkoituksia onkin antaa lopputuotteelle tietynlaiset lujuus- ja suojaominaisuudet. Kuivaessaan polymeeripartikkeleita sisältävä lateksi muodostaa paperin tai kartongin pinnalle yhtenäisen, huokosettoman filmin ja antaa tuotteelle sen vaatimat ominaisuudet. (Kimpimäki & Savolainen 1997a, Kuusipalo 2008)

3.1 Päällystettävät tuotteet ja niiden ominaisuudet

Dispersiopäällystettyjen tuotteiden kirjo on laaja. Yleisesti dispersiopäällystystä käytetään, samoin kuin ekstruusiopäällystystä, silloin kun halutaan tuotteelle jonkinlainen suojaominaisuus. Tällaisia ominaisuuksia voivat olla esimerkiksi rasvankesto, ilmanläpäisevyys, vedenkesto, vesihöyryn läpäisevyys tai ilmanläpäisevyys. Usein dispersiopäällystetyt tuotteet ovat kosketuksissa hapen, kosteuden ja rasvan kanssa ja päällysteen tulisi kestää kosketus päästämättä esimerkiksi happea tai rasvaa läpi. (Kuusipalo 2008; Kimpimäki & Savolainen 1997)

Yleisimmin dispersiolla päällystettyjä tuotteita ovat erilaiset elintarvikkeiden, pakasteiden, konditoriatuotteiden ja muiden suojaominaisuutta vaativien tuotteiden pakkaukset. Periaatteessa dispersioilla voidaan päällystää kaikkia niitä tuotteita, joita päällystetään PE-päällysteillä. Pakkausten lisäksi dispersioilla voidaan päällystää rasvaisten ruokien ja makeisten käärepaperit ja esimerkiksi kopiopaperin kääreitä estämään veden pääsy paperiin. Hyvin läheinen jokapäiväisessä elämässä käytetty tuote on kertakäyttöastiat, joissa veden- ja rasvankesto elintarvikkeen kanssa kosketuksiin joutuvalle pinnalle on yleisesti toteutettu dispersiolla. (Kuusipalo 2008; Kimpimäki & Savolainen 1997)

Monet pakkaukset ja kääreet vaativat barriääriominaisuuksia joko rasvaa tai vettä vastaan. Nykyiset ympäristövaatimukset ja raaka-aineiden hinnat ovat johtaneet alentuneisiin päällystemääriin ekstruusiopäällystyksessä ja siten heikompiin barriääriominaisuuksiin. Dispersiopäällystys onkin kehitetty korvaamaan tavanomaista ekstruusiopäällystystä, kuten polyeteenipäällystystä. Dispersiopäällystyksen hyviä puolia on esimerkiksi se, että dispersiopäällystetty paperi, tai kartonki voidaan pulperoida uudelleen ja kierrättää suhteellisen helposti. (Kimpimäki & Savolainen 1997)

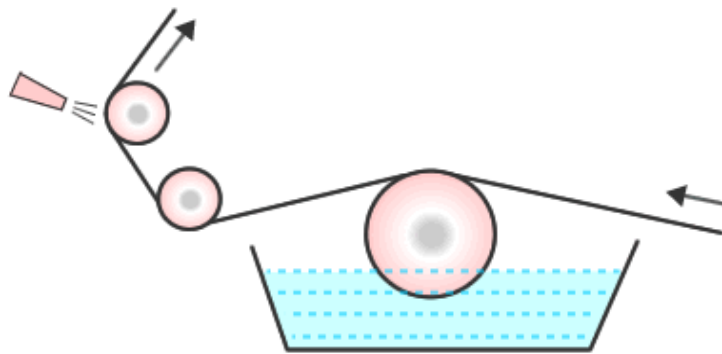
Ympäristövaatimusten ja hintojen takia ekstruusiopäällystyksessä on siis vähennetty päällystemäärää, joka alentaa lopputuotteen ominaisuuksia. Vähentyneestä päällystemäärästä heikentyneet ominaisuudet voidaan kuitenkin nostaa vaadittavalle tasolle esimerkiksi käyttämällä dispersiopäällystystä esipäällystimenä. Dispersiopäällystys ei pysty vielä täysin korvaamaan ekstruusiopäällystystä, sillä barrierdispersiot ovat kalliita verrattuna polyolefiiniperäisiin. Tulevaisuudessa polyolefiinien ja nanokomposiittien käyttö dispersioissa ja eri toiminnallisten päällystekerrosten käyttäminen voi mahdollistaa dispersiopäällystyksen käytön ensisijaisena barrierinmuodostajana, jolloin se voi kustannustehokkuutensa ja materiaali-joustavuutensa ansiosta toimia esipäällystimenä, tai viedä kokonaan markkinoita ekstruusiopäällystykseltä. Myös perinteisesti polyetyleenillä (PET) ekstruusiopäällystettyjen barrierituotteiden kierrätyksen haasteet puoltavat dispersiopäällystyksen kehittämistä, sillä dispersiopäällystetyt tuotteet ovat helpommin pulperoitavissa ja kierrätettävissä. (Kimpimäki & Savolainen 1997; Alen 2011)

3.2 Päällystysmenetelmät

Dispersiopäällystysmenetelmillä voidaan optimoida päällystettävälle materiaalille joko ilmarajapäällystyksellä tasainen päällystypinta tai tasapaksuinen päällystemäärä käyttämällä teräpäällystystä, filminsiirtoa, tai sauvapäällystystä. Tasainen päällystemäärä on barriääriominaisuuksien kannalta parempi, kun taas tasainen pinta on painettavuuden kannalta toimivampi. Usein joudutaan kuitenkin tasapainoilemaan tasaisen pinnan ja tasaisen päällystemäärän välimaastossa.

Toisin kuin ekstruusiopäällystyksessä, dispersiopäällystyksellä ei ole samanlaisia nopeus ja rataleveysrajoitteita ja pH-alue on dispersiopäällystyksessä neutraali tai alkalinen (Kuusipalo 2008)

Dispersion levitys paperin tai kartongin pinnalle voidaan suorittaa joko online- tai offline-päällystyksellä. Online-päällystys on kiinnostanut pitkään pienempien investointi ja operointikulujensa takia, mutta offline-päällystyksellä pystytään kontrolloimaan päällystystapahtumaa tarkemmin ja näin ollen saadaan parempi ja tasalaatuisempi lopputulos. Päällystysasema muodostuu aukirullaimesta, useimmissa tapauksissa osittain polymeeridispersioon upotetusta applikointitelasta, päällystemäärän säätöön tarkoitettuun laitteesta, kuivaimista, jäähdystelasta ja kiinnirullaimesta. Radan pinnalle muodostuvan päällystefilmin oikean päällystemäärän säätöön voidaan käyttää applikointitelan jälkeen olevaa terää, ilmaharjaa, sauvaa, jet-päällystintä tai oikea päällystemäärä voidaan tuottaa suoraan radan pinnalle käyttämällä kuvioitua telaa sekä spray-asemaa. Myös verhopäällystysmenetelmää on käytetty dispersiopäällystyksessä. Kuvassa 5 on esitetty ilmaharjaan perustuva päällystystapahtuma. (Kuusipalo 2008)



Kuva 5 Ilmahrjaan perustuva dispersiopäällystysasema (Asashi kasei chemicals).

3.3 Dispersiot ja niiden koostumus

Dispersiot ovat tyypillisesti erillisistä monomeereista emulsiopolymeroinnin avulla tuotettuja vesi-polymeeriliuoksia, joissa hyvin pienet polymeeripartikkelit muodostavat lisäaineiden ja täyteaineiden kanssa tuotteesta ja tuotantotavasta riippuen 25–70 % kuiva-ainepitoisuuden. Paperin ja kartongin päällystyksessä on dispersioille olemassa pääsääntöisesti kaksi päätehtävää:

1. *Sideaineena toimiminen*: Dispersion sisältämät pigmentit ja lisäaineet on saatava riittävän tehokkaasti sidottua sekä toisiinsa, että pohjapaperiin/kartonkiin.
2. *Barriäärinä toimiminen* jotakin tiettyä ominaisuutta vastaan: Happi-, vesi-, vesihöyry-, rasva- tai esimerkiksi öljybarriäärin muodostaminen vaatii dispersiolta kykyä muodostaa yhtenäinen ja suljettu pinta, jonka toimintaan voidaan dispersion sisältämällä komponenteilla ja päällysteen määrällä vaikuttaa. (Vähä-Nissi *et al.* 2010)

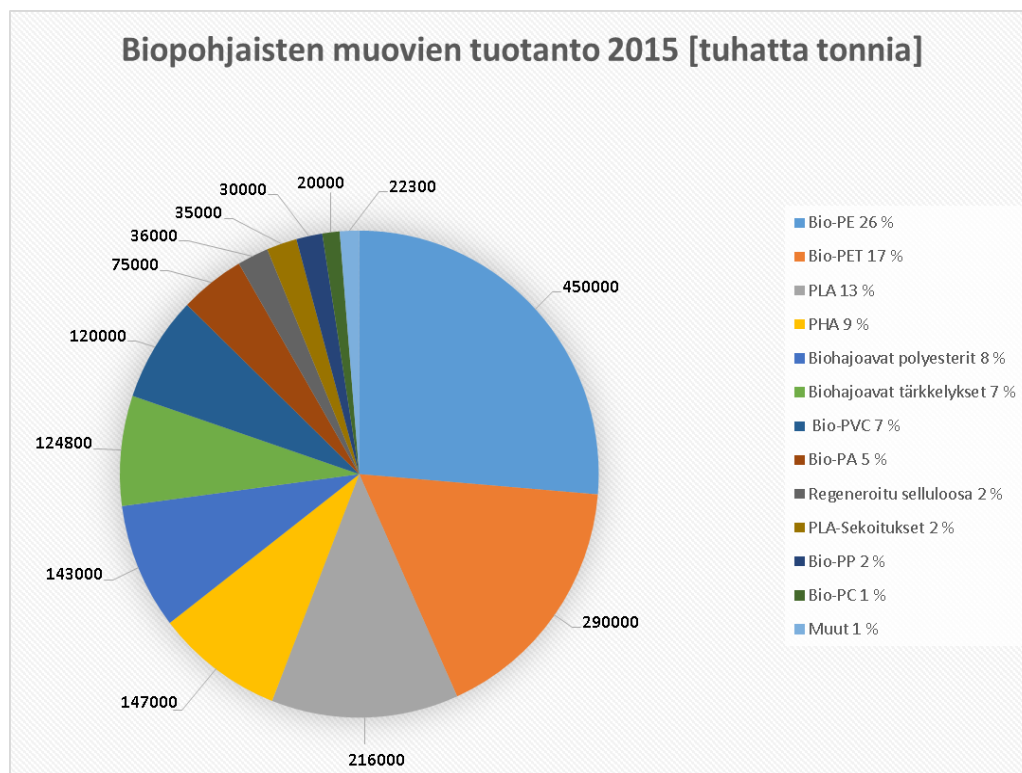
Halutunlaisen päällysteen saamiseksi dispersion tulisi olla vakaa käyttöolosuhteissa, koostua mahdollisimman pienistä partikkeleista ja olla mahdollisimman korkeassa kuiva-ainepitoisuudessa (Vähä-Nissi *et al.* 2010).

Tällä hetkellä erilaiset dispersiot paperin päällystystä, maaleja ja esimerkiksi lääketieteellisuuden käyttöön valmistetaan pitkälti raakaöljypohjaisista tuotteista, joten olisi ympäristökuorman ja öljyriippuvuuden vähentämiseksi tärkeää löytää uusiutuvista luonnonvaroista vaihtoehtoja tuottaa päällystemateriaaleja hankalasti kierrätettävien ja ympäristölle haitallisten komponenttien tilalle. (VTT)

Tyypillisesti polymeeridispersiot sisältävät myös biosideja, ketjunsiiirtäjiä, vaahdonestoaineita, emulgointiaineita, vahoja, paksuntajia, säilöntäaineita, väriaineita ja usein vielä monia muita ainesosia käyttötarkoituksesta riippuen. Polymeeridispersioiden viskositeetti on tavallisesti n. 500–1000 mPa (Kimpimäki & Savolainen 1997, 209)

Bioperäisten dispersioiden markkinat ovat vielä pienet, mutta kehitystyötä näiden eteen tehdään jatkuvasti. On oletettu, että biopolymeeripohjaisten muovien kokonaistuotanto kasvaa vuoteen 2015 mennessä 1,7 miljoonaan tonniin. (Barbosa *et al.* 2012) Biopolymeerien käyttöä päällystyksessä puoltavat ”vihreyden” lisäksi myös mahdollisuus erittäin ohuihin yksikerrospäällysteisiin, suurempi vapaus päällystysresepteihin ja valtioiden tukipolitiikka uusiutuvien luonnonvarojen käytön osalta (Vähä-Nissi *et al.* 2010). Bioperäisten päällystemateriaalien kehitystyö on johtanut jo nyt päällystekomponentteihin, joilla voidaan laskea tuotteen hiilijalanjälkeä ja kustannuksia ominaisuuksia kuitenkin liiaksi menettämättä (Klass 2011).

Kuvasta 6 on havaittavissa, että suuri osa biomuovien käytöstä on sellaisia raaka-aineita, joita käytetään ekstruusiopäällystyksessä. Dispersiopäällystyksen kilpaillessa ekstruusiopäällystyksen kanssa, on oletettavaa, että bioperäisten komponenttien käytön lisääntyminen avaa markkinoita ja mahdollisuuksia myös dispersiopäällystykselle. Huomattavaa on myös PLA:n ja PHA:n yhteenlaskettu osuus biopohjaisten muovien kokonaismäärästä, sillä molempia näitä on mahdollisuus tuottaa suoraan puuraaka-aineesta sellutehtaan yhteydessä.



Kuva 6 Biopohjaisten muovien tuotantoarvio vuonna 2015 (Barbosa *et al.* 2012).

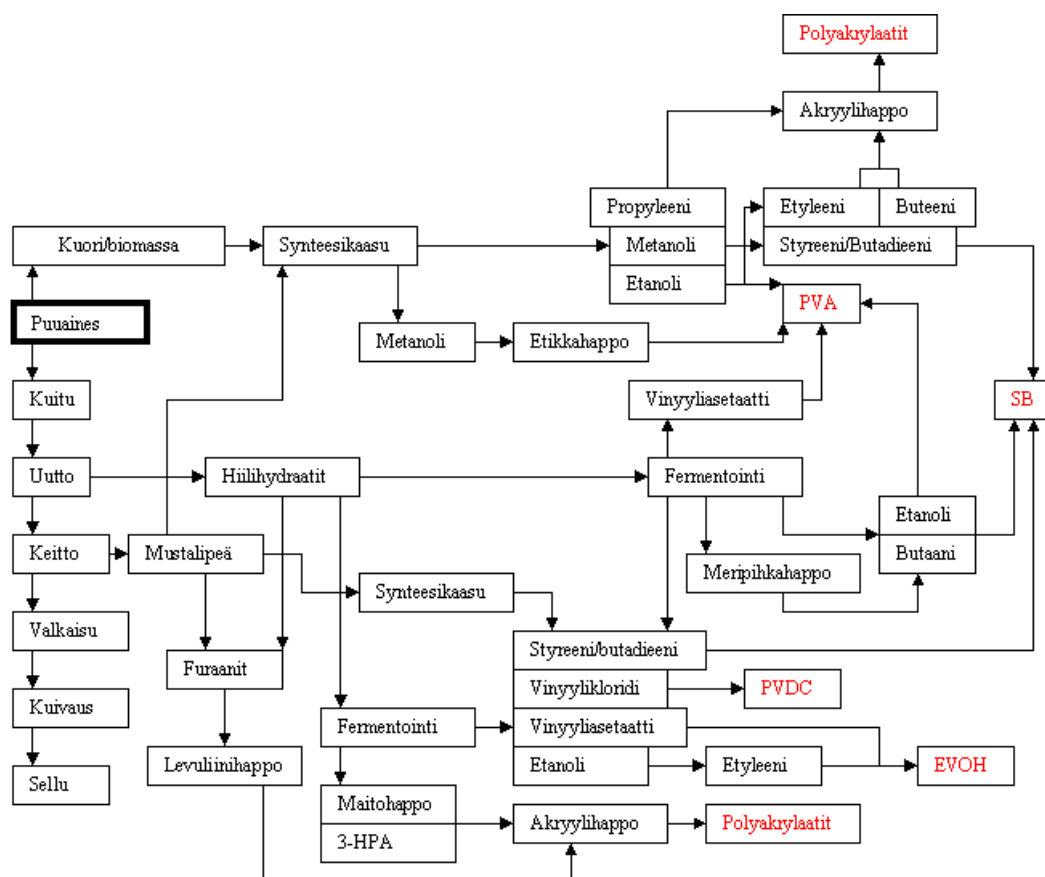
Dispersiopäällystyksessä voidaan käyttää lopputuotteelle haluttujen ominaisuuksien saamiseksi hyvin monenlaisia päällystekomponentteja ja niiden yhdistelmiä. Yleisesti käytetyimpiä polymeerejä ovat tällä hetkellä raakaöljystä katalyyttisesti valmistetut styreeni-butadieeni, erilaiset akrylaatit, etyyliivinyylialkoholi ja polyamidi, sekä maakaasusta tuotetut polyvinylideenikloridi ja polyvinyylialkoholi. Monet kaupalliset dispersiot, esimerkiksi polyvinyyliaasetatti ja styreeni-butadieenilateksi valmistetaan emulsiopolymeroimalla monomeereja. Uusiutumattomiin luonnonvaroihin perustuvien raaka-aineiden hyödyntämistä halutaan vähentää ja niiden korvaamiseen biopohjaisilla tuotteilla tehdäänkin tällä hetkellä paljon työtä (Kuusipalo 2008).

4 DISPERSIOPÄÄLLYSTYKSEN POLYMEERIT

Puun hiilihydraateilla ja ligniinillä on tulevaisuudessa tärkeä rooli metsäbiojalostamojen kehityksessä. Tällä hetkellä selluloosaa, hemiselluloosaa ja ligniiniä käytetään hyvin rajallisesti, vaikka potentiaalia monenlaisiin uusiin sovelluksiin löytyykin. Ligniiniä käytetäänkin hyvin pitkälti vain energian ja prosessihöyryn tuotantoon. Paperin- ja kartongin valmistuksessa ja päällystyksessä käytettäviä fossiilisista raaka-aineista tuotettuja kemikaaleja voidaan tulevaisuudessa korvata osin, tai kokonaan puusta saatavien raaka-aineiden pohjalta jalostetuilla tuotteilla joko niin, että nykyisen uusiutumattomaan luonnonvaraan perustuvalla päällystysmateriaalille tuotetaan puun komponenteista vastaava bioversio, tai vaihtamalla sellainen vastaavat ominaisuudet omaavaan puuperäiseen päällystemateriaaliin.

4.1 Nykyisten sideaineiden korvaaminen biopohjaisella

Kuvaan 7 on koottu yhteenveto luvuista 4.1.1–4.1.5, joissa tuotantoreittejä ja välikemikaaleja käsitellään tarkemmin. Työssä on käsitelty yleisimpiä käytetyistä polymeereistä ja näiden tuotantoreittejä on pyritty havainnollistamaan välivaiheineen. Mahdollisista reiteistä on mallinnettu vain osa ja pääpaino onkin lähinnä osoittaa se, kuinka paljon on olemassa mahdollisuuksia hyödyntää valtavaa vihreää raaka-ainevarastoamme tulevaisuudessa. Taulukkoon 1 on koottu työssä esitettyjen kemikaalien käyttötarkoituksia ja niiden kehitystyön tilannetta tällä hetkellä.



Kuva 7 Dispersiopäällystyksessä käytettyjen polymeerien vihreät tuotantoreitit.

Taulukko 1 Biopohjaisten sideainemateriaalien tutkimus- ja markkinatilanne.

Kemikaali	Käyttö/ominaisuudet	Biopohjaisen vaihtoehdon kaupallinen käyttö
SB-lateksi	Sideaine	Tutkimuskemikaali, käytössä teollisuudessa
Akrylaatit	Sideaine	Tutkimuskemikaali
PVA	Sideaine, OBA kantaja	Tutkimuskemikaali/vähäinen teollinen käyttö
EVOH	Happi-, haju- ja makubarraari	Tutkimuskemikaali
PVDC	Rasvankesto, kemikaali- ja kosteusbarraari	Ei tutkimusta
PLA	Rasvankesto, happibarraari, biohajoava	Käytetään yleisesti
PHA ja PHB	Kosteusbarraari, biohajoava	Käytetään yleisesti
Ligniini	Vesi- ja happibarraari, biohajoava	Tutkimuskemikaali
Hemiselluloosat	Rasvankesto, happibarraari, biohajoava	Tutkimuskemikaali/hyvin vähäisessä käytössä

4.1.1 SB-lateksi

Styreeni-butadieenilateksi on yleisin paperin ja kartongin päällystyksessä käytetty sideaine ja sitä on perinteisesti tuotettu korkealämpöisen höyryn avulla etyleenibentseenistä. Styreenin ja butadieenin osuus dispersiossa on yleensä 60/40, ja suhdetta säätämällä voidaan vaikuttaa lateksin ominaisuuksiin. (Hägglom & Komulainen 2005)

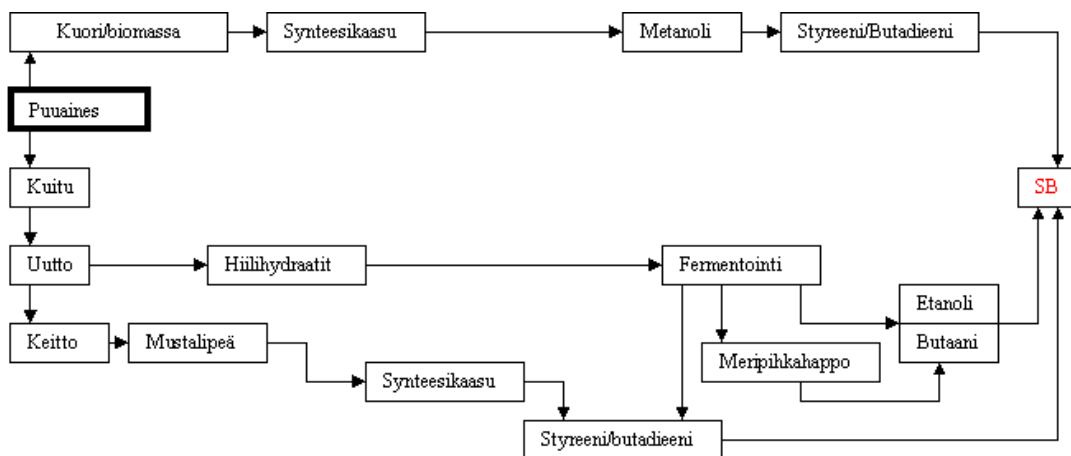
Fossiilisista lähtöaineista peräisin oleva SB-lateksi on kuitenkin mahdollista korvata puun hemiselluloosan C6 sokereista fermentaation, tai mustalipeän kaasutuksen kautta tuotetulla SB-lateksilla (kuva 8). Fermentointiprosessissa sokerit reagoivat bakteerien, kuten esimerkiksi *Klebsiella pneumoniae* avulla butaanidioliksi. (Werpy & Petersen 2004) Prosessi on sinällään yksinkertainen, mutta riittävän saannon aikaansaaminen on rajoittanut prosessin kehitystä. Paljon aikaisemmin Yu & Saddler onnistuivat tutkimuksissaan nostamaan saantoa jopa 50 % käyttämällä erilaisia lisäaineita prosessissa, vaikkakaan kaikkea lähtöainetta ei edelleenkään pystytty hyödyntämään. (Yu & Saddler 1982) 2,3-Butaanidioli muunnetaan tämän jälkeen joko Lebedev-prosessin, tai katalyyttisen dehydrauksen kautta styreeniksi ja butadieeniksi (Werpy & Petersen 2004). Bakteerien avulla fermentointia on tutkittu jo vuosikymmeniä, joten prosessi sinällään on tarkkaan tunnettu. Bakteeripohjaisten prosessien heikkoutena on niiden herkkyys esimerkiksi lämpötilan, pH:n tai muiden olosuhteiden muutoksille. (Ernest *et al.* 1982)

SB-lateksin valmistaminen on mahdollista myös tuottamalla bioreaktorissa puun hiilihydraateista etanolia, joka on teollisuuden eniten käytettyjä kemikaaleja. Prosessissa sokerit pilkotaan monomeereiksi, jotka saadaan erilaisten hiivojen, bakteerien ja homeiden avulla konvergoitua bioetanoliksi. Etanoli puolestaan erotetaan tislauksessa muista ainesosista ja katalysoidaan sekä styreeniksi, että butadieeniksi. Steam-cracking-tekniikan yleistyttyä SB-lateksin tuottaminen etanolista on kuitenkin ollut vähäistä. (Huang *et al.* 2007, Alonso *et al.* 2010) Hemiselluloosan C6-sokereista voidaan myös valmistaa meripihkahappoa, joka toimii lähtöaineena butaanidiolille ja siten SB-lateksille. Mustalipeän kaasutuksessa synteetikaasu muokataan metanoliksi ja etanoliksi, jotka voidaan

konvergoida tolueenin avulla styreeniksi ja erilaisten katalyyttien avulla butadieeniksi. (Werpy & Petersen 2004)

Levuliinihappo on arvokas platform-kemikaali, jota voidaan kahden reaktiivisen ryhmänsä avulla reagoida karboksyylihappona ja ketonina ja siten se voidaan syntetisoida hyvin laajaksi määräksi kemikaaleja. Esimerkiksi SB-lateksin tuotannossa levuliinihappoa on mahdollista hapettaa butaanidioliksi ja siten SB-lateksin raaka-aineeksi. Butaanidiolia tuotetaan tällä hetkellä pääosin hiilivetyypohjaisilla prosesseilla uusiutumattomista luonnonvaroista. (Hayes et al.)

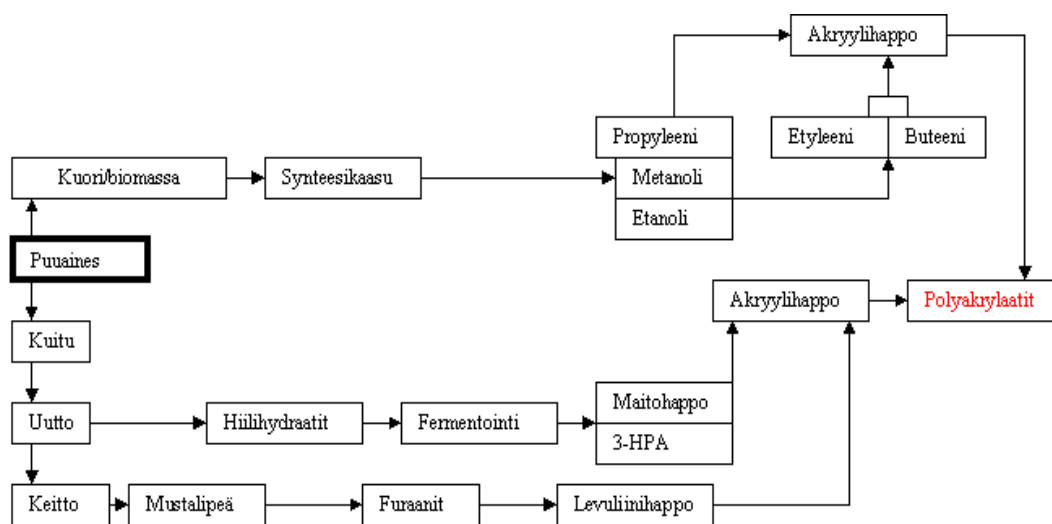
Tuotettaessa selluloosasta levuliinihappoa, muodostuu sivutuotteena muurahaishappoa. Yleensä muurahaishappoa on tuotettu etikkahapon valmistuksen sivutuotteena hiilivetyjä hapettamalla. Tulevaisuudessa muurahaishapolla voi kuitenkin olla suurempi merkitys uutena platform-kemikaalina. (Hayes et al.)



Kuva 8 SB-lateksin tuottaminen.

4.1.2 Akrylaatit

Polyakrylaatteja käytetään yleisesti paperin ja kartongin valmistuksessa dispergointiaineena ja sideaineena. Erilaisia polyakrylaatteja on metsäbiojalostamossa mahdollisuus tuottaa joko synteetikaasun tai fermentaation kautta (kuva 9).



Kuva 9 Akrylaattien tuotanto.

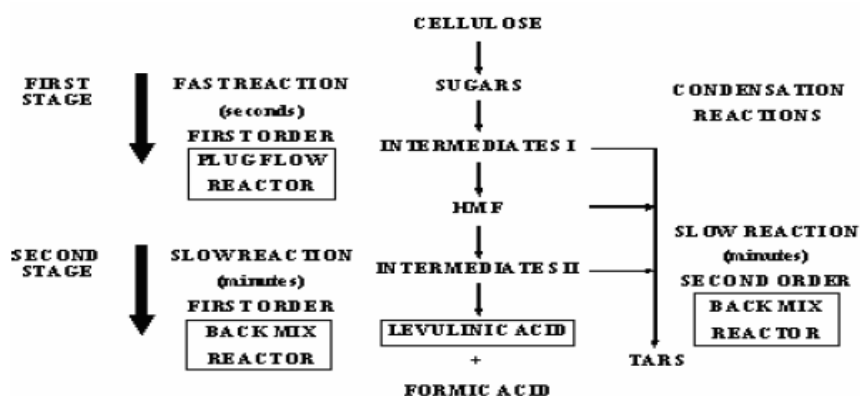
Akrylaatteja synteetikaasusta valmistettaessa biomassa kaasutetaan ja muokataan metanoliksi, josta voidaan valmistaa Fischer-Tropsch menetelmällä propyleeniä. Propyleenistä voidaan taas valmistaa akryylihappoa katalyyttisellä osittaishapetuksella. Akryylihapo polymeroidaan lopuksi polyakryylihapoksi. Synteetikaasusta on myös mahdollista saada akrylaatteja etanolista. Reaktiossa Buteeni ja etyleeni reagoivat muodostaen propyleeniä. (Laskowski et al. 1998, Werpy & Petersen, 2004)

Biomassan fermentoinnilla pystytään tuottamaan butanolia ja propaania, joista molemmista on mahdollista tuottaa akrylaattien valmistuksessa tarvittavaa propyleeniä.

Furaaneja, kuten furfuralia ja HMF:ää voidaan tuottaa sekä, selluloosasta, että hemiselluloosasta. Akrylaattien tuottaminen tapahtuu fermentoimalla C5 ja C6

sokereita hydroksymetyylifurfuraaliksi, joka reagoidessaan happokatalyytin kanssa tuottaa levuliinihappoa. Levuliinihappo on yksi monipuolisimpia platform-kemikaaleja ja se on mahdollista katalysoida akryylihapoksi ja polymeroinnin kautta polyakryylihapoksi. Levuliinihappoa on mahdollista tuottaa myös ligniinistä synteetikaasun kautta. (Werpy & Petersen, 2004) Akryylihappoa voidaan tuottaa myös dehydraamalla glukoosia fermentoidessa saatavaa maitohappoa (Thompson *et al.* 2014), tai sitä voidaan prosessoida glukoosista saatavan 3-hydroksipropionihaposta vahvasti happokatalysoidun dehydrauksen kautta (Ghantani *et al.* 2013).

Lignoselluloosasta voidaan tuottaa BioFine-prosessilla (kuva 10) levuliinihappoa C6-sokereista ja furfuraalia C5-sokereista. Prosessissa biomassa sekoitetaan rikkihapon kanssa kovassa paineessa hyvin lyhyellä ajalla putkireaktorissa, jossa muodostuu HMF:ää. Lyhyen viipymän tarkoituksena on mahdollisten sivutuotteiden muodostumisen minimoiminen. Toisessa vaiheessa HMF prosessoidaan reaktorissa happokatalyytin avulla levuliinihapoksi ja muurahaishapoksi hieman pidemmällä viipymällä (20min). Levuliinihapon saanto on 70–80 % teoreettisesta maksimista, joka vastaa 50 painoprosenttia C6-sokereista. Ksylaanista voidaan tuottaa 90 % selektiivisyydellä HMF:ää kaksifaasisessa reaktorissa käyttäen DMSO:ta selektiivisyyttä parantamaan. (Alonso *et al.* 2010) Furfuraalia saadaan jopa 90 % saannolla hydrogenoimalla C6-sokereista saatua furfuryylialkoholia katalyyttisesti. (Hayes *et al.*)

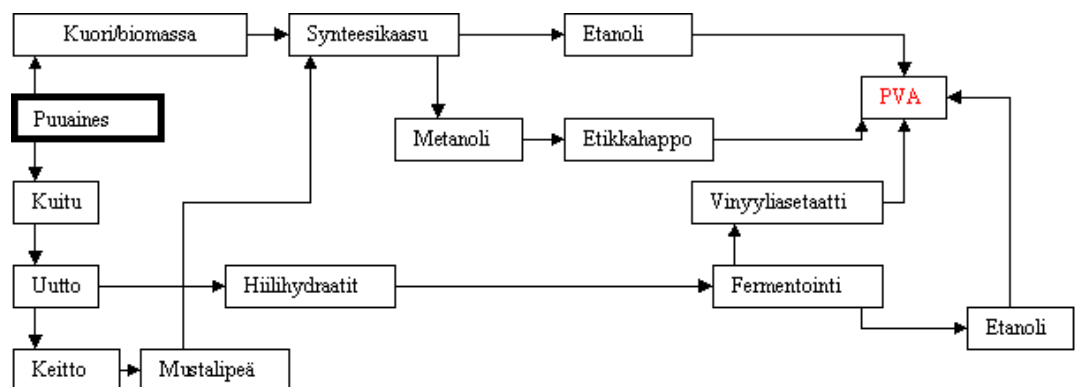


Kuva 10 Levuliinihapon tuotanto BioFine-prosessilla (Hayes *et al.*).

4.1.3 PVA

Maakaasusta tuotettava polyvinyylialkoholi on myös erinomaisen sidoskykynsä takia hyvin yleisesti käytetty polymeeri dispersiopäällystyksessä. Lisäksi sillä on tärkeä ominaisuus paperin ja kartongin päällystyksessä optisen kirkasteen kantajana

Puuperäisestä raaka-aineesta PVA:ta voidaan tuottaa puun sokerikomponenteista synteetikaasun, tai fermentaation kautta (kuva 11). Kaasutuksessa sokerit muuttuvat hiilimonoksidiksi ja vedyksi, joista saadaan rodiumkatalysoidulla OXO-synteetillä etanolia. Etanolista pystytään taas valmistamaan etyleeniä, johon etikkahappoa hapettavasti lisäämällä pystytään tuottamaan polyvinyylialkoholia, tai polyvinyyliasetaattia. (Werpy & Petersen 2004) Etikkahappoa etyleenin reagenssiksi voidaan tuottaa synteetikaasusta saadusta metanolista (Kamm & Kamm 2007). Etanolia hydrolyysireaktioon ja vinyyliasetaattia suoraan polymerisointireaktioon voidaan tuottaa myös fermentoimalla C6-sokereita (Alén 2011). Fermentaatiosta saadun etikkahapon estereistä voidaan etyleenin ja hapen avulla tuottaa vinyyliasetaattia, josta polymeroimalla saadaan PVA:ta (Conteras *et al.* 2008). Bioperäistä PVA:ta tuotetaan esimerkiksi Aasian markkinoille, jossa sitä käytetään moniin käyttötarkoituksiin, kuten esimerkiksi paperin päällysteisiin. (NNFCC 2012)



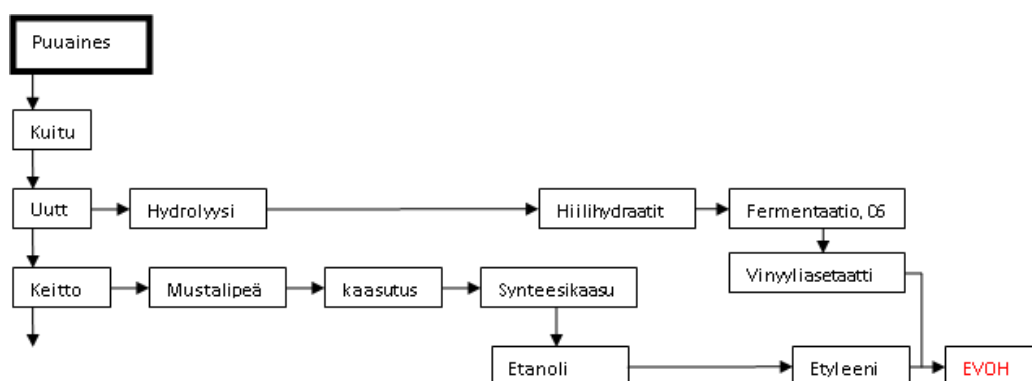
Kuva 11 Polyvinyylialkoholin tuotanto.

4.1.4 EVOH

Etyylivinyylialkoholia käytetään dispersiopäällystetyissä tuotteissa sen erinomaisten barriääriominaisuuksien takia. EVOH:lla päällystetyillä tuotteilla on hyvä happibarriääri ja sen kyky estää makujen ja hajujen läpäisy on elintarvikkeiden kanssa käytettynä tärkeää. (Penttilä 2001)

Maakaasusta tuotettava etyylivinyylialkoholi on mahdollista korvata bioperäisellä EVOH:lla (kuva 12). Puun hiilihydraattien C6-sokerien fermentoitaessa saadaan vinyyliasetaattia, joka reagoidessaan joko synteetikaasusta Fischer-Tropsch menetelmällä, tai fermentaatiolla tuotetun etyleenin kanssa tuottaa etyylivinyylialkoholia. (Alén 2011)

Etyleenin tuotanto etanolista on mahdollista esimerkiksi silika-, titaani- tai alumiinikatalyyttisellä dehydraatiolla fixed-bed-tyyppisessä reaktorissa, jossa lämpötila on noin 370 - 450 astetta. Prosessin kannattavuus on hyvin riippuvainen saannosta, sillä etyleenin puhtausaste vaikuttaa välittömästi tarvittavien puhdistusvaiheiden määrään. (Kagymanova *et al.* 2010) EVOH:n korvaavana materiaalina on Xylophane tuonut markkinoille Ksylaanista valmistetun Skalax-biopäällysteen. Skalaxilla aikaansaadaan happi- haju- ja rasvabarrieri esimerkiksi elintarvikkeiden pakkauspaperille ja -kartongille (Xylophane).

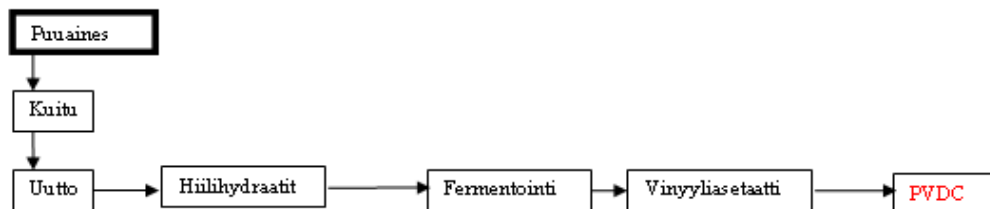


Kuva 12 EVOH:n tuotanto.

4.1.5 PVDC

Polyvinylideenikloridi (kuva 13) on dispersioissa hyvin pitkään käytetty polymeeri, joka on erinomainen barriääri kemikaaleja ja happea vastaan. PVDC:tä voidaan käyttää hyvin monenlaisten kartonki- ja paperilaatujen päällystämiseen joustavien ominaisuuksiensa ansiosta. Lisäksi sillä on hyvät ominaisuudet joko säilyttää kosteus tuotteen sisällä tai estää sen sinne pääsy. Yleisesti PVDC-päällystettyjä tuotteita ovat rasvankestoja vaativat elintarvikkeet sekä sipsien ja makeisten kääreet. (Mulready 1995; Paisley 2007)

Bioperäistä korvaaja PVDC:lle ei vielä ole yksinkertaisella reitillä mahdollista tuottaa. Tulevaisuudessa kuitenkin fermentoimalla C6-sokereita bioreaktorissa on kenties mahdollista avata reitti vinylideenikloridin tuotantoon etyleenin kautta. Fermentaation tuotteena saatavaa etyleeniä voitaisiin muokata vinylideenikloridiksi, josta voidaan polymeroida radikaalimekanismilla suoraan PVDC:ksi. (Alén 2011)



Kuva 13 PVDC:n tuotanto.

4.2 Muut puusta saatavat päällystemateriaalit

PLA

Maitohappoon perustuva PLA on monikäyttöinen materiaali ja yleisin biopolymeereista. Se on karboksyylihappo, jota on mahdollista saada puun glukoosia fermentoimalla. Glukoosi muuttuu fermentaatiossa maitohapoksi (LA), joka kondensoitumisreaktion ja renkaan avautumisen kautta muuttuu suuren molekyyllipainon PLA:ksi. (Plackett 2011; Durant 2006) PLA:ta voidaan käyttää

dispersiona paperin ja kartongin päällystyksessä, jossa tärkeää on kaasuja ja vedenläpäisyä vastaan muodostuva barriääriominaisuus ja se vaikuttaa selvästi päällystetyn tuotteen öljynabsorptioon.. PLA:n WVTR riippuu veden lämpötilasta ja 25 asteen lämpötilassa se sai eräässä kokeessa arvon 172 g/m²/vrk Vesihöyry- ja hiilidioksidibarriäärinä PLA peittoaa esimerkiksi PET:n. (Shogren 1997; Shawaphun & Manangan 2010)

PLA:n laajempimittaisen hyödyntämisen esteenä on ollut sen heikko lämmönsieto, jonka ratkaisemiseksi tehdään paljon työtä tutkimuspuolella. Lisäksi PLA on biohajoava yhdiste, joka on kaupallisesti positiivinen asia. Suhteellisen yksinkertainen valmistusprosessi ja kustannustehokkuus tekevät, PLA:sta mielenkiintoisen materiaalin eri sovellutuksiin tulevaisuudessa. (Plackett 2011)

2-hydroksipropionihappoa, eli maitohappoa, jota saadaan siis polysakkaridien fermentoinnista, käytetään tällä hetkellä NatureWorksin toimesta biohajoavan PLA:n tuotantoon. Kustannustehokkuuden saavuttamiseksi on oleellista pyrkiä vähentämään eri kemiallisia konversiovaiheita ja löytämään yksinkertaistettuja reittejä biomassasta lopputuotteiksi. Eri osaprosessit vaativat energiaa ja saanto kärsii jokaisessa vaiheessa. (Gazellot 2007)

NatureWorksilla on vuodesta 2003 Ingeo-nimikkeellä kulkenut tärkeästä valmistettava bioperäinen PLA-muovi, jolla voidaan päällystää hyvin monenlaisia tuotteita. Kemiallisen rakenteensa ansiosta, sitä on tulevaisuudessa mahdollista tuottaa puuperäisistä raaka-aineista, mikä kuuluukin NatureWorksin tulevaisuuden visioihin. (NatureWorks) Myös esimerkiksi Bio-flex on PLA-pohjainen biomuovi, joka ei sisällä yhtään tärkkelystä (FKUR).

PHA ja PHB

PHA, eli polyhydroksyalkanoaatti on hiilihydraateista bakteerien avulla fermentoimalla saatava polyesteri, josta on mahdollista aikaansaada laaja määrä erilaisia lähtöainekemikaaleja. Nykyään PHA:ta, lähinnä PHB:tä voidaan tuottaa, jopa 250:llä eri bakteerilla. Eri bakteerien käyttö vaikuttaa lopputuotteen laatuun, saantoon ja prosessin nopeuteen. PHA:n ja PHB:n eri sovellutuksilla on mahdollista saada hyvin laaja kirjo erilaisia ominaisuuksia sillä päällystettyä tuotetta parantamaan. (Plackett 2011)

PHA:n yleisimmin elintarvikepakkauksissa käytetty muoto on polyhydroksybutyraatti PHB (Plackett 2011; Liu 2006). Ilmanläpäisevyysarvo on PHB:lla ja PLA:lla lähes sama, joskin PLA:lla päällystetyn paperin kyky vastustaa öljyä on hiukan parempi (Shawaphun & Manangan 2010). Ehkä kiinnostavin ominaisuus on kuitenkin erittäin matala vesihöyryn läpäisyarvo, joka on pakkaussovellusten kannalta erittäin oleellista. PHA tarjoaa päällystetylle tuotteelle hyvän suojan ilmankosteutta vastaan, joka on jopa verrattavissa LDPE:hen. PHB puolestaan käyttäytyy sulamispisteensä ja mekaanisten ominaisuuksiensa kannalta hyvin polypropyleenin kaltaisesti. Biohajoavana päällystemateriaalina sen käytön odotetaan kasvavan tulevaisuudessa. (Liu 2006) Suurin haaste PHA:n ja PHB: tuotannossa on sen eristys prosessista, ja erittäin suuria panoksia on laitettu kustannustehokkaan PHA tuotantoreitin löytämiseen (Plackett 2011).

Kaupallisena tuotteena PHA on ollut jo jonkin aikaa ja esimerkiksi Metabolix tuottaa PHA-pohjaista Mireliä, joka on biohajoava ja bioperäinen uuden sukupolven muovi (Metabolix). Myös BASF alkoi kehittää vuonna 2003 vaihtoehtoa petrokemian tuotteille ja toi markkinoille PHA-pohjaisen EcoFlexin. Kuitenkin PHA:n käytöstä siirrettiin painopistettä myöhemmin biopohjaisen PLA:n tutkimiseen biomuovien tuottamisessa. (Iles & Martin 2010)

Hemiselluloosat ja MFC

Hemiselluloosan suurempi liukenevuus liuottimiin lineaarisen polymeerimallinsa ansiosta mahdollistaa sen erottamisen suhteellisen kustannustehokkaasti muun puuaineksen joukosta esimerkiksi hakkeen alkalikäsitteilyllä. Alkalikäsitteilyn haittapuolena on hemiselluloosan mahdollinen hydrolyysi, jolloin menetetään osa natiivihemiselluloosien ominaisuuksista. Alkalikäsitteilyn jälkeen hemiselluloosat voidaan suodattaa ultrasuodatuksella tai saostaa esimerkiksi hiilidioksidilla. Hemiselluloosasta voidaan valmistaa joko kemikaaleja tai niitä voidaan hyödyntää suoraan paperin ja kartongin päällystemateriaaleina. (Plackett 2011)

Ksylaani ja mannaani ovat hyvin yleisiä soluseinän polysakkarideja, joista voidaan valmistaa hyvän rasvankeston ja matalan hapenläpäisyarvon omaava barriäärifilmi esimerkiksi elintarvikepakkauksiin ja kääreisiin. Puun polysakkaridien käyttö päällystemateriaalina on vielä hyvin varhaisessa kehitysvaiheessa, mutta valtavat raaka-ainevarastot omaavina päällystevaihtoehtoina kiinnostus niitä kohtaan on kasvanut jatkuvasti. (Plackett 2011)

Kehitystyössä on keskitytty parantamaan ksylaani- ja mannaanipohjaisten filmien vedenkestoa, sillä hemiselluloosan hydroksyylioryhmät tekevät niistä helposti kosteuden kanssa reagoivia. Tutkimuksissa on myös selvitetty mahdollisuutta käyttää niitä elintarvikkeissa selektiivisenä happi- tai hiilidioksidibarriäärinä korvaamaan nykyisin käytettäviä materiaaleja. (Mikkonen & Tenkanen 2012, Laine *et al.* 2012) Ksylaania voidaan modifioita esteröimällä, kationisoimalla, metakryloimalla ja karboksimeetyloimalla ja siten vaikuttaa oleellisesti sen ominaisuuksiin paperin ja kartongin päällystemateriaalina. Mikäli liukosellun valmistus maailmalla lisääntyy, tulevat näiden kemikaalien raaka-ainevarastot paremmin saataville. (VTT 2012)

Hemiselluloosapohjaisille sideaineille löytyy myös sovellutuksia paperi- ja kartonkituotteiden ulkopuolelta. Havupuiden hallitsevaa hemiselluloosaa, O-asetyyli-galaktoglukomannaania (AcGGM) voidaan käyttää sideaineina esimerkiksi musteissa. AcGGM:ää on havupuissa noin 10–20 % ja sitä voidaan

erottaa TMP-prosessissa prosessivesiin ja suodattaa sieltä pois. Ilmonen *et al.* mukaan inkjet-musteissa voidaan käyttää 2–4 % AcGGM:ää, jolla saavutetaan parempi musteen adheesio häiritsemättä suuresti musteen suihkutuksen toimintaa. (Ilmonen *et al.* 2013)

MFC:hen, eli mikrofibrilloituneeseen selluloosaan on kohdistunut paljon mielenkiintoa perinteisen lateksin osittaisena korvaajana. VTT:n ja Stora-Enson yhteisessä pilot-hankkeessa testattiin kuudesta tuotetun MFC:n toimivuutta lateksin korvaajana. Kokeessa havaittiin viskositeetin nousu matalilla leikkausvoimilla ja päällystelateksin muuttumista tiksotrooppiseen suuntaan, sekä MFC:tä lisättäessä kiilto aleni. Painettavuuteen MFC:n lisäys ei aiheuttanut merkittävää muutosta, joten kokonaisuudessaan lateksin korvaaminen ainakin osittain MFC:llä on mahdollista. (Pajari *et al.* 2012)

Ligniini

Ligniini on selluloosan ja hemiselluloosan ohella yksi luonnon yleisimpiä raaka-aineita, mutta vain 1–2 % käytetään korkeamman jalostusasteen tuotteiden valmistamiseen ja loput käytetään energian tuottamiseen. Vaikka ligniini yleisesti mielletään lähinnä biopolttoaineeksi, joka alentaa paperin ja kartongin hiilijalanjälkeä, olisi osa siitä järkevää hyödyntää edelleen erilaisiksi korkeamman jalostusasteen kemikaaleiksi. Ligniinin yksi tulevaisuuden käyttökohteista on mahdollisesti kuitupitoisten pakkausmateriaalien päällystemateriaali, sillä rasvahapoilla esteröidyllä ligniinillä on todettu olevan hyvä barriööri kosteutta ja happea vastaan. Kaupallisia sovellutuksia paperin ja kartongin päällystämiseen ei käytännössä vielä ole, mutta tutkimusta tehdään jatkuvasti. (VTT 2012)

4.3 Kaupalliset biopohjaiset sideaineet

Työssä on havainnollistettu monia suoraan puusta saatavia päällyste- ja sideainemateriaaleja. Tämän lisäksi on olemassa myös muista biomassalähteistä saatavia sideainekomponentteja, joita voidaan käyttää paperin ja kartongin päällystämässä.

Näistä yleisin on eittämättä tärkkelys, jota on käytetty jo erittäin kauan paperiteollisuudessa massaliimana ja pintaliimauksessa. Tärkkelystä voidaan modifioida monilla eri tavoilla ja saada siten hyvin laaja kirjo erilaisia ominaisuuksia esille lisäarvoa lopputuotteelle antamaan. Tärkkelyspohjaisia tuotteita voidaan käyttää joko korvaamaan fossiilisista lähteistä olevia komponentteja tai niiden lisänä parantamaan lopputuotteen ominaisuuksia. Biolateksien ominaisuudet eroavat ainakin osittain synteettisten lateksien ominaisuuksista. Sisäisesti ristosilloittuneiden nanopartikkelien ominaisuuksilla voidaan tuottaa lopputuotteelle hyvin erilaisia ominaisuuksia. Korkeiden leikkausvoimien läsnä ollessa muuten hyvin synteettisten lateksien lailla toimivien biolateksien viskositeetti laskee leikkausvoimien kasvaessa, osoittaen tiksotrooppista luonnetta. Tämä saattaa rajoittaa tuotantoa, mikäli biolateksi altistuu erittäin korkeille leikkausvoimille, esimerkiksi päällystysterän alla. Toisaalta, korvaamalla ainakin osa perinteisistä latekseista ajettavuus ja retentio paranevat (Shin *et al.* 2012).

Kaupallisesti huomattavia biopohjaisia tuotteita ovat SCE, Styronin tärkkelyspohjainen lateksi, jonka kerrotaan käyttäytyvän 100 % synteettisten lateksien tavalla (Styron), sekä EcoSphere, nanopartikkelipohjainen biolateksi, jota on tuotettu vuodesta 2008. EcoSphere voidaan räätälöidä kemiallisesti asiakkaan tarpeisiin sopivaksi, sillä on erinomainen sidoskyky ja se voi korvata jopa 25–80 % SB-lateksista paperin ja kartongin pintaliimauksessa. (Ecosynthetix) Biopac valmistaa sekä PLA:sta, että tärkkelyksestä valmistetuilla biohajoavalla päällystemateriaalilla päällystettyjä pakkauskartonkeja. (Biopac)

Muita kaupallisesti merkittäviä biomuovituotteita ovat muun muassa MaterBi nimikkeen alla oleva tuoteperhe, jossa Novamont käyttää tärkkelystä, selluloosaa, kasvisöljyjä ja niiden yhdistelmiä tuottaessaan biohajoavaa ja biopohjaista biomuovia (Novamont), Dynapol, polyesterihartsia jolla erinomainen joustavuus ja pinnan kovuus (Dynapol), Cereplast, erilaisista tärkkelyslähteistä valmistettu biomuovi, jolla voidaan korvata jopa 100 % öljypohjaisista muoveista erilaisissa käyttökohteissa (Cereplast). Näiden lisäksi markkinoilla on Biomax, Du Pontin

biopohjainen hartsi, jolla voidaan pienentää öljyriippuvuutta ja hiilijalanjälkeä paperin ja kartongin päällystyksessä (Du Pont),

Lisäksi markkinoilla on esimerkiksi Beckosol, bioperäisiin öljyihin perustuva alkydilateksi jolla on mahdollista saada erittäin hyvä sidoskyky ja hyvät optiset ominaisuudet (Reichhold), sekä NatureFlex, kierrätettävä ja biohajoava puuperäinen muovi, joka tarjoaa erinomaisen barriäärin öljyä vastaan (Innovia films). Vuonna 2007 Braskem alkoi tuottaa polyetyleenä sokeriruo'osta fermentoinnilla, korvatakseen perinteisen PE:n pakkaus- ja päällystemateriaalina. Kehitystyö on tuonut uusia innovaatioita markkinoille ja biomateriaalien läpilyönti on tapahtumassa hyvää vauhtia (Iles & Martin 2010).

Puupohjaisista sideaineista on myös hyvä mainita karboksimeetyyliselluloosa, CMC, jonka dispersiota on käytetty vuosia. Se on yksi eniten käytettyjä sideaineita ja reologian säätökemikaaleja paperiteollisuudessa. CMC lisää päällysteen viskositeettia ja vaaleutta, mutta hidastaa lateksin migraatiota rataan kuivatuksessa. (Du et al. 2011)

Bioperäisten sideaineiden hinnat ovat viime vuosina tulleet alaspäin ja odotettavissa onkin niiden nouseminen varteenotettaviksi vaihtoehdoiksi perinteisille päällystemateriaaleille. PE, LDPE, PP, PVC, PET, ja SB-lateksi ovat tällä hetkellä hinnaltaan noin 1250–1500 €/tonni, kun taas biopohjaisten hinta vaihtelee hyvinkin suuresti tärkkelyksen 450–700 €/tonni ja erilaisten PHA-laatuja 3000–4000 €/tonni välillä. PLA on yksi yleisimmin käytetyistä bioperäisistä kemikaaleista, jonka hinta 1500 €/tonni on hyvinkin kilpailukykyinen jo tällä hetkellä. (Guzman 2010) Ottaen huomioon sen, että tällä hetkellä käytettäviä, tai niitä korvaavia päällystekomponentteja olisi mahdollista valmistaa jo olemassa olevasta raaka-aineesta, joka nyt päättyy energiantuottoon huonolla hyötysuhteella, nousevat bioperäiset vaihtoehdot hyvinkin nopeasti vertailussa perinteisten sideaineiden rinnalle.

5 JOHTOPÄÄTÖKSET JA NIIDEN ARVIOINTI

Perinteisten metsäteollisuustuotteiden kysynnän lasku varsinkin kehittyneillä markkinoilla on heikentänyt yritysten kannattavuutta jo pidemmän aikaa. Tarve löytää uusia ja kustannustehokkaampia tapoja hyödyntää raaka-aineresursseja on ajanut metsäteollisuuden yritykset tutkimaan puun rakenneosien vaihtoehtoisia käyttötapoja tulevaisuudessa. Öljyn hinnan pitkään jatkunut nousutrendi ja bioperäisten polymeerien hintojen alentuminen tulevat tulevaisuudessa mahdollistamaan uusiutuvien luonnonvarojen käytön paperin ja kartongin valmistuksessa kustannustehokkaasti. Monia erittäin lupaavia sovelluksia on jo olemassa, kunhan tuotantoprosessit saadaan optimoituja tehokkuuden maksimoimiseksi ja kustannusten minimoimiseksi, raaka-aineesta ei ole pulaa.

Työn tarkoituksena oli havainnollistaa dispersiopäällystyksessä käytettävien polymeerien tuotantoreittejä sellutehtaan näkökulmasta. Ensisijaisena tavoitteena oli löytää kemiallisia reittejä puuraaka-aineesta fossiilisia päällystemateriaaleja korvaavaan bio-versioon. Toissijaisena tavoitteena oli selvittää lyhyesti mitä muita puun komponentteja voitaisiin paperin ja kartongin päällystyksessä käyttää.

Metsäbiojalostamokonsepti on vielä perinteiseen metsäteollisuuteen verrattuna lastenkengissä, mutta sellunvalmistuksen rinnalle on mahdollista rakentaa jo olemassa olevista raaka-aineista sellaisia sivuvirtoja, joilla voidaan osittain tai kokonaan korvata fossiilisista raaka-aineista valmistettuja tuotteita. Paperin ja kartongin päällystyksessä käytettävistä sideaineista suuri osa tuotetaan joko maakaasusta tai öljystä ja niiden saatavuus, hinta ja ympäristökuorma on suuri ongelma.

Työssä käsiteltyjen polymeerien mahdollisista tuotantoreiteistä esiteltiin vain osa, sillä tarkoituksena oli havainnollistaa nykyisistä selluteollisuuden raaka-aineista olevan mahdollista näitä tuottaa. Polymeerejä voidaan valmistaa hyvin monien eri välivaiheiden kautta ja onkin hyvin mielenkiintoista, mitkä valmistusmenetelmät tulevat olemaan ne, jotka metsäteollisuudessa jatkossa tulevat yleistymään.

Jotta puuperäiset polymeerit voisivat korvata kokonaan fossiilisesta raaka-aineista valmistetut päällystemateriaalit ja sideaineet, on tutkimusta niiden osalta jatkettava ja löydettävä taloudellisesti kannattavia tapoja valmistaa näitä. Kierrätettävyys ja vihreys ovat päivän sanoja, joten biopohjaiset tuotteet ovat tulevaisuuden sana. Markkinoilla on jo tällä hetkellä erilaisia tärkkelykseen perustuvia biolatekseja sekä muita puun rakenneosiin perustuvia sideaineita ja barriääripäällysteitä, mutta tutkimus- ja kehitystyö on vielä pahasti kesken. Bioperäiset side- ja päällysteaineet ovat osa ympäristön kannalta kestävämpää tulevaisuutta ja niiden markkina-arvo tulee jatkossa nousemaan.

6 LÄHTEET

Alen, R. *Biorefining of Forest Resources*, Paperi ja Puu Oy, Helsinki, 2011.

Alonso, D., Jesse, Q., Bond, A. *Catalytic conversion of biomass to biofuels*. Green Chemistry vol 12, 2010.

Barbosa, M., Blauw, R., Gosselink, R., Van Dee, R., Jörgenssen, H., Mandl, M., McLaughlin, M., Smith, M., Wilke, T. *Biobased chemicals, Value added products from biorefineries*. IEA Bioenergy, task 42, 2012.

Biopac, www.biopac.com 3.10.2014

Cabiac, A., Guillon, E., Chambon, F., Pinel, C., Rataboul, F., Essayem, N. *Cellulose reactivity and glycosidic bond cleavage in aqueous phase by catalytic and non catalytic transformations*. Applied Catalysis A: General 402 (2010) 1-10.

Canteras, J., Naranjo, J., Ramires, S., Martinez, D. *Vinyl acetate from ethylene, acetic acid and oxygen industrial plant simulation*. Chemical engineering department, National university of Colombia, 2008.

Cereplast, www.cereplast.com, 4.10.2014

Du Pont, www.dupont.com, 4.10.2014

Du, Y., Zang, Y., Fang, S., Xu, Y. The influence of CMC on paper coating properties. *Advanced materials research*, 236-238 (2011).

Durant, Y. *Recent developments on polylactic acid*. Advanced polymer laboratory, University of New Hampshire, 2006.

Dynapol, www.dynapol.com, 29.9.2014

Ecosynthetix, Sustainable chemistry alliance,
<http://www.suschemalliance.ca/investments/ecosynthetix.html>, 3.10.2014

Ernest, K., Yu, C., Saddler, J. *Enhanced Production of 2,3-Butanediol by Klebsiella pneumoniae Grown on High Sugar Concentrations in the Presence of*

Acetic Acid. Biotechnology Group, Forintek Canada Corporation, Eastern Laboratory, Ontario, Canada, 1982

European Plastics News,

www.europeanplasticsnews.com/subscriber/newscat2.html?cat=14&channel=400&id=5021, 17.10.2014

FKUR, www.fkur.com, 1.10.2014

Galbe, M., Zacchi, G., 2002. *A review of the production of ethanol from softwood*. Applied Microbiology and Biotechnology 59(2002)

Gallezot, P. *Catalytic routes from biomass to fine chemicals*. Institute de recherches sur la catalyse – CNRS, France, 2007.

Ghantani, V., Lomate, S., Dongare, M., Umbarkar, S. *Catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid using calcium*. Green chem 15 (2013).

Harlin, A. *Visio muovien tulevaisuudesta ja 6. sukupolven biomateriaalit*. Muovi – Plastics, Lahti, 2008.

Guzman, D. *Bioplastic development increases with new applications*. Icis chemical business, 2010

Hayes, D., Ross, J., Hayes, M., Fitzpatrick, S. *The biofine process: Production of levulinic acid, furfural and formic acid from lignocellulosic feedstocks*. University of Limerick, Ireland, 2008.

Hietanen, M. *Hiokkeen laatu vaihtelua aiheuttavat tekijät ja vaihteluiden vaimentamismahdollisuudet*, Diplomityö LUT, 2007.

Huang, H., Ramaswamy, S., Tschirner, U, W., Ramarao, B, W. *A review of separation technologies in current and future biorefineries*. Separation and purification technology vol 62(2007).

Hägglom-Ahnger, A., Komulainen, P. *Paperin ja kartongin valmistus 3*, Gummerus kirjapaino, Jyväskylä, 2005.

Icis, www.icis.com, 17.10.2014

Iles, A., Martin, A. Expanding bioplastics production: sustainable business innovation in the chemical industry. University of California, Berkeley, USA, 2010.

Ilmonen, A., Kela, L., Jokiahho, K. *Method of printing*. Teknologian tutkimuskeskus, VTT, 2013.

Innovia films. www.innoviafilms.com, 27.9.2014

Kagyrmanova, A., Chumachenko, V., Korotkikh, V., Kashkin, V., Noskov, A. *Catalytic dehydration of bioethnaol to ethylene: Pilot-scale studies and process simulation*. Boreskov institute of catalysis, Novosibirsk, Russia 2010.

Kamm, B. Kamm, M. 2007 *Das konzept der bioraffinarie*. Chemie Ingenieur Technik, vol. 5(2007)

Klass, C. P. *Biobased materials for paper coating*. TAPPI/PIMA PaperCon, Covington, 2011.

Kimpimäki, T., Savolainen, A. *Barrier dispersion coating of paper and board*. Surface application of paper chemicals, Brander, J. (Ed), Blackie academic and professional, Lontoo, 1997.

Kuusipalo J. *Characterization and converting of dispersion and extrusion coated HD-papers*. PFFC Peer-reviewed paper, 2003

Kuusipalo J. *Paper and paperboard converting*, Papermaking science and technology, book 12. Gummerus Oy, Jyväskylä 2008.

Kuutila, T. *Alkoholipolttoaineiden valmistus katalyyttisesti teollisista sivuvirroista*. Kokkolan yliopistokeskus Chydenius, 2010.

Laine, C., Harlin, A., Hartman, J., Hyvärinen, S., Kammiovirta, K., Krogerus, B., Pajari, H., Rautkoski, H., Setälä, H., Sievänen, J., Uotila, J. & Vähä-Nissi, M. *Hydroxyalkylated xylans – Their synthesis and application in coatings for packaging and paper*, Industrial crops and products, 2012.

Laskowski, C., Hayenga, M., Castillo, M. *Acrylic Acid Production via the Catalytic Partial Oxidation of Propylene*. CENG 403 Project 1: Reactor Design, 1998

Liu, L. *Bioplastics in Food Packaging: Innovative Technologies for Biodegradable Packaging*. Packaging engineering, San Jose state university, 2006.

Mendez, C., Rocha, J., Sousa, G. & Carvalho, G. Extraction of hemicelluloses prior to kraft cooking: a step for an integrated biorefinery in the pulp mill. Department of Chemical Engineering, University of Coimbra, 2010.

Metabolix, www.metabolix.com, 5.10.2014

Metso. Metso-supplied world's largest biomass gasification plant inaugurated in finland,
www.metso.com/news/newsdocuments.nsf/web3newsdoc/8038D4558686BF10C2257B2B004E32C3?OpenDocument&ch=ChMetsoWebEng, 15.4.2014

Jordan, K. Metsä group, osavuositiedot Q1/2014

Mikkonen, K., Tenkanen, M. *Sustainable food packaging materials based on future biorefinery products: Xylans and mannans*. Trends in Food Science & Technology 28 (2012)

Mulready, M. 1995. *Polyvinylidene chloride coatings for packaging*. Daran Hampshire Chemical Corporation, Lexington USA, 1995.

Nasdaq, www.nasdaq.com/markets/crude-oil.aspx?timeframe=10y, 17.10.2014

NatureWorks, www.natureworksllc.com, 27.9.2014

Nimz, H., Scmitt, U., Schwab, E., Wittmann, O., Wolf, F. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley-CVH, 2000.

NNFCC. Biobased products, a market review, 1 (2012).

Novamont, www.novamont.com, 4.10.2014

Paisley, K. *PVDC - New developments, new opportunities*. Solvay advanced polymers, Georgia, 2007

Pajari, H., Rautkoski, H., Moilanen, P. *Replacement of synthetic binders with nanofibrillated cellulose in board coating – Pilot scale studies*. VTT technical research centre of Finland, 2012.

Penttilä, K. *Transmission properties of high barrier coated paperboard packages*. Diplomityö, LUT, 2001.

Plackett, D. 2011. *Biopolymers - New materials for sustainable films and coatings*. Wiley and Sons Ltd, 2011.

Plastics – the Facts, 2011. *An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2010*. 2011. Saataavilla:

[http://www.plasticseurope.org/documents/document/20111107101127-final pe factsfigures uk2011 lr 041111.pdf](http://www.plasticseurope.org/documents/document/20111107101127-final%20factsfigures%20uk2011%20lr%20041111.pdf).

Reichhold, www.reichhold.com, 8.10.2014

Saukkonen, E. *Suullinen tiedonanto*, LUT, 2014

Savage Research Group, www.chereseach.engin.umich.edu/savage/energy.html, 15.4.2014

Seppälä, M., Klemetti, U., Kortelainen, V-M., Lyytikäinen, J., Siitonen, H., Sironen, R. *Paperimassan valmistus*. Opetushallitus. Gummerus kirjapaino Oy, 2005.

Shawaphun, S. & Manangan, T. *Paper coating with biodegradable polymer for food packing*. University of technology, north Bangkok, 2010

Shin, J., Jones, N., Fleming, P., Joyce, M., Lee, D., DeJong, R., Bloemberger, S. *Dynamic water retention properties of biobased latex containing coating colors*. Department of Chemical and Paper Engineering, Western Michigan University, 2012.

Shogren, R. 1997. *Water vapor permeability of biodegradable polymers*. Journal of environmental polymer degradation, 5 (1997).

The Biochem Synapse. www.thebiochemsynapse.wordpress.com/tag/cellulose/, 5.10.2014

Thompson, B., Moon, T., Nielsen, D. 2014. *Hybrid processing strategies for expanding and improving the synthesis of renewable bioproducts*. Chemical biotechnology 30 (2014).

Urban, D. & Takamura, K. *Polymer dispersions and their industrial applications*. Wiley-VCH, Charlotte, USA, 2002.

Virtanen, S. Lignoselluloosan hydrolyysi. Kirjallisuustyö. LUT, 2006.

Vähä-Nissi, M., Laine, C., Talja, R., Mikkonen, H., Hyvärinen, S., Harlin, A. *Aqueous dispersions from biodegradable/renewable polymers*, VTT Technical Research Centre of Finland, Espoo, 2009.

VTT. Tuotteet ja tuotanto, Prowledge Oy, 14.9.2014

VTT. Research highlights in industrial biomaterials, 2012.

Werpy T, Petersen G. *Top value added chemicals from biomass*, U.S department of energy, USA, 2004.

Wolf, O. *Techno-economic feasibility of fargescale froduction of bio-based polymers in Europe*. European commission joint research centre, 2005.

Yu, E., Saddler, J. *Enhanced production of 2,3 Butanediol by klebsiellä pneumoniae grown in high sugar concentration in the presence of acetic acid*. Ontario, Canada, 1982.