

(19)



(11)

EP 3 047 068 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
23.08.2017 Patentblatt 2017/34

(51) Int Cl.:
D21H 27/10 (2006.01) **D21H 17/28** (2006.01)
D21H 19/12 (2006.01) **D21H 19/54** (2006.01)
D21H 21/16 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14771294.7**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2014/069939

(22) Anmeldetag: **18.09.2014**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2015/040134 (26.03.2015 Gazette 2015/12)

(54) **VERPACKUNGSMATERIAL MIT EINER AUF STÄRKE BASIERENDEN
BARRIEREBESCHICHTUNG SOWIE BESCHICHTUNGSMASSE UND VERFAHREN ZUM
HERSTELLEN DESSELBEN**

PACKAGING MATERIAL WITH A STARCH-BASED BARRIER COATING AND COATING MASS AND
METHOD FOR PRODUCING THE SAME

MATÉRIAUX D'EMBALLAGE, AVEC UN REVÊTEMENT BARRIER À BASE D'AMIDON ET
REVÊTEMENT MASSE ET PROCEDE DE PRODUCTION DE CELUI

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL 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 RS SE SI SK SM TR**

• **INNEREBNER, Federico**
CH-8049 Zürich (CH)

(30) Priorität: **18.09.2013 CH 16022013**

(74) Vertreter: **Becker Kurig Straus**
Patentanwälte
Bavariastrasse 7
80336 München (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.07.2016 Patentblatt 2016/30

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 690 170 WO-A1-03/021039
WO-A1-2013/041561 WO-A2-2013/076241
GB-A- 591 370 US-A1- 2007 102 130
US-A1- 2009 107 360

(73) Patentinhaber: **InnoGEL AG**
6331 Hünenberg (CH)

(72) Erfinder:
• **MÜLLER, Rolf**
CH-8055 Zürich (CH)

EP 3 047 068 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

TECHNISCHES GEBIET

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verpackungsmaterial mit einer auf Stärke basierenden Barrierebeschichtung, ein Verfahren zur Herstellung eines Verpackungsmaterials mit einer auf Stärke basierenden Barrierebeschichtung, eine Beschichtungsmasse auf Stärkebasis und deren Verwendung zur Oberflächenversiegelung von Verpackungsmaterialien.

10 STAND DER TECHNIK

[0002] Das Kantonale Labor Zürich hat 2009 in wissenschaftlichen Publikationen auf das Problem der Migration von Mineralölen aus Kartonverpackungen auf sogenannte "trockene" Lebensmittel aufmerksam gemacht. Dieses Problem stellt sich insbesondere bei Verpackungen aus Recyclingkarton. Als Hauptquellen der Mineralölverunreinigung wurden 15 die Druckfarben aus der Zeitungsherstellung, aber auch die Druckfarben zum Bedrucken der Kartonverpackungen identifiziert. Weil die Migration hauptsächlich über die Gasphase stattfindet, kann aber auch bei Einsatz von Frischfaserkarton nicht ausgeschlossen werden, dass Mineralölrückstände aus Sekundärverpackungen oder benachbarten Verpackungen in die Lebensmittel gelangen.

[0003] In einer Publikation von A. Vollmer et al. aus dem Jahr 2011 (Eur Food Res Technol (2011) 232:175-182) 20 wurden 119 Proben von trockenen Lebensmitteln aus verschiedenen Verpackungstypen auf ihren Mineralölgehalt (mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH)) hin untersucht. Neben diesen gesättigten ketten- und ringförmigen Kohlenwasserstoffen (MOSH) spielen auch die aromatischen Kohlenwasserstoffe (mineral oil aromatic hydrocarbons (MOAH)) in Form von Mischungen aus überwiegend alkylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen als relevante Verunreinigungen eine wichtige Rolle. Lebensmittel ohne zusätzliche Umverpackung nehmen bis zu 70% der MOSH und einen grossen 25 Teil der MOAH aus der Verpackung über die Gasphase auf (Migration). Die Mineralölkontaminationen übersteigen dadurch die zulässigen Höchstwerte um ein Vielfaches. Zusätzliche Innenverpackungen aus Papier oder Polyethylen (PE) konnten die Mineralölmigration gemäss dieser Studie nicht einschränken. Die Autoren kamen aber zum Schluss, dass Innenverpackungen aus Polypropylen (PE), Acrylat-beschichtetem PE, Polyethylenterephthalat (PET) oder Folien mit Aluminiumbeschichtung zumindest für einen Zeitraum von 3 Monaten die MOSH Migration in die trockenen Lebens- 30 mittel wirksam verhinderte.

[0004] Zu ähnlichen Schlüssen kam das deutsche Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) bereits in seiner Stellungnahme Nr. 008/2010 vom 09. Dezember 2009. In der Veröffentlichung, die unter http://www.bfr.bund.de/de/fragen_und_antworten_zu_mineraloel_uebergaengen_aus_verpackungsmaterialien_auf_lebensmittel-50470.html erhältlich ist, werden 35 als kurzfristige Handlungsoptionen der Ausschluss des direkten Kontaktes von Recyclingpapier und -karton mit trockenen Lebensmitteln mit großer spezifischer Oberfläche durch Verwendung von Innenbeuteln (z.B. PET-Folien) mit Barrierewirkung vorgeschlagen.

[0005] Solche zusätzlichen Innenverpackungen sind jedoch einerseits aus wirtschaftlichen Gründen nicht erwünscht, da sie die Verpackung verteuern, und andererseits sind sie unökologisch, da sie das Abfallvolumen erhöhen.

[0006] Die Papierbranche versucht daher das Problem der Mineralölverschmutzung im Verpackungsbereich mit weiteren Ansätzen in den Griff zu bekommen. Einerseits wird versucht die Quellen für die Verschmutzung zu beseitigen, indem frisches Kartonmaterial und mineralölfreie Druckfarben eingesetzt werden. Auf diesem Weg können die Verunreinigungen vermieden werden. Der Verzicht auf den Einsatz von Recyclingpapier ist jedoch ökologisch und ökonomisch äusserst nachteilig. 40

[0007] Das Reinigen des Altpapiers vor der Kartonherstellung wäre ebenfalls ein geeigneter Weg um die Mineralölkontamination der Lebensmittel zu verhindern. Um die Migrations-Grenzwerte einzuhalten wird es voraussichtlich nötig sein bis zu 99 % des Mineralöls aus dem Altpapier zu entfernen. Hierzu fehlen jedoch noch die geeigneten grösstechnischen Verfahren und zudem ist jetzt schon absehbar, dass es ein äusserst Kosten- und Ressourcen-intensiver Lösungsweg ist. 45

[0008] Weitere Lösungsansätze liegen bei der Verwendung von Mehrschichtlaminaten und beim Aufbringen von Barrierschichten auf die Innenseite von Kartonverpackungen, um die Migration der Mineralölverschmutzung über die Gasphase zu unterbinden. Sie bietet Herstellern von Papier- und Kartonverpackungen, insbesondere von Faltschachtelkartons und Wellpappenlinern, die Möglichkeit schnell auf den bestehenden Bedarf an neuen Verpackungslösungen zu reagieren ohne auf die ökologisch äusserst sinnvolle Verwendung von Recyclingpapier verzichten zu müssen. 50

[0009] In der WO13076241A2 wird vorgeschlagen wässrige Dispersionen auf Basis von Polyvinylacetat zur Herstellung einer Beschichtung auf folienförmigen Substraten zur Verminderung der Diffusion von ölhaltigen Stoffen aus Verpackungen in Lebensmittel und Medizinprodukte zu verwenden. 55

[0010] Die Barrierschicht auf Polyvinylacetat-Basis ist aber nicht wasserlöslich und stört damit das Recycling eines derart behandelten Kartons in derzeit üblichen Recyclingverfahren. Ausserdem trübt die Verwendung einer syntheti-

schen, schlecht bioabbaubaren Beschichtung das Ansehen der Kartonverpackung als ökologisch äusserst vorteilhafte Verpackungslösung. Da solche Beschichtungen zudem vergleichsweise teuer sind, besteht weiterhin Bedarf nach kostengünstigen, ökologisch sinnvollen Beschichtungsmitteln mit einer guten Barrierewirkung.

[0011] In der Papierindustrie sind Beschichtungen auf Stärkebasis bekannt. Diese werden beispielsweise in der Papierstreicherei in Streichfarben verwendet, um Karton mehr Festigkeit zu geben, oder zur Verbesserung der Papiereigenschaften, wie z.B. Vermindern von Stauben und Glättung von Oberflächen, zur besseren Bedruckbarkeit. Stärke entwickelt beim Kochen in Lösung bereits bei geringen Feststoffanteilen eine hohe Viskosität. So kann beispielsweise eine 10%ige Stärkelösung bei 40°C eine Viskosität von >5'000 mPas haben und ist damit in üblichen Streichverfahren nicht brauchbar. Daher werden i.d.R. teilabgebaute Stärken eingesetzt mit mittleren Molekulargewichten von $M_w < 1'000'000$ g/mol um bei höheren Feststoffanteilen die Viskosität der Stärkelösung und damit der Beschichtungsmasse in einem handhabbaren Rahmen zu halten (beispielsweise eine 50%ige Stärkelösung mit einer Viskosität von <3'000 mPas bei 40°C).

[0012] Stärkebeschichtungen aus derartigen, abgebauten oder teilabgebauten Stärken sind relativ spröde und brechen bei der Herstellung der Kartonverpackungen leicht. Insbesondere den mechanischen Beanspruchungen beim Falzen und Rillen der Kartonage halten solche Beschichtungen nicht stand, so dass unerwünschte Fehlstellen in der Beschichtung entstehen durch die wiederum Mineralölrückstände in die verpackten Lebensmittel migrieren können. Derartige Zusammensetzungen sind daher als Barrierebeschichtung nicht brauchbar.

[0013] Somit stehen die Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften und die Barrierewirkung der Beschichtung in Widerspruch zu den Anforderungen, die vom Beschichtungsverfahren gestellt werden. Dieses Problem ist gegenwärtig noch nicht zufriedenstellend gelöst.

[0014] Eine Aufgabe der Erfindung ist somit die Bereitstellung von verbesserten Zusammensetzungen für die Beschichtung von Verpackungsmaterialien, welche in wirtschaftlich sinnvoller Art und Weise eingesetzt, effizient und kostengünstig auf flächige Substrate aufgebracht werden können und dabei gleichzeitig eine hervorragende Barriereeigenschaft aufweisen.

DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0015] Die Aufgabe wird durch die Merkmale der unabhängigen Ansprüche gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den abhängigen Ansprüchen wiedergegeben.

[0016] Die vorliegende Erfindung betrifft gemäß einem ersten Aspekt ein mehrschichtiges Verpackungsmaterial, umfassend ein flächiges Substrat und mindestens eine darauf aufgebrachte Barrierschicht auf Stärkebasis.

[0017] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung dieses Verpackungsmaterials.

[0018] Die Erfindung betrifft weiterhin eine Beschichtungsmasse, welche zur Herstellung des erfindungsgemäßen Verpackungsmaterials geeignet ist und bevorzugt für die Herstellung des Verpackungsmaterials eingesetzt wird.

[0019] Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung einer auf Stärke basierenden Beschichtungsmasse zum Oberflächenversiegeln von Verpackungsmaterialien, um die Migration von beispielsweise im Verpackungsmaterial enthaltenen lipophilen Verunreinigungen in das Packgut zu verhindern oder zu verringern. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen werden hierfür bevorzugt eingesetzt.

[0020] Lipophile Verunreinigungen im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen Mineralölverunreinigungen, die beispielsweise von Rückständen von Druckfarben in recyceltem Papier herrühren. Die Verunreinigungen umfassen lineare, ringförmige und aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere MOSH und/oder MOAH.

[0021] Stärke hat als natürliches Polymer aus nachwachsenden Rohstoffquellen den entscheidenden Vorteil, dass der Preis im Vergleich zu den synthetischen Produkten niedrig und die Umweltbilanz positiv ist. Ein weiterer Vorteil ist, dass Stärke bereits in der Papierindustrie etabliert ist und in den bestehenden Recyclingverfahren keinen Störfaktor darstellt.

[0022] Gemäss der vorliegenden Erfindung kommt eine Beschichtungsmasse in Form einer Lösung mit langkettigen, also hochmolekularen Stärkemolekülen zum Einsatz, die effizient mit hohem Feststoffgehalt auf ein geeignetes Substrat bzw. eine Trägerschicht eines Verpackungsmaterials, vorzugsweise auf Papier, Pappe oder Karton, aufgebracht werden kann und anschliessend auf dem Substrat zu einer zusammenhängenden Barrierschicht bzw. einem zusammenhängenden Barrierefilm verfilmt wird.

[0023] Diese Barrierschicht schränkt die Migration von lipophilen Verunreinigungen aus der Verpackung oder durch die Verpackung in das verpackte Gut wesentlich ein oder verhindert diese ganz. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass langkettige Stärketypen sinnvoll zur Beschichtung eingesetzt werden können und die Verwendung langkettiger Stärketypen in der Barrierebeschichtung außerdem zu wesentlich besseren mechanischen Eigenschaften und Barriereeigenschaften der Beschichtung führt.

[0024] Die erfindungsgemässe Beschichtungsmasse wird als Lösung, vorzugsweise als wässrige Lösung, eingesetzt, deren Feststoffanteil als Hauptkomponente Stärke enthält. Die Barrierewirkung hängt entscheidend davon ab, dass eine flächendeckende Barrierebeschichtung erhalten wird, die praktisch frei von Fehlstellen (z.B. Pinholes) ist, und dass die

Barrierebeschichtung flexibel und dabei nicht klebrig ist, damit das so erhaltene mehrschichtige Verpackungsmaterial, beispielsweise das beschichtete Papier, mittels der in der Verpackungsindustrie üblichen Rill- und Falztechniken bearbeitet werden kann, ohne dass die Barrierebeschichtung dabei nennenswert beschädigt oder beeinträchtigt wird. Nur so kann sichergestellt werden, dass das Packgut, beispielsweise die verpackten Lebensmittel, auch bei längerer Lagerdauer ausreichend vor dem Eintritt der vorstehend genannten Verunreinigungen geschützt ist/sind.

[0025] Die erfindungsgemässe Beschichtungsmasse basiert auf Stärke. Je tiefer das Molekulargewicht der eingesetzten Stärke ist, umso spröder wird die Stärke bzw. der daraus hergestellte Barrierefilm, selbst bei höheren Weichmachergehalten. Spröde Filme sind als Barriere unbrauchbar, da sie leicht brechen bzw. Risse bilden und damit einen Durchtritt von Verunreinigungen ermöglichen. Andererseits nimmt die Viskosität von Stärke in Lösung mit dem Molekulargewicht der eingesetzten Stärke massiv zu. Die Viskosität in Lösung wird primär von den grössten Stärke-Makromolekülen dominiert. Doch um die Stärkemasse auf ein Verpackungsmaterial, beispielsweise ein Papier, wirtschaftlich applizieren zu können, ist eine niedrige Viskosität der zur Beschichtung eingesetzten Masse erwünscht. Im Fall von hochmolekularen Stärken kann die Viskosität der Lösung durch den Einsatz eines niedrigen Feststoffgehalts, der mit einem hohen Wassergehalt der Lösung korreliert, erreicht werden. Dieses Wasser muss bei der Herstellung der Verpackungsmaterialien jedoch unter hohen Kosten weggetrocknet werden.

[0026] Den Ausweg aus dieser Situation eröffnet der erfindungsgemässe Ansatz, bei dem besonders vorteilhafte Zusammensetzungen für die Beschichtung von Verpackungsmaterialien entwickelt wurden.

Beschichtungsmasse

[0027] Die erfindungsgemässe Beschichtungsmasse wird aus einer Beschichtungszusammensetzung erhalten, welche die nachfolgend für die Beschichtungsmasse genannten Bestandteile umfasst, wobei für die mindestens eine Stärke jede Stärke mit einem Molekulargewicht M_w von mindestens oder mehr als 0,8 Millionen g/mol verwendet werden kann. Die Stärke(n) sowie die gegebenenfalls weiter vorhandenen festen und/oder flüssigen Zusatzstoffe werden typischerweise in eine wässrige Lösung, vorzugsweise in Wasser, eingerührt. Die Begriffe Beschichtungszusammensetzung und Beschichtungsmasse unterscheiden sich dadurch, dass die Beschichtungsmasse im Sinne der vorliegenden Patentanmeldung die direkt zum Beschichten einsetzbare oder eingesetzte Zusammensetzung meint, in der die Stärke bereits in gelöster Form vorliegt.

[0028] Sofern nichts anderes angegeben wird, bezeichnet die Abkürzung M_w immer das Gewichtsmittel des Molekulargewichts.

[0029] Die erfindungsmässe auf Stärke basierende Beschichtungsmasse umfasst

- mindestens eine Stärke,
- 0-70 Gew.-% Weichmacher,
- 0-50 Gew.-% eines polymeren Zusatzstoffs oder mehrerer polymerer Zusatzstoffe,
- 0-5 Gew.-% eines Additiv oder einer Additivmischung, und

Wasser.

[0030] Sofern nicht anderes angegeben ist gilt für die vorliegende Patentanmeldung, dass alle angegebenen Stärkeanteile auf die Summe der Anteile aus Stärke plus Weichmacher plus Wasser bezogen sind. Entsprechend sind die Weichmacheranteile auf die Summe aus Stärke plus Weichmacher bezogen. Der Anteil des/der polymeren Zusatzstoffe ist auf die Summe aus Stärke plus polymerer Zusatzstoff bezogen. Der Anteil des/der Additive ist auf die trockene Mischung bzw. Zusammensetzung bezogen.

[0031] Der Wasseranteil versteht sich als der Rest zu 100 Gew.-%, wobei ein Füllstoffanteil, sofern vorhanden, bei der Kalkulation nicht berücksichtigt wird.

[0032] Die Stärke liegt in der einsatzbereiten, fertigen Beschichtungsmasse in gelöster Form vor.

[0033] Gemäß einer möglichen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht die Beschichtungsmasse aus der mindestens einen Stärke, wobei deren Anteil, bezogen auf Stärke, Weichmacher und Wasser, gemäß der nachfolgend erläuterten Tabelle 1 ermittelt wird, 0 - 70 Gew.-% mindestens eines Weichmachers, 0-50 Gew.-% mindestens eines polymeren Zusatzstoffs, 0-5 Gew.-% mindestens eines Additivs, und eines Rests Wasser auf 100 Gew.-%.

[0034] Die untere Grenze für das Molekulargewicht M_w der mindestens einen Stärke in Millionen g/mol ($= 10^6$ g/mol $=$ Mio g/mol) liegt bei 0,8, vorzugsweise 1,0, noch bevorzugter 1,5, noch bevorzugter 2,0, noch bevorzugter 2,25, noch bevorzugter 2,5, noch bevorzugter 2,75, am bevorzugtesten 3,0.

[0035] Die obere Grenze für das Molekulargewicht M_w der mindestens einen Stärke in Millionen g/mol in der Beschich-

tungsmasse liegt bei etwa 20, vorzugsweise 15, noch bevorzugter 12, noch bevorzugter 10, noch bevorzugter 9, noch bevorzugter 8, noch bevorzugter 7, am bevorzugtesten 6. In einer anderen Ausführungsform kann die obere Grenze für das Molekulargewicht M_w der mindestens einen Stärke bei mehr als 20 Millionen g/mol liegen, vorzugsweise im Bereich von mehr als 20 bis 50 Millionen g/mol.

[0036] Der Anteil der Stärke in Gew.-% in der Beschichtungsmasse, bezogen auf Stärke und Weichmacher und Wasser, ist abhängig vom Molekulargewicht M_w der Stärke und wird durch die nachfolgende Tabelle 1 wiedergegeben.

[0037] Die untere Grenze des Anteils der Stärke in Gew.-% für die jeweiligen Molekulargewichte ist in Tabelle 1 auf Zeile A1 gegeben, eine bevorzugte Untergrenze auf Zeile A2, eine noch bevorzugtere Untergrenze auf Zeile A3, eine noch bevorzugtere Untergrenze auf Zeile A4, eine noch bevorzugtere Untergrenze auf Zeile A5, eine noch bevorzugtere Untergrenze auf Zeile A6, eine noch bevorzugtere Untergrenze auf Zeile A7, am bevorzugtesten auf Zeile A8.

[0038] Die obere Grenze des Anteils der Stärke in Gew.-% für die jeweiligen Molekulargewichte ist in Tabelle 1 auf Zeile B1 gegeben, eine bevorzugte Obergrenze auf Zeile B2, eine noch bevorzugtere Obergrenze auf Zeile B3, eine noch bevorzugtere Obergrenze auf Zeile B4, eine noch bevorzugtere Obergrenze auf Zeile B5, eine noch bevorzugtere Obergrenze auf Zeile B6, eine noch bevorzugtere Obergrenze auf Zeile B7, am bevorzugtesten ist die Obergrenze gemäß Zeile B8.

[0039] Die unteren und oberen Grenzen für den Anteil einer Stärke bei einem Molekulargewicht, das zwischen den Werten oder außerhalb der Werte der Tabelle 1 liegen, können durch lineare Interpolation oder durch lineare Extrapolation erhalten werden. Für Stärken mit einem Molekulargewicht M_w von mehr als 20 Millionen g/mol, vorzugsweise im Bereich von mehr als 20 Millionen g/mol bis 50 Millionen g/mol, können die Werte durch lineare Extrapolation erhalten werden.

Tabelle 1: Stärkeanteil in Gew.-% in Abhängigkeit von M_w in Millionen g/mol

Mio g/mol	0,8	1	1,5	2	2,3	2,5	2,8	3	6	7	8	9	10	12	15	20
A1	14,4	14,1	13,3	12,6	12,2	11,9	11,5	11,1	6,7	5,2	3,7	2,5	2,4	2,2	2,1	1,7
A2	16,0	15,7	15,0	14,2	13,9	13,5	13,1	12,7	8,3	6,8	5,3	3,9	3,3	2,3	2,1	1,9
A3	17,3	17,0	16,2	15,5	15,1	14,7	14,4	14,0	9,6	8,1	6,6	5,1	3,6	2,5	2,3	2,0
A4	18,3	18,0	17,2	16,5	16,1	15,8	15,4	15,0	10,6	9,1	7,6	6,1	4,7	2,7	2,5	2,2
A5	19,1	18,8	18,1	17,4	17,0	16,6	16,3	15,9	11,4	10,0	8,5	7,0	5,5	3,0	2,8	2,3
A6	19,9	19,6	18,9	18,1	17,7	17,4	17,0	16,6	12,2	10,7	9,2	7,8	6,3	3,3	3,0	2,5
A7	20,6	20,3	19,5	18,8	18,4	18,0	17,7	17,3	12,9	11,4	9,9	8,4	6,9	4,0	3,3	3,0
A8	21,1	20,9	20,1	19,4	19,0	18,6	18,3	17,9	13,5	12,0	10,5	9,0	7,5	4,6	3,7	2,7
B8	32,8	32,5	31,8	31,1	30,7	30,3	29,9	29,6	25,1	23,7	22,2	20,7	19,2	16,3	11,8	4,4
B7	34,1	33,8	33,0	32,3	31,9	31,6	31,2	30,8	26,4	24,9	23,4	21,9	20,5	17,5	13,1	5,7
B6	35,1	34,8	34,1	33,3	33,0	32,6	32,2	31,9	27,4	25,9	24,5	23,0	21,5	18,5	14,1	6,7
B5	36,7	36,4	35,7	34,9	34,6	34,2	33,8	33,5	29,0	27,5	26,1	24,6	23,1	20,1	15,7	8,3
B4	38,0	37,7	36,9	36,2	35,8	35,5	35,1	34,7	30,3	28,8	27,3	25,8	24,4	21,4	17,0	9,6
B3	39,0	38,7	38,0	37,2	36,9	36,5	36,1	35,7	31,3	29,8	28,3	26,9	25,4	22,4	18,0	10,6
B2	39,9	39,6	38,8	38,1	37,7	37,4	37,0	36,6	32,2	30,7	29,2	27,7	26,3	23,3	18,9	11,5
B1	40,6	40,3	39,6	38,8	38,5	38,1	37,7	37,4	32,9	31,4	30,0	28,5	27,0	24,0	19,6	12,2

[0040] Die erfindungsmäße Beschichtungsmasse kann ferner einen oder mehrere Füllstoffe enthalten. Der Anteil des/der Füllstoffe wird bei der Berechnung der 100 Gew.-% nicht berücksichtigt. Vielmehr wird der Füllstoff zusätzlich zu den 100 Gew.-% zugesetzt.

[0041] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind bei den Gewichtsanteilen der Stoffe jeweils die trockenen Stoffe gemeint und nicht die Stoffe in ihrer handelsüblichen Form, in der sie einen gewissen Wassergehalt als Feuchtigkeit enthalten. Beim Wassergehalt ist jeweils das gesamte Wasser gemeint, d.h. das zugeführte Wasser plus das Wasser, das in den Stoffen, beispielsweise der Stärke, als Feuchtigkeit vorhanden/gebunden ist. Sofern nichts anderes angegeben ist, meint die Angabe Gew.-% immer Gewichtsanteil pro Gewichtsanteil.

Viskosität und pH-Wert der Beschichtungsmassen

[0042] Die untere Grenze der Viskosität der einsatzbereiten bzw. der eingesetzten erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen in mPas, gemessen bei 40°C mit einem Brookfield Viskosimeter bei einer Drehgeschwindigkeit von 100 rpm, liegt bei 50, bevorzugt bei 70, noch bevorzugter bei 100, am bevorzugtesten bei 150.

[0043] Die obere Grenze der Viskosität in mPas liegt bei 5'000, bevorzugt 3'000, noch bevorzugter 2'500, noch bevorzugter bei 2'200, noch bevorzugter bei 2'000, noch bevorzugter bei 1'800, noch bevorzugter bei 1'600, am bevorzugtesten bei 1'500.

[0044] Ganz besonders bevorzugt liegt die Viskosität der Beschichtungsmasse im Bereich von 200 bis 1000 mPas.

[0045] Ist die Viskosität zu tief, wird beim Einsatz von Beschichtungsmassen auf Stärkebasis ein zu geringes Auftragsgewicht und damit eine zu dünne Barrierebeschichtung bzw. Barrierschicht erhalten. Ist die Viskosität zu hoch, wird beim Einsatz von Beschichtungsmassen auf Stärkebasis ein zu hohes Auftragsgewicht erhalten und/oder ein kontrolliertes gleichmässiges Auftragen wird unverhältnismässig beeinträchtigt.

[0046] Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Beschichtungsmasse liegt bevorzugt bei > 4, vorzugsweise > 5, bevorzugt > 6, noch bevorzugter > 6,5, am bevorzugtesten > 6,7 und andererseits bevorzugt bei < 10, vorzugsweise < 9, vorzugsweise < 8,5.

Stärke

[0047] Für die Beschichtungszusammensetzung, Beschichtungsmasse und die Beschichtung können als Stärke hinsichtlich des Ursprungs und der Aufbereitung grundsätzlich beliebige Stärken oder jegliche Mischungen davon eingesetzt werden. Sie können zum Beispiel im nativen Zustand, wie auch im physikalisch und/oder chemisch/enzymatisch modifizierten Zustand eingesetzt werden.

[0048] Hinsichtlich des Ursprungs sind Wurzelstärken, wie beispielsweise Kartoffelstärken oder Tapiocastärken bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Tapiocastärke. Tapiocastärke ist farblos und geschmacklos und es sind von Tapiocastärken noch keine genetisch modifizierten Varianten bekannt. Weiter bevorzugt ist Erbsenstärke, da es sich gezeigt hat, dass sie besonders gute Filmbildungseigenschaften aufweist.

[0049] In einer bevorzugten Ausführung wird die Stärke im nativen, d.h. nicht modifizierten Zustand eingesetzt. Hiermit können brauchbare Eigenschaften bei tiefen Kosten erhalten werden.

[0050] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden substituierte Stärken, wie Stärkeester und Stärkeether, eingesetzt, wie beispielsweise hydroxypropylierte oder acetylierte Stärken. Diese Modifikationen führen zu besonders hohem Dehnvermögen der Barrierebeschichtung bzw. der Barrierschicht, was beim Rillen und Falten der Barrierebeschichtung ein wichtiger Vorteil ist. Alternativ werden oxidierte Stärken eingesetzt. Besonders bevorzugt sind hydroxypropylierte Stärken.

[0051] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden vernetzte Stärken eingesetzt, insbesondere vernetzte Stärkeester bzw. vernetzte Stärkeether, beispielsweise Stärkephosphate und Stärkeadipate. Bevorzugt ist die Vernetzung schwach ausgeprägt. Derartige Stärken sind im Handel erhältlich. Durch die Erhöhung des Molekulargewichtes, welche mit der Vernetzung einhergeht, werden verbesserte mechanische Eigenschaften erhalten. Besonders bevorzugt sind vernetzte hydroxypropylierte Stärken, insbesondere schwach vernetzte hydroxypropylierte Stärken. Im Sinne einer einfacheren Verarbeitung werden nicht vernetzte hydroxypropylierte Stärken bevorzugt.

[0052] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Stärke eine nicht vernetzte Stärke oder eine Mischung von nicht vernetzten Stärken.

[0053] In einer bevorzugten Ausführungsform wird substituierte Tapiocastärke eingesetzt, insbesondere hydroxypropylierte Tapiocastärke. Vorzugsweise vernetzte substituierte Tapiocastärke, wie beispielsweise hydroxypropyliertes Stärkephosphat.

[0054] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird substituierte Erbsenstärke eingesetzt, insbesondere hydroxypropylierte Erbsenstärke. Vorzugsweise vernetzte substituierte Erbsenstärke, wie beispielsweise hydroxypropyliertes Stärkephosphat.

[0055] Der Amylosegehalt der Stärke(n) in Gew.-% ist bevorzugt < 60, noch bevorzugter < 50 noch bevorzugter < 40,

noch bevorzugter < 37, noch bevorzugter < 35. Es hat sich gezeigt, dass hohe Amylosegehalte zu einem reduzierten Dehnvermögen der Barrierebeschichtung führen können.

[0056] Der Amylosegehalt der Stärke(n) in Gew.-% ist bevorzugt ≥ 0 , noch bevorzugter > 0,5, noch bevorzugter > 0,7, noch bevorzugter > 1, noch bevorzugter > 2,5, ganz besonders bevorzugt > 5. Zu tiefe Amylosegehalte können zu einem reduzierten Dehnvermögen der Barrierebeschichtung führen.

[0057] Gemäss bevorzugter Ausführungsformen werden in den erfindungsgemässen Beschichtungen und den Beschichtungsmassen keine sogenannten "Waxy"-Stärken eingesetzt.

[0058] Weiter bevorzugt sind Stärken mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) von < 3, besonders bevorzugt < 1, am bevorzugtesten < 0,7, noch bevorzugter < 0,5, noch bevorzugter < 0,2, noch bevorzugter < 0,1, ganz besonders bevorzugt < 0,05. Das Dextrose-Äquivalent eines Polysaccharid-Gemischs bezeichnet den prozentualen Anteil reduzierender Zucker an der Trockensubstanz. Es entspricht der Menge Glucose (= Dextrose), die je 100 g Trockensubstanz das gleiche Reduktionsvermögen hätte. Der DE-Wert ist ein Maß dafür, wie weit der Polymerabbau erfolgt ist. Bei hohen DE-Werten werden schlechte mechanische Eigenschaften erhalten. Das Dextrose-Äquivalent wird nach der ISO Norm 5377 bestimmt.

[0059] Gemäss bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung werden Stärken eingesetzt, die für Anwendungen für Kontakt mit Lebensmitteln zugelassen sind.

[0060] Die Stärke in der Beschichtungsmasse ist gelöst. Im Sinne der vorliegenden Patentanmeldung gilt eine Stärke dann als gelöst, wenn bei Betrachtung im Polarisationsmikroskop mindestens 80 %, vorzugsweise mindestens 90 %, bevorzugt mindestens 95 %, bevorzugt mindestens 97 %, noch mehr bevorzugt mindestens 99 % der Stärkekörner in gequollenem Zustand vorliegen und nicht mehr doppelbrechend sind.

[0061] Vorzugsweise sind bei einer gelösten Stärke mindestens 10 %, noch mehr bevorzugt mehr als 30 %, noch bevorzugter mehr als 50 %, noch bevorzugter mehr als 70 % und noch bevorzugter mehr als 90 % dieser Stärkekörner aufgeplatzt oder bereits in Fragmente zerfallen.

[0062] Noch mehr bevorzugt sind alle Stärkekörner substantiell zerfallen. Am bevorzugtesten ist die gelöste Stärke eine echte molekulare Lösung, in der die Stärkekörner vollständig destrukturiert, also zerstört, sind und auch keine Fragmente von Stärkekörnern mehr vorliegen. Die gelöste Form von Stärke wird bei wässrigen Systemen typischerweise durch folgende Massnahmen erhalten: Kochen der Stärke, insbesondere mit einem Jet-Cooker, Erhitzen auf eine Temperatur oberhalb der Gelatinisierungstemperatur, Lösen von extrudierter, amorpher Stärke, Einsatz von pregelatinisierter Stärke. Beim Lösen nehmen die Stärkekörner zunächst Wasser auf und gelatinisieren. Gelatinisierte Stärkekörner zerfallen unter Scherung leicht in Bruchstücke und diese können sich dann vollständig auflösen. Auch durch längeres Kochen zerfallen die gelatinisierten Stärkekörner in Bruchstücke und es entsteht schliesslich eine echte molekulare Lösung. Mit dem Jet-Cooker wird sehr schnell eine molekulare Lösung erhalten. Der Destrukturierungsgrad der Stärkekörner kann mittels einfacher lichtmikroskopischer Betrachtung, beispielsweise bei 200-facher Vergrößerung, ermittelt und bestimmt werden. Bevorzugt wird die Stärke mit Iod angefärbt.

Molekulargewicht der Stärke

[0063] Um die geforderten mechanischen Eigenschaften der Barrierebeschichtung zu ermöglichen, ist ein grosses Molekulargewicht M_w der Stärke Voraussetzung. Die zur Formulierung der Beschichtungszusammensetzung eingesetzte mindestens eine Stärke weist daher ein Molekulargewicht M_w in Millionen g/mol von mindestens 0,8 auf, vorzugsweise 1,0, noch bevorzugter 1,5, noch bevorzugter 2,0, noch bevorzugter 2,25, noch bevorzugter 2,5, noch bevorzugter 2,75, am bevorzugtesten 3,0.

[0064] Eine obere Grenze für die mindestens eine Stärke zur Formulierung der Beschichtungszusammensetzung existiert generell nicht. Der Grund hierfür ist, dass bei sehr hohen Molekulargewichten, wie beispielsweise bei >20 Millionen g/mol die Stärkemakromoleküle mechanisch instabil sind. Bei den üblichen Aufbereitungsmethoden wird beim Kochen der Stärke die Masse umgerührt und die dabei auftretende Scherung reicht bereits auf, um die Makromoleküle zu zerreißen, wobei sich schnell ein Molekulargewicht M_w von < 20 Millionen g/mol ergibt bzw. ergeben kann. Typischerweise resultieren bei den üblichen Rührgeschwindigkeiten Molekulargewichte M_w von etwa 15 Millionen g/mol oder sogar 12 Millionen g/mol.

[0065] Dennoch werden für die Formulierung der Beschichtungszusammensetzung gemäß einer bevorzugten Ausführungsform Stärken eingesetzt, deren obere Grenze des Molekulargewichts M_w in Millionen g/mol bevorzugt 20, noch bevorzugter 15, noch bevorzugter 12, noch bevorzugter 10, noch bevorzugter 9, noch bevorzugter 8, noch bevorzugter 7, am bevorzugtesten 6 ist. Mit abnehmendem Molekulargewicht wird die Herstellung der Beschichtungsmasse einfacher und werden schliesslich tiefere Viskositäten erhalten.

Weichmacher

[0066] Als Weichmacher kommen grundsätzlich alle im Stand der Technik aufgeführten Weichmacher für Stärke sowie

beliebige Mischungen davon in Frage. Sofern nichts anderes angegeben ist, soll der Begriff Weichmacher in der vorliegenden Patentanmeldung einen Weichmacher sowie Mischungen von Weichmachern umfassen.

[0067] Ein tiefer Weichmachergehalt führt zu einer Versprödung der Barrierschicht bei tiefer Luftfeuchtigkeit, während ein hoher Weichmachergehalt zu Klebrigkeit und zu einem weichen Material von wenig Dehnung bei hoher Luftfeuchtigkeit führt.

[0068] Weichmacher können einzeln oder in Mischungen von verschiedenen Weichmachern eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Polyole eingesetzt, wie beispielsweise Glycerin, Sorbitol, Maltitol, Erythritol, Xylitol, Mannitol, Galactitol, Tagatose, Lactitol, Maltulose, Isomalt, Maltol usw., aber auch verschiedene Zucker, wie Saccharose/Sucrose, Maltose, Trehalose, Lactose, Lactulose, Galactose, Fructose usw., sowie Mono- und Oligosaccharide. Glycerin ist als Weichmacher besonders bevorzugt. Wasser ist ebenfalls ein Weichmacher für Stärke, wird hier jedoch nicht zu den Weichmachern gerechnet und separat berücksichtigt.

[0069] Die obere Grenze für den Weichmachergehalt der Beschichtungsmasse in Gew.-%, bezogen auf Stärke plus Weichmacher, liegt bei 70, vorzugsweise bei 60, noch bevorzugter bei 55, noch bevorzugter bei 50, noch bevorzugter bei 46, am bevorzugtesten bei 42.

[0070] Die Untergrenze für den Weichmachergehalt der Beschichtungsmasse in Gew.-%, bezogen auf Stärke plus Weichmacher, beträgt in einer Ausführungsform 0. Gemäß weiterer Ausführungsformen liegt die Untergrenze für den Weichmachergehalt der Beschichtungsmasse in Gew.-%, bezogen auf Stärke plus Weichmacher, bei bevorzugt 5, noch bevorzugter bei 10, noch bevorzugter bei 15, noch bevorzugter bei 20, noch bevorzugter bei 25, noch bevorzugter bei 28, noch bevorzugter bei 31, noch bevorzugter bei 32,5, am bevorzugtesten bei 33,5.

[0071] Die Grenzen für den Weichmachergehalt der Barrierschicht entsprechen den Grenzen für den Weichmachergehalt der Beschichtungsmasse.

[0072] In bevorzugten Ausführungen werden Weichmacher mit einer maximalen Schmelztemperatur von 150°C (für den wasserfreien Weichmacher), vorzugsweise 125°C, besonders bevorzugt 110°C, noch bevorzugter 95°C, ganz besonders bevorzugt 70°C eingesetzt. Der Anteil dieser Weichmacher am Gesamtweichmachergehalt beträgt in Gew.-% > 50, vorzugsweise > 70, besonders bevorzugt > 80, ganz besonders bevorzugt > 90. Mit abnehmender Schmelztemperatur des Weichmachers nimmt dessen weichmachende Wirkung zu.

[0073] In einer bevorzugten Ausführung werden Weichmacher mit einer Molmasse in g/mol von > 90, bevorzugt > 120, bevorzugt > 140, bevorzugt > 150, am bevorzugtesten > 160 eingesetzt. Der Anteil der Weichmacher, welche diese Bedingung erfüllen, am Gesamtweichmachergehalt der Beschichtungsmasse beträgt in Gew.-% > 10, vorzugsweise > 20, besonders bevorzugt > 30, ganz besonders bevorzugt > 40. Mit zunehmender Molmasse des Weichmachers nimmt dessen Migrationsfähigkeit ab, der Weichmacher hat dann also eine reduzierte Neigung aus der Barrierebeschichtung in das Substrat des Verpackungsmaterials, beispielsweise das Papier, zu migrieren. Durch die Migration der Weichmacher verliert die Barrierebeschichtung an Flexibilität.

[0074] In bevorzugten Ausführungsformen wird eine Kombination von mindestens 2 Weichmachern eingesetzt, vorzugsweise von mindestens 3 Weichmachern, wobei in der Kombination die einzelnen Weichmacher zu mindestens 5%, vorzugsweise mindestens 10, am bevorzugtesten mindestens 15% vertreten sind. Hierbei gelten 2 isomere Weichmacher als verschiedene Weichmacher. Durch die Kombination von Weichmachern kann die Neigung der einzelnen Weichmacher zur Kristallisation reduziert werden. Bei Kristallisation verschwindet die weichmachende Wirkung.

Modifizierende Polymere

[0075] Der Beschichtungsmasse kann neben der Stärke oder Stärkemischung mit einem Molekulargewicht M_w von mindestens 800'000 g/mol, die hier nicht zu den in diesem Abschnitt genannten polymeren Zusatzstoffen bzw. modifizierenden Polymeren gezählt wird, optional mindestens ein weiterer polymerer Zusatzstoff zugesetzt werden, um die mechanischen Eigenschaften der Barrierebeschichtung bzw. Barrierschicht vorteilhaft zu modifizieren, insbesondere um deren Flexibilität zu erhöhen, sowie die Verarbeitbarkeit der Beschichtungsmasse zu verbessern. Weiterhin tragen diese modifizierenden Polymere zu einer Erhöhung des Feststoffgehalts bei.

[0076] Als modifizierende Polymere kommen grundsätzlich alle hydrophilen Substanzen und Mischungen davon in Frage, insbesondere hydrophile Polymere und davon vorzugsweise solche aus pflanzlichen Quellen. Vorzugsweise enthält dieses Polymer polare Gruppen, wie beispielsweise Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen, oder auch ionische Gruppen, wie Carboxylat- oder Sulfonatgruppen.

[0077] Beispiele für modifizierende Polymere sind Hydrokolloide und Gummis, wie Galactomannane, wie Guar-Gummi oder Johannisbrotkernmehl; Cellulosederivate, insbesondere Celluloseether; Pectine, insbesondere Rhamnogalakturonane und Protopektine; Dextrane; Xanthan; Zymosan; Hydrokolloide aus Meeresalgen, wie Alginate, Agar-Agar, Agarose, Carrageen und Carrageenane; Furcellaran; Hydrokolloide aus Flechten, wie Lichenine und Isolichenine, oder Hydrokolloide als Exsudate aus Hölzern, wie Tragant (Astragalus Gummi), Karaya-Gummi, Gummi arabicum, Kutira-Gummi; Inulin; Latex; Chitin; Chitosan; Gellan; Kollagen; Gelatine; Casein; Stärke mit einem Molekulargewicht M_w von weniger als 800'000 g/mol sowie beliebige Kombinationen davon.

[0078] In bevorzugten Ausführungsformen beträgt der maximale Anteil an modifizierendem Polymer oder modifizierenden Polymeren der Beschichtungsmasse, wie auch in der Barrierebeschichtung, in Gew.-%, bezogen auf Stärke plus modifizierendes Polymer, 50, noch bevorzugter 40, noch bevorzugter 30, noch bevorzugter 20, noch bevorzugter 10, noch bevorzugter 5, noch bevorzugter 2,5, ganz besonders bevorzugt 1,5.

[0079] Falls vorhanden, liegt der minimale Anteil an modifizierendem Polymer oder modifizierenden Polymeren der Beschichtungsmasse, wie auch in der Barrierebeschichtung, in Gew.-%, bezogen auf Stärke plus modifizierendes Polymer bei 0,01, vorzugsweise 0,05, noch bevorzugter 0,1, noch bevorzugter bei 0,3, noch bevorzugter 0,6, noch bevorzugter bei 0,8, ganz besonders bevorzugt 1,0. Da das modifizierende Polymer eine optionale Komponente darstellt, kann der minimale Anteil auch 0 Gew.-% betragen.

[0080] Gemäss bevorzugter Ausführungsformen wird Xanthan als modifizierendes Polymer eingesetzt, da Xanthan auch besonders effektiv die Sedimentation von in der Beschichtungsmasse suspendierten Feststoffen, wie beispielsweise Füllstoffe, und gegebenenfalls Resten von Stärkekörnern verhindern kann. Ein maximaler Anteil von <2,5 Gew.-% Xanthan als modifizierendes Polymer der Beschichtungsmasse und der Barrierebeschichtung hat sich in weiteren Ausführungsformen als besonders vorteilhaft erwiesen. Der minimale Anteil an Xanthan in Gew.-% beträgt 0, vorzugsweise 0,01, noch bevorzugter 0,05, noch bevorzugter 0,1. Xanthan kann insbesondere in Kombination mit einer oder mehreren beliebigen der vorstehend genannten Stärken eingesetzt werden. Auch sind insbesondere beliebige Kombination mit den anderen Komponenten, also, Weichmacher, polymere Zusatzstoffe, Füllstoffe, Additiven, Lecithin und Fettsäuren erfindungsgemäß mitumfasst.

[0081] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden wasserlösliche Cellulosederivate eingesetzt, wie zum Beispiel Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylmethylcellulose oder Hydroxypropylmethylcellulose.

[0082] Bevorzugt wird weiter Polyvinylalkohol (PVA) eingesetzt, da PVA nicht nur die Beschichtungsmasse stabilisiert, sondern auch die mechanischen Eigenschaften der Barrierebeschichtung verbessert, insbesondere deren Flexibilität. Bevorzugt wird PVA mit einem Hydrolysegrad von > 70%, noch bevorzugter von > 75% noch bevorzugter > 80%, am bevorzugtesten > 85% eingesetzt. Bevorzugt ist weiterhin ein Hydrolysegrad von < 99%, noch bevorzugter von < 98%, am bevorzugtesten < 96%. Bevorzugt hat eine 4%-ige Lösung des PVA bei 20°C nach DIN 53015 eine Viskosität in mPas von > 3, bevorzugt > 5, noch bevorzugter > 7, noch bevorzugter > 10, am bevorzugtesten > 15.

[0083] In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der maximale Anteil an PVA in Gew.-%, bezogen auf Stärke plus PVA, 40, noch bevorzugter 30, noch bevorzugter 20, noch bevorzugter 15, noch bevorzugter 10, noch bevorzugter 7, noch bevorzugter 5, ganz besonders bevorzugt 4. Der minimale Anteil an PVA in Gew.-% beträgt 0, vorzugsweise 0,1, noch bevorzugter 0,3, noch bevorzugter 0,6, noch bevorzugter 1, noch bevorzugter 1,5, noch bevorzugter 2, ganz besonders bevorzugt 3. PVA kann insbesondere in Kombination mit einer oder mehreren beliebigen der vorstehend genannten Stärken eingesetzt werden. Auch sind insbesondere beliebige Kombination mit den anderen Komponenten, also Weichmacher, polymere Zusatzstoffe, Füllstoffe, Additiven, Lecithin und Fettsäuren erfindungsgemäß mitumfasst.

[0084] Die vorstehend genannten Bereiche für Xanthan und PVA sind selbstredend so zu verstehen, dass sie, falls eine oder beide Komponenten vorhanden ist/sind, einen Anteil der modifizierenden Polymere bilden oder das modifizierende Polymer nur Xanthan und/oder PVA enthält. Die Mengenbereiche für Xanthan und PVA sind also nicht als additiv zu den vorstehend genannten allgemeinen Mengenbereichen für das/die modifizierende(n) Polymer(e) zu verstehen.

[0085] Die Grenzen für den Anteil an modifizierendem Polymer der Barrierebeschichtung entsprechen den Grenzen für den Anteil an modifizierendem Polymer in der Beschichtungsmasse.

Füllstoff

[0086] Als Füllstoffkomponente der Beschichtungsmasse bzw. der Barrierebeschichtung werden alle Bestandteile bezeichnet, die in Wasser praktisch unlöslich sind bzw. in der Beschichtungsmasse, wie auch in der Barrierebeschichtung, in Form von Partikeln vorliegen, wie beispielsweise Pigmente, Glaspartikel, Russpartikel, mineralische Partikel wie Titandioxid, Talk, Carbonate. Die Füllstoffkomponente wird bei den Rezepturen mathematisch abgezogen, da es für die meisten funktionalen Komponenten der Rezeptur nicht wesentlich ist, ob eine Füllstoffkomponente vorliegt oder nicht. Sofern nichts anderes angegeben und nichts anderes offensichtlich ist, beziehen sich daher die Gew.-% Angaben bezüglich der Zusammensetzung der Barrierebeschichtung in den folgenden als besonders bevorzugt genannten Ausführungsformen jeweils auf die Anteile ohne eine gegebenenfalls noch zusätzlich vorhandene Füllstoffkomponente.

[0087] Ungeachtet dessen liegt der Anteil der Füllstoffkomponente in Gew.-% bei der trockenen Barrierschicht, also hier der Gesamtmasse aus Stärke und optionaler Komponenten, jedoch ohne Wasser, bei < 50, noch bevorzugter < 30, noch bevorzugter < 20, noch bevorzugter < 10, noch bevorzugter < 5 am bevorzugtesten < 3. Die Flexibilität der Barrierebeschichtung wird v.a. bei höheren Anteilen an Füllstoff reduziert.

[0088] Falls vorhanden, liegt der minimale Anteil der Füllstoffkomponente in Gew.-% bei der trockenen Barrierschicht bei 0,1, noch bevorzugter bei 0,2, noch bevorzugter 0,5, noch bevorzugter bei 0,8, ganz besonders bevorzugt 1,0. Da

die Füllstoffkomponente eine optionale Komponente darstellt, kann der minimale Anteil auch 0 Gew.-% betragen.

[0089] Die Grenzen für den Füllstoffgehalt der Barrierebeschichtung entsprechen den Grenzen für den Füllstoffgehalt der Beschichtungsmasse.

5 Additive

[0090] Die erfindungsgemäße Beschichtungsmasse kann ferner optional ein oder mehrere Additive umfassen. So können beispielsweise folgende Additive als weitere Komponenten der Beschichtungsmasse eingesetzt werden: grenzflächenaktive Stoffe, wie beispielsweise ionische oder nicht-ionische Tenside, Benetzungsmittel, Entschäumer, Stabilisatoren, Farbstoffe, weitere Polymere als die bereits genannten, Biozide, pH-Regler, Thixotropiemittel.

[0091] Der Anteil des bzw. der Additive, bezogen auf die trockene Beschichtungsmasse, beträgt 0 bis höchstens 5 Gew.-%. Der Anteil liegt vorzugsweise bei < 3, noch bevorzugter bei < 2, noch bevorzugter bei < 1, am bevorzugtesten bei < 0,7. Falls vorhanden beträgt der minimale Anteil des bzw. der Additive vorzugsweise 0,1 Gew.-%.

[0092] Die Grenzen für den Additivgehalt der Barrierebeschichtung entsprechen den Grenzen für den Additivgehalt der Beschichtungsmasse.

Lecithin und Fettsäuren

[0093] Die erfindungsgemäße Beschichtungsmasse und damit die Barrierschicht können ferner optional Lecithin und/oder Fettsäuren enthalten.

[0094] Das Lecithin ist bevorzugt Sojalecithin. Lecithin reduziert die Wasserempfindlichkeit der Barrierschicht, insbesondere wird die Zähigkeit bei tiefer Luftfeuchtigkeit erhöht.

[0095] Die Untergrenze des Lecithinanteils in der Beschichtungsmasse oder der Barrierschicht in Gew.-%, bezogen auf die Stärke, liegt bei 0, vorzugsweise 0,01, noch bevorzugter 0,05, noch bevorzugter 0,1. Die Obergrenze des Lecithinanteils in der Beschichtungsmasse oder der Barrierschicht in Gew.-%, bezogen auf die Stärke, liegt bei 10, vorzugsweise 7, noch bevorzugter 5, noch bevorzugter 4, noch bevorzugter 3.

[0096] Bei den Fettsäuren sind Speisefettsäuren bevorzugt. Stearinsäure ist besonders bevorzugt. Fettsäuren reduzieren die Wasserempfindlichkeit der Barrierschicht, insbesondere wird die Klebrigkeit bei hoher Luftfeuchtigkeit erhöht.

[0097] Die Untergrenze des Fettsäureanteils in der Beschichtungsmasse oder der Barrierschicht in Gew.-%, bezogen auf die Stärke, liegt bei 0, vorzugsweise 0,01, noch bevorzugter 0,05, noch bevorzugter 0,1. Die Obergrenze des Fettsäureanteils in der Beschichtungsmasse oder der Barrierschicht in Gew.-%, bezogen auf die Stärke, liegt bei 10, vorzugsweise 7, noch bevorzugter 5, noch bevorzugter 4, noch bevorzugter 3.

Wassergehalt und Feststoffgehalt der Beschichtungsmasse

[0098] Wasser ist für die Einstellung der Viskosität der Beschichtungsmasse von Bedeutung. Je höher der Wassergehalt der Beschichtungsmasse ist, umso tiefer ist deren Viskosität. Andererseits erschwert ein hoher Wassergehalt die Trocknung, da dann mehr Wasser aus der Barrierebeschichtung entfernt werden muss.

[0099] Der Anteil an Wasser für die Formulierung der oder in der Beschichtungsmasse ergibt sich rechnerisch aus der Differenz von 100 Gew.-% minus der Summe der Gew.-%-Anteile aller anderen Komponenten außer der Füllstoffe.

[0100] Die folgenden Zusammensetzungen der Beschichtungsmasse haben sich für die Bereitstellung einer Barrierschicht hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften und/oder der Barrierewirkung der daraus erhaltenen Barrierschichten sowie der Verarbeitbarkeit der Beschichtungsmasse als besonders geeignet erwiesen:

Bevorzugt ist die Stärke eine hydroxypropylierte Erbsenstärke mit einem Molekulargewicht in Millionen g/mol im Bereich von 1 bis 20, vorzugsweise von 2,5 bis 10. Der Weichmacher ist bevorzugt Glycerin. Der Weichmachergehalt in Gew.-%, bezogen auf Stärke und Weichmacher, liegt im Bereich von 0 - 45, vorzugsweise von 15 bis 37, der Stärkegehalt, bezogen auf Stärke und Wasser und Weichmacher, liegt im Bereich von 14 bis 35 Gew.-%. Die Beschichtungsmasse umfasst bevorzugt außerdem einen Anteil an PVA von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, noch bevorzugter 1 bis 10 Gew.-%.

[0101] Aus diesen Zusammensetzungen werden besonders gut geeignete Barrieren erhalten, wenn die Barrierschicht bevorzugt in zwei Durchgängen aufgetragen wird, wobei bei jedem Durchgang vorzugsweise ein Flächengewicht (trocken) von 5 bis 15 g/m² appliziert wird.

[0102] Vergleichbare Resultate werden erhalten, wenn anstelle der hydroxypropylierten Erbsenstärke eine hydroxypropylierte Tapiocastärke oder eine hydroxypropylierte Kartoffelstärke eingesetzt wird. Der Anteil der Stärke in der Beschichtungsmasse wird wie vorstehend erläutert gemäß Tabelle 1 ermittelt. Es gelten auch die vorstehend genannten bevorzugten oberen und unter Grenzen für den Stärkeanteil.

[0103] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Stärke eine hydroxypropylierte Tapiocastärke mit einem Molekulargewicht in Millionen g/mol im Bereich von 1 bis 20, vorzugsweise von 2,5 bis 10. Der Weichmacher ist bevorzugt Glycerin. Der Weichmachergehalt in Gew.-%, bezogen auf Stärke und Weichmacher, liegt im Bereich von 0 - 45, vorzugsweise von 15 bis 37, der Stärkegehalt, bezogen auf Stärke und Wasser und Weichmacher, liegt im Bereich von 14 bis 35 Gew.-%. Die Beschichtungsmasse umfasst bevorzugt außerdem einen Anteil an PVA von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, noch bevorzugter 1 bis 10 Gew.-%.

[0104] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Stärke eine hydroxypropylierte Kartoffelstärke mit einem Molekulargewicht in Millionen g/mol im Bereich von 1 bis 20, vorzugsweise von 2,5 bis 10. Der Weichmacher ist bevorzugt Glycerin. Der Weichmachergehalt in Gew.-%, bezogen auf Stärke und Weichmacher, liegt im Bereich von 0 - 45, vorzugsweise von 15 bis 37, der Stärkegehalt, bezogen auf Stärke und Wasser und Weichmacher, liegt im Bereich von 14 bis 35 Gew.-%. Die Beschichtungsmasse umfasst bevorzugt außerdem einen Anteil an PVA von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, noch bevorzugter 1 bis 10 Gew.-%.

[0105] Auch aus diesen Zusammensetzungen werden besonders gut geeignete Barrieren enthalten, wenn die Barrierschicht bevorzugt in zwei Durchgängen aufgetragen wird, wobei bei jedem Durchgang vorzugsweise ein Flächen- gewicht (trocken) von 5 bis 15 g/m² appliziert wird.

[0106] In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung einer auf Stärke basierenden Beschichtungszusammensetzung oder Beschichtungsmasse zum Oberflächenversiegeln von Verpackungsmaterialien, um die Migration von im Verpackungsmaterial enthaltenen lipophilen Verunreinigungen, wie Mineralölrückstände, insbesondere MOSH und/oder MOAH zu verhindern oder zu verringern.

[0107] Die verwendete Beschichtungsmasse umfasst

- mindestens eine Stärke mit einem Molekulargewicht M_w im Bereich von 800'000 bis 20'000'000 g/mol,
- 0-70 Gew.-% Weichmacher, wobei der Weichmacheranteil auf Stärke plus Weichmacher bezogen ist,
- 0-50 Gew.-% eines polymeren Zusatzstoffs oder mehrerer polymerer Zusatzstoffe, wobei der Anteil des/der polymeren Zusatzstoffe auf Stärke plus polymerer Zusatzstoff bezogen ist,
- 0-5 Gew.-% eines Additiv oder einer Additivmischung, bezogen auf die trockene Mischung, und

[0108] Wasser, wobei die mindestens eine Stärke in gelöster Form vorliegt.

[0109] Hinsichtlich des Weichmachers, der polymeren Zusatzstoffe, der Additive sowie des ebenfalls optional vorhandenen Füllstoffs wird auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen.

[0110] Hinsichtlich des Ursprungs der Stärke sowie des Molekulargewichts M_w der Stärke wird ebenfalls auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen. Für den Anteil der Stärke gilt, dass in einer bevorzugten Ausführungsform die untere Grenze sowie die obere Grenze für den Anteil der mindestens einen Stärke in der Beschichtungsmasse in Gew.-%, bezogen auf Stärke, Weichmacher und Wasser, in Abhängigkeit des Molekulargewichts M_w der mindestens einen Stärke gegeben ist durch:

	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5						
M_w Mio g/mol	0,8	1	1,5	2	2,3	2,5	2,8	3	6	7	8	9	10	12	15	20
Untere Grenze	14,4	14,1	13,3	12,6	12,2	11,9	11,5	11,1	6,7	5,2	3,7	2,5	2,4	2,2	2,1	1,7
Obere Grenze	40,6	40,3	39,6	38,8	38,5	38,1	37,7	37,4	32,9	31,4	30,0	28,5	27,0	24,0	19,6	12,2

und wobei die untere und obere Grenze für den Anteil dieser Stärke bei Molekulargewichten, die zwischen den Werten der Tabelle liegen, durch lineare Interpolation erhalten werden kann. Weitere bevorzugte Grenzen sind der vorstehend genannten Tabelle 1 zu entnehmen. Alle vorstehend offenbarten Beschichtungsmassen stellen besonders bevorzugte Ausführungsformen für die erfindungsgemäße Verwendung dar.

Barriereschicht

[0111] Die erfindungsmasse auf Stärke basierende Barriereschicht umfasst

- mindestens eine Stärke mit einem Gewichtsmittel der Molekulargewichtsverteilung M_w in g/mol von 0,8 Millionen bis zu 20 Millionen,
- 0-70 Gew.-% Weichmacher, wobei der Weichmacheranteil auf Stärke plus Weichmacher bezogen ist,
- 0-50 Gew.-% eines polymeren Zusatzstoffs oder mehrerer polymerer Zusatzstoffe, wobei der Anteil des/der polymeren Zusatzstoffe auf Stärke plus polymerer Zusatzstoff bezogen ist,
- 0-5 Gew.-% eines Additiv oder einer Additivmischung, bezogen auf die trockene Mischung, und

gegebenenfalls Wasser, welches in der Barriereschicht gebunden ist.

[0112] Die erfindungsgemäße Barriereschicht kann ferner Füllstoffe umfassen. Dabei ergibt die Summe aller in der Barriereschicht enthaltenen Komponenten, mit Ausnahme der optional enthaltenen Füllstoffe, 100 Gew.-%. Sofern vorhanden, wird der Anteil an Füllstoff der Beschichtungsmasse zusätzlich hinzugefügt.

[0113] Hinsichtlich des Weichmachers, der polymeren Zusatzstoffe und der Additive sowie des ebenfalls optional vorhandenen Füllstoffs wird auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen.

[0114] Hinsichtlich des Ursprungs der Stärke sowie des Molekulargewicht M_w der Stärke wird ebenfalls auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen.

Wassergehalt der Barriereschicht

[0115] In der verfestigten Barriereschicht kann ein Teil des Wassers der Beschichtungsmasse gebunden sein. Das restliche Wasser geht hauptsächlich bei der Trocknung des Verpackungsmaterials verloren. Der maximale Wassergehalt der Barriereschicht im fertigen Verpackungsmaterial direkt nach der Herstellung beträgt höchstens 25 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 20 Gew.-%, noch bevorzugter höchstens 15 Gew.-%, noch bevorzugter höchstens 10 Gew.-%, noch bevorzugter höchstens 7 Gew.-%, noch bevorzugter höchstens 5 Gew.-% und am bevorzugtesten höchstens 3 Gew.-%.

[0116] Die fertige, getrocknete Barriereschicht ist vorzugsweise fest und nicht klebrig.

Flächengewicht

[0117] Mit zunehmendem Flächengewicht nimmt die Barrierewirkung der Barrierebeschichtung zu. Die Oberfläche von Papieren, Pappen und Karton ist nicht wirklich glatt, sondern weist eine mehr oder weniger ausgeprägte Rauigkeit - eine Art Berg- und Tal-Landschaft - auf. Um eine gute Barrierewirkung zu erhalten, müssen zunächst die Täler aufgefüllt werden und die Schicht sollte dann auch die höchsten Bergspitzen noch überdecken. Da in der Verpackungsindustrie aus Preisgründen auch rauere Papiere im Einsatz sind und auch bei diesen Papieren eine gute Barriereschicht erhalten werden soll, ist es notwendig, dass dickere Barrierebeschichtungen appliziert werden können. Eine möglichst gute Barrierewirkung und rauere Papiere erfordern also eine grössere Auftragsmenge bzw. ein grösseres Flächengewicht. Doch damit werden auch die Material- und Verfahrenskosten erhöht, insbesondere da dicke Schichten nur durch mehrmaligen Auftrag von Beschichtungsmasse erhalten werden können, wobei dazwischen jeweils die aufgetragene Schicht getrocknet werden muss. Ausserdem wird die Flexibilität der Barrierebeschichtung mit zunehmender Dicke reduziert.

[0118] Die obere Grenze für das Flächengewicht (Trockenmasse) der Barriere in g/m^2 liegt daher bei 80, bevorzugt bei 70, noch bevorzugter bei 60, noch bevorzugter bei 55, noch bevorzugter bei 50, noch bevorzugter bei 45, noch bevorzugter bei 40, noch bevorzugter bei 35, noch bevorzugter bei 30, am bevorzugtesten bei 25.

[0119] Die untere Grenze für das Flächengewicht der Barriere in g/m^2 liegt andererseits bei 3, bevorzugt bei 5, noch bevorzugter bei 7, noch bevorzugter bei 9, am bevorzugtesten bei 10.

[0120] Die obere Grenze für das Flächengewicht (Trockenmasse) in g/m^2 für einen einzelnen Auftrag liegt bevorzugt bei 30, vorzugsweise bei 25, noch bevorzugter bei 20, noch bevorzugter bei 18, noch bevorzugter bei 17, noch bevorzugter bei 16, noch bevorzugter bei 15, am bevorzugtesten bei 14. Je dünner der Auftrag ist, umso weniger ist mit Blisterbildung und Pinholes zu rechnen und umso einfacher ist die Auftragsmasse zu trocknen.

[0121] Die untere Grenze für das Flächengewicht (Trockenmasse) in g/m^2 für einen einzelnen Auftrag liegt bevorzugt bei 3, vorzugsweise bei 4, noch bevorzugter bei 5, noch bevorzugter bei 6, noch bevorzugter bei 7. Je dicker der Auftrag ist, umso besser wird die Abdeckung des Papiers und umso effektiver wird die Barriere.

[0122] Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Barrierschichten selbst auf dem Verpackungsmaterial flexibel sind bzw. bleiben. Dies ist überraschend, da ein an sich flexibler Stärkefilm, wenn er auf ein Papier aufgebracht wird, oftmals sehr deutlich an Flexibilität verlieren kann. Wird beispielsweise eine Giessmasse auf Basis von Stärke auf eine Teflonfolie gegossen und getrocknet, so kann ein weicher und flexibler Film erhalten werden. Wird jedoch dieselbe Giessmasse auf ein Papier aufgetragen, so kann ein harter, unflexibler Film resultieren, der sogar ohne mechanische Beanspruchung bereits Risse ausbildet. Da Stärkefilme meist einen Anteil an Weichmacher benötigen, damit sie weich und flexibel und nicht spröde sind, könnte man vermuten, dass der Film auf dem Papier Weichmacher an das Papier verliert und dies der Grund für die Versprödung eines an sich flexiblen Stärkefilms ist. Andererseits wurde die genannte Versprödung nicht immer beobachtet. Erstaunlicherweise wurde gefunden, dass die Flexibilität mit dem Molekulargewicht ab etwa $800'000 \text{ g/mol}$ deutlich zunimmt. Dies ist in der Welt der Makromoleküle bereits ein sehr hohes Molekulargewicht und es wäre zu erwarten gewesen, dass bei so hohen Molekulargewichten die Flexibilität eher abnimmt als zunimmt, da die Verknäuelung der Makromoleküle mit dem Molekulargewicht zunimmt, wodurch das Abgleiten der Makromoleküle aneinander erschwert wird. Die Flexibilität des Stärkefilms auf dem Papier nahm mit weiter ansteigendem Molekulargewicht weiter zu.

[0123] Weiterhin zeichnen sich die erfindungsgemäß erhaltenen Barrierschichten dadurch aus, dass sie flächendeckend sind und keine Fehlstellen, wie beispielsweise in Form von Pinholes, aufweisen. Pinholes oder Blister entstehen typischerweise bei der Trocknung der aufgetragenen Beschichtungsmasse. Nachdem die Beschichtungsmasse auf das Papier aufgetragen worden ist, wird ein Teil der Beschichtungsmasse von den nächstliegenden Papierschichten aufgesaugt. Beim Trocknen wird die beschichtete Papierseite mit Infrarotstrahlung und/oder Heissluft behandelt. Dabei trocknet die Oberfläche der Beschichtung schneller als die darunter liegenden Schichten, wobei im Bereich der Oberfläche eine Barriere gegen den Dampf gebildet wird, der aus den unteren Schichten entweichen will. Dies führt zur Bildung von Dampfblasen, die schliesslich aufplatzen und zu Fehlstellen in der Barrierschicht führen. Je dicker die Schicht ist, umso schwieriger wird es, solche Blister zu vermeiden. Besonders problematisch ist der Teil der Beschichtungsmasse, der vom Papier aufgesaugt worden ist und mehr oder weniger tief in das Papier eingedrungen ist. Selbst bei sehr langsamer und damit unwirtschaftlicher Trocknung können dann noch Blister und Pinholes entstehen. Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Neigung zur Bildung von Blistern und Pinholes mit zunehmendem Molekulargewicht der Stärke abnimmt. Dieses Verhalten wird darauf zurückgeführt, dass mit zunehmendem Molekulargewicht die Viskosität bei geringer Scherung mit dem Molekulargewicht zunimmt und somit eine entsprechende Giessmasse viel weniger gut in das poröse Papier eindringen kann.

Verpackungsmaterial

[0124] Das erfindungsgemäße Verpackungsmaterial ist mehrschichtig und umfasst ein flächiges Substrat als Trägerschicht und mindestens eine auf das flächige Substrat aufgetragene Barrierschicht, die wie vorstehend erläutert zusammengesetzt und aufgebaut ist.

Substrat

[0125] Die Barrierebeschichtung wird auf ein flächiges Substrat aufgetragen, welches als Verpackungsmaterial geeignet ist. Bei dem flächigen Substrat handelt es sich vorzugsweise um ein Papier, eine Pappe oder einen Karton. Sofern nichts anderes erwähnt ist, soll im Sinne der vorliegenden Patentanmeldung der Begriff Papier immer auch Pappe und Karton mitumfassen. Papiere, die als Substrat für die Barrierebeschichtung in Frage kommen, haben ein Flächengewicht in g/m^2 von bevorzugt < 800 , noch bevorzugter < 600 , noch bevorzugter < 500 , noch bevorzugter < 400 , am bevorzugtesten < 380 . Ihr Flächengewicht in g/m^2 ist andererseits bevorzugt > 30 , noch bevorzugter > 50 , noch bevorzugter > 70 , noch bevorzugter > 90 , noch bevorzugter > 110 , am bevorzugtesten > 120 . Unter Papier wird zusammenfassend Papier im engeren Sinne wie auch Karton und Pappe verstanden.

[0126] Besonders bevorzugt werden Papiere als Substrat für das Verpackungsmaterial bzw. als Trägermaterial für die Barrierebeschichtung eingesetzt, welche lebensmittelrechtlich zulässig sind und somit als Lebensmittelverpackung eingesetzt werden können.

[0127] Die Barrierebeschichtung wird auf der Rückseite des Substrats, also der Seite aufgetragen, die bei der fertigen Verpackung die Innenseite der Verpackung bildet. Dies ergibt sich daraus, dass eine Barriere gegenüber dem Innenraum der Verpackung bzw. dem darin vorliegenden Packgut erhalten werden soll. Die Rückseiten von für Verpackungen geeigneten Papieren sind typischerweise rau, während die meist für eine Bedruckung vorgesehenen Vorderseiten vergleichsweise glatt sind. Bevorzugt werden jedoch Papiere mit eher glatten Rückseiten eingesetzt, da glatte Flächen bedeutend einfacher mit guten Barrierebeschichtungen veredelt werden können. Eine glattere Rückseite kann beispiels-

weise mittels eines Vorstrichs erhalten werden. Der Vorstrich meint eine Schicht, die vor der Barrierschicht auf das Papiersubstrat aufgetragen wird. Der Vorstrich kann bereits beim Papierhersteller aufgetragen werden.

[0128] Die erfindungsgemäßen Verpackungsmaterialien können auf der Vorderseite des Substrats, also der Außenseite der fertigen Verpackung, weitere, dem Fachmann bekannte Beschichtungen aufweisen oder bedruckt werden. In jedem Fall bildet die Barrierschicht nicht die Außenseite der fertigen Verpackung, sondern ist so angeordnet, dass sie das fläche Substrat, also das Trägermaterial vom Innenraum der Verpackung und somit von dem in der Verpackung enthaltenen Packgut abgrenzt. Falls gewünscht kann auf erfindungsgemäße Verpackungsmaterial weitere Schichten umfassen.

[0129] Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung auch Verpackungen, insbesondere Faltverpackungen, welche das erfindungsgemäße Verpackungsmaterial umfassen bzw. aus diesem hergestellt werden können. Hierbei bildet die auf Stärke basierte Barrierschicht nicht die Außenseite der Verpackung.

Auf das Substrat aufgebrachte Barrierschicht

[0130] Die aufgebrachte Barrierschicht besteht aus mindestens einer Schicht. Die Barrierschicht wird also in mindestens 1 Auftrag (Durchgang, Strich) hergestellt bzw. aufgetragen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden 2 Aufträge gemacht, wobei dazwischen die Auftragsmasse getrocknet wird. Auch 3 und mehr Aufträge sind möglich, wobei 2 Aufträge bevorzugt sind, und 3 Aufträge bevorzugt vor 4 Aufträgen sind.

Verfahren

[0131] Das erfindungsgemäße Verfahren zum Herstellen des mehrschichtigen Verpackungsmaterials umfasst die folgenden Schritte:

a) Bereitstellen eines flächigen Substrats, welche vorzugsweise ein Material ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Papier, Pappe und Karton umfasst,

b) Bereitstellen der erfindungsgemäßen Beschichtungsmasse

c) Auftragen der Beschichtungsmasse von Schritt b) auf mindestens eine Seite des flächigen Substrats und Bilden einer Schicht auf dem flächigen Substrat, und

d) Erhöhen der Temperatur zum Trocknen und Verfestigen der aufgetragenen und zu einer Schicht umgeformten Beschichtungsmasse.

[0132] Die erfindungsgemäße Beschichtungsmasse kann bereitgestellt werden indem die pulverförmig vorliegende Stärke in eine flüssige Phase eingemischt wird, wobei die flüssige Phase zumindest Wasser aufweist, vorzugsweise zumindest Wasser und Weichmacher aufweist. Die dabei entstandene Suspension wird dann auf eine Temperatur oberhalb der Gelatinisierungstemperatur erhitzt bzw. "gekocht". Die Suspension kann beispielsweise bei atmosphärischen Bedingungen, d.h. bei einer Temperatur von $< 100^{\circ}\text{C}$, gekocht werden oder sie wird bei Temperaturen $> 100^{\circ}\text{C}$, beispielsweise bei 130°C mit einem Jet-Cooker gekocht.

[0133] Gegebenenfalls wird anstelle von Kochstärke, d.h. Stärke, die gekocht werden muss, damit sie Viskosität entwickelt, auch vorgekochte Stärke, wie beispielsweise prägelatinisierte Stärke, eingesetzt. Da jedoch in der Papierindustrie typischerweise eine Stärkeküche standardmäßig vorhanden ist, ist es vorteilhafter die günstigere Kochstärke einzusetzen.

[0134] Beim Kochen nehmen die Stärkekörner Wasser auf und die teilkristalline Struktur des Stärkekorns wird in eine amorphe, stark gequollene Struktur umgewandelt, wobei das Stärkekorn ein Vielfaches des Eigengewichts an Wasser aufnehmen kann, aber zunächst noch als suspensierter Partikel vorliegt. Ist das Stärkekorn maximal gequollen, dann resultiert die höchste Viskosität. Je höher die Temperatur ist, bei der die Stärke gekocht wird, je länger gekocht wird und je intensiver die Mischung geschert wird, beispielsweise durch einen Mischer, umso stärker zerfällt das gequollene Stärkekorn. Zunächst zerfällt es in Bruchstück, welche wiederum in kleinere Bruchstücke zerfallen, bis schliesslich eine echte molekulare Lösung entstanden ist. Während diesem Übergang von maximal gequollenen Stärkekörnern bis zur molekularen Lösung wird die Viskosität deutlich reduziert, ohne dass dabei das Molekulargewicht abnehmen muss. Da möglichst tiefe Viskositäten angestrebt werden, ist es vorteilhaft, wenn die Stärke soweit gekocht wird, dass mehr oder weniger eine molekulare Lösung entstanden ist, was beim Kochen mit dem Jet-Cooker und Einsatz von Scherung typischerweise der Fall ist. Wird vorgekochte Stärke eingesetzt, erübrigt sich der Kochvorgang, jedoch ist es vorteilhaft die Mischung mechanisch zu scheren, beispielsweise durch intensives Umrühren, um die Stärkekörner abzubauen und möglichst eine echte Lösung der Stärkemakromoleküle zu erhalten.

[0135] Beim Kochen, wie auch bei der anschliessenden Abkühlphase und gegebenenfalls Lagerungszeit ist darauf zu achten, dass der pH-Wert in einem Bereich liegt, wo kein chemischer Abbau der Stärke abläuft, was etwa bei einem pH-Wert von > 4 , vorzugsweise > 5 , noch bevorzugter > 6 , noch bevorzugter $> 6,5$ der Fall ist. Idealerweise liegt der pH-Wert im Bereich von 7.

[0136] Die so vorbereitete Stärkemasse kann dann mit den in der Papierindustrie bekannten Verfahren mit dem gewünschten Flächengewicht auf das Papier aufgetragen werden. Während typische Streichmassen in der Papierindustrie auf die Vorderseite des Papiers aufgetragen werden, wird für eine Barrierschicht die Beschichtungsmasse jedoch auf die Rückseite des Papiers aufgetragen.

Auftrag der Beschichtungsmasse

[0137] Verfahren zum Auftragen von Flüssigkeiten auf flächige Substrate sind allgemein bekannt. Die Beschichtung kann in verschiedener Weise erfolgen: z.B. kann die Barriermasse gestrichen, gedruckt, gegossen, gesprüht, gewalzt oder auf andere Art flächig und gleichmässig aufgetragen werden. Die für die Ausbildung einer wirksamen Barriere nötige Schichtdicke kann dabei in einem oder mehreren Durchgängen aufgetragen werden.

[0138] In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Barriermasse durch Streichen oder Giessen aufgetragen. Bekannte und geeignete Streichverfahren sind beispielsweise das Blade Coating, Rakel Coating und Leimpresse.

[0139] Ein besonders geeignetes Giessverfahren ist das Curtain Coating, wobei hier insbesondere gute Barrierebeschichtungen mit vergleichsweise geringen Auftragsmengen erhalten werden könnten.

[0140] Bevorzugt wird die Barrierebeschichtung in mehr als einem Strich hergestellt. Besonders bevorzugt wird die Beschichtung in 2 Streichdurchgängen hergestellt zwischen welchen die Substratbahn nicht zwingend wieder aufgerollt werden muss. Erstaunlicherweise wird eine bessere Barriere erhalten, wenn eine Barrierschicht von einem bestimmten Flächengewicht von z.B. 20 g/m^2 in 2 Durchgängen aufgetragen wird, wobei z.B. jeweils 10 g/m^2 aufgetragen werden, statt in einem Durchgang, wo 20 g/m^2 aufgetragen werden.

[0141] Bei einem glatten Papier kann in 1 oder 2 Streichdurchgängen eine ausreichende Barrierebeschichtung erhalten werden. Bei einem rauen Papier sind unter Umständen 2 bis 4 Streichdurchgängen notwendig.

[0142] In einer bevorzugten Ausführung wird eine erste Barrierschicht bzw. ein erster Auftrag für die Barrierschicht in-line mit einer Papiemaschine erhalten. D.h. der erste Auftrag wird als Rückseitenstrich direkt im Anschluss an die Herstellung des Papiers auf das frische Papier erhalten, ohne dass die Papierbahn vorher aufgerollt worden ist. Der zweite Auftrag wird dann andernorts durchgeführt, nachdem die Papierbahn mit dem ersten Auftrag aufgerollt worden ist.

[0143] In einer bevorzugten Ausführungsform kann auf das Papier, die Pappe oder den Karton ein Vorstrich aufgetragen werden oder vorab, beispielsweise vom Papierhersteller aufgetragen worden sein, der einerseits dazu dient, das Wasser aus der Beschichtungsmasse der folgenden Barrierschichten darin zu behindern, in das Papier, die Pappe oder den Karton einzudringen und andererseits die zu beschichtende Oberfläche glättet. Insbesondere bei Papier das sehr saugfähig ist, bietet ein solcher Vorstrich erhebliche Vorteile. Vorzugsweise besitzt der Vorstrich ebenfalls Eigenschaften, die die Migration von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen mindern.

[0144] Bei einem Vorstrich können Massen aufgetragen werden, die in der Papierindustrie eingesetzt werden, um die Oberflächen zu verbessern, insbesondere um die Oberflächenrauigkeit zu reduzieren, die Bedruckbarkeit und die Maschinengängigkeit zu verbessern. So kann ein mineralischer Vorstrich, beispielsweise ein Carbonat-Vorstrich verwendet werden. Andererseits kann bei einem Vorstrich auch eine auf Stärke basierende Masse aufgetragen werden. Ein auf Stärke basierender Vorstrich unterscheidet sich von der erfindungsgemäßen Barrierschicht dadurch, dass der Vorstrich nicht alle erfindungsgemäßen Merkmale der Barrierschicht aufweist, also beispielsweise Stärke mit einer anderen Molekulargewichtsverteilung und/oder einem anderen Anteil als in Tabelle 1 angegeben aufweist.

[0145] Das bevorzugte Gewichtsmittel der Molekulargewichtsverteilung M_w der im Vorstrich benutzten Stärke in g/mol liegt bei $> 500'000$, bevorzugt $> 1'000'000$, bevorzugt $> 2'000'000$ bevorzugt $> 2'500'000$, besonders bevorzugt $> 3'000'000$, am bevorzugtesten $> 4'000'000$.

[0146] Bezüglich Feststoffgehalt und Weichmacheranteil der Vorstrichmasse aus gelöster Stärke gilt ebenfalls das bereits vorher in den Abschnitten "Feststoffgehalt der Beschichtungsmasse" und "Weichmacher" Erwähnte.

[0147] Die obere Grenze für das Flächengewicht des Vorstriches in g/m^2 liegt bei 30, bevorzugt bei 25, noch bevorzugter bei 20, am bevorzugtesten bei 15.

[0148] Die untere Grenze für das Flächengewicht des Vorstriches liegt bei 1, bevorzugt bei 2, noch bevorzugter bei 3 und am bevorzugtesten bei 5 g/m^2 .

[0149] Auf den Vorstrich können dann eine oder mehrere, vorzugsweise 2, 3 oder 4 Schichten der erfindungsgemäßen Beschichtungsmasse, wie vorstehend im Detail erläutert, aufgetragen werden.

Geschwindigkeit

[0150] Die Geschwindigkeit mit der die zu beschichtende Papierbahn beim Papierhersteller bewegt wird, liegt bei den

schwereren Papieren, wie sie als Substrat für die Barrierebeschichtung bevorzugt eingesetzt werden, bei rund 100 - 1'000 m/min, was einer Geschwindigkeit von 1,7 bis 17 m/s entspricht. Die meisten Verfahren liegen im Bereich von 200 - 800 m/min. Bei der weiteren Verarbeitung von Papieren, wie beispielsweise bei einem Beschichter, werden teilweise auch tiefere Geschwindigkeiten eingesetzt. Die erfindungsgemässe Barrierebeschichtung kann bei den industriellen Geschwindigkeiten in einem kontinuierlichen Prozess hergestellt werden.

Temperatur der Beschichtungsmasse

[0151] Es ist vorteilhaft, wenn die Beschichtungsmasse mit einer erhöhten Temperatur auf das Papier aufgetragen wird.

[0152] In einer bevorzugten Ausführung liegt die Temperatur in °C der Beschichtungsmasse beim Auftragen auf das Papier bei > 20, noch bevorzugter > 30, noch bevorzugter > 35, noch bevorzugter > 40, am bevorzugtesten > 45.

[0153] Die Obergrenze der Auftragstemperatur ist beispielsweise abhängig von der Zusammensetzung der Beschichtungsmasse, ergibt sich für den Fachmann aber eindeutig unter anderem aus den vorgenannten Anforderungen an die Viskosität und damit die Streichfähigkeit der Beschichtungsmasse.

Vorbehandlung des Papiers

[0154] Ein vorteilhafter Effekt kann erhalten werden, wenn die Beschichtungsmasse auf ein vorgewärmtes Papier aufgebracht wird, wobei das Papier beispielsweise mit Infrarotstrahlern erhitzt werden kann. Die Wärme aus dem Papier kann dann ebenfalls genutzt werden, um die aufgebrachte Beschichtungsmasse aufzuheizen.

[0155] In einer bevorzugten Ausführung wird das Papier daher aufgeheizt, sodass unmittelbar vor der Applikation der Beschichtung die der Beschichtung zugewandte Seite eine Temperatur in °C von > 30, noch bevorzugter > 40, noch bevorzugter > 50, noch bevorzugter > 60, noch bevorzugter > 70, am bevorzugtesten > 80 aufweist.

Trocknung des Papiers

[0156] Das mit der Beschichtungsmasse beschichtete Papier kann mit den in der Papierindustrie üblichen Trocknungsverfahren getrocknet werden. Dabei kommen vor allem Infrarot (IR)- Strahler und Heisslufthauben zum Einsatz. Es ist dabei üblich, dass diejenige Seite des Papiers mit IR oder Heissluft behandelt wird, auf welcher eine zu trocknende Schicht aufgetragen worden ist. In einer bevorzugten Ausführung wird jedoch mindestens ein Teil des Trocknungsverfahrens so durchgeführt, dass die andere Seite des Papiers mit IR oder Heissluft behandelt wird (auf welche keine zu trocknende Schicht appliziert worden ist).

[0157] In einer weiteren bevorzugten Ausführung werden bei mindestens einem Teil des Trocknungsverfahrens beide Seiten gleichzeitig mit IR oder Heissluft behandelt.

[0158] Der Vorteil dieser bevorzugten Verfahren liegt darin, dass die Bildung von Blister und Pinholes einfacher unterdrückt werden kann und somit bessere Barrieren erhältlich sind.

[0159] Eine allgemein übliche Vorrichtung zum Streichen, insbesondere von Papier und Kartonagen, wie sie dem Stand der Technik entspricht, ist in Fig.1 schematisch dargestellt. Wesentliche Bestandteile einer solchen Vorrichtung zum Bestreichen einer Bahn 2 sind das Streichaggregat 4 und die anschliessende Trocknungsvorrichtung, bestehend in der Regel aus einer IR-Strahlheizung 8 und einer Heisslufttrocknungsanlage 9. Geführt wird die Bahn dabei von sogenannten Leitwalzen 3. Die Bahn kann von einer Rolle 1 abgewickelt und nach der Trocknung wieder auf eine solche l'aufgerollt werden. Dies ist aber nicht zwingend nötig; das Streichen kann beispielsweise auch ein Zwischenschritt in einem mehrstufigen kontinuierlichen Prozess darstellen.

[0160] Die Beschichtungsmasse kann z.B. durch Rakeln, Bladestreichen, Giessen, Walzen, Sprühen, Drucken oder anderen Verfahren, die zum Auftragen flüssiger Massen geeignet sind, auf die Substratoberfläche gebracht werden. In Figur 1 ist beispielhaft eine übliche Ausführung eines Streichaggregats 4 skizziert. Über eine Auftragswalze 5, die durch einen sogenannten Streichsumpf 6 läuft, wird die Streichmasse auf das Papier aufgebracht. Mit einem Rakel oder einer Klinge (Blade) 7 wird die überschüssige Streichmasse abgestreift. Die beschichtete Bahn 2' wird über die Trocknung 8, 9 geführt und dabei so getrocknet, dass sie in einer Aufrollvorrichtung erneut zu einer Papierrolle 1' geformt werden kann, ohne dabei zu verkleben.

[0161] Zur Trocknung der beschichteten Papierbahn eignen sich die in der Papierindustrie bekannten Trocknungsverfahren, wie beispielsweise solche basierend auf Infrarotstrahlung und Heissluft oder Trocknung mittels heisser Walzen.

[0162] Kurze Erläuterung zur Figur:

Figur 1 zeigt schematisch eine Streichanlage gemäss dem Stand der Technik, wie sie in der Veredelung von Papier üblich ist.

Analytische Methoden

Bestimmung des Auftragsgewichts

- 5 **[0163]** Ein Papier von bekannter Fläche wird in einem Umluftofen bei 130°C während 15 min getrocknet und dann gewogen. Aus dem Gewicht und der bekannten Fläche kann das Flächengewicht des unbehandelten Papiers in g/m² erhalten werden.
- [0164]** Ein beschichtetes Papier von bekannter Fläche wird in derselben Art getrocknet und gewogen und es wird somit das Flächengewicht des beschichteten Papiers in g/m² erhalten. Aus der Differenz der beiden Flächengewichte wird das Flächengewicht der Beschichtung in g/m² erhalten.

Bestimmung des Molekulargewichts M_w

- [0165]** Unter M_w wird das Gewichtsmittel der Molekulargewichtsverteilung verstanden.
- 15 **[0166]** Liegt die Stärke in Form eines Pulvers vor wird die Stärke mit einer Konzentration von 3% Trockensubstanz in Wasser suspendiert. Diese Suspension wird dann in einem Miniautoklaven unter Rühren bis auf 150°C aufgeheizt und dort während 20 min gehalten. Anschliessend wird die so erhaltene Lösung auf etwa 60°C abgekühlt, auf 0,3% verdünnt und mit einem 0,005 mm Membranfilter filtriert. Die filtrierte Lösung wird dann mit GPC-MALLS (Gelpermeations-Chromatographie mit Multi-Angle-Laser-Light-Scattering) gemessen.
- 20 **[0167]** Soll die Stärke in einer Barrierschicht auf einem Papier hinsichtlich ihres Molekulargewichts analysiert werden, so können folgende 2 Methoden eingesetzt werden, um die Stärkelösung zu erhalten.

1) Die Stärke wird vom Papier mit einem Skalpell abgekratzt oder sie wird mit einem feinen Schleifpapier abgeschliffen. Das dabei erhaltene puderartige Material kann in gleicher Art in eine Lösung überführt werden wie für die oben beschriebene in Pulverform vorliegende Stärke.

2) Alternativ kann die Barrierschicht zusammen mit dem Papier analysiert werden. Dazu wird das Material in Stücke von ca. 2*2 mm zerschnitten, im Autoklaven suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird wie oben für pulverförmige Stärke beschrieben verfahren. Bei der Filtration wird jedoch zuerst ein grober Filter verwendet, um die unlöslichen Papierbestandteile abzufiltrieren. Da übliche Papiere auch ohne eine Barrierschicht bereits Stärke enthalten können, wird gegebenenfalls eine Referenzmessung mit dem unbeschichteten Papier gemacht bzw. eine Referenzmessung mit dem Papier von dem die Barrierschicht mechanisch abgelöst worden ist. Aus der Referenzmessung kann dann beurteilt werden, welche Bestandteile bei der GPC-MALLS Analyse der Barriere und welche dem Papier zuzurechnen sind.

[0168] Für die Messungen wurde ein Alliance 2695 Separationsmodul von Waters, ein DRI-Detektor 2414 von Waters, ein MALLS-Detektor Dawn-HELEOS von Wyatt Technologie mit einer Wellenlänge von 658 nm und einer K5 Durchflusszelle verwendet. Für die GPC Säule wurde ein SUPREMA-Gel Säulensatz verwendet, Exclusionsgrenzen S30000 mit 10E8-10E6, S1000 mit 2E6 - 5E4, S100 mit 1E5 - 1 E3. Eluent: DMSO mit 0,09m NaNO₃. Temperatur: 70°C. Auswertung: Astra Software 5.5.0.18. Es wurde mit einem Brechungsindexinkrement dn/dc von 0,068 gerechnet.

WEGE ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

Beispiel 1

45 **[0169]** Stärke: Hydroxypropylierte Erbsenstärke mit $M_w = 4\,500\,000$ g/mol

Rezeptur: (alle Mengenangaben beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf die Gesamt Rezeptur)

18,0 Gew.-%	Stärke trocken
10,2 Gew.-%	Glycerin, entspricht 36,17 Gew.-% Glycerin, bezogen auf Stärke und Glycerin, und
71.8 Gew.-% Wasser	
100 Gew.-% gesamt	

55 **[0170]** Die Mischung wurde im Batchkocher mit Ankerrührer bei 95°C rund 45 min gekocht, sodass eine klare, homogene Lösung mit einem Feststoffgehalt von 28,2% entstand. Diese Lösung hatte bei 50°C eine Viskosität von 370 mPas. Papier: 230 g/m², ohne Rückseitenstrich

EP 3 047 068 B1

Streichaggregat: Combi-Blade mit Glattrakel 20mm (0,8 bar Anpressdruck) Bahngeschwindigkeit: 350 m/min
Auftragsgewicht trocken: 9,6 g/m²
Trocknungseinstellung: IR-Strahler (65%), Trockenluft: 160°C (12 m Trockenstrecke)
[0171] Schnelltest mit Sprühöl zeigte eine deutliche Minderung der Durchlässigkeit für Kohlenwasserstoffe.

Beispiel 2

[0172] Stärke: Hydroxypropylierte Erbsenstärke mit $M_w = 4\,500\,000$ g/mol

Rezeptur: (alle Mengenangaben beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf die Gesamtrezeptur)

17,8 Gew.-%	Stärke trocken
1,9 Gew.-%	PVA (88% hydrolysiert, dynamische Viskosität von 8 mPas bei einer 4% Lösung und 20°C)
7,3 Gew.-%	Glycerin, entspricht 29,0 Gew.-% Glycerin, bezogen auf Stärke und Glycerin, und
<u>72.8 Gew.-% Wasser</u>	
<u>99.8 Gew.-% gesamt</u>	

[0173] Die Mischung wurde im Batchkocher mit Ankerrührer bei 95°C rund 45 min gekocht, sodass eine klare, homogene Lösung mit Feststoffgehalt von 27,0% entstand. Diese Lösung hatte bei 50°C eine Viskosität von 260 mPas. Der Mischung wurde 0,2 Gew.-% eines handelsüblichen Netzmittels zugesetzt, um beim Curtain Coating einen stabilen Vorhang zu erhalten.

Papier: 230 g/m², mit einer Beschichtung gemäss Beispiel 1

Streichaggregat: Curtain Coater

Bahngeschwindigkeit: 100 m/min

Auftragsgewicht trocken: 11 g/m²

Trocknungseinstellung: IR-Strahler (65%), Trockenluft: 160°C (12 m Trockenstrecke)

[0174] Eine Messung der Mineralölmigration aus dem Karton durch die Beschichtung wurde in Anlehnung an Methode DIN 14338 (sog. "Tenax-Methode") durchgeführt und ergab eine Barrierewirkung von 99,1% für MOSH und MOAH. Nach Rillung und Faltung des Papiers wurde eine Barrierewirkung von 98,2% erhalten.

Beispiel 3

[0175] Stärke: Hydroxypropylierte Erbsenstärke mit $M_w = 20\,960\,000$ g/mol

Rezeptur: (alle Mengenangaben beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf die Gesamtrezeptur)

8,6 Gew.-%	Stärke trocken
0,2 Gew.-%	PVA (98% hydrolysiert, dynamische Viskosität von 40 mPas bei einer 4% Lösung und 20°C)
4,6 Gew.-%	Glycerin, entspricht 34,84 Gew.-% Glycerin, bezogen auf Stärke und Glycerin, und
<u>86.6 Gew.-% Wasser</u>	
<u>100 Gew.-% gesamt</u>	

[0176] Die Mischung wurde im Batchkocher mit Ankerrührer bei 95°C rund 45 min gekocht, sodass eine klare, homogene Lösung mit Feststoffgehalt von 13,4% entstand. Diese Lösung hatte bei 40°C eine Viskosität von 600 mPas.

Papier: Handelsüblicher Faltschachtel Karton mit 329 g/m², mit einer Beschichtung gemäss Beispiel 1

Streichaggregat: Rollrakel C50, 1 bar Anpressdruck

Bahngeschwindigkeit: 200 m/min

Auftragsgewicht trocken: 8 g/m²

Trocknungseinstellung: IR-Strahler (80%), Trockenluft: 260°C (12 m Trockenstrecke)

[0177] Schnelltest mit Sprühöl zeigte eine deutliche Minderung der Durchlässigkeit für Kohlenwasserstoffe.

Beispiel 4

[0178] Stärke: Hydroxypropylierte Erbsenstärke mit $M_w = 20\,960\,000\text{ g/mol}$

5	Rezeptur: (alle Mengenangaben beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf die Gesamtrezeptur)	
	7,2 Gew.-%	Stärke trocken
	0,2 Gew.-%	PVA (98% hydrolysiert, dynamische Viskosität von 40 mPas bei einer
		4% Lösung und 20°C)
10	3,9 Gew.-%	Glycerin, entspricht 35,14 Gew.-% Glycerin, bezogen auf Stärke und Glycerin, und
	<u>88.5 Gew.-% Wasser</u>	
	<u>99.8 Gew.-% gesamt</u>	

15 **[0179]** Die Mischung wurde im Batchkocher mit Ankerrührer bei 95°C rund 45 min gekocht, sodass eine klare, homogene Lösung mit Feststoffgehalt von 11,3% entstand. Diese Lösung hatte bei 37°C eine Viskosität von 320 mPas. Der Mischung wurde 0,2 Gew.-% eines handelsüblichen Netzmittels zugesetzt.

20 Papier: das beschichtete Papier aus Beispiel 3
 Streichaggregat: Curtain Coater
 Bahngeschwindigkeit: 100 m/min
 Auftragsgewicht trocken: 11,7 g/m²
 Trocknungseinstellung: IR-Strahler (60%), Trockenluft: 250°C (12 m Trockenstrecke)

25 **[0180]** Die Migrationsmessung für MOSH/MOAH ergab eine Barrierewirkung von 97,4%. Nach Rillung und Faltung wurde eine Barrierewirkung von 96,0% erhalten.

Beispiel 5

[0181] Stärke: Hydroxypropylierte Erbsenstärke mit $M_w = 170\,000\text{ g/mol}$

30	Rezeptur: (alle Mengenangaben beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf die Gesamtrezeptur)	
	29,6 Gew.-%	Stärke
	10,8 Gew.-%	Glycerin, entspricht 26,8 Gew.-% Glycerin, bezogen auf Stärke und
35		Glycerin, und
	<u>59.6 Gew.-% Wasser</u>	
	<u>100 Gew.-% gesamt</u>	

40 **[0182]** Die Mischung wurde im Batchkocher mit Ankerrührer bei 95°C rund 45 min gekocht, sodass eine klare, homogene Lösung mit Feststoffgehalt von 40,4% entstand. Diese Lösung hatte bei 43°C eine Viskosität von 1080 mPas.
 Papier: Rohkarton mit 250 g/m²
 Streichaggregat: Rollraket (20 mm glatt, Anpressdruck 0,8bar)
 Bahngeschwindigkeit: 250 m/min

45 Auftragsgewicht trocken: 12,8 g/m²
 Trocknungseinstellung: IR-Strahler (60%), Trockenluft: 150°C (12 m Trockenstrecke)

[0183] Auf die erhaltene Beschichtung wurde mit der gleichen Stärkelösung (unter Zusatz von 0,2% Netzmittel) ein zweiter Strich appliziert:

50 Streichaggregat: Curtain Coater
 Bahngeschwindigkeit: 200 m/min
 Auftragsgewicht trocken: 8,6 g/m²
 Trocknungseinstellung: IR-Strahler (30%), Trockenluft: 160°C (8 m Trockenstrecke)

55 **[0184]** Migrationsmessungen für MOSH/MOAH ermittelten eine Barrierewirkung von knapp 30%. REM-Aufnahmen der Beschichtung zeigten zahlreiche, wenige Mikrometer breite Risse.

LISTE DER BEZUGSZEICHEN

[0185]

- 5 1 Rohpapierrolle
 1' beschichtete Papierrolle
 2 Rohpapierbahn
 2' Papierbahn (beschichtet)
 3 Leitwalzen
 10 4 Streichvorrichtung
 5 Auftragswalze
 6 Streichsumpf
 7 Rakel
 8 Trocknung
 15 9 Heisslufttrocknung
 10 Papierbahn
 11 Auftragsaggregat/Blade Coater
 12 Rollrakel
 13 Sprühvorrichtung
 20 14 Dampfblaskasten
 15 IR-Trocknung

Patentansprüche

- 25 1. Wässrige Beschichtungsmasse, umfassend
- mindestens eine Stärke,
 - 0-70 Gew.-% mindestens eines Weichmachers, wobei der Weichmacheranteil auf Stärke plus Weichmacher
 30 bezogen ist,
 - 0-50 Gew.-% mindestens eines polymeren Zusatzstoffs, wobei der Anteil des/der polymeren Zusatzstoffe auf
 Stärke plus polymerer Zusatzstoff bezogen ist,
 - 0-5 Gew.-% eines Additivs oder einer Additivmischung, bezogen auf die trockene Mischung, und
 - Wasser, **dadurch gekennzeichnet, dass**
- 35 die Stärke der Beschichtungsmasse in gelöster Form vorliegt und ein Gewichtsmittel der Molekulargewichtsverteilung M_w in g/mol im Bereich von 0,8 Millionen bis 50 Millionen, vorzugsweise im Bereich von 0,8 Millionen bis 20 Millionen, aufweist, und die untere Grenze sowie die obere Grenze für den Anteil der Stärke in der Beschichtungsmasse in Gew.-%, bezogen auf Stärke und Weichmacher und Wasser, in Abhängigkeit des Molekulargewichts M_w
 40 der Stärke gegeben ist durch:

45

50

55

M _w Mio g/mol	0,8	1	1,5	2	2,3	2,5	2,8	3	6	7	8	9	10	12	15	20
Untere Grenze	14,4	14,1	13,3	12,6	12,2	11,9	11,5	11,1	6,7	5,2	3,7	2,5	2,4	2,2	2,1	1,7
Obere Grenze	40,6	40,3	39,6	38,8	38,5	38,1	37,7	37,4	32,9	31,4	30,0	28,5	27,0	24,0	19,6	12,2

wobei die unteren und oberen Grenzen für den Anteil der Stärke mit einem Gewichtsmittel der Molekulargewichtsverteilung M_w , das zwischen den Werten oder außerhalb der Werte der vorstehenden Tabelle liegen, durch lineare Interpolation oder durch lineare Extrapolation erhalten werden.

- 5 **2.** Beschichtungsmasse nach Anspruch 1, wobei die Stärke Tapiocastärke, Erbsenstärke, Kartoffelstärke oder ein beliebiges Gemisch davon, insbesondere substituierte Tapiocastärke, substituierte Erbsenstärke, substituierte Kartoffelstärke oder ein beliebiges Gemisch davon, umfasst.
- 10 **3.** Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Amylosegehalt der Stärke im Bereich von 0 bis weniger als 60 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von mehr als 0,5 bis weniger als 35 Gew.-% liegt.
- 15 **4.** Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Weichmachergehalt bei mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise bei mindestens 10 Gew.-%, noch bevorzugter bei mindestens 15 Gew.-% liegt.
- 20 **5.** Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Beschichtungsmasse mindestens 2, vorzugsweise mindestens 3 Weichmacher umfasst, wobei in der Kombination die einzelnen Weichmacher zu mindestens 5%, vorzugsweise mindestens 10%, am bevorzugtesten zu mindestens 15% vertreten sind.
- 25 **6.** Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Beschichtungsmasse in Gew.-% maximal 30 Gew.-%, vorzugsweise maximal 20 Gew.-%, eines oder mehrerer polymerer Zusatzstoffe umfasst.
- 30 **7.** Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der polymere Zusatzstoff Xanthan und/oder Polyvinylalkohol, umfasst, vorzugsweise mit einem Anteil von 0,01 bis weniger als 2,5 Gew.-% Xanthan und/oder 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, Polyvinylalkohol.
- 35 **8.** Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die mindestens eine Stärke ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Tapiocastärke, Erbsenstärke, und Kartoffelstärke, und die Stärke eine hydroxypropylierte Stärke mit einem Molekulargewicht in Millionen g/mol von 1 bis 20, vorzugsweise von 2,5 bis 10 ist, wobei der Weichmachergehalt in Gew.-%, bezogen auf Stärke und Weichmacher, im Bereich von 0-45% liegt, vorzugsweise im Bereich von 15 bis 37, und der Stärkegehalt in Gew.-%, bezogen auf Stärke und Wasser und Weichmacher, im Bereich von 14 bis 35% liegt, und gegebenenfalls ein Anteil an Polyvinylalkohol in Gew.-%, bezogen auf Stärke und Polyvinylalkohol, im Bereich von 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 20, noch mehr bevorzugt 1 bis 10, vorliegt.
- 40 **9.** Verwendung einer auf Stärke basierenden Beschichtungsmasse zum Versiegeln der Oberfläche von Verpackungsmaterialien, um die Migration von lipophilen Verunreinigungen aus dem Verpackungsmaterial in das Packgut zu verhindern, wobei die Beschichtungsmasse umfasst
 - mindestens eine Stärke mit einem Gewichtsmittel der Molekulargewichtsverteilung M_w im Bereich von 0,8 Millionen bis 50 Millionen g/mol, vorzugsweise im Bereich von 0,8 Millionen bis 20 Millionen g/mol,
 - 0-70 Gew.-% mindestens eines Weichmachers, wobei der Weichmacheranteil auf Stärke plus Weichmacher bezogen ist,
 - 0-50 Gew.-% mindestens eines polymeren Zusatzstoffs, wobei der Anteil des/der polymeren Zusatzstoffe auf Stärke plus polymerer Zusatzstoff bezogen ist,
 - 0-5 Gew.-% eines Additiv oder einer Additivmischung, bezogen auf die trockene Mischung, und
 - Wasser.
- 45 **10.** Verwendung nach Anspruch 9, wobei eine Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8 verwendet wird.
- 50 **11.** Verwendung nach Anspruch 9 oder 10, wobei die aus der Beschichtungsmasse erhaltene Barrierschicht ein Flächengewicht in g/m² im Bereich von 3 bis 80 g/m² aufweist.
- 55 **12.** Verwendung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei die Oberflächenversiegelung durch Auftragen von zwei nacheinander folgenden Strichen erfolgt und das Auftragsgewicht pro Strich im Bereich von 4 bis 17 g/m² liegt.
- 60 **13.** Mehrschichtiges Verpackungsmaterial, umfassend
 - ein flächiges Substrat ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Papier, Pappe und Karton, als Trägerschicht, und

mindestens eine auf das flächige Substrat aufgebrachte Barrierschicht auf Stärkebasis, wobei die Barrierschicht umfasst

- mindestens eine Stärke mit einem Gewichtsmittel der Molekulargewichtsverteilung M_w im Bereich von 0,8 Millionen bis 50 Millionen g/mol, vorzugsweise im Bereich von 0,8 Millionen bis 20 Millionen g/mol,
- 0-70 Gew.-% mindestens eines Weichmachers, wobei der Weichmacheranteil auf Stärke plus Weichmacher bezogen ist,
- 0-50 Gew.-% mindestens eines polymeren Zusatzstoffs, wobei der Anteil des/der polymeren Zusatzstoffe auf Stärke plus polymerer Zusatzstoff bezogen ist,
- 0-5 Gew.-% eines Additiv oder einer Additivmischung, bezogen auf die trockene Mischung, und

gegebenenfalls in der Barrierschicht gebundenes Wasser.

14. Verpackungsmaterial nach Anspruch 13, wobei die Barrierschicht aus einer Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8 erhalten wird.

15. Verpackungsmaterial nach Anspruch 13 oder 14, wobei die Barrierschicht auf einer äußeren Oberfläche des flächigen Substrats aufgetragen ist, die der Rückseite des Verpackungsmaterials und damit der Innenseite einer zu erstellenden Verpackung entspricht.

16. Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 13 bis 15, wobei das flächige Substrat zusätzlich einen Vorstrich, vorzugsweise einen mineralischen Vorstrich, umfasst, der zwischen der Substratoberfläche und der Barrierschicht angeordnet ist.

17. Verpackung, umfassend das mehrschichtige Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 13 bis 16, und gegebenenfalls weitere Schichten, wobei die Barrierschicht die Innenseite der Verpackung bildet.

18. Verfahren zum Herstellen eines mehrschichtigen Verpackungsmaterials nach einem der Ansprüche 13 bis 16, umfassend die Schritte

- a) Bereitstellen eines flächigen Substrats, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Papier, Pappe und Karton, und welches gegebenenfalls einen Vorstrich aufweisen kann,
- b) Bereitstellen einer Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
- c) Auftragen der Beschichtungsmasse von Schritt b) auf mindestens eine Seite des flächigen Substrats und Bilden einer Schicht auf dem flächigen Substrat, und
- d) Erhöhen der Temperatur zum Trocknen und Verfestigen der aufgetragenen und zu einem Film umgeformten Beschichtungsmasse.

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei die Beschichtungsmasse in Schritt c) mittels Curtain Coating aufgebracht wird.

20. Verfahren nach Anspruch 18 oder 19, wobei das Verfahren vor Schritt c) zusätzlich das Aufbringen eines Vorstrichs, vorzugsweise eines mineralischen Vorstrichs umfasst.

21. Verpackungsmaterial, erhältlich nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 20.

Claims

1. An aqueous coating compound, comprising

- at least one starch,
- 0-70% by weight of at least one plasticizer, wherein the plasticizer portion is based on starch plus plasticizer,
- 0-50% by weight of at least one polymeric additive, wherein the portion of the polymeric additive(s) is based on starch plus polymeric additive,
- 0-5% by weight of an additive or of an additive mixture, based on the dry mixture, and
- water, **characterized in that**

the starch of the coating compound is present in dissolved form and has a weight average of the molecular weight

EP 3 047 068 B1

distribution M_w in g/mol in the range of 0.8 million to 50 million, preferably in the range of 0.8 million to 20 million, and the lower limit as well as the upper limit for the portion of the starch in the coating compound in % by weight, based on starch and plasticizer and water, is provided in dependence on the molecular weight M_w of the starch by:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

M_w million g/mol	0.8	1	1.5	2	2.3	2.5	2.8	3	6	7	8	9	10	12	15	20
lower limit	14.4	14.1	13.3	12.6	12.2	11.9	11.5	11.1	6.7	5.2	3.7	2.5	2.4	2.2	2.1	1.7
upper limit	40.6	40.3	39.6	38.8	38.5	38.1	37.7	37.4	32.9	31.4	30.0	28.5	27.0	24.0	19.6	12.2

wherein the lower and upper limits for the portion of the starch comprising a weight average of the molecular weight distribution M_w , which lie between the values or outside of the values of the above Table, are obtained by means of linear interpolation or by means of linear extrapolation.

2. The coating compound according to claim 1, wherein the starch comprises tapioca starch, pea starch, potato starch or any mixture thereof, in particular substituted tapioca starch, substituted pea starch, substituted potato starch or any mixture thereof.
3. The coating compound according to claim 1 or 2, wherein the amylose content of the starch is in the range of 0 to less than 60% by weight, preferably in the range of more than 0.5 to less than 35% by weight.
4. The coating compound according to any one of claims 1 to 3, wherein the plasticizer content is at least 5% by weight, preferably at least 10% by weight, more preferably at least 15% by weight.
5. The coating compound according to any one of claims 1 to 4, wherein the coating compound comprises at least 2, preferably at least 3 plasticizers, wherein at least 5%, preferably at least 10%, most preferably at least 15% of the individual plasticizers are represented in the combination.
6. The coating compound according to any one of claims 1 to 5, wherein the coating compound in % by weight comprises maximally 30% by weight, preferably maximally 20% by weight, of one or a plurality of polymeric additives.
7. The coating compound according to any one of claims 1 to 6, wherein the polymeric additive comprises xanthan and/or polyvinyl alcohol, preferably comprising a portion of 0.01 to less than 2.5% by weight of xanthan and/or 1 to 30% by weight, preferably 1 to 10% by weight of polyvinyl alcohol.
8. The coating compound according to any one of claims 1 to 7, wherein the at least one starch is selected from the group consisting of tapioca starch, pea starch and potato starch, and the starch is a hydroxypropylated starch comprising a molecular weight in million g/mol of 1 to 20, preferably of 2.5 to 10, wherein the plasticizer content in % by weight, based on starch and plasticizer, is in the range of 0-45%, preferably in the range of 15 to 37, and the starch content in % by weight, based on starch and water and plasticizer, is in the range of 14 to 35%, and optionally a portion of polyvinyl alcohol in % by weight, based on starch and polyvinyl alcohol, is present in the range of 1 to 30, preferably 1 to 20, more preferably 1 to 10.
9. A use of a starch-based coating compound for sealing the surface of packaging materials to prevent the migration of lipophilic contaminants from the packaging material into the packaged good, wherein the coating compound comprises
 - at least one starch comprising a weight average of the molecular weight distribution M_w in the range of 0.8 million to 50 million g/mol, preferably in the range of 0.8 million to 20 million g/mol,
 - 0-70% by weight of at least one plasticizer, wherein the plasticizer portion is based on starch plus plasticizer,
 - 0-50% by weight of at least one polymeric additive, wherein the portion of the polymeric additive(s) is based on starch plus polymeric additive,
 - 0-5% by weight of an additive or of an additive mixture, based on the dry mixture, and
 - water.
10. The use according to claim 9, wherein a coating compound according to any one of claims 1 to 8 is used.
11. The use according to claim 9 or 10, wherein the barrier layer obtained from the coating compound has a surface weight in g/m² in the range of 3 to 80 g/m².
12. The use according to any one of claims 9 to 11, wherein the surface sealing takes place by applying two successive coats, and the application weight per coat is in the range of 4 to 17 g/m².
13. A multi-layer packaging material, comprising
 - a planar substrate selected from the group consisting of paper, pasteboard and cardboard as carrier layer, and
 - at least one starch-based barrier layer, which is applied to the planar substrate, wherein the barrier layer comprises
 - at least one starch comprising a weight average of the molecular weight distribution M_w in the range of 0.8

million to 50 million g/mol, preferably in the range of 0.8 million to 20 million g/mol,

- 0-70% by weight of at least one plasticizer, wherein the plasticizer portion is based on starch plus plasticizer,
- 0-50% by weight of at least one polymeric additive, wherein the portion of the polymeric additive(s) is based on starch plus polymeric additive,
- 0-5% by weight of an additive or of an additive mixture, based on the dry mixture, and, optionally, water bound in the barrier layer.

14. The packaging material according to claim 13, wherein the barrier layer is obtained from a coating compound according to any one of claims 1 to 8.

15. The packaging material according to claim 13 or 14, wherein the barrier layer is applied to an outer surface of the planar substrate, which corresponds to the rear side of the packaging material and thus to the inside of a packaging, which is to be created.

16. The packaging material according to any one of claims 13 to 15, wherein the planar substrate additionally comprises a precoat, preferably a mineral precoat, which is arranged between the substrate surface and the barrier layer.

17. A packaging comprising the multi-layer packaging material according to any one of claims 13 to 16 and optionally further layers, wherein the barrier layer forms the inside of the packaging.

18. A method for producing a multi-layer packaging material according to any one of claims 13 to 16, comprising the steps

- a) providing a planar substrate, which is selected from the group consisting of paper, pasteboard and cardboard and which can optionally have a precoat,
- b) providing a coating compound according to any one of claims 1 to 8,
- c) applying the coating compound of step b) to at least one side of the planar substrate and forming a layer on the planar substrate, and
- d) increasing the temperature for drying and solidifying the applied coating compound, which has been shaped to form a film.

19. The method according to claim 18, wherein the coating compound in step c) is applied by means of curtain coating.

20. The method according to claim 18 or 19, wherein the method prior to step c) additionally comprises the application of a precoat, preferably a mineral precoat.

21. A packaging material, which can be obtained according to the method according to any one of claims 18 to 20.

Revendications

1. Masse d'enduction aqueuse comprenant :

- au moins un amidon,
- de 0 à 70 % en poids d'au moins un plastifiant, la part en plastifiant étant rapportée à l'amidon plus le plastifiant,
- de 0 à 50 % en poids d'au moins un adjuvant polymère, la part de/des adjuvants polymères étant rapportée à l'amidon plus l'adjuvant polymère,
- de 0 à 5 % en poids d'un additif ou d'un mélange d'additifs, en rapport au mélange sec et
- de l'eau, **caractérisée en ce que**

l'amidon de la masse d'enduction se présente sous forme dissoute et présente une moyenne de la distribution de poids moléculaire M_w en g/mole de l'ordre de 0,8 millions à 50 millions, de préférence de l'ordre de 0,8 millions à 20 millions et la limite inférieure, ainsi que la limite supérieure de l'amidon dans la masse d'enduction en % en poids, en rapport à l'amidon et au plastifiant et à l'eau, en rapport du poids moléculaire M_w de l'amidon étant donné par :

	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55					
M_w millions g/mole	0,8	1	1,5	2	2,3	2,5	2,8	3	6	7	8	9	10	12	15	20
Limite inférieure	14,4	14,1	13,3	12,6	12,2	11,9	11,5	11,1	6,7	5,2	3,7	2,5	2,4	2,2	2,1	1,7
Limite supérieure	40,6	40,3	39,6	38,8	38,5	38,1	37,7	37,4	32,9	31,4	30,0	28,5	27,0	24,0	19,6	12,2

les limites inférieures et supérieures pour la part de l'amidon avec une moyenne de la distribution de poids moléculaire M_w qui se situe entre les valeurs ou au-dessus de valeurs du tableau précédent étant obtenues par une interpolation linéaire ou par une extrapolation linéaire.

- 5 **2.** Masse d'enduction selon la revendication 1, l'amidon étant de la fécule de tapioca, de l'amidon de petits pois, de la fécule de pommes de terre ou un mélange quelconque de ces derniers, notamment de la fécule de tapioca substituée, de l'amidon de petits pois substitué, de la fécule de pommes de terre substituée ou un mélange quelconque de ces derniers.
- 10 **3.** Masse d'enduction selon la revendication 1 ou 2, la teneur en amylose de l'amidon se situant dans l'ordre de 0 à moins de 60 % en poids, de préférence dans l'ordre de plus de 0,5 à moins de 35 % en poids.
- 4.** Masse d'enduction selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, la teneur en plastifiant se situant à environ 5 % en poids, de préférence à environ 10 % en poids, de manière encore plus préférentielle à environ 15 % en poids.
- 15 **5.** Masse d'enduction selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, la masse d'enduction comprenant au moins 2, de préférence au moins 3 plastifiants, sachant que dans l'association, les plastifiants individuels sont représentés à au moins 5%, de préférence à au moins 10%, de la manière la plus préférentielle, à au moins 15%.
- 20 **6.** Masse d'enduction selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, la masse d'enduction comprenant en % en poids un maximum de 30 % en poids, de préférence un maximum de 20 % en poids d'un ou de plusieurs adjuvants polymères.
- 7.** Masse d'enduction selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, l'adjuvant polymère comprenant du xanthane et/ou de l'alcool polyvinylique, de préférence avec une part de 0,01 à moins de 2,5 % en poids de xanthane et/ou de 1 à 30 % en poids, de préférence de 1 à 10 % en poids d'alcool polyvinylique.
- 25 **8.** Masse d'enduction selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, l'au moins un amidon étant choisi dans le groupe constitué de la fécule de tapioca, de l'amidon de petits pois et de la fécule de pommes de terre et l'amidon étant un amidon hydroxypropylé avec un poids moléculaire en millions g/mole de 1 à 20, de préférence de 2,5 à 10, la teneur en plastifiant en % en poids en rapport à l'amidon et au plastifiant se situant dans l'ordre de 0 à 45 %, de préférence dans l'ordre de 15 à 37 et la teneur en amidon en % en poids, en rapport à l'amidon et à l'eau et au plastifiant se situant dans l'ordre de 14 à 35 % et le cas échéant, une part d'alcool polyvinylique en % en poids, en rapport à l'amidon et à l'alcool polyvinylique étant présente dans l'ordre de 1 à 30, de préférence de 1 à 20, de manière encore plus préférentielle, de 1 à 10.
- 30 **9.** Utilisation d'une masse d'enduction basée sur de l'amidon pour sceller la surface de matières d'emballage, pour empêcher la migration d'impuretés lipophiles hors de la matière d'emballage dans le produit emballé, la masse d'enduction comprenant :
40 - au moins un amidon avec une moyenne de la distribution de poids moléculaire M_w de l'ordre de 0,8 millions à 50 millions g/mole, de préférence de l'ordre de 0,8 millions à 20 millions g/mole,
 - de 0 à 70 % en poids d'au moins un plastifiant, la part en plastifiant étant rapportée à l'amidon plus le plastifiant,
45 - de 0 à 50 % en poids d'au moins un adjuvant polymère, la part de/des adjuvants polymères étant rapportée à l'amidon plus l'adjuvant polymère,
 - de 0 à 5 % en poids d'un additif ou d'un mélange d'additifs, en rapport au mélange sec et
 - de l'eau.
- 50 **10.** Utilisation selon la revendication 9, une masse d'enduction selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 étant utilisée.
- 11.** Utilisation selon la revendication 9 ou 10, la couche formant barrière obtenue à partir de la masse d'enduction présentant un grammage en g/m² dans l'ordre de 3 à 80 g/m².
- 55 **12.** Utilisation selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, le scellement de surface s'effectuant par application de deux enductions successives et le poids d'application par enduction se situant dans l'ordre de 4 à 17 g/m².
- 13.** Matière d'emballage multicouches, comprenant

un substrat plan, choisi dans le groupe constitué du papier, du carton-pâte et du carton, en tant que couche porteuse et au moins une couche formant barrière sur base d'amidon, appliquée sur le substrat plan, la couche formant barrière comprenant

- 5 - au moins un amidon avec une moyenne de la distribution de poids moléculaire M_w de l'ordre de 0,8 millions à 50 millions g/mole, de préférence de l'ordre de 0,8 millions à 20 millions g/mole,
- de 0 à 70 % en poids d'au moins un plastifiant, la part en plastifiant étant rapportée à l'amidon plus le plastifiant,
- de 0 à 50 % en poids d'au moins un adjuvant polymère, la part de/des adjuvants polymères étant rapportée à l'amidon plus l'adjuvant polymère,
- 10 - de 0 à 5 % en poids d'un additif ou d'un mélange d'additifs, en rapport au mélange sec et
- le cas échéant, de l'eau liée dans la couche formant barrière.

14. Matière d'emballage selon la revendication 13, la couche formant barrière étant obtenue à partir d'une masse d'enduction selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

15 15. Matière d'emballage selon la revendication 13 ou 14, la couche formant barrière étant appliquée sur une surface extérieure du substrat plan qui correspond à la face arrière de la matière d'emballage et de ce fait à la face intérieure d'un emballage qui doit être créé.

20 16. Matière d'emballage selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, le substrat plan comprenant en supplément un apprêt, de préférence un apprêt minéral, qui est placé entre la surface du substrat et la couche formant barrière.

17. Emballage, comprenant la matière d'emballage multicouches selon l'une quelconque des revendications 13 à 16 et le cas échéant d'autres couches, la couche formant barrière formant la face intérieure de l'emballage.

25 18. Procédé destiné à la fabrication d'une matière d'emballage multicouches selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, comprenant les étapes

- 30 a) de la mise à disposition d'un substrat plan, lequel est choisi dans le groupe constitué du papier, du carton-pâte et du carton, et lequel peut comporter le cas échéant un apprêt,
- b) de la mise à disposition d'une masse d'enduction selon l'une quelconque des revendications 1 à 8,
- c) de l'application de la masse d'enduction de l'étape b) sur au moins une face du substrat plan et de la création d'une couche sur le substrat plan et
- 35 d) de l'augmentation de la température pour faire sécher et solidifier la masse d'enduction appliquée et transformée en un film.

19. Procédé selon la revendication 18, dans lequel dans l'étape c), la masse d'enduction est appliquée au moyen d'un couchage par rideau.

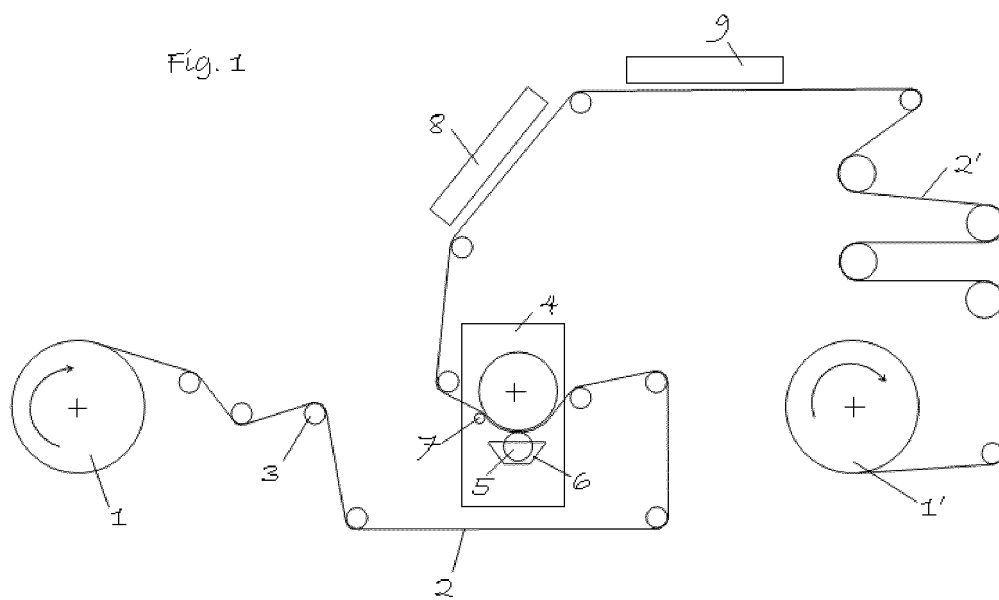
40 20. Procédé selon la revendication 18 ou 19, avant l'étape c), le procédé comprenant en supplément l'application d'un apprêt, de préférence d'un apprêt minéral.

45 21. Matière d'emballage, susceptible d'être obtenue d'après le procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 20.

50

55

Figur



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

- DE 0082010 [0004]
- WO 13076241 A2 [0009]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **A. VOLLMER et al.** *Eur Food Res Technol*, Januar 2011, vol. 232, 175-182 [0003]