



(11) **EP 2 570 196 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
20.03.2013 Patentblatt 2013/12

(51) Int Cl.:
B05D 5/00 (2006.01) B05D 7/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12195417.6**

(22) Anmeldetag: **17.08.2010**

(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 SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **24.08.2009 EP 09168479**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en) nach Art. 76 EPÜ:
10742833.6 / 2 473 289

(71) Anmelder: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• **Cimpeanu, Carmen-Elena**
67059 Ludwigshafen (DE)

- **Breiner, Thomas**
69514 Laudenbach (DE)
- **Urban, Dieter**
67346 Speyer (DE)
- **Schumacher, Karl-Heinz**
67433 Neustadt (DE)
- **Schädler, Volker**
Ann Arbor, MI 48104 (US)
- **Diehl, Heiko**
68259 Mannheim (DE)
- **Seyffer, Hermann**
69123 Heidelberg (DE)

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 04-12-2012 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten
Anmeldung eingereicht worden.

(54) **Verwendung von Polyelektrolytkomplexen zur Herstellung von Polymerfolien mit Sauerstoffbarriereigenschaften**

(57) Beschrieben wird die Verwendung von Polyelektrolytkomplexen um Verpackungsmaterialien aus Polymerfolien eine Sauerstoffbarriere zu verleihen. Polymere Aufbaukomponenten des Polyelektrolytkomplexes werden in polymerisierter Form auf die Polymerfolie aufgebracht. Die Polymerfolie wird mit einer einen aus anionischem Polymer und kationischem Tensid hergestellten Polyelektrolytkomplex enthaltenden Zusammensetzung beschichtet oder die Polymerfolie wird mit min-

destens drei alternierenden Schichten beschichtet, wobei jeweils eine von zwei benachbarten Schichten eine anionische Polyelektrolytaufbaukomponente enthält und die andere von zwei benachbarten Schichten eine kationische Polyelektrolytaufbaukomponente enthält und sich an den gegenseitigen, benachbarten Grenzflächen der alternierenden Schichten Polyelektrolytkomplexe bilden.

EP 2 570 196 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polyelektrolytkomplexen, um Verpackungsmaterialien aus Polymerfolien eine Sauerstoffbarriere zu verleihen. Polymere Aufbaukomponenten des Polyelektrolytkomplexes werden in polymerisierter Form auf die Polymerfolie aufgebracht. Die Polymerfolie wird mit einer einen aus anionischem Polymer und kationischem Tensid hergestellten Polyelektrolytkomplex enthaltenden Zusammensetzung beschichtet oder die Polymerfolie wird mit mindestens drei alternierenden Schichten beschichtet, wobei jeweils eine von zwei benachbarten Schichten eine anionische Polyelektrolytaufbaukomponente enthält und die andere von zwei benachbarten Schichten eine kationische Polyelektrolytaufbaukomponente enthält und sich an den gegenseitigen, benachbarten Grenzflächen der alternierenden Schichten Polyelektrolytkomplexe bilden.

[0002] Beim Verpacken von oxidationsempfindlichen oder sauerstoffempfindlichen Produkten ist es wichtig, dass die verwendeten Verpackungsmaterialien Sauerstoffbarriereeigenschaften besitzen, d.h. dass sie eine möglichst geringe Transmission bzw. eine möglichst geringe Permeabilität für Sauerstoff aufweisen. Da als Verpackungsmaterialien verwendete Polymerfolien, beispielsweise aus Polyolefinen wie Polyethylen oder orientiertem Polypropylen oder aus Polyestern wie z.B. aus Polyethylenterephthalat in der Regel in reiner, unbeschichteter Form eine relativ hohe Permeabilität für Sauerstoff zeigen, sind verschiedene Maßnahmen vorgeschlagen worden, die Sauerstoffbarriereeigenschaften der Verpackungsmaterialien zu erhöhen.

[0003] Die WO 03/068869 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Verpackungsmitteln mit Sauerstoffsperreigenschaften, wobei ein Trägermaterial mit einer polymerisierbaren Verbindung beschichtet wird und die Verbindung anschließend auf dem Trägermaterial polymerisiert wird. Die EP 2 014 730 beschreibt eine Beschichtungszusammensetzung zur Bildung eines Gasbarrierefils auf Basis eines Polycarbonsäurepolymers, welches mittels einer Zinkverbindung vernetzt wird. Die WO 07/002322 beschreibt beschichtete Polymerfilme mit Sauerstoffbarriereeigenschaften. Die Beschichtungszusammensetzung ist eine Lösung eines Maleinsäure/Acrylsäure Copolymers und eines Vinylalkohol/Vinylamin Copolymers. Nach der Beschichtung vernetzen die beiden Copolymere der Beschichtungszusammensetzung auf dem Polymerfilm. Die WO 98/31719 beschreibt Beschichtungszusammensetzungen für Barrierebeschichtungen. Die Zusammensetzungen enthalten ein ethylenisch ungesättigtes Säuremonomer und ein Polyamin, welches einen eingebauten Vernetzer enthält. Nach der Beschichtung erfolgt eine Vernetzung durch Auslösen einer radikalisch induzierten Polymerisation.

[0004] Bisher bekannte Verpackungsfolien mit Sauerstoffbarriereeigenschaften sind noch nicht in jeder Hinsicht zufriedenstellend. Häufig sind die Permeabilitäten für Sauerstoff noch nicht für alle Anwendungen ausreichend niedrig oder Barrierebeschichtungen mit Filmen auf Polymerbasis sind nicht ausreichend flexibel. Es kann dann beim Knicken oder Falten im Bereich von Faltstellen zu einer Beschädigung des Barrierefils und dadurch bedingter ungenügender Barrierewirkungen kommen.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein weitere Zusammensetzungen und Verfahren zur Verfügung zu stellen, welche die Herstellung von Verpackungen mit guten Sauerstoffbarriereeigenschaften, insbesondere auch im Bereich von Falten, Knicken und Ecken ermöglicht. Die Verpackungen sollten dabei möglichst gut temperaturresistent, flexibel und blockfest sein und möglichst keine gesundheitsbedenklichen Stoffe wie z.B. Metalle enthalten.

[0006] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von mindestens einem Polyelektrolytkomplex um Verpackungsmaterialien aus Polymerfolien eine Sauerstoffbarriere zu verleihen, wobei polymere Aufbaukomponenten des Polyelektrolytkomplexes in polymerisierter Form auf die Polymerfolie aufgebracht werden und wobei mindestens eine Polymerfolie auf mindestens einer Seite mit einer einen zuvor aus anionischem Polymer und kationischem Tensid hergestellten Polyelektrolytkomplex enthaltenden Zusammensetzung beschichtet wird; oder wobei eine Polymerfolie auf mindestens einer Seite mit mindestens drei alternierenden Schichten beschichtet wird, wobei jeweils eine von zwei benachbarten Schichten mindestens eine anionische Polyelektrolytaufbaukomponente enthält und die andere von zwei benachbarten Schichten mindestens eine kationische Polyelektrolytaufbaukomponente enthält und sich an den gegenseitigen, benachbarten Grenzflächen der mindestens drei alternierenden Schichten Polyelektrolytkomplexe bilden.

[0007] Gegenstand der Erfindung ist auch eine durch erfindungsgemäße Verwendung erhältliche, beschichtete Polymerfolie, wobei mindestens eine Seite der Polymerfolie mit mindestens drei alternierenden Schichten beschichtet ist, wobei jeweils eine von zwei benachbarten Schichten mindestens eine anionische Polyelektrolytaufbaukomponente enthält und die andere von zwei benachbarten Schichten mindestens eine kationische Polyelektrolytaufbaukomponente enthält und sich an den gegenseitigen, benachbarten Grenzflächen der mindestens drei alternierenden Schichten Polyelektrolytkomplexe bilden.

[0008] Die mit dem Polyelektrolytkomplex erfindungsgemäß hergestellte Beschichtung weist Sauerstoffbarriereeigenschaften auf. Die Barriereeigenschaften können mit dem in den Beispielen beschriebenen Permeabilitätstest gemessen werden. Der Begriff Sauerstoffbarriereeigenschaft bedeutet eine gegenüber unbeschichtetem Substrat verringerte Transmission bzw. Permeabilität gegenüber Sauerstoff. Vorzugsweise beträgt die Sauerstoffpermeabilität für erfindungsgemäß beschichtete Polymerfolien weniger als 30%, insbesondere weniger als 20% oder weniger als 10%, z.B. zwischen 1 % und 3% des Wertes der unbeschichteten Polymerfolie (gemessen bei 23°C und 0% relativer Luftfeuchtigkeit).

[0009] In einer Ausführungsform wird die den Polyelektrolytkomplex enthaltende Sauerstoffbarriereschicht mit einem Feuchteschutz versehen, um eine Beeinträchtigung der Barrierewirkung durch hohe Luftfeuchtigkeit zu verhindern oder zumindest stark zu reduzieren. Der Feuchteschutz kann durch eine zusätzliche Beschichtung mit einem Material erfolgen welche eine Barrierewirkung gegenüber Wasserdampf bzw. Luftfeuchtigkeit aufweist. Alternativ oder kumulativ kann auch eine Coextrusion mit einem solchen Material erfolgen. geeignet sind beispielsweise Polyolefine, insbesondere Polyethylen. Vorzugsweise wird der Feuchteschutz gebildet durch Beschichtung mit einem Polyolefin oder durch Coextrusion eines Polyolefins mit mindestens einem Stoff ausgewählt aus Polyelektrolytkomplexen, anionischen Polyelektrolytaufbauprodukten und anionischen Polyelektrolytaufbauprodukten.

[0010] Polyelektrolyte sind ionische Polymere. Polyelektrolytkomplexe im Sinne der Erfindung sind die Reaktionsprodukte von gegensätzlich geladenen ionischen Polyelektrolytaufbauprodukten, wobei mindestens eine der Aufbaukomponenten ein kationisches oder ein anionisches Polymer ist. Erfindungsgemäß verwendbare Polyelektrolytkomplexe sind z.B. gebildet aus einem anionischen Polymer und aus einem kationischen Polymer oder aus einem anionischen Polymer und aus einem nicht polymeren, kationischen Tensid, oder aus kationischen Polymer und aus einem nicht polymeren, anionischen Tensid. Bevorzugt sind Polyelektrolytkomplexe aus kationischem Polymer und anionischem Polymer oder aus einem anionischen Polymer und nicht polymerem, kationischem Tensid. In der Regel haben die Polyelektrolytkomplexe eine definierte stöchiometrische Zusammensetzung, d.h. das Äquivalentverhältnis von anionischen und kationischen Gruppen in diesen Komplexen liegt bei oder in der Nähe von 1. Die Polyelektrolytkomplexe können aber auch überwiegend anionisch oder überwiegend kationisch geladen sein. Erfindungsgemäß kann auch neben solchen Polyelektrolytkomplexen ein kationisches oder ein anionisches Polymer zusätzlich im Überschuss, d.h. in freier, nicht komplexierter Form vorhanden sein.

[0011] Anionische Polymere sind Polymere mit anionischen Gruppen, insbesondere organische Polymere mit Carboxylat-, Phosphat- oder Sulfatgruppen. Es können auch die entsprechenden Säuren eingesetzt werden, sofern sie entweder durch im Reaktionsmedium enthaltene Basen neutralisiert werden oder durch basische Gruppen des kationischen Polymers in anionische Gruppen umgewandelt werden. Geeignete anionische Polymere sind z.B. solche gebildet durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren anionischen Polymeren. Hiervon umfasst sind auch Copolymere aus mindestens einem anionischen Monomer und einem oder mehreren verschiedenen nichtionischen copolymerisierbaren Monomeren.

[0012] Als ethylenisch ungesättigte anionische Monomere kommen beispielsweise monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₁₀- oder C₃- bis C₅-Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Itaconsäure und die Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Säuren in Betracht. Zu den bevorzugt eingesetzten anionischen Monomeren gehören Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Besonders bevorzugt sind wässrige Dispersionen von Polymerisaten auf Basis von Acrylsäure. Die anionischen Monomeren können entweder allein zu Homopolymerisaten oder auch in Mischung untereinander zu Copolymerisaten polymerisiert werden. Beispiele hierfür sind die Homopolymerisate der Acrylsäure, Homopolymerisate der Methacrylsäure oder Copolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylsäure sowie Copolymerisate aus Methacrylsäure und Maleinsäure.

[0013] Die Polymerisation der anionischen Monomeren kann jedoch auch in Gegenwart mindestens eines anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren durchgeführt werden. Diese Monomeren können nichtionisch sein oder aber eine kationische Ladung tragen. Beispiele für nichtionische Comonomere sind Acrylamid, Methacrylamid, N-C₁- bis C₃-Alkylacrylamide, N-Vinylformamid, Acrylsäureester von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 20 C-Atomen wie insbesondere Methylacrylat, Ethylacrylat, Isobutylacrylat und n-Butylacrylat, Methacrylsäureester von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 20 C-Atomen z.B. Methylmethacrylat und Ethylmethacrylat, sowie Vinylacetat und Vinylpropionat.

[0014] Geeignete kationische Monomere, die mit den anionischen Monomeren copolymerisierbar sind, sind Dialkylaminoethylacrylate, Dialkylaminoethylmethacrylate, Dialkylaminopropylacrylate, Dialkylaminopropylmethacrylate, Dialkylaminoethylacrylamide, Dialkylaminoethylmethacrylamide, Dialkylaminopropylacrylamide, Dialkylaminopropylmethacrylamide, Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylimidazol sowie die jeweils mit Säuren neutralisierten und/oder quaternierten basischen Monomeren. Einzelne Beispiele für kationische Monomere sind Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat und Diethylaminopropylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid und Diethylaminopropylacrylamid.

[0015] Die basischen Monomeren können vollständig oder auch nur teilweise neutralisiert bzw. quaterniert sein, z.B. jeweils zu 1 bis 99 %. Bevorzugt eingesetztes Quaternierungsmittel für die basischen Monomeren ist Dimethylsulfat. Man kann die Quaternierung der Monomeren jedoch auch mit Diethylsulfat oder mit Alkylhalogeniden wie Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid durchführen. Die kationischen Monomeren werden höchstens in einer Menge eingesetzt, dass die entstehenden Polyelektrolytkomplexe insgesamt bei pH-Werten < 6,0 und einer Temperatur von 20°C eine anionische Ladung tragen. Die anionische Überschussladung in den entstehenden amphoteren Polymeren beträgt z.B.

mindestens 5 Mol-%, vorzugsweise mindestens 10 Mol-%.

[0016] Die Comonomere werden bei der Herstellung der anionischen Polyelektrolytkomplexe beispielsweise in solchen Mengen eingesetzt, dass die entstehenden Polymerdispersionen beim Verdünnen mit Wasser und bei pH-Werten oberhalb von 7,0 und einer Temperatur von 20°C wasserlöslich sind und eine anionische Ladung aufweisen. Bezogen auf

die bei der Polymerisation insgesamt eingesetzten Monomeren beträgt die Menge an nichtionischen und/oder kationischen Comonomeren z.B. 0 bis 99, vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-% und liegt meistens in dem Bereich von 5 bis 25 Gew.-%.

[0017] Beispiele für bevorzugte Copolymere sind Copolymerisate aus 25 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 75 bis 10 Gew.-% Acrylamid. Vorzugsweise polymerisiert man mindestens eine ethylenisch ungesättigte C₃ bis C₅-Carbonsäure in Abwesenheit von anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren. Besonders bevorzugt sind Homopolymerisate von Acrylsäure, die durch radikalische Polymerisation von Acrylsäure in Abwesenheit von anderen Monomeren erhältlich sind.

[0018] In einer Ausführungsform enthält das anionische Polymer 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS). Bevorzugt ist Acrylsäure copolymerisiert mit AMPS. Die AMPS-Menge kann dabei beispielsweise von 0,1 bis 15 mol% oder von 0,5 bis 10 mol%, bezogen auf die Menge aller Monomere betragen.

[0019] Die Polymerisation kann zusätzlich in Gegenwart mindestens eines Vernetzers durchgeführt werden. Man erhält dann Copolymere mit einer höheren Molmasse als beim Polymerisieren der anionischen Monomeren in Abwesenheit eines Vernetzers. Der Einbau eines Vernetzers in die Polymeren führt außerdem zu einer verringerten Löslichkeit der Polymeren in Wasser. In Abhängigkeit von der Menge an einpolymerisiertem Vernetzer werden die Polymeren wasserunlöslich, sind jedoch in Wasser quellbar. Als Vernetzer können alle Verbindungen verwendet werden, die über mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül verfügen. Beispiele für Vernetzer sind Triallylamin, Pentaerythrittrialylether, Pentaerythrittetraallylether, Methylenbisacrylamid, N,N'-Divinylethylenharnstoff, mindestens zwei Allylgruppen enthaltende Allylether oder mindestens zwei Vinylgruppen aufweisende Vinylether von mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Sorbitol, 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, Trimethylolpropan, Glycerin, Diethylenglykol und von Zuckern wie Saccharose, Glucose, Mannose, vollständig mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte zweiwertige Alkohole mit 2 bis 4 C-Atomen wie Ethylenglykoldimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Butandioldimethacrylat, Butandioldiacrylat, Diacrylate oder Dimethacrylate von Polyethylenglykolen mit Molekulargewichten von 300 bis 600, ethoxylierte Trimethylenpropantriacylate oder ethoxylierte Trimethylenpropantrimethacrylate, 2,2-Bis(hydroxymethyl)butanoltrimethacrylat, Pentaerythrittriacylat, Pentaerythrittetraacylat und Triallylmethylammoniumchlorid. Falls bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen Vernetzer eingesetzt werden, so betragen die jeweils verwendeten Mengen an Vernetzer beispielsweise 0,0005 bis 5,0, vorzugsweise 0,001 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation insgesamt eingesetzten Monomeren. Bevorzugt verwendete Vernetzer sind Pentaerythrittrialylether, Pentaerythrittetraallylether, N,N'-Divinylethylenharnstoff, mindestens zwei Allylgruppen enthaltende Allylether von Zuckern wie Saccharose, Glucose oder Mannose und Triallylamin sowie Mischungen dieser Verbindungen.

[0020] Falls die Polymerisation mindestens eines anionischen Monomeren in Gegenwart mindestens eines Vernetzers durchgeführt wird, stellt man vorzugsweise vernetzte Copolymerisate aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure her, indem man Acrylsäure und/oder Methacrylsäure in Gegenwart von Pentaerythrittrialylether, Pentaerythrittetraallylether, N,N'-Divinylethylenharnstoff, mindestens zwei Allylgruppen enthaltende Allylether von Zuckern wie Saccharose, Glucose oder Mannose oder Triallylamin sowie Mischungen dieser Verbindungen polymerisiert. In Abhängigkeit von den bei der Polymerisation eingesetzten Mengen an Vernetzern sind die entstehenden Polyelektrolytkomplexe in verdünnter wässriger Lösung bei pH-Werten > 7,0 löslich bzw. quellbar.

[0021] Die zur Bildung der Polyelektrolytkomplexe verwendeten kationischen Polymere sind vorzugsweise wasserlöslich, d.h. sie haben eine Löslichkeit in Wasser von mindestens 1 g/l bei 20°C. Kationische Polymere sind Polymere mit kationischen Gruppen, insbesondere organische Polymere mit quaternären Ammoniumgruppen. Es können auch Polymere mit primären, sekundären oder tertiären Amingruppen eingesetzt werden, sofern sie entweder durch im Reaktionsmedium enthaltene Säuren oder durch Säuregruppen des anionischen Polymers protoniert und so in kationische Gruppen umgewandelt werden. Die Amin- bzw. Ammoniumgruppen des kationischen Polymers können dabei als Substituenten oder als Teil der Polymerkette vorliegen. Sie können auch Teil eines aromatischen oder nicht-aromatischen Ringsystems sein.

[0022] Geeignete kationische Polymere sind z.B. Polymere aus der Gruppe der

- (a) Vinylimidazoliumeinheiten enthaltende Polymere,
- (b) Polydiallyldimethylammoniumhalogenide,
- (c) Vinylamineinheiten enthaltende Polymere,
- (d) Ethylenimineinheiten enthaltende Polymere,
- (e) Dialkylaminoalkylacrylat- und/oder Dialkylaminoalkylmethacrylateinheiten enthaltende Polymere und
- (f) Dialkylaminoalkylacrylamid- und/oder Dialkylaminoalkylmethacrylamideinheiten enthaltende Polymere.

[0023] Beispiele für kationische Polymere sind

- (a) Homopolymerisate von Vinylimidazoliummethosulfat und/oder Copolymerisate aus Vinylimidazoliummethosulfat und N-Vinylpyrrolidon,
 (b) Polydiallyldimethylammoniumchloride,
 (c) Polyvinylamine,
 (d) Polyethylenimine
 (e) Polydimethylaminoethylacrylat, Polydimethylaminoethylmethacrylat, Copolymerisate aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylat und Copolymerisate aus Acrylamid und Dimethylaminoethylmethacrylat, wobei die basischen Monomeren auch in Form der Salze mit Mineralsäuren oder in quaternierter Form vorliegen können, und
 (f) Polydimethylaminoethylacrylamid, Polydimethylaminoethylmethacrylamid und Copolymerisate aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylamid.

[0024] Die basischen Monomeren können auch in Form der Salze mit Mineralsäuren oder in quaternierter Form vorliegen. Die mittleren Molmassen M_w der kationischen Polymeren betragen mindestens 500. Sie liegen beispielsweise in dem Bereich von 500 bis 1 Million, vorzugsweise von 1 000 bis 500 000 oder 2 000 bis 100 000.

[0025] Vorzugsweise verwendet man als kationische Polymere

- (a) Homopolymerisate von Vinylimidazoliummethosulfat und/oder Copolymerisaten aus Vinylimidazoliummethosulfat und N-Vinylpyrrolidon mit einer mittleren Molmasse M_w von jeweils 500 bis 500 000,
 (b) Polydiallyldimethylammoniumchloride mit einer mittleren Molmasse M_w von 1000 bis 500 000,
 (c) Polyvinylamine mit einer mittleren Molmasse M_w von 500 bis 1 Million und
 (d) Polyethylenimine mit einer mittleren Molmasse M_w von 500 bis 1 Million.

[0026] Die unter (a) aufgeführten Copolymerisate aus Vinylimidazoliummethosulfat und N-Vinylpyrrolidon enthalten beispielsweise 10 bis 90 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon einpolymerisiert. Anstelle von N-Vinylpyrrolidon kann man als Comonomer mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten C_3 - bis C_5 -Carbonsäuren wie insbesondere Acrylsäure oder Methacrylsäure oder die Ester dieser Carbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atome enthaltenden einwertigen Alkoholen wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat oder n-Butylmethacrylat einsetzen.

[0027] Als Polymere der Gruppe (b) kommt vorzugsweise Polydiallyldimethylammoniumchlorid in Betracht. Außerdem eignen sich Copolymerisate aus Diallyldimethylammoniumchlorid und Dimethylaminoethylacrylat, Copolymerisate aus Diallyldimethylammoniumchlorid und Dimethylaminoethylmethacrylat, Copolymerisate aus Diallyldimethylammoniumchlorid und Diethylaminoethylacrylat, Copolymerisate aus Diallyldimethylammoniumchlorid und Dimethylaminopropylacrylat, Copolymerisate aus Diallyldimethylammoniumchlorid und Dimethylaminoethylacrylamid und Copolymerisate aus Diallyldimethylammoniumchlorid und Dimethylaminopropylacrylamid. Die Copolymerisate von Diallyldimethylammoniumchlorid enthalten beispielsweise 1 bis 50, meistens 2 bis 30 Mol-% mindestens eines der genannten Comonomeren einpolymerisiert.

[0028] Vinylamineinheiten enthaltende Polymere (c) sind erhältlich durch Polymerisieren von N-Vinylformamid gegebenenfalls in Gegenwart von Comonomeren und Hydrolyse der Vinylformamidpolymeren unter Abspaltung von Formylgruppen unter Bildung von Aminogruppen. Der Hydrolysegrad der Polymeren kann beispielsweise 1 bis 100 % betragen und liegt meistens in dem Bereich von 60 bis 100 %. Die mittleren Molmassen M_w betragen bis zu 1 Million. Vinylamineinheiten enthaltende Polymere werden beispielsweise als Catiofast® Marken von BASF SE vertrieben.

[0029] Ethylenimineinheiten enthaltende Polymere der Gruppe (d) wie Polyethylenimine sind ebenfalls Handelsprodukte. Sie werden beispielsweise unter der Bezeichnung Polymin® von BASF SE verkauft z.B. Polymin® SK. Bei diesen kationischen Polymeren handelt es sich Polymere von Ethylenimin, die durch Polymerisieren von Ethylenimin in wässrigem Medium in Gegenwart geringer Mengen an Säuren oder säurebildenden Verbindungen wie halogenierten Kohlenwasserstoffen z.B. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachlorethan oder Ethylchlorid hergestellt werden oder um Kondensationsprodukte aus Epichlorhydrin und Aminogruppen enthaltenden Verbindungen wie Mono- und Polyaminen z.B. Dimethylamin, Diethylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin und Triethylentetramin oder Ammoniak. Sie haben beispielsweise Molmassen M_w von 500 bis 1 Million, vorzugsweise 1000 bis 500 000.

[0030] Zu dieser Gruppe von kationischen Polymeren gehören auch Pfropfpolymerisate von Ethylenimin auf Verbindungen, die eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, z.B. Polyamidoamine aus Dicarbonsäuren und Polyaminen. Die mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine können gegebenenfalls noch mit bifunktionellen Vernetzer umgesetzt werden, beispielsweise mit Epichlorhydrin oder Bis-chlorhydrinethern von Polyalkylenglykolen.

[0031] Als kationische Polymere der Gruppe (e) kommen Dialkylaminoalkylacrylat- und/oder Dialkylaminoalkylmethacrylateinheiten enthaltende Polymere in Betracht. Diese Monomeren können in Form der freien Basen, vorzugsweise jedoch in Form der Salze mit Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure sowie in quaternierter Form bei der Polymerisation eingesetzt werden. Als Quaternierungsmittel kommen beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid, Cetylchlorid oder Benzylchlorid in Betracht. Aus diesen Monomeren können

sowohl Homopolymerisate als auch Copolymerisate hergestellt werden. Als Comonomere eignen sich beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon, Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat und Mischungen der genannten Monomeren.

[0032] Kationische Polymere der Gruppe (f) sind Dimethylaminoethylacrylamid- oder Dimethylaminoethylmethacrylamid-Einheiten enthaltende Polymerisate, die die basischen Monomeren vorzugsweise in Form der Salze mit Mineralsäuren oder in quaternierter Form enthalten. Hierbei kann es sich um Homopolymerisate und um Copolymerisate handeln. Beispiele sind Homopolymere von Dimethylaminoethylacrylamid, das mit Dimethylsulfat oder mit Benzylchlorid vollständig quaterniert ist, Homopolymere von Dimethylaminoethylmethacrylamid, das mit Dimethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid vollständig quaterniert ist sowie Copolymerisate aus Acrylamid und mit Dimethylsulfat quaterniertes Dimethylaminoethylacrylamid.

[0033] Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen werden folgende kationische Polymere vorzugsweise eingesetzt:

- (a) Homopolymerisate von Vinylimidazoliummethosulfat und/oder Copolymerisate aus Vinylimidazoliummethosulfat und N-Vinylpyrrolidon mit einer mittleren Molmasse M_w von jeweils 1 000 bis 100 000,
- (b) Polydiallyldimethylammoniumchloride mit einer mittleren Molmasse M_w von 2000 bis 100 000 und/oder
- (c) Polyvinylamine mit einer mittleren Molmasse M_w von 1000 bis 500 000. Die Polyvinylamine werden vorzugsweise in Form der Salze mit Schwefelsäure oder Salzsäure eingesetzt.

[0034] Außer solchen Polymerisaten, die allein aus kationischen Monomeren aufgebaut sind, können auch amphotere Polymere als kationische Polymere unter der Voraussetzung eingesetzt werden, dass sie insgesamt eine kationische Ladung tragen. Die kationische Überschussladung in den amphoteren Polymerisaten beträgt beispielsweise mindestens 5 Mol-%, vorzugsweise mindestens 10 Mol-% und liegt meistens in dem Bereich von 15 bis 95 Mol-%. Beispiele für amphotere Polymere mit einer kationischen Überschussladung sind

- Copolymerisate aus Acrylamid, Dimethylaminoethylacrylat und Acrylsäure, die mindestens 5 Mol-% mehr Dimethylaminoethylacrylat als Acrylsäure einpolymerisiert enthalten;
- Copolymerisate aus Vinylimidazoliummethosulfat, N-Vinylpyrrolidon und Acrylsäure, die mindestens 5 Mol-% mehr Vinylimidazoliummethosulfat als Acrylsäure einpolymerisiert enthalten;
- hydrolysierte Copolymerisate aus N-Vinylformamid und einer ethylenisch ungesättigten C_3 - bis C_5 -Carbonsäure, vorzugsweise Acrylsäure oder Methacrylsäure, mit einem um mindestens 5 Mol-% höheren Gehalt an Vinylamineinheiten als Einheiten an ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren;
- Copolymerisate aus Vinylimidazol, Acrylamid und Acrylsäure, wobei der pH-Wert so gewählt ist, dass mindestens 5 Mol% mehr Vinylimidazol kationisch geladen ist, als Acrylsäure einpolymerisiert ist.

[0035] Wässrige Dispersionen von Polyelektrolytkomplexen können hergestellt werden, indem man die in Betracht kommenden anionischen Monomeren, gegebenenfalls in Gegenwart von anderen Monomeren, in wässrigem Medium in Gegenwart von kationischen Polymeren radikalisch polymerisiert. Die Menge an basischen bzw. kationischen Monomeren kann dabei so gewählt werden, dass die entstehenden Polymerkomplexe immer einen Überschuss an anionischer Ladung tragen, bestimmt bei pH 7 und 20°C. Die Bestimmung der Ladungsdichte der Polyelektrolyte bzw. Polyelektrolytkomplexe kann nach D. Horn, Progr. Colloid & Polymer Sci., Band 65, 251 -264 (1978) erfolgen.

[0036] Basische Polymere werden vorzugsweise in Form der Salze mit Mineralsäuren oder organischen Säuren wie Ameisensäure oder Essigsäure bei der Polymerisation eingesetzt. Diese Salze bilden sich sonst ohnehin bei der Polymerisation, weil die Polymerisation bei einem pH-Wert < 6,0 durchgeführt wird.

[0037] Die Polymerisation kann gegebenenfalls zusätzlich in Gegenwart mindestens eines Kettenüberträgers durchgeführt werden. Man erhält dann Polymere, die eine niedrigere Molmasse besitzen als ohne Kettenüberträger hergestellte Polymere. Beispiele für Kettenüberträger sind organische Verbindungen, die Schwefel in gebundener Form enthalten wie Dodecylmercaptan, Thiodiglykol, Ethylthioethanol, Di-n-butylsulfid, Di-n-octylsulfid, Diphenylsulfid, Diisopropylsulfid, 2-Mercaptoethanol, 1,3-Mercaptopropanol, 3-Mercaptopropan-1,2-diol, 1,4-Mercaptoethanol, Thioglykolsäure, 3-Mercaptopropionsäure, Mercaptobernsteinsäure, Thioessigsäure und Thioharnstoff, Aldehyde, organische Säuren wie Ameisensäure, Natriumformiat oder Ammoniumformiat, Alkohole wie insbesondere Isopropanol sowie Phosphorverbindungen, z.B. Natriumhypophosphit. Man kann einen einzigen oder mehrere Kettenüberträger bei der Polymerisation einsetzen. Falls man sie bei der Polymerisation verwendet, setzt man sie beispielsweise in einer Menge von 0,01 bis 5,0, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die gesamten Monomeren, ein. Die Kettenüberträger werden vorzugsweise zusammen mit mindestens einem Vernetzer bei der Polymerisation eingesetzt. Durch Variation der Menge und des Verhältnisses von Kettenüberträger und Vernetzer ist es möglich, die Rheologie der entstehenden Polymerisate zu steuern. Kettenüberträger und/oder Vernetzer können bei der Polymerisation beispielsweise im wässrigen Polymerisationsmedium vorgelegt oder zusammen oder getrennt von den Monomeren je nach Fortschreiten der Polymerisation

zum Polymerisationsansatz dosiert werden.

[0038] Bei der Polymerisation verwendet man üblicherweise Initiatoren, die unter den Reaktionsbedingungen Radikale bilden. Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Natrium- oder Kaliumpersulfat, Redoxkatalysatoren und Azoverbindungen wie 2,2-Azobis(N,N-dimethylenisobutyramidin) dihydrochlorid, 2,2-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 2,2-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) und 2,2-Azobis(2-amidinopropan) dihydrochlorid. Die Initiatoren werden in den bei der Polymerisation üblichen Mengen eingesetzt. Bevorzugt werden Azostarter als Polymerisationsinitiatoren verwendet. Man kann die Polymerisation jedoch auch mit Hilfe energiereicher Strahlen wie Elektronenstrahlen oder durch Bestrahlen mit UV-Licht initiieren.

[0039] Die Polymerisation der anionischen Monomeren wird beispielsweise diskontinuierlich durchgeführt, indem man die Monomeren und mindestens eine kationische Verbindung in einer Polymerisationszone vorlegt und den Polymerisationsinitiator portionsweise oder kontinuierlich dosiert. Bevorzugt wird jedoch eine semikontinuierliche Fahrweise, bei der man Wasser und Polymerisationsinitiator vorlegt und mindestens ein anionisches Monomer und mindestens ein kationisches Polymer kontinuierlich unter Polymerisationsbedingungen dosiert. Man kann jedoch auch den Initiator kontinuierlich oder portionsweise, aber getrennt vom Monomer-Zulauf und der Dosierung von kationischem Polymer in die Polymerisationszone einbringen. Man kann auch so vorgehen, dass man zunächst einen Teil der Monomeren z.B. 5 bis 10 Gew.-% zusammen mit einem entsprechenden Anteil an mindestens einem kationischen Polymer in einer Polymerisationszone vorlegt, die Polymerisation in Gegenwart eines Initiators startet und den verbliebenen Teil der Monomeren, des kationischen Polymeren und des Initiators kontinuierlich oder portionsweise zugibt. Die Polymerisation erfolgt üblicherweise in allen Fällen unter Ausschluss von Sauerstoff unter einer Inertgasatmosphäre beispielsweise unter Stickstoff oder Helium. Die Polymerisationstemperaturen liegen beispielsweise in dem Bereich von 5 bis 100°C, vorzugsweise 15 bis 90°C und meistens bei 20 bis 70°C. Die Polymerisationstemperatur hängt sehr von dem jeweiligen Initiator ab, der eingesetzt wird.

[0040] Die Konzentration der Polyelektrolytkomplexe in den zur Beschichtung eingesetzten Lösungen oder wässrigen Dispersionen beträgt vorzugsweise mindestens 1 Gew.-%, insbesondere mindestens 5 Gew.-% und bis zu 50 oder bis zu 60 Gew.%. Meistens liegt der Gehalt an Polyelektrolytkomplexen in der wässrigen Dispersion bei 1 bis 40 Gew.% oder bei 5 bis 35 Gew.%, insbesondere bei 15 bis 30 Gew.-%.

[0041] Bevorzugte wässrige Dispersionen der Polyelektrolytkomplexe haben bei pH-Werten unterhalb von 6,0 und einer Temperatur von 20°C eine Viskosität von 100 bis 150 000 mPas, oder 200 bis 5 000 mPas (gemessen mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 20°C, 20 UpM, Spindel 4). In Abhängigkeit von den Polymerisationsbedingungen und den jeweils verwendeten Monomeren oder Kombinationen von Monomeren und Hilfsstoffen wie Kettenüberträgern haben die Polyelektrolytkomplexe unterschiedliche Molmassen. Die mittlere Molmasse M_w der Polyelektrolytkomplexe beträgt beispielsweise 1 000 bis 10 Millionen, vorzugsweise 5 000 bis 5 Millionen und liegt meistens in dem Bereich von 10 000 bis 3 Millionen. Die Bestimmung der Molmasse erfolgt mit Hilfe der Lichtstreuung. Die mittlere Teilchengröße der dispergierten Polyelektrolytkomplexe beträgt beispielsweise 0,1 bis 200 µm, vorzugsweise 0,5 bis 70 µm. Sie kann z. B. mit Hilfe der optischen Mikroskopie, der Lichtstreuung oder der Gefrierbrüchelektronenmikroskopie bestimmt werden.

[0042] Ausführungsformen der Erfindung sind insbesondere die Verwendung von Polyelektrolytkomplexen gebildet aus

- * Homopolymeren der Acrylsäure und Vinylimidazoliumeinheiten enthaltenden Polymeren;
- * Homopolymeren der Acrylsäure und Homopolymere mit Vinylimidazoliumeinheiten;
- * Homopolymeren der Acrylsäure und Copolymere aus Monomeren mit Vinylimidazoliumeinheiten und Vinylactamen, insbesondere Vinylpyrrolidon;
- * Copolymeren der Acrylsäure mit 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure und Vinylimidazoliumeinheiten enthaltenden Polymeren;
- * Copolymeren der Acrylsäure mit 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure und Homopolymere mit Vinylimidazoliumeinheiten;
- * Copolymeren der Acrylsäure mit 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure und Copolymere aus Monomeren mit Vinylimidazoliumeinheiten und Vinylactamen, insbesondere Vinylpyrrolidon.

[0043] In einer Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Beschichtung der Polymerfolien mit einer einen zuvor aus anionischem Polymer und kationischem Tensid hergestellten Polyelektrolytkomplex enthaltenden Zusammensetzung. Geeignete anionische Polymere sind die oben genannten. bevorzugte anionische Polymere sind aufgebaut aus Acrylsäure oder Methacrylsäure als einzige Monomere oder als Monomere neben nichtionischen Comonomeren, z.B. Polyacrylate, aufgebaut aus Acrylsäure oder Methacrylsäure sowie Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12 C-Atomen. Geeignete kationische Tenside sind nicht-polymere Substanzen, welche sowohl eine kationische oder kationisierbare Gruppe, insbesondere eine protonierte Amingruppe oder vorzugsweise eine quaternäre Ammoniumgruppe als auch eine hydrophobe Gruppe, beispielsweise eine Alkyl oder Arylgruppe mit mindestens 6 C-Atomen aufweisen.

[0044] Bevorzugte kationische Tenside sind Tenside, welche eine quaternäre Ammoniumgruppe enthalten, z.B. solche der allgemeinen Formel



wobei R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander aliphatische Gruppen, aromatische Gruppen, Alkoxygruppen, Polyoxyalkylengruppen, Alkylamidogruppen, Hydroxyalkylgruppen, Arylgruppen oder Alkarylgruppen mit jeweils 1 bis 22 C-Atomen bedeuten, wobei jeweils mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ mindestens 8 C-Atome aufweist und wobei X⁻ ein Anion darstellt, beispielsweise ein Halogen, Acetat, Phosphat, Nitrat oder Alkylsulfat, vorzugsweise ein Chlorid. Die aliphatischen Gruppen können zusätzlich zu den C-Atomen und den Wasserstoffatomen auch Querverbindungen oder andere Gruppen wie beispielsweise weitere Aminogruppen enthalten. Beispiele für geeignete kationische Tenside sind die Chloride oder Bromide von Alkyldimethylbenzylammoniumsalzen, Alkyltrimethylammoniumsalze, z.B. Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Tetradecyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Alkyldimethylhydroxyethylammoniumchloride oder -bromide, die Dialkyldimethylammoniumchloride oder -bromide, Alkylpyridiniumsalze, z.B. Lauryl- oder Cetylpyridiniumchlorid, Alkylamidoethyltrimethylammoniumethersulfate sowie Verbindungen mit kationischem Charakter wie Aminoxide, beispielsweise Alkylmethylaminoxide oder Alkylaminoethyltrimethylaminoxide. Besonders bevorzugt ist Cetyltrimethylammoniumchlorid.

[0045] In einer Ausführungsform der Erfindung wird eine Polymerfolie auf mindestens einer Seite mit mindestens drei alternierenden Schichten beschichtet, wobei jeweils eine von zwei benachbarten Schichten mindestens eine anionische Polyelektrolytaufbaup Komponente enthält und die andere von zwei benachbarten Schichten mindestens eine kationische Polyelektrolytaufbaup Komponente enthält und sich an den gegenseitigen, benachbarten Grenzflächen der mindestens drei alternierenden Schichten Polyelektrolytkomplexe bilden können. Dabei verleiht die Kombination aus erster bis dritter Beschichtung der Polymerfolie Sauerstoffbarriereeigenschaften.

[0046] Die Beschichtung mit mindestens drei alternierenden Schichten erfolgt vorzugsweise dadurch, dass

(a1) die Polymerfolie auf mindestens einer Seite mit einer ersten Beschichtung versehen wird, welche mindestens ein anionisches Polymer enthält,

(b1) die erste Beschichtung mit einer zweiten Beschichtung versehen wird, welche mindestens einen kationischen Stoff, ausgewählt aus kationischen Tensiden und kationischen Polymeren, enthält, und

(c1) die zweite Beschichtung mit einer dritten Beschichtung versehen wird, welche mindestens ein anionisches Polymer enthält; oder dass

(a2) die Polymerfolie auf mindestens einer Seite mit einer ersten Beschichtung versehen wird, welche mindestens einen kationischen Stoff, ausgewählt aus kationischen Tensiden und kationischen Polymeren enthält,

(b2) die erste Beschichtung mit einer zweiten Beschichtung versehen wird, welche mindestens ein anionisches Polymer enthält, und

(c2) die zweite Beschichtung mit einer dritten Beschichtung versehen wird, welche mindestens einen kationischen Stoff, ausgewählt aus kationischen Tensiden und kationischen Polymeren enthält.

[0047] Als anionische Polymere, kationische Polymere und kationische Tenside können die oben bereits genannten Polyelektrolytaufbaup Komponenten eingesetzt werden. Bevorzugt ist eine Sandwich-Struktur aus drei Schichten, wobei die äußeren Schichten jeweils mindestens ein gleiches oder verschiedenes anionisches Polymer enthalten und die mittlere Schicht mindestens ein kationisches Polymer enthält. Anionische Polymere sind insbesondere Olefin/(Meth)acrylsäure Copolymere. Kationische Polymere sind insbesondere Polyvinylamine bzw. ganz oder teilweise hydrolysierte Polyvinylformamide.

[0048] Für alle Ausführungsformen geeignete anionische Polyelektrolytaufbaup Komponenten sind insbesondere anionische Polymer, die herstellbar sind aus Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₀-Carbonsäuren, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und Salzen dieser Säuren.

[0049] Für alle Ausführungsformen geeignete kationische Polyelektrolytaufbaup Komponenten sind insbesondere kationische Polymere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylimidazoliumeinheiten enthaltenden Polymeren, Polydialkyldimethylammoniumhalogeniden, Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren, Ethylenimineinheiten enthaltenden Polymeren, Dialkylaminoalkylacrylateinheiten enthaltenden Polymeren, Dialkylaminoalkylmethacrylateinheiten enthaltenden Polymeren, Dialkylaminoalkylacrylamideinheiten enthaltenden Polymeren und Dialkylaminoalkylmethacrylamideinheiten enthaltenden Polymeren oder kationische Tenside, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei R1 bis R4 unabhängig voneinander Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 22 C-Atomen bedeuten, wobei jeweils mindestens einer der Reste R1 bis R4 mindestens 8 C-Atome aufweist und wobei X⁻ ein Anion darstellt, beispielsweise ein Halogen, Acetat, Phosphat, Nitrat oder Alkylsulfat, vorzugsweise ein Chlorid.

[0050] Eine bevorzugte Kombination, insbesondere für Ausführungsformen mit alternierenden Schichten, ist die Kombination eines oder mehrerer ganz oder teilweise hydrolysierter Polyvinylformamide mit einem oder mehreren Homopolymeren oder Copolymer von Acrylsäure oder Methacrylsäure.

[0051] Bei der erfindungsgemäßen Verwendung von Polyelektrolytkomplexen werden zur Verpackung geeignete Foliensubstrate mit einer wässrigen Lösung oder Dispersion mindestens eines Polyelektrolytkomplexes bzw. mindestens einer Aufbaukomponente eines Polyelektrolytkomplexes beschichtet. Geeignete Substrate sind insbesondere Polymerfolien. Die zur Beschichtung eingesetzten Lösungen oder Dispersionen können weitere Zusatz- oder Hilfsstoffe enthalten, z.B. Verdicker zur Einstellung der Rheologie, Benetzungshilfsmittel oder Bindemittel.

[0052] Als Trägermaterial bevorzugte Polymerfolien sind Folien aus orientiertem Polypropylen oder Polyethylen, wobei das Polyethylen sowohl nach dem Hochdruck als auch nach dem Niederdruck Polymerisationsverfahren von Ethylen hergestellt worden sein kann. 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.

[0053] Die Dicke der Trägerfolien liegt im allgemeinen in dem Bereich von 10 bis 200 µm, bei Folien aus Polyamid bei 30 bis 50 µm, bei Folien aus Polyethylenterephthalat bei 10 bis 40 µm, bei Folien aus Polyvinylchlorid bei ca. 100 µm und bei Folien aus Polystyrol bei etwa 30-75 µm.

[0054] Die Anwendung kann beispielsweise auf Beschichtungsmaschinen in der Weise vorgenommen werden, dass man auf eine Trägerfolie aus einem Kunststoff die Beschichtungszusammensetzung aufträgt. Sofern bahnförmige Materialien verwendet werden, wird die Polymerdispersion üblicherweise aus einer Wanne über eine Auftragswalze aufgetragen und mit Hilfe einer Luftbürste egalisiert. Andere Möglichkeiten, die Beschichtung aufzubringen, gelingt z.B. mit Hilfe des Reverse Gravure-Verfahrens, mit Sprühverfahren oder mit einem Rollraket oder mit anderen, dem Fachmann bekannten Beschichtungsverfahren.

[0055] Außer diesen Beschichtungsverfahren sind die aus der Drucktechnik bekannten Tief- und Hochdruckverfahren ebenfalls geeignet für die Herstellung einer Barrierebeschichtung mittels Polyelektrolytkomplex. Statt unterschiedlicher Farben in den Farbdruckstationen werden hier bspw. die unterschiedlichen Polymere im Wechsel per Druckauftrag appliziert. Als Druckverfahren sind die dem Fachmann bekannten Flexodruckverfahren als Hochdruckverfahren, das Gravurverfahren als Beispiel des Tiefdrucks und der Offsetdruck als Beispiel des Flachdruckes zu erwähnen. Es kann auch moderner Digitaldruck, Druck per Inkjet, Elektrofotografie oder Direct Imaging verwendet werden.

[0056] In einer Ausführungsform wird der Polyelektrolytkomplex erst in situ auf dem Verpackungsmaterial gebildet, indem zwei, drei oder mehr Beschichtungszusammensetzungen gleichzeitig oder in einem Arbeitsschritt unmittelbar nacheinander, z.B. durch eine Kaskadenbeschichtung, aufgetragen werden, wobei eine der Beschichtungszusammensetzungen mindestens ein anionisches Polymer enthält und die andere Beschichtungszusammensetzung mindestens ein kationisches Polymer enthält. Bevorzugt ist dabei, dass zunächst mindestens eine erste Beschichtungszusammensetzung aufgetragen wird, welche mindestens ein kationisches Polymer mit primären, sekundären oder tertiären Amingruppen enthält und anschließend mindestens eine zweite Beschichtungszusammensetzung aufgetragen wird, welche mindestens ein anionisches Polymer mit Säuregruppen enthält. Die kationischen Polymere mit Amingruppen sind z.B. Polymere mit Einheiten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylamin, Ethylenimin, Dialkylaminoalkylacrylat, Dialkylaminoalkylmethacrylat, Dialkylaminoalkylacrylamid, Dialkylaminoalkylmethacrylamid und deren Mischungen; insbesondere Polyvinylamine, Polyethylenimine, Polydimethylaminoethylacrylat, Polydimethylaminoethylmethacrylat, Copolymerisate aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylat und Copolymerisate aus Acrylamid und Dimethylaminoethylmethacrylat. Die anionischen Polymere mit Säuregruppen sind z.B. Polymere mit Einheiten ausgewählt aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und deren Mischungen, insbesondere Homopolymere der Acrylsäure und Copolymere der Acrylsäure und der 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure.

[0057] Um die Haftung auf einer Folie noch zu verbessern, kann die Trägerfolie zuvor einer Corona-Behandlung unterworfen werden. Die auf die flächigen Materialien aufgetragenen Mengen betragen z.B. vorzugsweise 1 bis 10 g (Polymer, fest) pro m², vorzugsweise 2 bis 7 g/m² bei Folien, bzw. vorzugsweise 10 bis 30 g/m² bei Papier oder Karton. Nach dem Aufbringen der Polyelektrolytkomplexe auf die flächigen Substrate wird das Lösungsmittel 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 0,5 bis 50 µm, besonders bevorzugt 2 bis 20 µm.

[0058] Die mit dem Polyelektrolytkomplex beschichteten Substrate zeigen eine hervorragende Barrierewirkung gegen

Sauerstoff, insbesondere auch bei Knicken, Falten und Ecken. Die beschichteten Substrate können als solche als Verpackungsmittel verwendet werden, vorzugsweise für Lebensmittel. Die Beschichtungen haben sehr gute mechanische Eigenschaften, und zeigen z.B. gutes Blockverhalten und zeigen im Wesentlichen keine Rissbildungen.

[0059] Um spezielle Oberflächen- oder Beschichtungseigenschaften der Verpackungsmittel, zu erhalten, beispielsweise eine gute Bedruckbarkeit, noch besseres Siegel- und Blockverhalten, gute Wasserbeständigkeit, kann es vorteilhaft sein, die beschichteten Substrate mit Deckschichten überzubeschichten, die diese gewünschten Eigenschaften zusätzlich verleihen. Die mit Polyelektrolytkomplexen 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 der Folie mehrfach beschichtet werden. Die Sauerstoffbarriereschicht befindet sich dadurch im Inneren des Systems, die Oberflächeneigenschaften werden dann von der Deckschicht bestimmt. Die Deckschicht hat eine gute Haftung zur Fettbarriereschicht. Besonders bevorzugt ist das Aufbringen einer Feuchteschutzbeschichtung, welche die Wirksamkeit der Sauerstoffbarriereschicht auch bei höheren Luftfeuchtigkeiten gewährleistet.

Beispiele

Messung der Sauerstoffbarrierewirkung:

[0060] Die Sauerstofftransmission bzw. die Sauerstoffpermeabilität wurde an Beschichtungen auf Polymerfolien bei der jeweils angegebenen relativen Feuchte bestimmt. Dabei wird zunächst die Sauerstoffdurchlässigkeit (Transmission) gemessen, die anschließend auf eine Schichtdicke von 1 μm umgerechnet wird und als Sauerstoffpermeabilität mit der Einheit $\text{cm}^3 (1 \mu\text{m}) / (\text{m}^2 \times d \times \text{bar})$ angegeben, wobei d die Zeit in Tagen ist. Die Bestimmung erfolgt in Anlehnung an ASTM-D 3985.

Beispiel 1: Drei-Schicht Barriere

Folie A (Vergleich):

[0061] Polymerfolie aus Polyethylterephthalat mit einer Dicke von 25 μm

Folie B (Vergleich):

[0062] Eine Polymerfolie aus Polyethylterephthalat mit einer Dicke von 25 μm wurde mit einer Schicht aus 10 Gewichtsteilen Ethylen/Methacrylsäure Copolymer und 90 Gewichtsteilen Poly(ethylacrylat) einer Dicke von 13 μm beschichtet.

Folie C (erfindungsgemäß):

[0063] Eine Polymerfolie aus Polyethylterephthalat mit einer Dicke von 25 μm wurde mit einer ersten Schicht aus 10 Gewichtsteilen Ethylen/Methacrylsäure Copolymer und 90 Gewichtsteilen Poly(ethylacrylat) einer Dicke von 8 μm beschichtet. Nachfolgend wurde mit einer zweiten Schicht aus Polyvinylamin (zu mehr als 95% hydrolysiertes Poly(N-Vinylformamid) einer Dicke von 4 μm beschichtet. abschließend wurde wieder mit einer Schicht aus 10 Gewichtsteilen Ethylen/ Methacrylsäure Copolymer und 90 Gewichtsteilen Poly(ethylacrylat) einer Dicke von 8 μm beschichtet (dritte Schicht). An den Grenzflächen zwischen erster und zweiter sowie zwischen zweiter und dritter Schicht bilden sich Polyelektrolytkomplexe. Die Sauerstoffbarrierewirkung wurde bei 0% relativer Luftfeuchte gemessen.

Sauerstofftransmission Folie A: $70 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \times d)$

Sauerstofftransmission Folie B: $90 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \times d)$

Sauerstofftransmission Folie C: $3 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \times d)$

Sauerstoffpermeabilität Folie C: $60 \text{ cm}^3 (1 \mu\text{m}) / (\text{m}^2 \times d \times \text{bar})$

Beispiel 2:

[0064] Eine Polymerfolie aus oPP (orientiertem Polypropylen) mit einer Dicke von 30 μm wurde beschichtet mit einer W/W-Dispersion eines Polyelektrolytkomplexes aus Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTAC) und einem Copolymer aus 80 Gew.-Teilen Acrylsäure, 10 Gew.-Teilen Hydroxyethylacrylat und 10 Gew.-Teilen Methylacrylat, neutralisiert mit NaOH. Die W/W-Dispersion des Polyelektrolytkomplexes wurde hergestellt durch Mischen des Copolymers mit dem kationischen Tensid in Wasser. CTAC wird als Komplexbildner zugegeben. Die Mischung wird gerührt, bis eine homogene

Emulsion entsteht. anschließend wird NaOH zugegeben, um die Emulsion zu stabilisieren. Die Schichtdicke der Schicht des Polyelektrolytkomplexes auf der oPP-Folie betrug 3 μm . Die Sauerstoffbarrierewirkung wurde bei 50% relativer Luftfeuchte gemessen.

Sauerstoffpermeabilität: $62 \text{ cm}^3 (1 \mu\text{m}) / (\text{m}^2 \times \text{d} \times \text{bar})$

Beispiel 3: IR-Messungen zum Nachweis der Bildung von Polyelektrolytkomplexen

[0065] in einem ersten Versuch wurden Polyacrylsäure (35%ig in Wasser) und Polyvinylamin (6,1 %ig in Wasser) im Massenverhältnis 1:1,7 gemischt und aufgerührt. Von dem entstehenden festen Reaktionsprodukt wurde ein IR-Spektrum aufgenommen. In dem IR-Spektrum sind die Absorptionen der NH-Schwingungen (3300 cm^{-1}) des Polyvinylamins verschwunden und neue Absorptionen des Carboxylations bei 1530 cm^{-1} und 1390 cm^{-1} sind entstanden. Dies deutet auf die Bildung eines Polyelektrolytkomplexes hin.

[0066] In einem zweiten Versuch wurden auf einem ZnSe-Fenster Filme von Polyacrylsäure und von Polyvinylamin in ungefähr gleichem Massenverhältnis übereinander aufgebracht. Von dem Doppelfilm wurde ein IR-Spektrum in Transmission aufgenommen und es wurde das Differenzspektrum von Doppelfilm und Polyvinylamin gebildet. In dem Differenzspektrum sind die Absorptionen des Carboxylations bei 1530 cm^{-1} und 1390 cm^{-1} vorhanden und es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Spektrum des Polyelektrolytkomplexes des ersten Versuchs. Dies bedeutet, dass sich an der gemeinsamen Grenzfläche der beiden Filme des Doppelfilms ein Polyelektrolytkomplex gebildet hat.

Patentansprüche

1. Verwendung von mindestens einem Polyelektrolytkomplex um Verpackungsmaterialien aus Polymerfolien eine Sauerstoffbarriere zu verleihen, wobei polymere Aufbaukomponenten des Polyelektrolytkomplexes in polymerisierter Form auf die Polymerfolie aufgebracht werden und wobei mindestens eine Polymerfolie auf mindestens einer Seite mit einer einen zuvor aus anionischem Polymer und kationischem Tensid hergestellten Polyelektrolytkomplex enthaltenden Zusammensetzung beschichtet wird, oder wobei eine Polymerfolie auf mindestens einer Seite mit mindestens drei alternierenden Schichten beschichtet wird, wobei jeweils eine von zwei benachbarten Schichten mindestens eine anionische Polyelektrolytaufbaukomponente enthält und die andere von zwei benachbarten Schichten mindestens eine kationische Polyelektrolytaufbaukomponente enthält und sich an den gegenseitigen, benachbarten Grenzflächen der mindestens drei alternierenden Schichten Polyelektrolytkomplexe bilden können.
2. Verwendung nach dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** die den Polyelektrolytkomplex enthaltende Schicht mit einem Feuchteschutz versehen ist.
3. Verwendung nach dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Feuchteschutz gebildet ist durch Beschichtung mit einem Polyolefin oder durch Coextrusion eines Polyolefins mit mindestens einem Stoff ausgewählt aus Polyelektrolytkomplexen, anionischen Polyelektrolytaufbaukomponenten und kationischen Polyelektrolytaufbaukomponenten.
4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung mit dem Polyelektrolytkomplex dadurch erfolgt, dass
 - (a1) die Polymerfolie auf mindestens einer Seite mit einer ersten Beschichtung versehen wird, welche mindestens ein anionisches Polymer enthält,
 - (b1) die erste Beschichtung mit einer zweiten Beschichtung versehen wird, welche mindestens einen kationischen Stoff, ausgewählt aus kationischen Tensiden und kationischen Polymeren, enthält, und
 - (c1) die zweite Beschichtung mit einer dritten Beschichtung versehen wird, welche mindestens ein anionisches Polymer enthält; oder dass
 - (a2) die Polymerfolie auf mindestens einer Seite mit einer ersten Beschichtung versehen wird, welche mindestens einen kationischen Stoff, ausgewählt aus kationischen Tensiden und kationischen Polymeren enthält,
 - (b2) die erste Beschichtung mit einer zweiten Beschichtung versehen wird, welche mindestens ein anionisches Polymer enthält, und
 - (c2) die zweite Beschichtung mit einer dritten Beschichtung versehen wird, welche mindestens einen kationischen Stoff, ausgewählt aus kationischen Tensiden und kationischen Polymeren enthält.
5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als anionische Poly-

elektrolytaufbaupolymer ein anionisches Polymer eingesetzt wird, welches ausgewählt ist aus Polymeren, die herstellbar sind aus Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus monoethylenisch ungesättigten C₃-bis C₁₀-Carbonsäuren, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und Salzen dieser Säuren.

6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als kationische Polyelektrolytaufbaupolymer ein kationisches Polymer eingesetzt wird, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Vinylimidazoliumeinheiten enthaltenden Polymeren, Polydiallyldimethylammoniumhalogeniden, Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren, Ethylenimineinheiten enthaltenden Polymeren, Dialkylaminoalkylacrylateinheiten enthaltenden Polymeren, Dialkylaminoalkylmethacrylateinheiten enthaltenden Polymeren, Dialkylaminoalkylacrylamideinheiten enthaltenden Polymeren und Dialkylaminoalkylmethacrylamideinheiten enthaltenden Polymeren;
oder dass als kationische Polyelektrolytaufbaupolymer ein kationisches Tensid eingesetzt wird, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 22 C-Atomen bedeuten, wobei jeweils mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ mindestens 8 C-Atome aufweist und wobei X⁻ ein Anion darstellt.

7. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das kationische Polymer ein ganz oder teilweise hydrolysiertes Polyvinylformamid ist und das anionische Polymer ein Homopolymer oder ein Copolymer von Acrylsäure oder von Methacrylsäure ist.
8. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwei Beschichtungszusammensetzungen gleichzeitig oder in einem Arbeitsschritt unmittelbar nacheinander aufgetragen werden, wobei eine der Beschichtungszusammensetzungen ein anionisches Polymer enthält und die andere Beschichtungszusammensetzung ein kationisches Polymer enthält.
9. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Material der Polymerfolie ausgewählt ist aus Polyethylenterephthalat, orientiertem Polypropylen, Polyethylen und biologisch abbaubaren aliphatisch-aromatischen Copolyestern.
10. Eine durch Verwendung gemäß Anspruch 1 erhältliche, beschichtete Polymerfolie, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eine Seite der Polymerfolie mit mindestens drei alternierenden Schichten beschichtet ist, wobei jeweils eine von zwei benachbarten Schichten mindestens eine anionische Polyelektrolytaufbaupolymer enthält und die andere von zwei benachbarten Schichten mindestens eine kationische Polyelektrolytaufbaupolymer enthält und sich an den gegenseitigen, benachbarten Grenzflächen der mindestens drei alternierenden Schichten Polyelektrolytkomplexe bilden.

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

- WO 03068869 A [0003]
- EP 2014730 A [0003]
- WO 07002322 A [0003]
- WO 9831719 A [0003]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **D. HORN.** *Progr. Colloid & Polymer Sci.*, 1978, vol. 65, 251-264 [0035]