

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
6. Dezember 2012 (06.12.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/163749 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: Nicht klassifiziert
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/059551
(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Mai 2012 (23.05.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
11168097.1 30. Mai 2011 (30.05.2011) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SEYFFER, Hermann**
[DE/DE]; Maass-Str.4, 69123 Heidelberg (DE).
CIMPEANU, Carmen-Elena [RO/DE]; Schulstr. 1,
67059 Ludwigshafen (DE). **PIETSCH, Ines** [DE/DE]; Im
Erlisch 61, 67346 Speyer (DE). **WEISS, Axel** [DE/DE];
Brahmsweg 3, 67346 Speyer (DE). **PREISHUBER-
PFLÜGL, Peter** [AT/DE]; Haardtstr. 4, 68163 Mannheim
(DE). **DIEHL, Heiko** [DE/DE]; Theodor-Sturm Strasse 4,
68259 Mannheim (DE). **BOTHE, Marc** [DE/DE];
Metzgasse 12, 67590 Monsheim (DE). **BÜSCH, Florian**
[DE/DE]; Bismarckstrasse 21, 67433 Neustadt (DE).

(74) Anwalt: **LINDNER, Anton**; BASF SCHWEIZ AG, - IP
Department -, P.O. Box, CH-4002 Basel (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

(54) Title: PAPER AND CARDBOARD PACKAGING WITH BARRIER COATING

(54) Bezeichnung : PAPIER- UND KARTONVERPACKUNGEN MIT BARRIEREBESCHICHTUNG

(57) Abstract: A description is given of paper or cardboard packaging made from recycled paper with mineral oil contamination, the packaging having a barrier layer which can be produced by applying an aqueous polymer dispersion comprising a copolymer which is preparable by emulsion polymerization of C1 to C4 alkyl (meth)acrylates, acid monomers, such as acrylic acid or methacrylic acid for example, 0-20% by weight of acrylonitrile and 0% to 10% by weight of further monomers, the glass transition temperature of the copolymer being situated in the range from +10 to +45°C. The barrier layer may be located on one of the packaging surfaces, or may form one of a plurality of layers in a multi-layer packaging coating, or may be located as a coating on one side of an inner pouch situated within the packaging.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird eine Papier- oder Kartonverpackung aus mineralölbelastetem, recyceltem Papier, wobei die Verpackung eine Barrierschicht aufweist, welche herstellbar ist durch Auftragen einer wässrigen Polymerdispersion enthaltend ein Copolymer, welches herstellbar ist durch Emulsionspolymerisation aus C1 - bis C4-Alkyl(meth)acrylaten, Säuremonomeren, z.B. Acrylsäure oder Methacrylsäure, 0-20 Gew.% Acrylnitril und 0 bis 10 Gew.% weiteren Monomeren, wobei die Glasübergangstemperatur des Copolymers im Bereich von +10 bis +45 °C liegt. Die Barrierschicht kann sich auf einer der Verpackungsoberflächen befinden oder eine von mehreren Schichten einer mehrschichtigen Verpackungsbeschichtung bilden oder sich als Beschichtung auf einer Seite eines in der Verpackung befindlichen Innenbeutels befinden.



WO 2012/163749 A2

Papier- und Kartonverpackungen mit Barrierebeschichtung

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft eine Papier- oder Kartonverpackung aus mineralölbelastetem, recyceltem Papier mit einer Barrierschicht, welche herstellbar ist durch Auftragen einer wässrigen Polymerdispersion enthaltend ein Copolymer, welches herstellbar ist durch Emulsionspolymerisation aus C1- bis C4-Alkyl(meth)acrylaten, Säuremonomeren und optional Acrylnitril und weiteren Monomeren, wobei die Glasübergangstemperatur des Copolymers im Bereich von +10 bis +45
- 10 °C liegt. Die Barrierschicht kann sich auf einer der Verpackungsoberflächen befinden oder eine von mehreren Schichten einer mehrschichtigen Verpackungsbeschichtung bilden oder sich als Beschichtung auf einer Seite eines in der Verpackung befindlichen Innenbeutels befinden.

- 15 Kartonverpackungen werden in der Regel aus recyceltem Papier hergestellt. Im Falle von bedrucktem Papier, insbesondere von Zeitungspapier, kann das recycelte Papier Mineralölrückstände aus den für den Zeitungsdruck üblicherweise verwendeten Druckfarben enthalten. Bereits bei Raumtemperatur verdunsten flüchtige Anteile dieser Rückstände und schlagen sich im Fall von Lebensmittelverpackungen auf den in der Schachtel verpackten Lebensmitteln wie z.B. Nudeln, Gries, Reis oder Cornflakes nieder. Auch die meisten der heute verwendeten Innenbeutel aus Polymerfolien bieten dabei keinen ausreichenden Schutz. In Studien des Kantonalen Labors Zürich wurden Mineralölrückstände in erheblicher Höhe in Lebensmitteln nachgewiesen, die in Verpackungen aus recyceltem Papier verpackt waren. Bei den flüchtigen Mineralölbestandteilen handelt es sich überwiegend um gesundheitlich bedenkliche paraffin- und naphthenartige Kohlenwasserstoffe und um aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere solche mit 15-25 C-Atomen.
- 20
- 25

- Es besteht daher ein Bedarf, das Risiko einer Kontamination von Lebensmitteln mit Mineralölrückständen zu verringern. Eine Möglichkeit wäre, auf Recycling von Zeitungspapier bei der Herstellung von Kartonagen für die Verpackung von Lebensmitteln zu verzichten. Dies ist aus
- 30 ökologischen Gründen nicht wünschenswert und wegen nicht ausreichend zur Verfügung stehenden Mengen an Frischzellulose nicht praktikabel. Eine andere Lösung wäre, auf Mineralöle in den Druckfarben für Zeitungsdruck zu verzichten. Dies stößt aber auf technologische Hindernisse, vor allem bezüglich der Abwischbeständigkeit des Drucks auf der Papieroberfläche. Im Verpackungsbereich sind Barrierebeschichtungen gegen Fette und Öle bekannt. In der
- 35 WO 2006/053849 werden beispielsweise Beschichtungen auf Basis von wasserbasierten Polymerzusammensetzungen für Papier und Karton beschrieben. Die Polymere zeigen zwar gute Barriereigenschaften gegen flüssige fettige Substanzen. Es hat sich aber gezeigt, dass hierdurch nicht notwendigerweise auch eine gute Barrierewirkung gegenüber gasförmig durchtretenden Stoffen gegeben ist, da es sich um unterschiedliche Transportmechanismen für die
- 40 durchtretenden Stoffe handelt. Bei flüssigen Fetten und Ölen erfolgt der Transport über die Fasern, wobei Kapillarkräfte und Oberflächenbenetzung eine Rolle spielen. Bei Problemen mit gasförmig übertretenden Stoffen spielen Kapillarwirkung und Benetzung keine Rolle sondern Sorption, Diffusion und Porosität. Außerdem unterscheiden sich Fette und Öle von Kohlenwas-

serstoffen, d.h. von Mineralölbestandteilen in ihrer Polarität und dadurch in ihrem Diffusionsverhalten durch Barrierschichten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verpackungen zur Verfügung zu stellen, welche trotz Verwendung von mineralölbelastetem, recyceltem Papier das Risiko einer Kontamination des Verpackungsguts mit flüchtigen Mineralölbestandteilen verringern.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Verpackung aus Papier oder Karton, wobei die Verpackung zumindest zum Teil aus mineralölbelastetem, recyceltem Papier hergestellt ist und wobei die Verpackung mindestens eine Barrierschicht aufweist, welche herstellbar ist durch Auftragen einer wässrigen Polymerdispersion enthaltend mindestens ein Copolymer, welches herstellbar ist durch Emulsionspolymerisation aus

- (a) einem oder mehreren Hauptmonomeren, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C1- bis C4-Alkyl(meth)acrylaten,
- (b) 0,1 bis 5 Gew.% eines oder mehreren Säuremonomeren, z.B. ausgewählt aus Acrylsäure und Methacrylsäure,
- (c) 0-20 Gew.% Acrylnitril und
- (d) 0 bis 10 Gew.% weiteren, von den Monomeren (a) bis (c) verschiedenen Monomeren, wobei die Glasübergangstemperatur des Copolymers im Bereich von +10 bis +45 °C liegt, wobei sich die Barrierschicht auf mindestens einer der Verpackungsoberflächen befinden kann oder die Barrierschicht mindestens eine von mehreren Schichten einer mehrschichtigen Verpackungsbeschichtung bilden kann oder sich die Barrierschicht als Beschichtung auf mindestens einer Seite eines in der Verpackung befindlichen Innenbeutels befinden kann. Die Verpackungen eignen sich insbesondere für Lebensmittel.

Mineralölbelastet bedeutet, dass das Papier durch übliche Analysemethoden nachweisbare Mengen an flüchtigen Kohlenwasserstoffen enthält, insbesondere flüchtige Paraffine, flüchtige Naphtene und/oder flüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe mit bis zu 25 C-Atomen. Flüchtige Kohlenwasserstoffe sind solche mit bis zu 25 C-Atomen, z.B. von 5 bis 22 C-Atomen. In einer Ausführungsform der Erfindung stammt die Mineralölbelastung aus Druckfarben und umfasst dass flüchtige Paraffine, flüchtige Naphtene und/oder flüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe.

Im Folgenden wird die Bezeichnung „(Meth)acryl...“ und ähnliche Bezeichnungen als abkürzende Schreibweise verwendet für „Acryl... oder Methacryl...“.

Bei den erfindungsgemäß zu verwendenden Polymerdispersionen handelt es sich um Dispersionen von Polymeren in wässrigem Medium. Hierbei kann es sich z.B. um vollständig entsalztes Wasser handeln oder auch um Mischungen aus Wasser und einem damit mischbaren Lösemittel wie Methanol, Ethanol oder Tetrahydrofuran. Vorzugsweise werden keine organischen Lösemittel eingesetzt. Die Feststoffgehalte der Dispersionen betragen vorzugsweise von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 60 Gew.-%, insbesondere größer 50 Gew.%. Der Feststoffgehalt kann z.B. durch entsprechende Einstellung der bei der Emulsionspolymerisation ein-

gesetzten Wassermenge und/oder der Monomermengen erfolgen. Die mittlere Teilchengröße der in der wässrigen Dispersion dispergierten Polymerteilchen ist vorzugsweise kleiner 400 nm, insbesondere kleiner 300 nm. Besonders bevorzugt liegt die mittlere Teilchengröße zwischen 70 und 250 nm oder zwischen 80 und 150 nm. Unter mittlerer Teilchengröße wird hier der d_{50} -Wert der Teilchengrößenverteilung verstanden, d.h. 50 Gew.-% der Gesamtmasse aller Teilchen haben einen kleineren Teilchendurchmesser als der d_{50} -Wert. Die Teilchengrößenverteilung kann in bekannter Weise mit der analytischen Ultrazentrifuge (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), Seite 1025 – 1039) bestimmt werden. Der pH-Wert der Polymerdispersion wird vorzugsweise auf pH größer 4 insbesondere auf einen pH-Wert zwischen 5 und 9 eingestellt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere sind durch Emulsionspolymerisation von radikalisch polymerisierbaren Monomeren herstellbare Emulsionspolymerisate. Das Copolymer wird gebildet aus einem oder mehreren Hauptmonomeren (a), welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C1- bis C4-Alkyl(meth)acrylaten. Die Hauptmonomeren (a) werden vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 75 Gew.-%, z.B. von 79,5 bis 99,5 Gew.%, bezogen auf die Summe aller Monomere eingesetzt. Besonders bevorzugte Hauptmonomere (a) sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und n-Butylacrylat.

Das Copolymer wird gebildet aus einem oder mehreren Säuremonomeren (b). Säuremonomere sind ethylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Monomere, welche mindestens eine Säuregruppe aufweisen, z.B. Monomere mit Carbonsäure, Sulfonsäure oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt sind Carbonsäuregruppen. Genannt seien z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Vorzugsweise sind die Säuremonomere (b) ausgewählt aus Acrylsäure und Methacrylsäure. Die Säuremonomere (b) werden zu 0,1 bis 5 Gew.%, bevorzugt zu 0,5 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Summe aller Monomere eingesetzt.

Das Copolymer kann optional als weiterem Monomer (c) zu 0 bis 20 Gew.%, bezogen auf die Summe aller Monomere, aus Acrylnitril gebildet sein. In einer Ausführungsform der Erfindung wird das Copolymer zu 1-20 Gew.%, vorzugsweise 2-20 Gew.% aus Acrylnitril gebildet.

Das Copolymer kann optional aus weiteren, von den Monomeren (a) bis (c) verschiedenen Monomeren (d) gebildet sein. Die Menge an weiteren Monomeren (d) beträgt dabei 0 bis 10 Gew.% oder 0 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Summe aller Monomere. In einer Ausführungsform werden 0,1 bis 10 Gew.% oder 0,1 bis 5 Gew.% weitere Monomere (d) eingesetzt. In einer anderen Ausführungsform werden keinen weiteren, von den Monomeren (a) bis (c) verschiedenen Monomeren eingesetzt.

Die weiteren Monomere (d) können ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus C₅-C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, von Acrylnitril verschiedenen ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen

Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren. Zu nennen sind z.B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C₅-C₁₀-Alkylrest, wie 2-Ethylhexylacrylat. Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet. Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinylaurat, Vinylstearat, Vinylpropionat, Versaticsäurevinylester und Vinylacetat. Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, a- und p-Methylstyrol, alpha-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiel für Nitrile ist Methacrylnitril. Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid. Als Vinylether zu nennen sind z. B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt wird Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen. Als Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 8 C-Atomen und zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren genannt. Als weitere Monomere (d) bevorzugt sind die C₅- bis C₁₀-Alkylacrylate und -methacrylate und Vinylaromaten, insbesondere Styrol und deren Mischungen. Ganz besonders bevorzugt sind n-Hexylacrylat, Octylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, 2-Propylheptylacrylat, Styrol sowie Mischungen dieser Monomere. Weitere Monomere (d) sind z. B. auch Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate sowie (Meth)acrylamid. Als weitere Monomere (d) seien darüber hinaus Phenyloxyethylglykolmono-(meth-)acrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Amino-(meth-)acrylate wie 2-Aminoethyl-(meth)acrylat genannt. Als weitere Monomere (d) seien auch vernetzende Monomere genannt.

In einer Ausführungsform der Erfindung ist das Copolymer herstellbar aus

- (a) 79,5 bis 99,5 Gew.% eines oder mehreren Hauptmonomeren, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C1- bis C4-Alkyl(meth)acrylaten,
 - (b) 0,5 bis 5 Gew.% eines oder mehreren Säuremonomeren ausgewählt aus Acrylsäure und Methacrylsäure,
 - (c) 0-20 Gew.% Acrylnitril und
- keinen weiteren, von den Monomeren (a) bis (c) verschiedenen Monomeren.

Art und Mengen der Monomere des Copolymers sind so angepasst, dass die Glasübergangstemperatur des Emulsionspolymerisats im Bereich von +10 bis +45 °C, vorzugsweise von +15 bis +40 °C liegt. Die Glasübergangstemperatur lässt sich bestimmen durch Differential Scanning Calorimetrie (ASTM D 3418-08, sogenannte "midpoint temperature").

Die Herstellung der Copolymere kann durch Emulsionspolymerisation erfolgen, es handelt sich dann um ein Emulsionspolymerisat. Bei der Emulsionspolymerisation werden in der Regel ionische und/oder nicht-ionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet, um die Dispergierung der Monomeren in dem wässrigen Medium zu unterstützen. Schutzkolloide sind polymere Verbindungen, die bei Solvation große Mengen Wasser binden und in der Lage sind, Dispersionen von wasserunlöslichen Polymeren zu stabilisieren. Im Gegensatz zu Emulgatoren erniedrigen sie in der Regel die Grenzflächenspannung zwischen Polymerpartikeln und Wasser nicht. Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet man in Houben-Weyl, Methoden der organischen

Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 411 bis 420. Als Schutzkolloide in Betracht kommen z. B. amphiphile Polymere, also Polymere mit hydrophoben und hydrophilen Gruppen. Es kann sich um natürliche Polymere, wie Stärke oder um synthetische Polymere handeln. Als Emulgatoren kommen sowohl anionische als auch nichtionische grenzflächenaktive Stoffe in Betracht, deren zahlenmittleres Molekulargewicht üblicherweise unterhalb von 2000 g/mol oder vorzugsweise unterhalb von 1500 g/mol liegt, während das zahlenmittlere Molekulargewicht der Schutzkolloide oberhalb von 2000 g/mol liegt, beispielsweise von 2000 bis 100000 g/mol, insbesondere von 5000 bis 50000 g/mol. Vorzugsweise werden anionische und nichtionische Emulgatoren als grenzflächenaktive Substanzen verwendet. Geeignete Emulgatoren sind beispielsweise ethoxylierte C₈- bis C₃₆-Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad von 3 bis 50, ethoxylierte Mono-, Di- und Tri- C₄- bis C₁₂-Alkylphenole mit einem Ethoxylierungsgrad von 3 bis 50, Alkalimetallsalze von Dialkylestern der Sulfobbernsteinsäure, Alkalimetall- und Ammoniumsalze von C₈- bis C₁₂-Alkylsulfaten, Alkalimetall- und Ammoniumsalze von C₁₂- bis C₁₈-Alkylsulfonsäuren und Alkalimetall- und Ammoniumsalze von C₉- bis C₁₈-Alkylarylsulfonsäuren. Falls Emulgatoren und/oder Schutzkolloide als Hilfsmittel zum Dispergieren der Monomeren mit verwendet werden, betragen die davon verwendeten Mengen beispielsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren. Handelsnamen von Emulgatoren sind z. B. Dowfax® A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten E 3065, Lumiten® ISC, Disponil® NLS, Disponil LDBS 20, Disponil FES 77, Lutensol AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25. Die grenzflächenaktive Substanz wird üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren verwendet.

Die Emulsionspolymerisation erfolgt in der Regel bei 30 bis 130, vorzugsweise 50 bis 90 °C.

Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als Batchprozess als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zuläufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren in reiner oder in emulgierter Form enthalten, kontinuierlich oder auch stufenweise zuführt.

Bei der Emulsionspolymerisation können die üblichen und bekannten Hilfsstoffe, wie z.B. wasserlösliche Initiatoren und Regler eingesetzt werden. Wasserlösliche Initiatoren für die Emulsionspolymerisation sind z.B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxidischwefelsäure, z. B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z. B. tert-Butylhydroperoxid. Geeignet sind auch sogenannte Reduktions-Oxidations (Red-Ox)-Initiator Systeme. Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem meist anorganischen Reduktionsmittel und einem anorganischen oder organischen Oxidationsmittel. Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z. B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation. Bei der Reduktionskomponenten handelt es sich z. B. um Alkalimetallsalze der schwef-

ligen Säure, wie z. B. Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Alkalisalze der dischwefligen Säure wie Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze, oder Ascorbinsäure. Die Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung löslicher Metallverbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden. Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z. B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfinsäure oder tert-Butylhydroperoxid/Ascorbinsäure. Die einzelnen Komponenten, z. B. die Reduktionskomponente, können auch Mischungen sein z. B. eine Mischung aus dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit. Die genannten Verbindungen werden meist in Form wässriger Lösungen eingesetzt, wobei die untere Konzentration durch die in der Dispersion vertretbare Wassermenge und die obere Konzentration durch die Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser bestimmt ist. Im Allgemeinen beträgt die Konzentration 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung. Die Menge der Initiatoren beträgt im Allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden. Zur Entfernung der Restmonomeren wird üblicherweise auch nach dem Ende der eigentlichen Emulsionspolymerisation Initiator zugesetzt.

Bei der Polymerisation können Regler eingesetzt werden, z. B. in Mengen von 0 bis 0,8 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren, wodurch die Molmasse verringert wird. Geeignet sind z. B. Verbindungen mit einer Thiolgruppe wie tert-Butylmercaptan, Mercaptoethylpropionat, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglycolsäureethylester, Mercaptoethanol, Mercaptopropyltrimethoxysilan, n-Dodecylmercaptan, oder tert.-Dodecylmercaptan. Weiterhin können Regler ohne Thiolgruppe verwendet werden, wie z.B. Terpinolen. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Emulsionspolymerisat hergestellt unter Verwendung von 0,05 bis 0,5 Gew.%, bezogen auf die Monomermenge, an mindestens einem Molekulargewichtsregler.

Die für die Beschichtung der Verpackungen eingesetzte Polymerdispersion kann für die erfindungsgemäße Verwendung allein aus dem in Wasser dispergierten Emulsionspolymerisat bestehen. Sie kann aber auch noch weitere Zusatzstoffe enthalten, z.B. Füllstoffe, Antiblockmittel, Farbstoffe, Verlaufsmittel oder Verdicker.

In einer Ausführungsform der Erfindung wird das mindestens eine Copolymer in Kombination mit bis zu 1 Gew.-Teil an plättchenförmigen Pigmenten, bezogen auf 1 Gew.-Teil Copolymer eingesetzt. Beispiele für plättchenförmige Pigmente sind Talkum, Ton oder Mica (Glimmer). Bevorzugt ist Talkum. Bevorzugte Formfaktoren (Verhältnis Länge zu Dicke) sind größer 10.

Die Polymerdispersion bildet nach Beschichtung des Substrats eine Barrierschicht. Eine Barrierschicht liegt insbesondere dann vor, wenn ein Copolymer verwendet wird, welches bewirkt, dass eine Beschichtung mit dem Copolymer eine Durchlässigkeit für gasförmiges n-Hexan von

weniger als 50 g/m² d, vorzugsweise weniger als 10 g/m² d, besonders bevorzugt weniger als 5 g/m² d oder weniger als 1 g/m² d bei 23°C und einem Auftraggewicht von 20-25 g/m² auf Papier hat (siehe Messmethode in den unten beschriebenen Beispielen).

- 5 Der Gehalt des mindestens einen Copolymers in der zur Beschichtung eingesetzten Dispersion beträgt vorzugsweise mindestens 1 Gew.-%, insbesondere mindestens 5 Gew.-% und bis zu 60 oder bis zu 75 Gew.%. Vorzugsweise liegt der Gehalt des mindestens einen Copolymers in der wässrigen Dispersion bei 15 bis 75 Gew.-%, oder 40 bis 60 Gew.-%. Bevorzugte wässrige Dis-
- 10 Viskosität von 10 bis 150 000 mPas, oder 200 bis 5000 mPas (gemessen mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 20°C, 20 UpM, Spindel 4). Die mittlere Teilchengröße der in der wässrigen Dispersion dispergierten Copolymerpartikel beträgt beispielsweise von 0,02 bis 100 µm, vorzugsweise 0,05 bis 10 µm. Sie kann z. B. mit Hilfe der optischen Mikroskopie, der Lichtstreuung oder der Gefrierbruchelektronenmikroskopie bestimmt werden.

15

- Erfindungsgemäß werden die Trägersubstrate mit einer wässrigen Dispersion mindestens eines der oben beschriebenen Copolymere beschichtet. Geeignete Substrate sind insbesondere Papier, Karton und Polymerfolien. Die zur Beschichtung eingesetzten Dispersionen können weitere Zusatz- oder Hilfsstoffe enthalten, z.B. Verdicker zur Einstellung der Rheologie, Benetzungshilfsmittel oder Bindemittel.
- 20

- Die Anwendung kann beispielsweise auf Beschichtungsmaschinen in der Weise vorgenommen werden, dass man auf Papier, Karton oder auf eine Trägerfolie aus einem Kunststoff die Beschichtungszusammensetzung aufträgt. Sofern bahnförmige Materialien verwendet werden,
- 25 wird die Polymerdispersion üblicherweise aus einer Wanne über eine Auftragswalze aufgetragen und mit Hilfe einer Luftbürste egalisiert. Andere Möglichkeiten, die Beschichtung aufzubringen, gelingen z.B. mit Hilfe des Reverse Gravure-Verfahrens, mit Sprühverfahren oder mit einem Rollraketel oder mit anderen, dem Fachmann bekannten Beschichtungsverfahren. Das Trägersubstrat ist dabei auf mindestens einer Seite beschichtet, d.h. es kann einseitig oder beidseitig beschichtet sein. Bevorzugte Auftragsverfahren für Papier und Karton sind Vorhangbeschichtung, Luftraketel, Stabstreichen oder Rakelstreichen. Bevorzugte Auftragsverfahren für Folienbeschichtung sind Rakel, Drahraketel, Luftbürste, Gegenlaufwalzenauftragsverfahren, Gegenlaufgravurstreichen, Gießkopf oder Düse.
- 30

- 35 Die auf die flächigen Materialien aufgetragenen Mengen betragen vorzugsweise 1 bis 10 g (Polymer, fest) pro m², vorzugsweise 2 bis 7 g/m² bei Folien, bzw. vorzugsweise 5 bis 30 g/m² bei Papier oder Karton. Nach dem Aufbringen der Beschichtungszusammensetzungen auf die Trägersubstrate wird das Lösungsmittel bzw. Wasser verdampft. Hierfür kann man beispielsweise bei kontinuierlichem Arbeiten das Material durch einen Trocknerkanal führen, der mit einer Infrarot-Bestrahlungsvorrichtung ausgestattet sein kann. Danach wird das beschichtete und getrocknete Material über eine Abkühlwalze geführt und schließlich aufgewickelt. Die Dicke der getrockneten Beschichtung beträgt vorzugsweise mindestens 1 µm, insbesondere 1 bis 50 µm, besonders bevorzugt 2 bis 30 µm oder 5 bis 30 µm.
- 40

Die Barrierschicht kann sich auf mindestens einer der Verpackungsoberflächen befinden. Sie kann auch mindestens eine von mehreren Schichten einer mehrschichtigen Verpackungsbeschichtung bilden oder sie kann sich als Beschichtung auf mindestens einer Seite eines in der Verpackung befindlichen Innenbeutels befinden. Die Barrierebeschichtung kann direkt auf eine Oberfläche des Trägermaterials aufgebracht werden, zwischen dem Träger und der Barrierebeschichtung können sich jedoch auch noch andere Schichten befinden, z. B. Primerschichten, weitere Barrierschichten oder farbige oder schwarz-weiße Druckfarbschichten. Die Barrierschicht befindet sich vorzugsweise auf der inneren, dem Verpackungsgut zugewandten Seite der Verpackung.

Der Innenbeutel ist vorzugsweise aus einer Polymerfolie hergestellt. Das Material des Innenbeutels ist vorzugsweise ausgewählt aus Polyolefinen, vorzugsweise Polyethylen oder orientiertem Polypropylen, wobei das Polyethylen sowohl nach dem Hochdruck- als auch nach dem Niederdruckpolymerisationsverfahren von Ethylen hergestellt worden sein kann. Um die Haftung auf einer Folie noch zu verbessern, kann die Trägerfolie zuvor einer Corona-Behandlung unterworfen werden. Andere geeignete Trägerfolien sind beispielsweise Folien aus Polyester, wie Polyethylenterephthalat, Folien aus Polyamid, Polystyrol und Polyvinylchlorid. In einer Ausführungsform handelt es sich bei dem Trägermaterial um biologisch abbaubare Folien, z.B. aus biologisch abbaubaren aliphatisch-aromatischen Copolyestern und/oder Polymilchsäure, beispielsweise Ecoflex® - oder Ecovio®-Folien. Geeignete Copolyester sind z.B. gebildet aus Alkandiolen, insbesondere C2- bis C8-Alkandiolen wie z.B. 1,4-Butandiol, aus aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere C2- bis C8-Dicarbonsäuren wie z.B. Adipinsäure und aus aromatischen Dicarbonsäuren wie z.B. Terephthalsäure.

Die Dicke der Trägerfolien liegt im Allgemeinen in dem Bereich von 10 bis 200 µm.

Um spezielle Oberflächen- oder Beschichtungseigenschaften der Folien und Verpackungsmittel zu erhalten, beispielsweise eine gute Bedruckbarkeit, noch besseres Barriere- oder Blockverhalten, gute Wasserbeständigkeit, kann es vorteilhaft sein, die beschichteten Substrate mit Deckschichten zu überschichten, die diese gewünschten Eigenschaften zusätzlich verleihen oder die Barrierebeschichtung einer Coronabehandlung zu unterwerfen. Die erfindungsgemäß vorbeschichteten Substrate zeigen eine gute Überbeschichtbarkeit. Es kann erneut nach einem oben angeführten Verfahren überbeschichtet oder in einem kontinuierlichen Prozess ohne zwischenzeitliches Auf- und Abwickeln z.B. der Folie oder des Papiers gleichzeitig mehrfach beschichtet werden, z.B. unter Verwendung eines Vorhangbeschichters. Die erfindungsgemäße Barrierschicht befindet sich dadurch im Inneren des Systems, die Oberflächeneigenschaften werden dann von der Deckschicht bestimmt. Die Deckschicht hat eine gute Haftung zur Barrierschicht.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer Verpackung, wobei eine Zusammensetzung in Form einer oben beschriebenen wässrigen Polymerdispersion zur Verfügung gestellt und auf ein Verpackungssubstrat oder auf die Oberfläche eines Innenbeutels auf-

gebracht und getrocknet wird, wobei die wässrige Polymerdispersion mindestens eines der oben beschriebenen Copolymere enthält.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer wässrigen Polymerdispersion enthaltend mindestens eines der oben beschriebenen Copolymere zur Herstellung einer Barrierschicht gegen flüchtige Mineralölbestandteile, insbesondere zur Herstellung von Verpackungen, insbesondere von Verpackungen für Lebensmittel.

- 10 Die erfindungsgemäß beschichteten Substrate zeigen eine hervorragende Barrierewirkung gegen flüchtige Mineralölbestandteile. Die beschichteten Substrate können als solche als Verpackungsmittel verwendet werden. Die Beschichtungen haben sehr gute mechanische Eigenschaften, und zeigen z.B. gutes Blockverhalten.

Beispiele

- 15 Sofern sich aus dem Zusammenhang nichts anderes ergibt, bedeuten die Angaben in Prozent immer Gewichtsprozent. Die Angabe eines Gehalts bezieht sich auf den Gehalt in wässriger Lösung oder Dispersion.

- 20 Es wurden die folgenden Einsatzstoffe verwendet:

DINP	Diisononylphtalat
MMA	Methylmethacrylat
MA	Methylacrylat
AS	Acrylsäure
25 S	Styrol
nBA	n-Butylacrylat
AN	Acrylnitril
Bu	Butadien

- 30 Test auf Fettbarriere

Zur Untersuchung der Fettbarriere wurde ein 10x10 cm großes Löschpapierblatt mit dem jeweiligen Polymer beschichtet und mit einem Testfett bzw. Testöl (z.B. 2 ml Ölsäure) in Kontakt gebracht. Gewertet wird die Fläche des durchgefetteten Feldes nach bis zu 16 Stunden bei 60°C. Je nach Qualität wird nach x Stunden der Durchschlag bewertet.

- 35 Barriertest gegen gasförmige Mineralölbestandteile (Testmethode 1)

In einem Versuchsaufbau wurden übereinander gepackt:

1. Donor: Papier von 30g/m² beladen mit 1 % Gravex 913 (Shell, Mineralöl für Druckfarben)
 2. Spacer-Papier zum Ausschluss eines benetzenden Kontaktes, 30g/m²
 3. Das zu testende Barrierematerial
 - 40 4. Akzeptor: handelsübliche PE-Folie 20µm, LLDPE mit Dichte 0.915 g/cm³
- Dieses Paket (Grundmaße 10x10cm) wurde allseitig mit Aluminiumfolie umhüllt.

Das Versuchssystem wurde bei 60 °C gelagert und durch periodisches Abschneiden eines Streifens der Akzeptorfolie, Extraktion mit n-Hexan 2 h/25°C und Messung des Gehaltes an Mineralölbestandteilen mit Kohlenstoffzahl 15-25 durch on-line HPLC-GC untersucht. Es wurde die Durchbruchzeit für den Durchbruch der Mineralölbestandteile durch das Barrierematerial bestimmt. Die Durchbruchzeit ist die Zeit, nach der erstmals in dem Extrakt Mineralölbestandteile oberhalb der Nachweisgrenze detektiert werden.

Barriertest gegen gasförmige Mineralölbestandteile (Testmethode 2)

In ein Gefäß mit einem Schwamm werden 9 ml Hexan gegeben und mit einem Deckel verschlossen, welcher eine Öffnung und einen Dichtungsring (Inndurchmesser 63 mm) aufweist. Die Öffnung ist fest mit dem zu testenden Barrierematerial verschlossen, wobei das Barrierematerial nicht mit dem mit Hexan getränktem Schwamm in Berührung kommt. Es wird die Gewichtsabnahme des Gefäßes gemessen. Die Gewichtsabnahme ist ein Maß für das über die Gasphase durch das Barrierematerial austretende Hexan und somit ein Maß für die Güte der Barriewirkung gegen gasförmige Mineralölbestandteile. Die Gewichtsabnahme in Gramm wird umgerechnet auf 1 m² Papierfläche und dann als g/m² d angegeben (pro Tag).

Beispiel 1:

Vergleichstest Fettbarriere / Barriere gegen gasförmige Mineralölbestandteile

Für die in Tabelle 1 aufgeführten Polymere wurden die Barriewirkung gegen Fette und Öle, d.h. gegen Fettsäuren und Fettsäureester (Fettbarriere) und die Barriere gegen gasförmige Mineralölbestandteile, d.h. gegen flüchtige Kohlenwasserstoffe (im Folgenden Mineralölbarriere) nach Test 1 untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Barriewirkungen bestimmter Polymere

Polymer	Testfett/-öl	Fettbarriere	Mineralölbarriere
aromatisch/aliphatisches, amorphes Polyester-Polyurethan	DINP	+ keine Penetration	- Durchbruch < 4d
aliphatisches, teilkristallines Polyester-Polyurethan	DINP	+ keine Penetration	- Durchbruch < 4d
MMA/MA/AS Copolymer Tg ca. 50°C	DINP Ölsäure	- Fläche teilweise durchgefettet	+ keine Penetration
aromatisch/aliphatisches, teilkristallines Polyester-Polyurethan	DINP	+ keine Penetration	- Durchbruch < 4d
Polyethylenfolie	DINP Ölsäure	+ keine Penetration	- Durchbruch < 1d
S/nBA/AN/AS Copolymer, Tg 5°C	Ölsäure	+ keine Penetration	- Durchbruch < 4d
S/Butadien/AS Copolymer, Tg 20°C	Ölsäure	- vollständig durchgefettet	- keine Hexanbarriere (Test 2)

Die Ergebnisse zeigen, dass von Beschichtungen mit Fettbarrierewirkung nicht auf eine Wirksamkeit als Barriere gegen gasförmige Mineralölbestandteile geschlossen werden kann. Das getestete MMA/MA/AS Copolymer weist zwar eine Mineralölbarriere auf, wenn es z.B. auf Polyethylen beschichtet ist. Es wurde aber gefunden, dass dieses Polymer vermutlich aufgrund der hohen Glasübergangstemperatur auf Papier nicht gut genug filmbildend ist und die Beschichtung Fehlstellen aufweist, durch die das Testöl penetrieren kann.

Beispiel 2: Herstellung von Polymerdispersionen

In einen Reaktor nach Spülen mit Stickstoff 450,0 g entmineralisiertes Wasser und 3,0 g Emulgator (Disponil® LDBS 20, 20%ig in Wasser) vorlegen. Die Mischung in der Vorlage wird auf 70-90°C aufgeheizt. Anschließend werden 21,43 g Natriumperoxodisulfat (7%ig) zugegeben und 50 Minuten gerührt. Innerhalb von 2 Stunden den Emulsionszulauf bestehend aus 240,0 g Wasser, 26,67 g Emulgator (Dowfax 2A1, 45%ig in Wasser) und 600,0 g Monomermischung gemäß Tabelle 2 in den Reaktor dosieren. Nach Ende des Emulsionszulaufs 45 min nachpolymerisieren. Dann wird der Reaktor auf Raumtemperatur gekühlt.

Feststoffgehalt: ca. 45%

Tabelle 2: Copolymerzusammensetzungen, Mengenangaben in Gew. %

Beispiel	Monomere	Tg [°C]	d ₅₀ [nm] ¹⁾
B 1	74%EA/10%MMA/15%AN/1%AS	10	104
B 2	65%EA/19%MMA/15%AN/1%AS	19	107
B 3	80%MA/19%MMA/1%AS	36	97
B 4	90%MA/9%AN/1%AS	29	132
B 5	55%EA/44%MMA/1%AS	30	110
B 6	65%MA/19%MMA/15%AN/1%AS	47	
B 7	65%MA/19%MMA/15%AN/1%AS	47	
B 8	54%EA/44%MMA/2%AS	33 (berechnet)	119
B 9	52%EA/44%MMA/4%AS	36 (berechnet)	120

¹⁾ Gewichtsmittlere Teilchengröße d₅₀

Beispiel 3: Vergleichstest Barriere gegen gasförmige Mineralölbestandteile

Verschiedene Barrierematerialien wurden mit Testmethode 2 auf die Güte der Barrierewirkung gegen gasförmige Mineralölbestandteile getestet. Die Ergebnisse sind Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Barrierewirkungen bestimmter Polymere

Beispiel	Tg [°C]	Hexan Permeation [g m ² d]
B 1	10	0,2-0,3
B 2	19	0,6
B 3	36	0,5
B 4	29	2
B 5	30	0,3

12

Beispiel	T _g [°C]	Hexan Permeation [g m ² d]
B 6	47	100-150
B 7	47	120-160
B 8	33 (berechnet)	1,8
B 9	36 (berechnet)	2,1
55 MA/44 MMA / 1 AS Copolymer	50	200-270
14 S /69 nBA/14 AN/3 AS Copolymer	5	268
30 Bu/65 S/5 AS	20	> 300

Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemäßen Beispiele B1 bis B5, B8 und B9 sehr gute Barriereigenschaften gegen gasförmige Mineralölbestandteile aufweisen.

Patentansprüche

1. Verpackung aus Papier oder Karton, wobei die Verpackung zumindest zum Teil aus mineralölbelastetem, recyceltem Papier hergestellt ist und wobei die Verpackung mindestens eine Barrierschicht aufweist, welche herstellbar ist durch Auftragen einer wässrigen Polymerdispersion enthaltend mindestens ein Copolymer, welches herstellbar ist durch Emulsionspolymerisation aus
 - (a) einem oder mehreren Hauptmonomeren, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C1- bis C4-Alkyl(meth)acrylaten,
 - (b) 0,1 bis 5 Gew.% eines oder mehreren Säuremonomeren,
 - (c) 0-20 Gew.% Acrylnitril und
 - (d) 0 bis 10 Gew.% weiteren, von den Monomeren (a) bis (c) verschiedenen Monomeren, wobei die Glasübergangstemperatur des Copolymers im Bereich von +10 bis +45 °C liegt, wobei sich die Barrierschicht auf mindestens einer der Verpackungsoberflächen befinden kann oder die Barrierschicht mindestens eine von mehreren Schichten einer mehrschichtigen Verpackungsbeschichtung bilden kann oder sich die Barrierschicht als Beschichtung auf mindestens einer Seite eines in der Verpackung befindlichen Innenbeutels befinden kann.
2. Verpackung nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer zu mindestens 70 Gew.% aus den Hauptmonomeren (a) aufgebaut ist.
3. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hauptmonomeren (a) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und n-Butylacrylat.
4. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer herstellbar ist aus
 - (a) 79,5 bis 99,5 Gew.% einem oder mehreren Hauptmonomeren, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C1- bis C4-Alkyl(meth)acrylaten,
 - (b) 0,5 bis 5 Gew.% einem oder mehreren Säuremonomeren ausgewählt aus Acrylsäure und Methacrylsäure,
 - (c) 0-20 Gew.% Acrylnitril undkeinen weiteren, von den Monomeren (a) bis (c) verschiedenen Monomeren.
5. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasübergangstemperatur des Copolymers im Bereich von +15 bis +40 °C liegt.
6. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer zu 1-20 Gew.% aus Acrylnitril herstellbar ist.
7. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Monomere (d) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C5- bis C20-

Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, von Acrylnitril verschiedenen ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen und Mischungen dieser Monomeren.

8. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer in Kombination mit bis zu 1 Gew.-Teil an plättchenförmigen Pigmenten auf 1 Gew.-Teil Copolymer eingesetzt wird.
9. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung mit dem Copolymer eine Durchlässigkeit für gasförmiges n-Hexan von weniger als 50 g/m² d bei 23°C und einem Auftraggewicht von 20 bis 25 g/m² auf Papier hat.
10. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer in der wässrigen Polymerdispersion in einer Menge von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 60 Gew.-% enthalten ist.
11. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mineralölbelastung aus Druckfarben stammt und flüchtige Paraffine, flüchtige Naphtene und/oder flüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe umfasst.
12. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Barrierschicht als Beschichtung auf mindestens einer Seite eines in der Verpackung befindlichen Innenbeutels befindet und das Material des Innenbeutels ausgewählt ist aus Polyolefinen, vorzugsweise Polyethylen oder orientiertem Polypropylen.
13. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Barrierschicht eine Dicke von 2 bis 30 µm aufweist.
14. Verfahren zur Herstellung einer Verpackung gemäß Anspruch 1, wobei eine Zusammensetzung in Form einer wässrigen Polymerdispersion zur Verfügung gestellt und auf ein Verpackungssubstrat oder auf die Oberfläche eines Innenbeutels aufgebracht und getrocknet wird, wobei die wässrige Polymerdispersion mindestens ein Copolymer mit den auf die Polymerdispersion bezogenen Merkmalen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10 enthält.
15. Verwendung einer wässrigen Polymerdispersion enthaltend mindestens ein Copolymer mit den auf die Polymerdispersion bezogenen Merkmalen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung einer Barrierschicht gegen flüchtige Mineralölbestandteile.