

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2022-509390

(P2022-509390A)

(43)公表日 令和4年1月20日(2022.1.20)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
B 3 2 B	5/24 (2006.01)	B 3 2 B	5/24	1 0 1	4 F 0 7 1
C 0 8 J	5/18 (2006.01)	C 0 8 J	5/18		C E S 4 F 0 7 4
C 0 8 J	9/04 (2006.01)	C 0 8 J	9/04	1 0 1	4 F 1 0 0
B 3 2 B	27/32 (2006.01)	B 3 2 B	27/32	Z	4 J 0 0 2
B 3 2 B	27/20 (2006.01)	B 3 2 B	27/20	Z	
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全30頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2021-547896(P2021-547896)				
(86)(22)出願日	令和1年10月24日(2019.10.24)				
(85)翻訳文提出日	令和3年6月23日(2021.6.23)				
(86)国際出願番号	PCT/EP2019/078967				
(87)国際公開番号	WO2020/084029				
(87)国際公開日	令和2年4月30日(2020.4.30)				
(31)優先権主張番号	102018126646.4				
(32)優先日	平成30年10月25日(2018.10.25)				
(33)優先権主張国・地域又は機関	ドイツ(DE)				
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA, RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く				
(71)出願人	521176651 スチューダー ケーブルズ アーゲー スイス連邦、4 6 5 8 デーニケン、ヘ レンマツシュトラッセ 2 0				
(74)代理人	100071010 弁理士 山崎 行造				
(74)代理人	100118647 弁理士 赤松 利昭				
(74)代理人	100123892 弁理士 内藤 忠雄				
(74)代理人	100169993 弁理士 今井 千裕				
(74)代理人	100173978 弁理士 朴 志恩				
(72)発明者	プロブスト、ミシェル 最終頁に続く				

(54)【発明の名称】 バイオベースの人工皮革

(57)【要約】

本発明は、層状材料およびその製造方法に関する。

層状材料は、少なくとも1つの発泡層を含む1つ以上の層を有し、前記発泡層は、第1のポリマーおよび第2のポリマーを含み、前記発泡層は、高いB B Cを有する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の順序の 4 つ以上の層を備える層状材料であって、

テクスタイル支持層；

発泡層 A；

非発泡最上層；および

ワニス層；

前記発泡層 A は、

第 1 のポリマーとして 0 ～ 20 重量 % のポリエチレン、

第 2 のポリマーとして 30 ～ 80 重量 % のエチレンプロピレンジエンモノマー（EPDM）

）、

10 ～ 40 重量 % のフィラー

を含み、前記発泡層 A の有機成分は、ASTM D 6866-16 方法 B（AMS）によって決定される少なくとも 50 % のバイオベースの炭素含有量（BBC）を有し、前記層状材料の厚さは最大 4 cm である、層状材料。

【請求項 2】

前記発泡層 A が、発泡剤を使用して押し出しまたはカレンダー加工されている、請求項 1 に記載の層状材料。

【請求項 3】

前記非発泡最上層が、前記発泡層 A よりも薄い厚さを有する、請求項 1 に記載の層状材料

【請求項 4】

前記発泡層 A が電子ビームで放射線架橋されている、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の層状材料。

【請求項 5】

前記発泡層 A が、DIN EN 60811-507 に従って測定される、100 % 未満、好ましくは 50 % 未満の 200 °C でのホットセットを有する、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の層状材料。

【請求項 6】

前記発泡層 A において、膨張軽量フィラーが発泡剤として使用される、請求項 2 ～ 5 のいずれか一項に記載の層状材料。

【請求項 7】

人工皮革の形態の、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の層状材料。

【請求項 8】

前記非発泡最上層が、

第 1 のポリマーとしての 1 ～ 20 重量 % のポリエチレン、

第 2 のポリマーとしての 30 ～ 80 重量 % のエチレンプロピレンジエンモノマー（EPDM）

）、

10 ～ 40 重量 % のフィラー、

0 ～ 3 重量 % のシリコン添加剤、および

0.5 ～ 3 重量 % の酸化防止剤および／または UV 吸収剤

を含み、前記最上層の有機成分は、ASTM D 6866-16 方法 B（AMS）によって決定される、少なくとも 50 % のバイオベースの炭素（BBC）含有量を有し、前記層状材料の厚さは最大 4 cm であり、好ましくは、前記発泡層 A と前記最上層の材料は、前記最上層が発泡せず、特に発泡剤を含まないという点においてのみ異なる、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項の層状材料。

【請求項 9】

前記発泡層が、

1 ～ 15 重量 % のポリエチレン、

第 2 のポリマーとしての 50 ～ 80 重量 % のエチレンプロピレンジエンモノマー（EPD

M)、

10～40重量%のフィラー、

1～3重量%の膨張中空ミクロスフェア、

0～3重量%のシリコン添加剤、および

0.5～3重量%の酸化防止剤および／またはUV吸収剤

を含む、請求項2～8のいずれか一項に記載の層状材料。

【請求項10】

前記ワニス層が、アクリル樹脂、ポリウレタン、および／またはポリテトラフルオロエチレン（テフロン）を含むか、またはそれらからなる、請求項1～9のいずれか一項に記載の層状材料。

【請求項11】

請求項1～10のいずれか一項に記載の層状材料を製造するための方法であって、

a) 繊維支持層、層Aの組成物、および非発泡最上層の組成物を提供するステップと、

b) ステップa)のコンポーネントを層状材料に押し出しまたはカレンダー加工するステップと、

c) ステップb)からの層状材料にワニス層を塗布するステップ

を含む、方法。

【請求項12】

d) 前記層状材料を電子ビームで放射線架橋させるステップをさらに含み、前記層状材料が照射装置を連続的に通過する、請求項11に記載の方法。

【請求項13】

4つ以上の層を有する層状材料であって、前記4つ以上の層のうちの少なくとも1つは発泡層Aであり、前記発泡層Aは、押出プロセスまたはカレンダー加工プロセスを使用して製造され、以下の組成物が押し出しまたはカレンダー加工され、

－第1のポリマーとしての1～15重量%のポリエチレン、

－エチレンプロピレンジエンモノマー（EPDM）、エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）、ポリエチレンオクテン（POE）、エチレンブチルアクリレート共重合体（EBA）、およびエチレンメタクリレート共重合体からなる群から選択される50～80重量%の第2のポリマー、

－10～40重量%のフィラー、

前記発泡層の有機成分は、ASTM D6866-16方法B（AMS）によって決定される、少なくとも50%のバイオベースの炭素（BBC）含有量を有し、前記層状材料は、最大4cmの厚さを有する、層状材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、層状材料の形態のバイオベースの人工皮革およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

人工皮革は古くから知られており、人工皮革で作られた製品の製造には動物製品や動物革を必要としないという利点がある。動物製品の使用は環境に影響を与えるため、これは有利である。

【0003】

多くの人工皮革は、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリウレタン（PU）、またはそれらの混合物の使用に基づいている。ただし、PVCベースの製品には、燃焼中に有毒な塩化水素（HCl）が生成されるという欠点がある。塩素を含む出発原料の使用も、そのような製品のエコバランスに悪影響を及ぼす。既知の人工皮革のエコバランスも、石油ベースの原材料が出発原料として使用されており、持続可能な生産が不可能であるため、一般的にあまり良くない。

【0004】

US 2013/0022771 A1は、 ^{14}C 炭素同位体を含むエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドモノマーに基づくバイオベースのコポリマーを記載している。これらのポリエーテルは、さらなるポリマー、例えばポリアミドと組み合わせることができる。エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドモノマーの出発物質としてのエチレンおよびプロピレンの調製も記載されているが、ポリエチレンまたはポリプロピレンの使用は提案されていない。US 2013/0022771 A1は、そこに記載されているコポリマーが人工皮革の製造に適していると考えている。ただし、この文献には、材料の特性を示す可能性のある実用的な例は含まれていない。したがって、コポリマーが実際に適切な材料特性を提供できるかどうかは、当業者には明らかではない。

10

【0005】

US 2011/0183099 A1は、とりわけ人工皮革に適していると言われているバイオベースの熱可塑性エラストマーについて説明している。熱可塑性エラストマーは、テトラヒドロフランモノマーとポリアミド、ポリウレタン、またはポリエステル硬質ブロックの組み合わせに基づいている。US 2013/0022771 A1と同様に、US 2011/0183099 A1には、材料特性を示す実用的な例は含まれていない。EP 2342262 (B1)は、ポリアミドおよびポリテトラメチレングリコールブロックコポリマーを開示している。

【0006】

上記の問題を考慮して、改良された人工皮革を提供する必要があった。

20

【発明の概要】

【0007】

本発明の文脈において、使用されるプラスチックの出発材料として再生可能な原材料を使用することにより、人工皮革のエコバランスを改善することが可能であることが見出された。

【0008】

再生可能な原材料から作られたプラスチックの供給は非常に限られているが、（物理的および化学的）材料の要件を満たす人工皮革に適した組成物を開発することが可能である。特に、人工皮革は、革の外観を実現するために特別な感触（触覚）と、優れた耐引裂性と相まって高い柔軟性を必要とする。

【0009】

本発明による人工皮革の非常に良好な材料特性は、電子ビーム架橋によって天然皮革の特性に向けてさらに改善することができた。これは、例えば、材料の伸びを示す 200°C での低いホットセット値（ $<50\%$ 、架橋材料の熱膨張試験（DIN EN 60811-508、VDE 0473-811-507）で決定）で確認できる。同時に、驚くべきことに、柔軟性の点で非常に良好な値を維持できる。これは、非常に低い σ_{10} 値からわかる。ここで、 σ_{10} 値は 10% の伸びでの強度を示す。

30

【0010】

本明細書に記載の材料の良好な「ホットセット」特性は、一般に、感触および柔軟性特性をあまり変化させない。しかし、優れた「ホットセット」特性により、より広い温度範囲で引き裂き強度特性が向上する。

40

【0011】

再生可能な原材料の使用は、エコバランスの改善につながり、特に石油資源の保護またはそれらの消費に関連する環境被害の回避につながる。さらに、再生可能な原材料は石油に比べて評判が高いため、消費者の受容を高めることができる。特に、人工皮革の製造に使用されるサトウキビは、栽培段階で CO_2 を吸収する（ $60\text{トンCO}_2/\text{年}/\text{ヘクタール}$ ）。

水の消費量も本革に比べて大幅に低く、本革の加工のように有毒な化学物質（クロメート化合物や染料など）は使用されていない。

【0012】

さらに、石油は、代替品に切り替えることが容易に不可能な多くの用途の資源として重要

50

であり、将来の世代のために可能な限り最良に保存する必要がある。

【0013】

人工皮革の製造における1つの課題は、視覚的および感覚的な革の印象を実現すると同時に、天然物に匹敵する材料特性を実現することである。本発明の文脈において、例えば、LLDPEなどのバイオベースのプラスチックの使用は、材料を容易に硬くしすぎる原因となる可能性があることが見出された。現在までに利用できるバイオベースの可塑剤は非常に少ないため、可塑剤を使用すると、BBC（バイオベースの含有量）の値が低下する。したがって、本発明による実施形態では、可塑剤が存在しないか、または1つのバイオベースの可塑剤のみが存在することが好ましい。

【0014】

出発物質からのポリオールのみがバイオベースである部分的にバイオベースのポリウレタンとは対照的に、バイオベースのポリエチレンは、例えば、非常に高いBBC値（例えば、87%）で製造することができる。上記のように、PVCの使用は、そのエコバランスのためにポリウレタンの代替品ではない。特に、本発明による層状材料は、PU人工皮革と比較して改善された機械的特性を有することができる（実施例を参照のこと）。

【0015】

バイオベースのポリエチレン、特にバイオベースのLLDPEは容易に市販されており、高いBBC値で製造できる。しかしながら、本発明において、LLDPEは、人工皮革において所望の柔軟性を提供できないことが示されている。しかし、驚くべきことに、必要な材料特性を提供し、高いBBC値を示すポリエチレン含有ポリマーブレンドを開発することが可能であった。ここでは、ポリエチレンがより柔軟な第2のポリマーと組み合わせられている。特に、バイオベースのLLDPEとバイオベースのEPDMの組み合わせが特に有利であることが証明されている。EPDM（エチレンプロピレンジエンモノマー）は、電子ビームによって非常によく架橋できるため、特に有利である。

【0016】

驚くべきことに、本発明による組成物、特にポリエチレン、好ましくはLLDPEとEPDMの組み合わせは、電子ビームによって非常によく架橋可能であり、光学的、感触、感覚的特性、そして高性能の両方の点で高い皮革のような特性を有する人工皮革を製造することが可能であるはずである。

【図面の簡単な説明】

【0017】

本開示は、図を参照してさらに説明される。

【図1】図1a／bは、1%Expancel 950MB80を200℃（混合要素なし）でさまざまな倍率で押し出した層状材料VKL068を示している。写真を撮る前に、テストサンプル（またはテープ）を分割した。サンプルを分割する目的は、材料のコア、特に染料が分散する方法、および押し出し中にミクロスフェアが膨張した後のマイクロバブルの分布とサイズを観察できるようにすることである。ここで、「混合要素なし・・・押し出した」とは、押出機のスクリュウが搬送要素のみで構成されていることを意味する。原則として、押出機のスクリュウには、搬送要素（これらは特に質量を搬送するのに役立つ）と混合要素（これらは特にさまざまな成分の混合／統合を改善するのに役立つ）がある。したがって、成分の分布は、混合要素により良く／より均一であることが観察できる。画像取得方法：ライカMS5顕微鏡の試料ホルダーに薄膜として撮影する試料を置く。希望の倍率を選択し、JENOPTIKモデルProgRes Speed XT Core5カメラを使用して写真を撮影する。

【図2】図2a／bは、1%Expancel 950MB80を180℃（混合要素なし）でさまざまな倍率で押し出した層状材料VKL070を示している。写真を撮る前に、テストサンプルを分割した。

【図3】図3a／bは、1.5%Expancel 950MB120を200℃（混合要素あり）でさまざまな倍率で押し出した層状材料VKL070を示している。画像を撮影する前に、テストサンプルを分割した。押出中に混合要素を使用すると、カラーマスタ

10

20

30

40

50

ーバッチの分散とマイクロバブルの分布がより均一になることが観察された。ここで、「・・・混合要素あり・・・押し出した」とは、押出機のスクリーが搬送要素と混合要素で構成されていることを意味する。

【図4】図4a／bは、1.5% Expancel 950MB120を200℃（混合要素あり）でさまざまな倍率で押し出した層状材料VKL070を示している。画像はテープの表面から撮影された。

【図5】放射線架橋装置の構造を示す。ここで、符号は次のとおりである。1：放射線架橋装置；2：アクセラレータ；3：SF₆ガスを備えた高電圧発電機圧力タンク；4：アクセラレータチューブ；5：偏向磁石；6：層状材料。

【発明を実施するための形態】

10

【0018】

本発明は、以下の実施形態に関する。

【0019】

1. 次の順序の4つ以上の層を備える層状材料であって、

ーテキスタイル支持層；

ー発泡層A；

ー非発泡最上層；および

ーワニス層；

前記発泡層Aは、

ー第1のポリマーとしての、0～50または10～50、好ましくは0～20重量%のポリエチレン、

20

ー第2のポリマーとしての、10～80または10～50、好ましくは30～80重量%のエチレンプロピレンジエンモノマー（EPDM）、

ー10～40重量%のフィラー、特にチョークなどの炭酸カルシウム、

を有し、前記発泡層Aの有機成分は、ASTM D6866-16方法B（AMS）によって決定された少なくとも50%のバイオベースの炭素含有量（BBC）を有し、前記層状材料の厚さは最大4cmである、層状材料。好ましくは、最上層はまた、ASTM D6866-16方法B（AMS）に従って決定される、少なくとも50%のバイオベースの炭素含有量（BBC）を有する。本明細書に記載のバイオベースの炭素含有量（BBC）の好ましい値は、層Aおよび非発泡最上層の両方に適用される。

30

【0020】

「第1のポリマー」としてのポリエチレンは、（好ましくは発泡）層A中に0～20、20～40、23～28、または20～35重量%の量で存在し得るが、好ましくは0～12または5～12重量%の量で存在し、および／またはEPDMは、25～50重量%、または35～50重量%の量で存在し得るが、好ましくは、35～80または35～65重量%で存在し得る。

【0021】

例えば、ワニス層は、アクリル樹脂、ポリウレタン、および／またはポリテトラフルオロエチレン（テフロン（登録商標））を含むか、またはそれらから構成され得る。

【0022】

40

1a. 少なくとも1つの層Aを含む1つ以上の層を有する層状材料であって、前記層Aは、好ましくは発泡層であり、前記層Aは、

ー第1のポリマーとしての、0～50、好ましくは0～12、または5～12重量%のポリエチレン、好ましくはLLDPE、

ー第2のポリマーとしての、30～80、好ましくは50～80重量%のエチレンプロピレンジエンモノマー（EPDM）、

ー10～40重量%のフィラー、特にチョークなどの炭酸カルシウム、

を有し、（発泡）層Aの有機成分は、ASTM D6866-16方法B（AMS）によって決定される、少なくとも50%のバイオベースの炭素（BBC）含有量を有し、層状材料の厚さは最大4cmである、層状材料。

50

【0023】

1b. 少なくとも1つの層Aを含む1つ以上の層を有する層状材料であって、層Aは好ましくは発泡層であり、前記層Aは、
- 第1のポリマーとしての、6～9、好ましくは約7.5重量%のポリエチレン、好ましくはLLDPE、
- 第2のポリマーとしての、55～65、好ましくは約60重量%のエチレンプロピレンジエンモノマー（EPDM）、
- 10～40重量%のフィラー、特にチョークなどの炭酸カルシウム
を有し、（発泡）層Aの有機成分は、ASTM D6866-16方法B（AMS）によって決定される、少なくとも50%のバイオベースの炭素（BBC）含有量を有し、前記層状材料の厚さは最大4cmである、層状材料。

10

【0024】

2. 前記発泡層Aが、発泡剤を使用して押し出しまたはカレンダー加工されている、実施形態1、1aまたは1bによる層状材料。

【0025】

3. （好ましくは、発泡）層Aのポリエチレンが、VLDPE、LDPE、HDPE、およびLLDPE、好ましくはLLDPEからなる群から選択される、実施形態1、1a、1bまたは2による層状材料。

【0026】

4. 層状材料の厚さが2cmまで、例えば、0.01cm～1.0cmまたは0.01～0.5cmである、実施形態1、1a、1b、2または3による層状材料。

20

【0027】

5. （好ましくは発泡）層A中の第1および第2のポリマーの総量が少なくとも50重量%、または55～60重量%、例えば55～70重量%、好ましくは60～80重量%である、先行する実施形態のいずれかによる層状材料。

【0028】

6. 少なくとも1つのさらなるポリマーが（好ましくは発泡）層Aに存在する、先行する実施形態のいずれかによる層状材料。

【0029】

7. 発泡層が、発泡剤、例えば、アゾジカルボンアミドまたは中空ミクロスフェア、例えば、0.2～10、または0.2～3重量%の量で使用して押し出し、またはカレンダー加工されている、先行する実施形態のいずれかによる層状材料。

30

【0030】

8. （好ましくは発泡）層Aが電子ビームで放射線架橋されている、先行する実施形態のいずれかによる層状材料。上記のように、本発明による層状材料は、改善された特性を達成するために放射線架橋することができる。ただし、これは絶対に必要というわけではない。放射線架橋により、特定の特性（機械的特性、熱抵抗、耐久性など）を向上させることができる。

【0031】

8'. 発泡層が化学的に（例えば、シランまたは過酸化物で）架橋されている、先行する実施形態のいずれかによる層状材料。

40

【0032】

9. （好ましくは発泡）層Aが0.3～1.2g/cm³、例えば0.5～0.8g/cm³の密度を有する、先行する実施形態のいずれかによる層状材料。

【0033】

10. （好ましくは発泡）層A（例えば、厚さが0.1cm）は、1.05MeVの電圧で、少なくとも50kGy、100kGy、150kGy、200kGy、または250kGyのエネルギーで電子ビーム架橋される、先行する実施形態のいずれかによる層状材料。

【0034】

50

11. (好ましくは発泡)層Aが、DIN EN 60811-507 (VDE 0473-811-507) - 架橋材料の熱膨張試験に従って測定される、100%未満、好ましくは50%未満または30%未満、例えば10~30%の200℃でのホットセットを有する、先行する実施形態のいずれかによる層状材料。

【0035】

12. (好ましくは発泡)層Aの(すべての)ポリマーが、ASTM D6866-16方法B (AMS)に従って測定される、少なくとも50%、少なくとも70%、好ましくは少なくとも80%のバイオベースの炭素含有量を有する、先行する実施形態のいずれかによる層状材料。

【0036】

13. (好ましくは発泡)層Aが、DIN EN 60811-501 (VDE 0473-811-501)に従って1mmプレートで測定される、10MPa (メガパスカル)未満、好ましくは7MPa未満、例えば1~7MPa、または1~3MPaの σ_{10} 値を有する、先行する実施形態のいずれかによる層状材料。

【0037】

14. 発泡層で使用される発泡剤が、膨張可能な軽量フィラーまたはガス発生化学発泡剤、例えばアゾジカルボンアミドである、先行する実施形態のいずれかによる層状材料。

【0038】

15. 発泡層が、発泡中空ミクロスフェア、好ましくはポリマーベースの中空ミクロスフェア (例えば、AKZO NOBEL社のEXPANCELまたはSEKISUI社のADVANCEL) または鉱物中空ミクロスフェア (例えば、アルミノケイ酸塩) を含む、先行する実施形態のいずれかによる層状材料。

【0039】

16. 非発泡最上層が、
- 第1のポリマーとしての1~20重量%のポリエチレン、
- 第2のポリマーとしての30~80重量%のエチレンプロピレンジエンモノマー (EPDM)、
- 10~40重量%のフィラー

を含み、最上層の有機成分は、ASTM D6866-16方法B (AMS)によって測定される、少なくとも50%のバイオベースの炭素 (BBC) 含有量を有し、層状材料は最大4cmの厚さを有し、好ましくは、層Aと最上層の材料は同一であるが、最上層が発泡せず、特に発泡剤を含まないという点で異なる、先行する実施形態のいずれかによる層状材料。

【0040】

ワニス層は、好ましくは5~100 μ m、より好ましくは5~20 μ mの厚さであり、好ましくはアクリル樹脂、ポリウレタンおよび/またはポリテトラフルオロエチレン (テフロン) を含むか、またはそれらからなる。ワニス層は、人工皮革に耐紫外線性と心地よい感触を与える。

【0041】

17. フィルムまたはテープの形態の、先行する実施形態のいずれかによる層状材料。

【0042】

18. (好ましくは発泡)層中の第2のポリマーがエチレンプロピレンジエンモノマー (EPDM) またはエチレン-酢酸ビニルコポリマー (EVA) である、先行する実施形態のいずれかによる層状材料。

【0043】

19. (好ましくは発泡)層AのポリエチレンがLLDPEであり、第2のポリマーがエチレン-酢酸ビニルコポリマー (EVA) である、先行する実施形態のいずれかによる層状材料。

【0044】

20. (好ましくは発泡)層AのポリエチレンがLLDPEであり、第2のポリマーがエ

10

20

30

40

50

チレン-プロピレン-ジエンモノマー（EPDM）である、先行する実施形態のいずれかによる層状材料。

【0045】

21．ポリエチレンが、（好ましくは発泡）層Aに0～15、好ましくは1～15重量%の量で存在し、第2のポリマーがエチレンプロピレンジエンモノマー（EPDM）であり、40～80、または40～70、好ましくは40～65重量%の量で存在する、先行する実施形態のいずれかによる層状材料。

【0046】

22．発泡層が以下を含む、好ましくは以下からなる、先行する実施形態のいずれかによる層状材料：

- －1～15重量%のポリエチレン、
- －第2のポリマーとしての50～80重量%のエチレンプロピレンジエンモノマー（EPDM）、
- －10～40重量%のフィラー、例えばチョーク、
- －1～3重量%の膨張中空ミクロスフェアまたは標準発泡剤、
- －0～3重量%のシリコン添加剤
- －0.5～3重量%の酸化防止剤とUV吸収剤。

【0047】

23．発泡層が以下を含む、好ましくは以下からなる、先行する実施形態のいずれかによる層状材料：

- －1～15重量%のポリエチレン、
- －第2のポリマーとしての50～80重量%のエチレンプロピレンジエンモノマー（EPDM）、
- －10～40重量%のフィラー、例えばチョーク、
- －1～3重量%の膨張中空ミクロスフェア、
- －1～3重量%のエチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）、
- －1～2重量%のシリコン添加剤、および
- －0～0.5重量%の酸化防止剤。

【0048】

24．（好ましくは発泡）層Aが顔料および／または染料を含む、先行する実施形態のいずれかによる層状材料。

【0049】

25．（好ましくは発泡）層Aが支持層に直接適用される、先行する実施形態のいずれかによる層状材料。

【0050】

26．支持層が布層である、先行する実施形態のいずれかによる層状材料。

【0051】

27．布層が綿、亜麻繊維およびポリエステル、例えば、50重量%の綿および50重量%のポリエステルから構成される、先行する実施形態のいずれかによる層状材料。

【0052】

28．（好ましくは発泡）層Aがポリ塩化ビニルもポリウレタンも含まない、先行する実施形態のいずれかによる層状材料。

【0053】

29．（好ましくは発泡）層Aが可塑剤を含まないか、またはバイオベースの可塑剤のみを含む、先行する実施形態のいずれかによる層材料。

【0054】

30．層状材料がビーガンであるか、または動物由来の出発材料を含まない、先行する実施形態のいずれかによる層状材料。

【0055】

31．先行する実施形態のいずれかによる層状材料を製造するための方法であって、

10

20

30

40

50

a) 繊維支持層、層 A の組成物、および非発泡最上層の組成物を提供するステップと、
b) ステップ a) のコンポーネントを層状材料に押し出しまたはカレンダー加工するステップと、
c) ステップ b) からの層状材料にワニス層を塗布するステップ
を含む、方法。

第 1 の 3 つの層は、共押し出しまたはカレンダー加工中の作業温度が発泡層と最上層の軟化温度よりも高いため、緊密に結合されている。次に、コーティングは、別のステップで液体分散液として最上層に塗布され、乾燥される。ワニス層を塗布する前に、前処理、例えばコールドプラズマコロナ処理による表面活性化を実行して、最上層の表面を活性化し、ワニスの良好な接着を可能にする必要がある場合がある。

【0056】

32. d) ワニス層の適用の前または後に、層状材料全体が放射線用装置を連続的に通過する、電子ビームによる（好ましくは発泡）層 A、好ましくは非発泡上層の放射線架橋をさらに含む、実施形態 31 に記載の方法。

【0057】

層状材料の照射は、支持層または支持フィルムを含みながら行われるので、支持層または支持フィルムは、照射に耐えることができないなければならない。

【0058】

前述の実施形態およびさらなる実施形態は、それらのすべてを互いに組み合わせることができ、以下により詳細に説明される。

【0059】

層状材料は、1 つ以上、好ましくは少なくとも 4 つまたは正確に 4 つの層を有し、好ましくは、からなる。

【0060】

層の 1 つは層 A であり、これは好ましくは発泡層であり、前記層 A は、

— 第 1 のポリマーとしての 0 ～ 20 重量%のポリエチレン、

— エチレンプロピレンジエンモノマー（EPDM）、エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）、ポリエチレンオクテン（POE）、エチレンブチルアクリレート共重合体（EBA）、およびエチレンメタクリレート共重合体（EMA）からなる群から選択された 30 ～ 80 重量%の第 2 のポリマー、

— 10 ～ 40 重量%のフィラー、特にチョークなどの炭酸カルシウム

を有し、ここで、（発泡）層 A の有機成分は、ASTMD 6866-16 方法 B（AMS）によって決定される、少なくとも 50%、または少なくとも 65% のバイオベースの炭素（BBC）含有量を有し、層状材料は最大 4 cm の厚さを有する。

【0061】

層状材料は、特に発泡フィルムであるか、またはいくつかのフィルムからなり、そのうちの 1 つは発泡フィルム、特に 1 つまたは複数の支持フィルムまたは支持層上の 1 つまたは複数の発泡フィルムである。支持フィルムまたは支持層は、例えば、綿層であり得る。必要に応じて、さまざまな層またはフィルムと一緒に結合することができる。

【0062】

層状材料には、次の順序で 4 つ以上の層がある：

— テキスタイル支持層；

— 発泡層 A；

— 非発泡最上層；および

— ワニス層。

【0063】

必要に応じて、さらに層が存在する。次に、これらを外側、すなわち繊維支持層またはワニス層に塗布することができ、および／または繊維支持層と発泡層 A との間、および／または発泡層 A と非発泡の最上層との間、および／または非発泡性の最上層とワニス層との間に配置することができる。

10

20

30

40

50

【0064】

テキスタイル支持層は、柔軟性および引裂き抵抗を提供するテキスタイル、例えば、ポリエステルまたはポリエステル／綿または綿または麻織物、好ましくは綿からなる。特に、ここでは織布または不織布（フロー）繊維が使用される。発泡層Aは柔らかくしなやかであるため、感触に影響を与える。最上層は、外側から見える層である。したがって、上にあるワニス層は透明でなければならない。したがって、それは色をもたらし、通常はパターン、できれば革の外観でエンボス加工されている。ワニス層は、滑走に関して革のような特性を付与する。つまり、ゴムのような接着特性を示さない。

【0065】

（発泡）層Aのポリエチレンは、VLDPPE、LDPE、HDPE、およびLLDPPE、好ましくはLLDPPEからなる群から選択することができる。ポリエチレンタイプの組み合わせも可能である。

10

【0066】

本発明の文脈において、VLDPPE（超低密度ポリエチレン）という用語は、好ましくは、ISO1183に従って決定される、 $0.880\text{ g/cm}^3 \sim 0.915\text{ g/cm}^3$ の範囲の密度を有するポリエチレンを指す。

【0067】

本発明の文脈において、LDPE（低密度ポリエチレンまたは分岐ポリマー鎖のために低密度のポリエチレン）という用語は、好ましくは、ISO1183に従って決定される、 $0.910\text{ g/cm}^3 \sim 0.940\text{ g/cm}^3$ の範囲の密度を有するポリエチレンを指す。

20

【0068】

本発明の文脈において、HDPE（高密度ポリエチレン）という用語は、好ましくは、ISO1183に従って決定される、少なくとも 0.940 g/cm^3 、例えば、最大 0.970 g/cm^3 の密度を有するポリエチレンを指す。

【0069】

本発明の文脈において、用語LLDPPE（線状低密度ポリエチレン、またはポリマー分子が短い分岐のみを有する線状低密度ポリエチレン）は、好ましくは、ISO1183に従って決定される、 $0.915\text{ g/cm}^3 \sim 0.925\text{ g/cm}^3$ の範囲の密度を有するポリエチレンを指す。

30

層状材料の厚さは最大4cmで、用途の種類や製造される最終製品によって異なる。厚さはまた、最大2cm、例えば、 $0.01\text{ cm} \sim 1.0\text{ cm}$ または $0.01 \sim 0.5\text{ cm}$ であり得る。（好ましくは発泡）層Aは、例えば、 $0.3 \sim 1.2\text{ g/cm}^3$ 、例えば、 $0.5 \sim 0.8\text{ g/cm}^3$ の密度を有することができる。

【0070】

（発泡）層A中の第1および第2のポリマーの総量は、例えば、少なくとも50重量%、または60重量%、例えば、60～90重量%であり得る。合計量は、使用するフィラーの量によって異なる。フィラーを使用すると製品が安価になるが、フィラーの量が増えると材料特性に悪影響を及ぼす。驚くべきことに、約30%の量のフィラーが使用されたが、本発明による層状材料の材料特性は非常に良好である（実施例を参照）。

40

【0071】

（好ましくは発泡）層Aはまた、さらなるポリマー、例えば、1つまたは2つのさらなるポリマーを含み得る。これらのさらなるポリマーは、例えば、1～20重量%または1～10重量%の量で存在し得る。しかしながら、好ましくは、（好ましくは発泡）層Aは、ポリ塩化ビニルもポリウレタンも含まない。

【0072】

（好ましくは発泡）層Aは、発泡剤、例えば、アゾジカルボンアミドまたは中空マイクロスフェアを、例えば、重量で0.2～10、または0.2～3%の量で使用して押し出すことができる。押し出しは、例えば、 $120^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$ で実施することができる。押し出しは、混合要素の有無にかかわらず実行することができる。同様に、例えば100～17

50

0℃、好ましくは120～150℃、より好ましくは130～140℃の温度で、加熱されたロールを使用して、カレンダーリングプロセスで層を生成することが可能である。

【0073】

好ましくは、発泡剤の使用は、300μm未満、好ましくは200μm未満の細孔径を有する発泡体構造をもたらす、例えば、細孔は、10～200μmの間の直径を有する。細孔径は、電子顕微鏡または光学顕微鏡を使用して決定することができる。例えば、選択した細孔の周囲の半径にある20個の細孔がすべて必要な直径を持っている場合、細孔の直径が10～200μmであるという特性が満たされる。

【0074】

ミクロスフェア／中空ミクロスフェアは、配合（すべての原材料の混合）中に混合されないことが好ましく、押出またはカレンダーリング中にのみ使用される。押し出し／カレンダー加工された層の材料は、マイクロバブルでいっぱいになる（例えば、直径が約50～約150μm、図1～4を参照）。これにより、層状材料がさらに柔軟になり、快適になる（ソフトタッチ）。同様に、ガス発生化学発泡剤を使用することができる。これは、ミクロスフェア／中空ミクロスフェアよりも費用効果が高い。

【0075】

（好ましくは発泡）層Aは、所望の材料特性を達成するために電子ビームで架橋することができる。電子ビーム架橋は、高真空中で最大1,000万ボルトの高電圧によって電子をほぼ光速まで加速する装置を使用して実行できる。高電圧発生器に加えて、この目的のための装置は、照射される表面に偏向磁石を介して電子を向ける加速管を持っている。電子加速器を使用して、層状材料は数秒以内に架橋される。均一な照射、つまり均一な架橋は、特別に適合された取り扱いシステムによって保証される。ここで、電子ビームはX方向とY方向に偏向され、均一な放射線場を生成する。この放射線場を製品（人工皮革）が1回または数回連続して通過し、架橋が行われる。

【0076】

放射線架橋では、化学架橋のように過酸化物やシランがプラスチックコンパウンドに組み込まれない。したがって、プラスチックには、水、メタン、アルコールなどの二次生成物または開裂生成物がほとんどまたはまったく形成されない。架橋プロセスは、フィラメント分子（アモルファス相）を互いに化学的に結合する。これにより、3次元ネットワークが作成される。フィラメント分子は（温度に関係なく）自由に動くことができなくなる。溶融温度を超えると、材料は流動できなくなるが、ゴム状の弾性状態に変化する。第1および第2のポリマー、または存在し得る他の任意のポリマー間の定量的比率は、赤外分光法を使用して決定することができる。

【0077】

（好ましくは発泡）層A（例えば、厚さ0.1cm）は、少なくとも50kGy、100kGy、150kGy、200kGy、または250kGyのエネルギーで、1.05MeVの電圧で電子ビーム架橋することができる。放射エネルギー量は、目的の材料特性に応じて選択できる。エネルギーが高いほど架橋度が高くなり、柔軟性が低下するが、ホットセット値も低くなる。層Aは、DIN EN 60811-507（VDE 0473-811-507）-架橋材料の熱膨張試験に従って測定して、100%未満、好ましくは50%未満または30%未満、例えば10～30%の200℃のホットセットを持つことができる。例えば、「30/10」の値は、次のことを意味する：ホットセット30%（15分後の200℃での+30%の伸び（標準で定義された負荷の下、通常は20N/cm²）／ホットセット10%（負荷を取り除いてから5分後（重量なし）、200℃での+10%伸び）。

【0078】

架橋の過程で、少なくとも層Aの構造が変化する（そして、内部でも十分に高い電圧で、電圧が適切に選択される）。通常、1g/cm³の材料密度で10MeVの電子ビームは40mmの深さまで透過できる。好ましくは、少なくとも50%、好ましくは少なくとも60%、または少なくとも70%、さらに好ましくは少なくとも80%、例えば70～9

10

20

30

40

50

0%の架橋度が達成される。架橋の程度は、特にDIN EN ISO 10147:2013またはDIN ISO 6427に従って、既知の抽出方法を使用して決定できる。

【0079】

層Aの有機成分は、ASTM D6866-16方法B(AMS)に従って決定された、少なくとも50%、少なくとも60%、好ましくは少なくとも70%のバイオベースの炭素含有量を有する。バイオベースの炭素含有量とは、有機フィラーや添加剤を含む、A層のすべての炭素含有成分を指す。好ましくは、フィラーを含まない有機成分のBBCはまた、ASTM D6866-16方法B(AMS)に従って決定されて、少なくとも50%、少なくとも60%、好ましくは少なくとも70%である。

【0080】

層Aは、DIN EN 60811-501(VDE 0473-811-501)に従って、1mmプレート上で測定される、10MPa未満、好ましくは7MPa未満、例えば0.5~7MPa、または0.5~3MPaの σ_{10} 値を持つことができる。

【0081】

拡張可能な軽量フィラーは、発泡層A(または層状材料の別の発泡層)の発泡剤として使用できる。例えば、発泡中空ミクロスフェア、好ましくはポリマーベースの中空ミクロスフェア(例えば、AKZO NOBEL社のEXPANCELまたはSEKISUI社のAVADANCEL)または鉱物ベースの中空ミクロスフェア(例えば、アルミノケイ酸塩)が含まれ得る。

【0082】

シリコン添加剤は、特に材料の加工性を改善するために使用することができ、特にポリジメチルシロキサンを使用することができ、例えば、ダウコーニング社の添加剤DC50-320、おそらくエポニック社のテゴマーV-Si4042またはテゴプレン5885も使用できる。本発明の文脈で使用できる他の添加剤は、例えば、酸化防止剤(例えば、Songwong社のSongnox1010、またはAlbemarle社のEthanox310)、UV吸収剤(BASF社のTinuvin111およびChimassorb、クラリアント社のHostavin)、ヒンダードアミン光安定剤(HALS、UV+酸化防止剤)。添加剤は、例えば、0~10重量%、好ましくは0.5~3重量%の量で使用することができる。

【0083】

特に、層の材料は人工皮革の形である。ここで、層材料はまた、架橋または非架橋の形態で使用することができる。人工皮革を製造するために、支持層に適用されるフィルムを製造することができる。したがって、層材料は、フィルムまたはテープの形態である。フィルムは、例えば、2~3mの幅の広いスロットダイで押し出すか、圧延機でカレンダー加工することができる。

【0084】

例えば、層Aの第2のポリマーは、エチレンプロピレンジエンモノマー(EPDM)、またはエチレン-酢酸ビニルコポリマー(EVA)であり得る。例えば、層AのポリエチレンはLLDPEであり得、第2のポリマーはエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)であり得る。あるいは、層AのポリエチレンはLLDPEであり得、第2のポリマーはエチレンプロピレンジエンモノマー(EPDM)であり得る。

【0085】

一実施形態では、ポリエチレンは、(好ましくは発泡)層A中に0~15、または5~15、好ましくは5~12重量%の量で存在し、第2のポリマーは好ましくはエチレンプロピレンジエンモノマー(EPDM)であり、30~80、または60~80重量%の量で存在する。

【0086】

一実施形態では、発泡層Aは、好ましくは以下からなる：

—0~15または1~15重量%のポリエチレン、

—第2のポリマーとしての50~80重量%のエチレンプロピレンジエンモノマー(EP

10

20

30

40

50

DM)、

- － 10～40重量%のフィラー、例えばチョーク、
- － 1～3重量%の膨張中空ミクロスフェア、
- － 0～3重量%のシリコン添加剤
- － 0.5～3重量%の酸化防止剤とUV吸収剤。

【0087】

原則として、フィラーの選択は制限されていない。炭素ベースの有機フィラーの場合、層A全体で目的の高いBBC値を得るには、高いBBC値が必要である。可能なフィラーは、例えば、チョーク、木質繊維、木粉、乾燥リンゴ粉、カオリン、タルク、三水酸化アルミニウム(ATH)、および二水酸化マグネシウム(MDH)である。フィラーはブレンドとしても使用できる。層状材料のエコバランスに関しては、天然のフィラー、例えば、炭酸カルシウム(チョークなど)、木質繊維、木質粉末、乾燥リンゴ粉、カオリン、またはタルク、またはそれらの混合物が好ましい。植物ベースのフィラーの場合、層全体のBBCが高くなり得る。

10

【0088】

一実施形態では、発泡層Aは、好ましくは以下からなる：

- － 0～20または5～12重量%のポリエチレン、
- － 第2ポリマーとしての35～65重量%のエチレンプロピレンジエンモノマー(EPDM)、
- － 20～35重量%のフィラー、例えばチョーク、
- － 1～3重量%の膨張中空ミクロスフェア、または固体の膨張剤なし、
- － 1～3重量%のエチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)、
- － 1～2重量%のシリコン添加剤(シリコン+EVA)、および
- － 0～0.5重量%の酸化防止剤の。

20

エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)は、シリコンポリマーとのブレンド、例えばダウコーニングMB50-320(EVA/シリコン、50/50)として使用できる。フィラーの比率を増やすと、製品の費用効果は高くなるが、柔軟性が低下する。

【0089】

層状材料の一実施形態では、発泡層Aは、以下の構成要素を有し、好ましくは以下からなる：

30

- － 0～20重量%のポリエチレン、
- － 第2のポリマーとしての35～65重量%のエチレンプロピレンジエンモノマー(EPDM)、
- － 20～35重量%のフィラー、好ましくはチョークまたは木質繊維、
- － 1～3重量%の膨張有機ポリマー中空ミクロスフェア、または固体膨張剤なし、
- － 0～2重量%のシリコン添加剤、および
- － 0～0.5重量%の酸化防止剤。

【0090】

層状材料の別の実施形態では、発泡層Aは、以下の構成要素を有し、好ましくは以下からなる：

40

- － 1～10、好ましくは6～9重量%のポリエチレン、
- － 第2のポリマーとしての60～80重量%のエチレンプロピレンジエンモノマー(EPDM)、
- － 10～40重量%のフィラー、好ましくはチョークまたは木質繊維、
- － 1～3重量%の膨張有機ポリマー中空ミクロスフェア、
- － 0～2重量%のシリコン添加剤、および
- － 0～0.5重量%の酸化防止剤。

【0091】

層状材料の別の実施形態では、発泡層Aは、以下の構成要素を有し、好ましくは以下からなる：

50

- － 1 ～ 10、好ましくは 6 ～ 9 重量%のポリエチレン、
- － 第 2 のポリマーとしての 60 ～ 80 重量%のエチレンプロピレンジエンモノマー（EPDM）、
- － 10 ～ 40 重量%のフィラー、好ましくはチョークまたは木質繊維、
- － 1 ～ 3 重量%のガス発生化学発泡剤、
- － 0 ～ 2 重量%のシリコン添加剤、および
- － 0 ～ 0.5 重量%の酸化防止剤。

【0092】

さらに、（好ましくは発泡）層 A は、顔料および／または染料を含み得る。

【0093】

層状材料が複数の層を有する場合、層 A は、裏打ち層、例えば布層に適用され得る。例えば、布層は、綿、亜麻繊維、およびポリエステル、例えば、50 重量%の綿および 50 重量%のポリエステルでできていてもよい。層状材料全体の高い B B C 値を達成するために、支持層および各追加層はまた、高い B B C 値を有し得る。次に、層状材料は、ASTM D 6866-16 方法 B（AMS）に従って決定された、少なくとも 50%、好ましくは少なくとも 70%、さらには少なくとも 80%の全体的な B B C を有し得る。

【0094】

好ましくは、層状材料は、可塑剤を含まないか、またはバイオベースの可塑剤のみを含む。非バイオベースの可塑剤を使用すると、層 A の B B C 値が低下するが、これは望ましくない。

【0095】

一実施形態では、層状材料はビーガンであるか、または動物由来の出発材料を含まない。

【0096】

本発明はさらに、以下を含む、先行する実施形態のいずれかによる層状材料を製造するための方法に関する：

- a) 本明細書に記載の実施形態のいずれか、例えば実施形態 1 ～ 30 による（好ましくは発泡）層 A の組成物を提供すること、
- b) ステップ a) の組成物を層状材料に押し出すかまたはカレンダーすること。

【0097】

さらに、この方法は、c)（好ましくは発泡）層 A の電子ビームによる放射線架橋、それにより好ましくは最上層も架橋し、照射装置を介して層 A または層状材料全体を連続的に通過させるステップをさらに含み得る。

【0098】

さらなるステップにおいて、押し出された／カレンダー加工された（好ましくは発泡）層 A を支持層に適用することができる。支持層または支持フィルムが照射に抵抗するかどうかに応じて、照射は、（好ましくは発泡）層 A を支持層または支持フィルムに適用する前または後に行うことができる。

【0099】

押し出しは、混合要素を使用して実施することが好ましい。これにより、染料とマイクロバブルがより均一に分布する。

【0100】

したがって、本発明はまた、本発明による方法を使用して製造された層状材料に関する。発明はまた、上記のような 4 つ以上の層を有する層状材料に関する。ここで、層 A の以下の組成物は、押し出され／カレンダー加工される。

- － 第 1 のポリマーとしての、0 ～ 20、好ましくは 5 ～ 15、1 ～ 10 重量%のポリエチレン、
- － エチレンプロピレンジエンモノマー（EPDM）、エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）、ポリエチレンオクテン（POE）、エチレンブチルアクリレート共重合体（EBA）、およびエチレンメタクリレート共重合体、好ましくは EPDM からなる群から選択される 30 ～ 80 重量%の第 2 のポリマー、

10

20

30

40

50

ー 10 ～ 40 重量% のフィラー、特にチョークなどの炭酸カルシウム、
ここで、発泡層の有機成分は、ASTM D6866-16 方法 B (AMS) によって決定される、少なくとも 50% のバイオベースの炭素 (BBC) 含有量を有し、層状材料は、最大 4 cm の厚さを有する。この実施形態は、本明細書に記載の実施形態のいずれか、特に実施形態 2 ～ 30 と組み合わせることができる。

【0101】

本明細書に記載のすべての実施形態、特に実施形態 2 ～ 30 と組み合わせることができる本発明の一実施形態では、本発明は、以下を含む、少なくとも 1 つの (好ましくは発泡) 層 A を有する層状材料に関する：

ー 第 1 のポリマーとしての、0 ～ 20、好ましくは 1 ～ 10 重量% のポリエチレン、
ー エチレンプロピレンジエンモノマー (EPDM)、エチレン酢酸ビニル共重合体 (EVA)、ポリエチレンオクテン (POE)、エチレンブチルアクリレート共重合体 (EBA)、およびエチレンメタクリレートコポリマー (EMA) からなる群から選択される 50 ～ 90、好ましくは 60 ～ 80 重量% の第 2 のポリマー、
ー 10 ～ 40 重量% のフィラー、特にチョークなどの炭酸カルシウム、ここで、(発泡) 層の有機成分は、ASTM D6866-16 方法 B (AMS) によって決定される、少なくとも 50% のバイオベースの炭素 (BBC) 含有量を有し、層状材料は最大 4 cm の厚さを有する。

【0102】

定義：

「重量%」という用語は、組成物の総重量を指す。

【0103】

本明細書で使用される「ポリマー」という用語は、一緒に結合された多数の繰り返し単位 (モノマー) を有する分子を指し、有機モノマーが好ましい。あるタイプのポリマー (例えば、「第 1 のポリマー」) は、モノマーの性質によって、別のタイプのポリマー (例えば、「第 2 のポリマー」) と区別される。本明細書で使用される「コポリマー」という用語は、複数のタイプのモノマーを有するポリマーを指す。

【0104】

「バイオベース」という用語は、ここでは炭素含有有機材料のみを指すために使用され、「BBC」または「バイオベースの含有量」は、総炭素に対して存在するバイオベースの炭素の量を示す。石油由来の材料の場合、BBC は 0% に等しくなる。再生可能資源のみから作られたポリマーの場合、BBC は 100% に等しくなる。

【0105】

バイオベースの炭素は、 ^{14}C 同位体を多く含んでいる。 ^{14}C 同位体は大気中の照射によってのみ形成され、ゆっくりと崩壊するため、大気中の放射線に長時間さらされていない石油由来の物質には ^{14}C 同位体がない。一方、近年 (1 ～ 1000 年、1 ～ 500 年、1 ～ 100 年) 大気中の CO_2 を代謝している植物は、 ^{14}C 同位体の含有量が高い。

【0106】

BBC 値またはバイオベースのフラクションは、標準の「ASTM D6866-16 メソッド B (AMS)」 (参照は特にシュウ酸 II) を使用して、特に AMS (加速器質量分析) を使用して決定できる。ここで、考慮される材料中の有機炭素の総含有量、例えば、本発明による層状材料またはその (発泡) 層 A、または層状材料の成分が基礎として採用され、 ^{14}C 同位体の割合が決定される。この目的のために、有機炭素は酸化的に変換される (例えば、燃焼または還元銅酸化物 (金属線 / 粉末) との反応によって、例えば 900 ° (ただし、石灰燃焼または存在する他の無機フィラーの酸化につながる温度未満で) CO_2 に変換される。その後、炭酸カルシウムなどの無機材料は不活性のままであり、共測定されない。生成された CO_2 は、一連のドライアイス / メタノールウォータートラップ (～ -78 °C) で処理され、そして、サンプルの性質に応じて、必要に応じて一連の窒素 / ペンタントラップ (～ -129 °C) でさらに精製される。次に、AMS 測定用の元素状炭素 (グラファイト) は、例えば、ボッシュ反応 (Manning MP、Reid

R C.、**「鉄触媒の存在下でのC-H-Oシステム」Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development 1977、16:358-61**）を用いて行われる。Vogelら、**「加速器質量分析で使用するための触媒的に凝縮された炭素の性能」、Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 1984 B5(2):289-93**をも参照。測定 of 校正は、シュウ酸II標準に基づいている。US2013022771によると、1%のBBCは、 1.2×10^{-14} の $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 同位体比に対応する。

【0107】

本発明によるコーティング材料の成分の文脈における「天然」という用語は、使用されるその形態の成分が天然に存在し、合成的に生成されていないことを意味する。例えば、木粉やチョークなどのフィラー、および特定の鉱物フィラー（例えば、炭酸塩、水酸化物、硫酸塩、酸化物、またはケイ酸塩）は「天然」であるが、有機ポリマー、化学修飾（シラン修飾）材料、または特定の鉱物フィラー（例えば、沈殿した炭酸塩、発熱性シリカ、または沈殿した水酸化物）は、「合成」または「非天然」として分類される。

【0108】

したがって、本発明の範囲内で、ASTM D6866に従って決定される、少なくとも50%、少なくとも70%、好ましくは少なくとも80%のバイオベースの炭素含有量を有する材料が一般的に好ましい。

【0109】

例えば、Braskem社（ブラジル）またはFKuR社（ドイツ）は、BBCが87%を超えるバイオベースのポリエチレン（LLDPE）を提供している。BBCが70%のバイオベースのEPDMは、例えば、ARLANXEO（オランダ）社から入手可能である。

【0110】

実施例

本発明による層状材料の製造は、以下に記載するように実施することができる。

【0111】

第1のステップは、コンパウンドのさまざまなコンポーネントを均一に混合することである。これは、層状材料の押し出しまたはカレンダーリングに使用される。バスニーダーは、この目的のために有利に使用することができる。まず、配合システム全体を洗浄して組み立てる必要がある。Expancelミクロスフェアなどの発泡剤とカラーマスターバッチを除くさまざまな原材料が、コンパウンドの目的の組成に応じて計量され、バスニーダーに組み込まれる。

【0112】

温度プロファイルは、十分なせん断がさまざまなコンポーネントの良好な分布を可能にするように、原材料に応じて選択される。化合物の塊を造粒し、次に対応する顆粒を室温まで冷却する。

【0113】

第2のステップは、上記で作成した顆粒を使用してフィルムを押し出しまたはカレンダー加工することである。例えば、幅の広いスロットダイを備えた押出機は、その幅が、製造される人工皮革コイルまたは層状材料の幅に応じて選択され、この目的のために有利に使用することができる。まず、押出システム全体を洗浄して組み立てる必要がある。顆粒、今回は発泡層用の発泡剤、例えば、エクспанセルミクロスフェア、およびカラーマスターバッチを、化合物の所望の組成に従って計量し、および／または押出機に組み込む。好ましくは、ミクロスフェアおよびカラーマスターバッチが十分かつ均一に分配され得るように、搬送および混合要素を備えたスクリュウが使用される。

【0114】

温度プロファイルは、出発物質（粒状の化合物）に応じて、特にミクロスフェアの最適な膨張を可能にするミクロスフェアのタイプに応じて選択される。

10

20

30

40

50

【0115】

発泡層と共押出しされた最上層には発泡剤を使用していない。最上層のコンパウンドは、発泡層のコンパウンドと同じにすることができる。ただし、化合物はわずかに異なる場合があるが、いずれの場合もバイオベースである。ただし、発泡剤は含まれていない。次に、両方のコンパウンドがテキスタイルキャリア材料（綿、綿／ポリエステルなど）に共押出しされる。

【0116】

第3のステップでは、ワニスで最上層の表面に塗布して乾燥させる。

【0117】

ワニス層を塗布する前に、コールドプラズマコロナ処理による表面活性化などの前処理を使用して、最上層の表面を活性化し、ワニスの良好な接着を可能にする必要がある場合がある。

【0118】

次に、第4のステップにおいて、必要に応じて、以前に得られたビーガンバイオベースの人工皮革フィルムまたは層状材料の放射線架橋を実施することが可能である。放射線量、したがって対応する架橋密度は、意図された用途に応じて選択される。膜厚が約1mmで、電圧が1.05MeVの場合、25から300K Gy、好ましくは50から100K Gyの放射線量を有利に選択することができる。

【0119】

上記の方法と下記の出発材料を使用して、層状材料サンプルVKL068、VKL070、VKL074、VKL075（表1を参照）、およびVKL062、VKL063、VKL064、VKL065、VKL066、VKL067、およびVKL069（表2を参照）準備した。

【0120】

SLL318は、BRASKEM／Brazil社（ヨーロッパではFKUR社（ドイツ）で代表される）のバイオベースのLLDPE（リニア低密度ポリエチレン）である。バイオベースの含有量は少なくとも87%である。

【0121】

Hydrocarb 95T-OGは、OMYA社の天然チョークである。

【0122】

DC 50-320は、ダウコーニング社のシリコン添加剤（キャリアとしてEVAポリマーに50%のシリコン）である。

【0123】

Keltan ECO 5470は、ARLANXEO社（オランダ）のバイオベースのEPDMである。

Keltan 5508 ECOは、ARLANXEO社（オランダ）のバイオベースのEPDMである。

【0124】

Expancel 950MB80は、AKZO NOBEL社（スウェーデン）のミクロスフェアであり、熱（特定の温度から、タイプに応じて約120～約200℃）で非常に膨張できる。

【0125】

Songnox 1010はフェノール系酸化防止剤である。

10

20

30

40

【表 1】

	VKL068	VKL074	VKL070	VKL075
SLL318 (LLDPE)	33.50	33.50	25.00	25.00
Hydrocarb 95T-OG (チョーク)	29.50	28.00	29.50	27.50
DC 50-320 (EVA ベース、シリコーン添加剤)	2.00	2.00	2.00	2.00
Keltan ECO 5470 (EPDM)	33.70		42.20	
Keltan 5508 ECO=チョーク入りのKeltan ECO 5470粉 (EPDM)		35.20		44.20
Expancel 950 MB 80 (マイクロスフェア)	1.00	1.00	1.00	1.00
Songnox 1010 (酸化防止剤)	0.30	0.30	0.30	0.30
合計	100.00	100.00	100.00	100.00
カラーマスターバッチ (オプション)	2%ブラック MB	2%ブラック MB	2%ブラック MB	2%ブラック MB
力学1mmプレート σ (強度) (MPa)	21.4 ¹⁾ 18.3 ²⁾ 17.7 ³⁾	20.3 ¹⁾	16.2 ¹⁾ 18.0 ²⁾ 16.1 ³⁾	20.5 ¹⁾
力学1mmプレート ϵ (破断伸び) (%)	>800 ¹⁾ >600 ²⁾ 522 ³⁾	942 ¹⁾	>700 ¹⁾ >600 ²⁾ 515 ³⁾	917 ¹⁾
力学1mmプレート σ_{10} (10%延びでの強度) (MPa)	4.5 ¹⁾ 4.4 ²⁾ 4.8 ³⁾	4.0 ¹⁾	3.3 ¹⁾ 3.5 ²⁾ 3.2 ³⁾	2.8 ¹⁾
ホットセット (200℃)	50/10 ²⁾ 25/5 ³⁾	---	35/10 ²⁾ 15/5 ³⁾	---
BBC (バイオベース含有量) の計算値	74.80%	74.80%	72.75%	72.75%
ASTM D6866-16方法B (AMS) に従ってBetaAnalyticによって測定されたBBC (バイオベース含有量)	74.80%	75.01%	72.75%	72.78%

¹⁾ 架橋なし²⁾ 50 kGyで架橋³⁾ 100 kGyで架橋

10

20

30

40

50

【表 2】

	VKL 0 6 2	VKL 0 6 3	VKL 0 6 4	VKL 0 6 5	VKL 0 6 6	VKL 0 6 7	VKL 0 6 9
S L L 3 1 8 (L L D P E)	38.00	37.00	37.00	37.00	36.70	36.70	30.00
H y d r o c a r b 9 5 T-O G	29.70	29.70	29.70	29.70	29.50	29.50	29.50
D C 5 0-3 2 0 (E V Aベース)	2.00	3.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
K e l t a n E C O 5 4 7 0	30.00	30.00	30.00	30.00	29.50	29.50	37.20
E x p a n c e l 9 5 0 M B 8 0			1.00		2.00		1.00
E x p a n c e l 9 8 0 M B 1 2 0				1.00		2.00	
S o n g n o x 1 0 1 0	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
カラーマスターバツ チ	2 %ブ ラック MB	2 %ブ ラック MB	2 %ブ ラック MB	2 %ブ ラック MB	2 % ブラッ クMB	2 % ブラッ クMB	2 %ブ ラック MB
力学1mmプレート σ (強度) (MP a)	20.7 ¹⁾ 16.8 ⁴⁾ 14.7 ⁵⁾	21.4 ¹⁾ 17.0 ⁴⁾ 16.5 ⁵⁾	18.9 ¹⁾	19.2 ¹⁾	19.0 ¹⁾ 16.9 ³⁾ 16.7 ⁴⁾	18.2 ¹⁾ 16.8 ³⁾ 16.1 ⁴⁾	19.0 ¹⁾ 18.2 ²⁾ 16.5 ³⁾
力学1mmプレート ε (破断伸び) (%)	796 ¹⁾ 553 ⁴⁾ 392 ⁵⁾	832 ¹⁾ 441 ⁴⁾ 410 ⁵⁾	808 ¹⁾	793 ¹⁾	838 ¹⁾ 527 ³⁾ 471 ⁴⁾	796 ¹⁾ 525 ³⁾ 453 ⁴⁾	1101 ¹⁾ >600 ²⁾ 527 ³⁾
力学1mmプレート σ_{10} (10%伸びで の強度) (MP a)			4.7 ¹⁾	4.7 ¹⁾	5.3 ¹⁾ 5.2 ³⁾ 5.1 ⁴⁾	5.1 ¹⁾ 5.1 ³⁾ 5.4 ⁴⁾	4.0 ¹⁾ 4.0 ²⁾ 4.0 ³⁾
ホットセット (20 0℃)	30/5 ²⁾ 15/5 ³⁾	30/10 ²⁾ 15/5 ³⁾			30/10 ²⁾ 30/5 ³⁾	30/10 ²⁾ 25/5 ³⁾	40/10 ²⁾ 20/5 ³⁾
B B C (バイオベ ース含有量)	76.90%	75.66%	75.66%	75.66%	74.58%	74.58%	73.96%

- 1) 架橋されていない
- 2) 50 k G y で架橋
- 3) 100 k G y で架橋
- 4) 150 k G y で架橋
- 5) 200 k G y で架橋

V K L 0 7 0 の機械的特性は、P V C または P U R 人工皮革と比較して特に優れているように見える。50 または 100 K G y で架橋した場合、破断伸び > 500 % および強度 > 16 M P a。ホットセット値は低いことが望ましい。これは、有機成分のバイオベース含有量 (B B C) が 72 % を超えており、材料が放射線架橋後に非常によく架橋されている

ことを意味する。PVCまたはPURで作られた標準的な人工皮革の場合、BBCはわずか0%である。

【表3】

	LKL086
SLL318 (LLDPE)	7.50
Hydrocarb 95T-OG (チョーク)	27.70
DC 50-320 (EVAベース、シリコーン添加剤)	2.00
Keltan ECO 5470 (EPDM)	
Keltan 5508 ECO=Keltan 5508 ECO=チョーク入りのKeltan ECO 5470粉 (EPDM)	62.50
Expancel 950 MB 80 (ミクロスフェア)	
Songnox 1010 (酸化防止剤)	0.30
合計	100.00
カラーマスターバッチ (オブション)	2%ブラックMB
力学1mmプレート (強度) (MPa)	16.1 ¹⁾
力学1mmプレート ϵ (破断伸び) (%)	918 ¹⁾
力学1mmプレート σ_{10} (10%伸びでの強度) (MPa)	1.2 ¹⁾
ホットセット (200℃)	---
BBC (バイオベース含有量)	67%

¹⁾ 架橋されていない

大量のEPDMと少量のLLDPEを使用すると、 σ_{10} 値が大幅に減少する。これは、人工皮革を使用する場合に特に有利であるため、特性が硬くなりすぎたり、紙のようになったりすることはない、代わりに革のような柔軟性が得られる。

【0126】

本発明はまた、「請求項」という用語が「実施形態」を意味する以下の実施形態に関する。

1. 少なくとも1つの層Aを含む、1つまたは複数の層を有する層状材料であって、

- －第１のポリマーとして１０～５０重量％のポリエチレン、
 - －エチレンプロピレンジエンモノマー（ＥＰＤＭ）、エチレン酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）、ポリエチレンオクテン（ＰＯＥ）、エチレンブチルアクリレート共重合体（ＥＢＡ）、およびエチレンメタクリレート共重合体（ＥＭＡ）からなる群から選択された１０～５０重量％の第２のポリマー、
 - －１０～４０重量％のフィラー
- を含み、層Ａの有機成分は、ＡＳＴＭ Ｄ６８６６－１６方法Ｂ（ＡＭＳ）によって決定された、少なくとも５０％のバイオベースの炭素含有量（ＢＢＣ）を有し、層状材料の厚さは最大４ｃｍである。
- ２．前記層Ａが発泡層である、請求項１に記載の層状材料。
- ３．前記発泡層Ａが発泡剤を使用して押し出されている、請求項２に記載の層状材料。
- ４．前記発泡層Ａが電子ビームで放射線架橋されている、請求項１～３のいずれか一項に記載の層状材料。
- ５．前記発泡層Ａが、ＤＩＮ ＥＮ ６０８１１－５０７に従って測定される、１００％未満、好ましくは５０％未満の２００℃でのホットセットを有する、請求項１～４のいずれか一項に記載の層状材料。
- ６．前記発泡層Ａにおいて、膨張軽量フィラーが発泡剤として使用される、請求項２～５のいずれか一項に記載の層状材料。
- ７．人工皮革の形態の、請求項１～６のいずれか一項に記載の層状材料。
- ８．前記発泡層Ａの第２のポリマーが、エチレン－プロピレンジエンモノマー（ＥＰＤＭ）またはエチレン－酢酸ビニルコポリマー（ＥＶＡ）である、請求項１～７のいずれか一項に記載の層状材料。
- ９．前記発泡層が、
- －２０～３５重量％のポリエチレン、
 - －第２のポリマーとしての３０～５０重量％のエチレンプロピレンジエンモノマー（ＥＰＤＭ）、
 - －２０～３５重量％のフィラー、
 - －１～３重量％の膨張中空ミクロスフェア、
 - －０～３重量％のシリコン添加剤、および
 - －０．５～３重量％の酸化防止剤および／またはＵＶ吸収剤
- を含む、請求項２～８のいずれか一項に記載の層状材料。
- １０．前記発泡層Ａが支持層に適用される、請求項１～９のいずれか一項に記載の層状材料。
- １１．請求項１～１０のいずれか一項に記載の層状材料を製造する方法であって、
- a) 発泡層Ａの組成物を提供するステップと、
 - b) ステップ（a）からの組成物を層状材料に押し出すステップと、
- を含む、方法。
- １２．c) 層Ａを電子ビームで放射線架橋させるステップをさらに含み、前記層Ａまたは層状材料全体が照射装置を連続的に通過する、請求項１１に記載の方法。
- １３．１つ以上の層を有する層状材料であって、前記１つ以上の層のうちの少なくとも１つは、発泡層Ａであり、前記発泡層Ａは、押し出し工程を用いて製造されたものであり、以下の組成物が押し出され：
- －第１のポリマーとしての１０～５０重量％のポリエチレン、
 - －エチレンプロピレンジエンモノマー（ＥＰＤＭ）、エチレン酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）、ポリエチレンオクテン（ＰＯＥ）、エチレンブチルアクリレート共重合体（ＥＢＡ）、およびエチレンメタクリレート共重合体からなる群から選択された１０～５０重量％の第２のポリマー、
 - －１０～４０重量％のフィラー、
- 前記発泡層の有機成分は、ＡＳＴＭ Ｄ６８６６－１６方法Ｂ（ＡＭＳ）によって決定された、少なくとも５０％のバイオベースの炭素（ＢＢＣ）含有量を有し、層状材料は、最

10

20

30

40

50

大 4 c m の厚さを有する、層状材料。

引用した公報

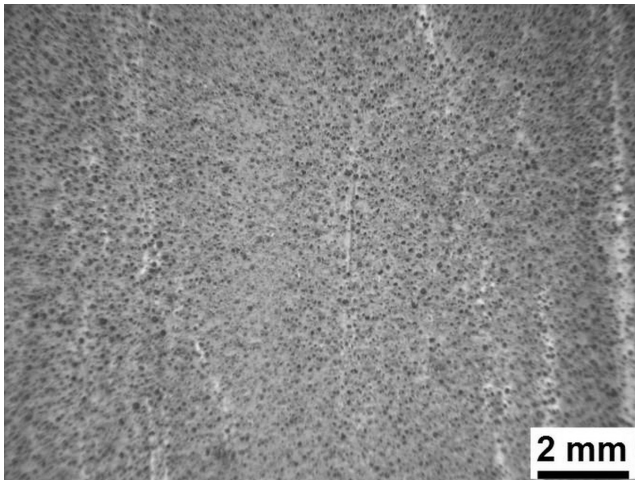
－米国 2 0 1 3 / 0 0 2 2 7 7 1 A 1

－米国 2 0 1 1 / 0 1 8 3 0 9 9 A 1

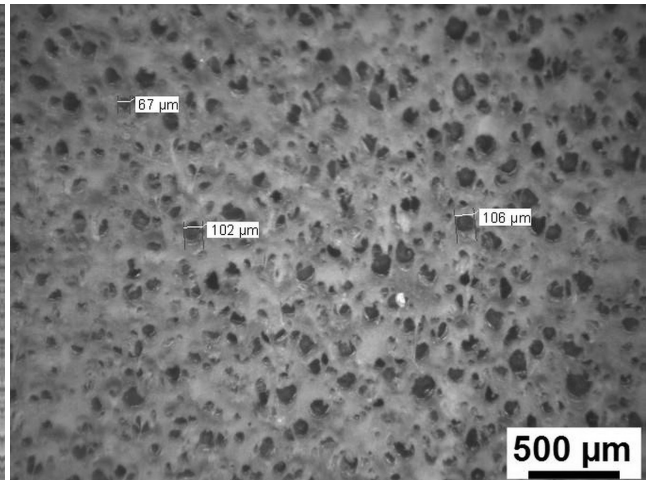
－E P 2 3 4 2 2 6 2 (B 1)

【図面】

【図 1 a】



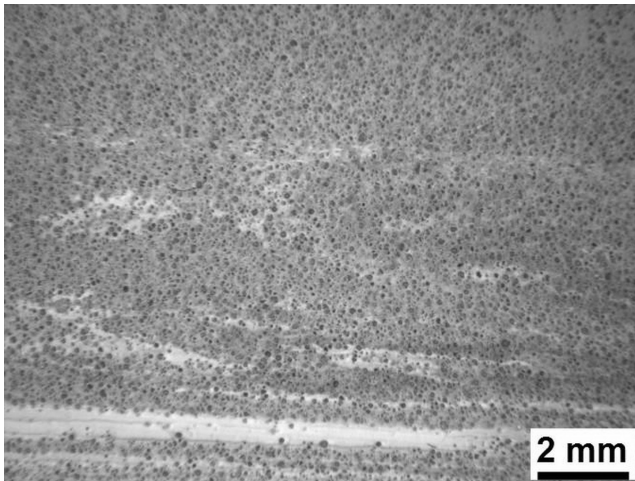
【図 1 b】



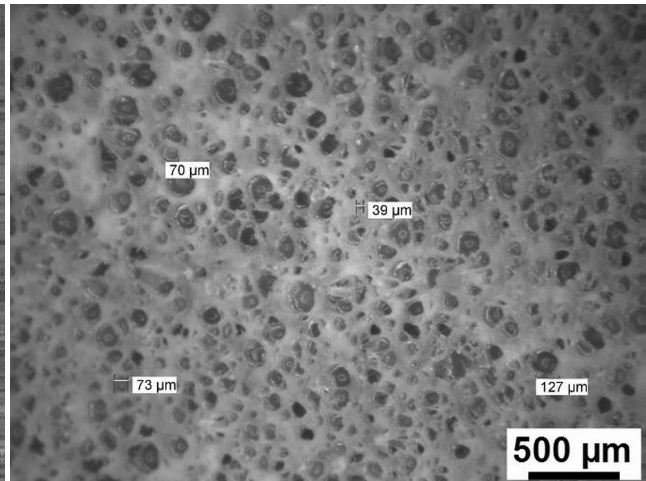
10

20

【図 2 a】



【図 2 b】

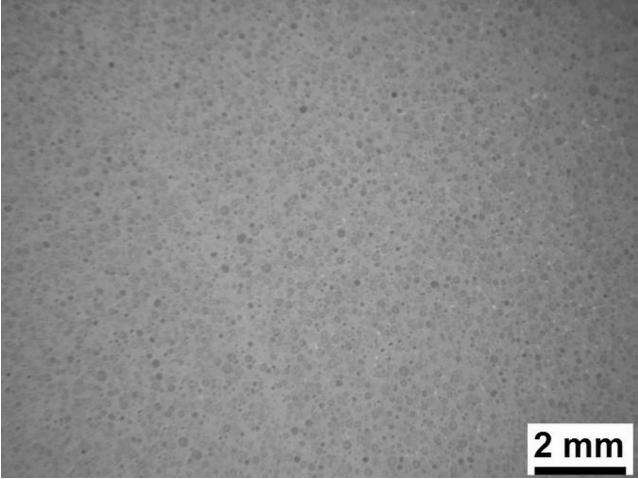


30

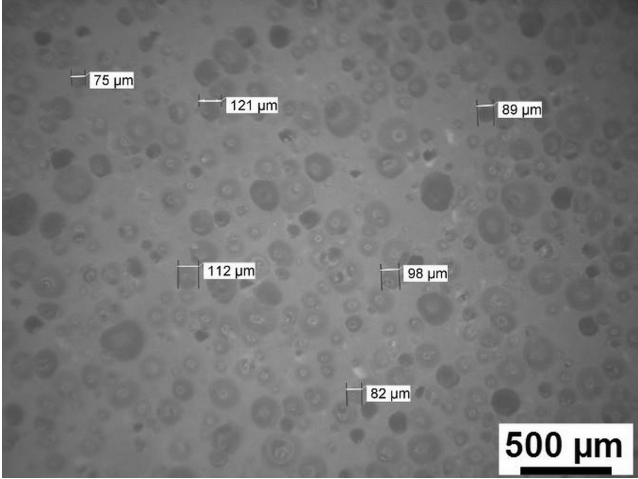
40

50

【図 3 a】

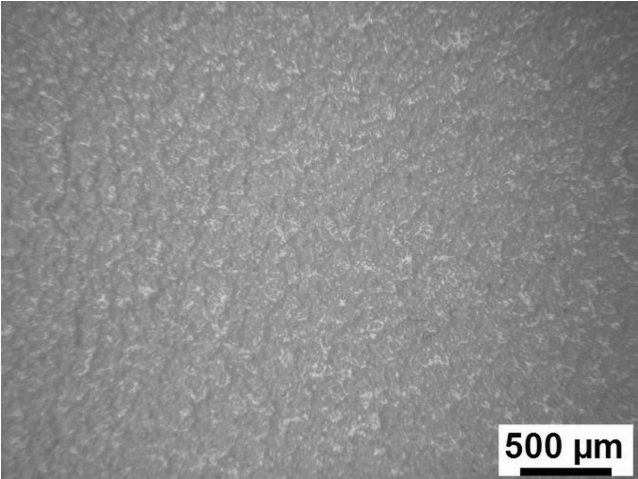


【図 3 b】

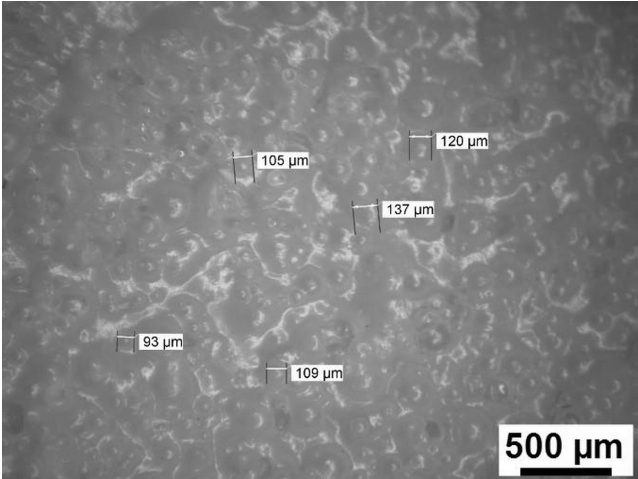


10

【図 4 a】



【図 4 b】



20

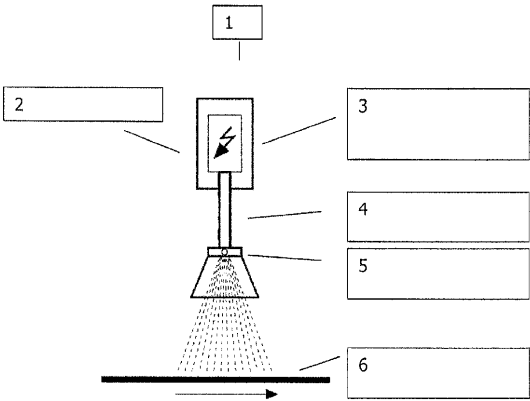
30

40

50

【 図 5 】

Figur 5



10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/078967

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B32B 5/20</i> (2006.01)i; <i>B32B 5/24</i> (2006.01)i; <i>B32B 25/04</i> (2006.01)i; <i>B32B 25/16</i> (2006.01)i; <i>B32B 37/00</i> (2006.01)i; <i>D06N 3/00</i> (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B; D06Q; D06N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012068727 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]; CHEN YONG [CN] ET AL.) 31 May 2012 (2012-05-31) figure 1B paragraphs [0002], [0030] paragraph [0062] - paragraph [0071]	1-13
A	CN 105837914 A (SUZHOU DINGLI PACKAGING CO LTD) 10 August 2016 (2016-08-10) claims 1-7 paragraph [0005]	1-13
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 January 2020		Date of mailing of the international search report 11 February 2020
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Yu, Qianqian Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/078967

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2012068727	A1	31 May 2012	CN	103328564	A	25 September 2013
				EP	2643408	A1	02 October 2013
				KR	20130131381	A	03 December 2013
				US	2013237655	A1	12 September 2013
				WO	2012068727	A1	31 May 2012
CN	105837914	A	10 August 2016	NONE			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2019/078967

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	B32B5/20 D06N3/00	B32B5/24 B32B25/04 B32B25/16 B32B37/00
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
B32B D06Q D06N		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2012/068727 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]; CHEN YONG [CN] ET AL.) 31. Mai 2012 (2012-05-31) Abbildung 1B Absätze [0002], [0030] Absatz [0062] - Absatz [0071] -----	1-13
A	CN 105 837 914 A (SUZHOU DINGLI PACKAGING CO LTD) 10. August 2016 (2016-08-10) Ansprüche 1-7 Absatz [0005] -----	1-13
☐ Weitere Veröffentlichungen sind die Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
15. Januar 2020		11/02/2020
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Yu, Qianqian

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/078967

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2012068727 A1	31-05-2012	CN 103328564 A	25-09-2013
		EP 2643408 A1	02-10-2013
		KR 20130131381 A	03-12-2013
		US 2013237655 A1	12-09-2013
		WO 2012068727 A1	31-05-2012

CN 105837914 A	10-08-2016	KEINE	

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (April 2005)

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
C O 8 K 3/013(2018.01)	C O 8 K 3/013	
C O 8 K 7/22 (2006.01)	C O 8 K 7/22	
C O 8 L 23/06 (2006.01)	C O 8 L 23/06	
C O 8 L 23/16 (2006.01)	C O 8 L 23/16	

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,K
G,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,N
I,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,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

スイス連邦、4 3 1 0 ラインフェルデン、リュッテリヴェグ 8

(72)発明者 エッガート、メラニー

スイス連邦、5 0 0 0 アーラウ、ペルツガッセ 2 5

(72)発明者 グエンタード、コンラッド

スイス連邦、5 1 0 2 ルッパースヴィル、ラングアッカーシュトラッセ 2 0 エー

F ターム (参考) 4F071 AA13 AA15 AA19 AA67 AB21 AC11 AD04 AE01 AE05 AE09
AE17 AG05 AG14 AH19 BB06 BC01 BC02
4F074 AA21 AA22 AA25 AA90 AA98 AC26 AD12 AG01 AG04 AG06
BA35 BA91 BB25 CB62 CB84 CC04X CC04Y CC06Z CC22X CE02 CE16
CE50 CE56 CE64 DA20 DA38 DA45 DA59
4F100 AH06B AH06C AK04 AK04B AK04C AK07 AK07B AK07C AK18 AK18D
AK25 AK25D AK28 AK28B AK28C AK51 AK51D AL01 AL01B AL01C AR00C
AS00D BA04 BA07 BA21B BA21C CA01 CA01B CA06 CA06B CA06C CA07
CA07B CA07C CA23 CA23B CA23C DG11 DG11A DJ01 DJ01B EH17 EH17B
EH17C EH46 EH46D EJ05 EJ05B EJ05C EJ05D EJ19 EJ19B EJ19C EJ53
EJ53B EJ53C EJ53D GB72 GB74 JB14B JC00 JC00B JC00C YY00B YY00C
4J002 BB052 BB151 CP033 DJ046 FD058 FD077 FD329 GF00