

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. April 2020 (30.04.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/084029 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B32B 5/20 (2006.01) B32B 25/16 (2006.01)
B32B 5/24 (2006.01) B32B 37/00 (2006.01)
B32B 25/04 (2006.01) D06N 3/00 (2006.01)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/078967

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Oktober 2019 (24.10.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2018 126 646.4
25. Oktober 2018 (25.10.2018) DE

(71) Anmelder: **LEONI KABEL GMBH** [DE/DE]; An der
Lände 3, 91154 Roth (DE).

(72) Erfinder: **PROBST, Michel**; Ruetteliweg 8, 4310 Rhein-
felden (CH). **EGGERT, Melanie**; Pelzgasse 25, 5000
Aarau (CH). **GUENTHARD, Conrad**; Langackerstrasse
20a, 5102 Rupperswil (CH).

(74) Anwalt: **SONNENHAUSER, Thomas**; WUESTHOFF &
WUESTHOFF Patentanwälte PartG mbB, Schweigerstras-
se 2, 81541 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): 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, KG, 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, NI, 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.

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

(54) Title: BIO-BASED ARTIFICIAL LEATHER

(54) Bezeichnung: BIOBASIERTES KUNSTLEDER

(57) Abstract: The present invention relates to a laminated material and to a method for the production thereof. The laminated material comprises one or more layers, at least one of which is a foamed layer, said foamed layer comprising a first and a second polymer and also having a high bio-based carbon content (BBC).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Schichtmaterial und ein Verfahren zu dessen Herstellung. Das Schichtmaterial hat eine oder mehrere Schichten, davon mindestens eine geschäumte Schicht, wobei diese geschäumte Schicht ein erstes und ein zweites Polymer aufweist, wobei die geschäumte Schicht einen hohen BBC aufweist.



WO 2020/084029 A1

Biobasiertes Kunstleder

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein biobasiertes Kunstleder in der Form eines Schichtmaterials und ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Stand der Technik

10

Kunstleder ist seit vielen Jahren bekannt und bieten den Vorteil, dass die Herstellung von Produkten aus Kunstleder ohne tierische Erzeugnisse bzw. tierisches Leder auskommt. Dies ist vorteilhaft, da der Einsatz von tierischen Produkten eine Umweltbelastung mit sich bringt.

15

20

Eine Vielzahl von Kunstledern basiert auf dem Einsatz von Polyvinylchlorid (PVC), Polyurethan (PU), oder Mischungen daraus. Allerdings weisen PVC-basierte Produkte den Nachteil auf, dass bei dem Verbrennen giftiger Chlorwasserstoff (HCl) entsteht. Auch der Einsatz von Chlor-haltigen Ausgangsmaterialien wirkt sich negativ auf die Ökobilanz derartiger Produkte aus. Die Ökobilanz von bekannten Kunstledern ist aber auch generell nicht sehr gut, da als Ausgangsmaterial Erdöl-basierte Rohstoffe Verwendung finden und daher keine nachhaltige Produktion möglich ist.

25

30

Die US 2013/0022771 A1 beschreibt ein biobasiertes Copolymer auf der Basis eines Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Monomers enthaltend ^{14}C -Kohlenstoffisotop. Diese Polyether können mit weiteren Polymeren, beispielsweise Polyamiden, kombiniert werden. Zwar ist auch die Herstellung von Ethylen und Propylen als Ausgangsstoffe für die Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Monomere beschrieben, jedoch ist die Verwendung von Polyethylen oder Polypropylen nicht vorgeschlagen. Die US 2013/0022771 A1 hält die darin beschriebenen Copolymere als geeignet für die Herstellung von Kunstleder. Allerdings enthält das Dokument keinerlei Ausführungsbeispiele, die die Eigenschaften der Materialien zeigen könnten. Ob die Copolymere tatsächlich geeignete Materialeigenschaften bereitstellen können, ist daher dem Fachmann nicht ersichtlich.

35

US 2011/0183099 A1 beschreibt biobasierte thermoplastische Elastomere, die unter anderem auch für Kunstleder geeignet sein sollen. Die thermoplastischen Elastomere basieren auf einer Kombination von einem Tetrahydrofuranmonomer und einem

starren Block aus Polyamiden, Polyurethanen oder Polyester. Wie in der US 2013/0022771 A1 sind auch in der US 2011/0183099 A1 keine Ausführungsbeispiele enthalten, die die Materialeigenschaften zeigen. EP2342262 (B1) offenbart Polyamid- und Polytetramethylenglycol-Blockcopolymere.

5

Im Hinblick auf die oben angeführten Probleme, bestand daher ein Bedürfnis, ein verbessertes Kunstleder, bereitzustellen.

Zusammenfassung der Erfindung

10

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde festgestellt, dass es möglich ist, die Ökobilanz von Kunstledern dadurch zu verbessern, dass nachwachsende Rohstoffe als Ausgangsmaterialien für die eingesetzten Kunststoffe verwendet werden.

15

Obwohl das Angebot an Kunststoffen aus nachwachsenden Rohstoffen sehr beschränkt ist, konnten geeignete Zusammensetzungen für Kunstleder entwickelt werden, die den (physikalischen und chemischen) Materialanforderungen genügen. Insbesondere erfordern Kunstleder eine spezielle Haptik, um eine Lederanmutung zu erzielen, wie auch eine hohe Flexibilität gepaart mit guter Reißfestigkeit.

20

Die sehr guten Materialeigenschaften der erfindungsgemäßen Kunstleder konnten durch Elektronenstrahlvernetzung sogar noch weiter in Richtung der Eigenschaften von natürlichen Ledern verbessert werden. Dies kann beispielsweise an dem niedrigen Hot Set Wert ($< 50\%$, bestimmt durch die Wärmedehnungsprüfung für vernetzte Werkstoffe (DIN EN 60811-508, VDE 0473-811-507)) bei 200°C , der die Dehnbarkeit des Materials anzeigt, gesehen werden. Gleichzeitig kann überraschenderweise ein sehr guter Wert bezüglich der Flexibilität beibehalten werden, was an einem sehr niedrigen σ_{10} -Wert gesehen werden kann, wobei der σ_{10} -Wert die Festigkeit bei 10% Dehnung angibt.

30

Gute „Hot Set“ Eigenschaften der hierin beschriebenen Materialien, verändern die Haptik und die Flexibilitätseigenschaften generell kaum. Aber die guten „Hot Set“ Eigenschaften verbessern die Reißfestigkeit Eigenschaften über einen größeren Temperaturbereich.

35

Die Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen führt zu einer verbesserten Ökobilanz und insbesondere zu einer Schonung der Erdölressourcen bzw. zu einer Vermeidung der mit deren Verbrauch verbundenen Umweltschädigungen. Zusätzlich

kann die Verbraucherakzeptanz erhöht werden, da nachwachsende Rohstoffe gegenüber Erdöl einen besseren Ruf genießen. Insbesondere absorbiert das bei der Herstellung von Kunstleder verwendete Zuckerrohr während der Anbauphase CO₂ (60 Tonnen CO₂/Jahr/Hektar). Auch der Wasserverbrauch ist gegenüber echtem Leder signifikant geringer und es werden keine giftigen Chemikalien (zum Beispiel chromierte Verbindungen und Farbstoffe) wie bei der Echtlederverarbeitung eingesetzt.

Zudem ist Erdöl als Ressource wichtig für viele Anwendungen, bei denen man nicht ohne weiteres auf Ersatzstoffe umsteigen kann, und sollte für nachfolgende Generationen bestmöglich erhalten werden.

Eine Herausforderung bei der Herstellung von Kunstleder ist es, einen optischen und sensorischen Ledereindruck zu erzielen und gleichzeitig Materialeigenschaften zu erzielen, die mit dem Naturprodukt ebenfalls vergleichbar sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde beispielsweise festgestellt, dass die Verwendung von biobasierten Kunststoffen, wie LLDPE, leicht dazu führt, dass das Material zu steif wird. Da bislang nur sehr wenige biobasierten Weichmacher zur Verfügung stehen, führt der Einsatz von Weichmachern zu einer Erniedrigung des BBC-Werts (Bio Based Content). In erfindungsgemäßen Ausführungsformen ist daher bevorzugt entweder kein Weichmacher, oder nur ein biobasierter Weichmacher enthalten.

Im Gegensatz zu teil-biobasiertem Polyurethan, bei dem nur die Polyole aus Ausgangsmaterialien biobasiert sind, kann biobasiertes Polyethylen mit einem sehr hohen BBC Wert von z.B. 87% hergestellt werden. Wie oben erwähnt ist die Verwendung von PVC aufgrund seiner Ökobilanz keine Alternative zu Polyurethan. Insbesondere können die erfindungsgemäßen Schichtmaterialien verbesserte mechanische Eigenschaften gegenüber PU-Kunstleder aufweisen (siehe Beispiele).

Biobasiertes Polyethylen, insbesondere biobasiertes LLDPE, ist gut kommerziell verfügbar und kann mit einem hohen BBC Wert produziert werden. Allerdings hat sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung gezeigt, dass LLDPE in Kunstleder nicht die gewünschte Flexibilität bereitstellen kann. Überraschenderweise konnten aber vorliegend Polyethylen-enthaltene Polymermischungen entwickelt werden die sowohl die erforderlichen Materialeigenschaften bereitstellen, als auch einen hohen BBC Wert aufweisen. Hierbei wird Polyethylen mit einem flexibleren zweiten Polymer kombiniert. Insbesondere die Kombination aus biobasiertem LLDPE und biobasiertem EPDM hat sich vorliegend als besonders vorteilhaft erwiesen. EPDM (Ethylen Propylen

Dien Monomer) ist insbesondere deshalb vorteilhaft, da es sich auch sehr gut Elektronenstrahlvernetzen lässt.

Überraschenderweise sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, insbesondere die Kombination aus Polyethylen, bevorzugt LLDPE, und EPDM sehr gut Elektronenstrahlvernetzbar, und es sollten Kunstleder mit hoher Lederähnlichkeit sowohl hinsichtlich optischer, haptischer und sensorischer Eigenschaften, als auch mit hoher Performanceleistung erzeugt werden können.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft die folgenden Ausführungsformen:

1. Schichtmaterial mit vier oder mehr Schichten mit der folgenden Reihenfolge:

- Textilträger-Schicht;
- geschäumte Schicht A;
- nicht-geschäumte Deckschicht; und
- Lackschicht; wobei

Schicht A aufweist:

- 0-50 oder 10-50, bevorzugt 0-20, Gewichtsprozent Polyethylen als erstes Polymer,
- 10-80 oder 10-50, bevorzugt 30-80, Gewichtsprozent Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM) als zweites Polymer;
- 10-40 Gewichtsprozent Füllstoff, insbesondere Calciumcarbonat, wie

beispielsweise Kreide,

wobei der organische Bestandteil der Schicht A einen biobasierten Kohlenstoffanteil (BBC) von mindestens 50%, bestimmt nach ASTM D6866-16 Method B (AMS), aufweist, und

wobei das Schichtmaterial eine Dicke von bis zu 4 cm aufweist. Bevorzugt weist

zusätzlich auch die Deckschicht einen biobasierten Kohlenstoffanteil (BBC) von mindestens 50%, bestimmt nach ASTM D6866-16 Method B (AMS), auf. Die hierin beschriebenen bevorzugten Werte für den biobasierten Kohlenstoffanteil (BBC) gelten sowohl für die Schicht A, also auch die nicht-geschäumte Deckschicht.

Das Polyethylen als „erstes Polymer“ kann in der (bevorzugt geschäumten) Schicht A in einer Menge von 0-20, 20-40, 23-28, oder 20-35, bevorzugt aber in einer Menge von 0-12, oder 5-12 Gewichtsprozent vorhanden sein und/oder das EPDM kann in

einer Menge von 25-50, oder 35-50 Gewichtsprozent, bevorzugt aber 35-80 oder 35-65 Gewichtsprozent vorhanden sein.

Die Lackschicht kann beispielsweise Acrylharz, Polyurethan und/oder
5 Polytetrafluorethylen (Teflon) enthalten, oder daraus bestehen.

1a. Schichtmaterial mit einer oder mehreren Schichten, davon mindestens eine Schicht A, die bevorzugt eine geschäumte Schicht ist, wobei diese Schicht A aufweist:

- 0-50, bevorzugt 0-12, oder 5-12, Gewichtsprozent Polyethylen, bevorzugt

10 LLDPE, als erstes Polymer,

- 30-80, bevorzugt 50-80, Gewichtsprozent Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM) als zweites Polymer;

- 10-40 Gewichtsprozent Füllstoff, insbesondere Calciumcarbonat, wie beispielsweise Kreide,

15 wobei der organische Bestandteil der (geschäumten) Schicht A einen biobasierten Kohlenstoffanteil (BBC) von mindestens 50%, bestimmt nach ASTM D6866-16 Method B (AMS), aufweist, und

wobei das Schichtmaterial eine Dicke von bis zu 4 cm aufweist.

20 1b. Schichtmaterial mit einer oder mehreren Schichten, davon mindestens eine Schicht A, die bevorzugt eine geschäumte Schicht ist, wobei diese Schicht A aufweist:

- 6-9, bevorzugt etwa 7,5, Gewichtsprozent Polyethylen, bevorzugt LLDPE, als erstes Polymer,

- 55-65, bevorzugt etwa 60, Gewichtsprozent Ethylen-Propylen-Dien-Monomer
25 (EPDM) als zweites Polymer;

- 10-40 Gewichtsprozent Füllstoff, insbesondere Calciumcarbonat, wie beispielsweise Kreide,

wobei der organische Bestandteil der (geschäumten) Schicht A einen biobasierten Kohlenstoffanteil (BBC) von mindestens 50%, bestimmt nach ASTM D6866-16

30 Method B (AMS), aufweist, und

wobei das Schichtmaterial eine Dicke von bis zu 4 cm aufweist.

2. Das Schichtmaterial nach Ausführungsform 1, 1a oder 1b, wobei die geschäumte Schicht A unter Verwendung eines Treibmittels extrudiert oder
35 kalandriert worden ist.

3. Das Schichtmaterial nach Ausführungsform 1, 1a, 1b oder 2, wobei das Polyethylen in der (bevorzugt geschäumten) Schicht A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus VLDPE, LDPE, HDPE, und LLDPE, bevorzugt LLDPE.

5 4. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei die Dicke des Schichtmaterials bis zu 2 cm, beispielsweise 0,01 cm bis 1,0 cm oder 0,01 bis 0,5 cm beträgt.

10 5. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei die Gesamtmenge des ersten und des zweiten Polymers in der (bevorzugt geschäumten) Schicht A mindestens 50 Gewichtsprozent, oder 55-60 Gewichtsprozent, beispielsweise 55-70, bevorzugt 60-80 Gewichtsprozent beträgt.

15 6. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei mindestens ein weiteres Polymer in der (bevorzugt geschäumten) Schicht A vorliegt.

20 7. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei die geschäumte Schicht unter Verwendung eines Treibmittels, z.B. Azodicarboxamid oder Mikrohohlkugeln, beispielsweise in einer Menge von 0,2-10, oder 0,2-3%, Gewichtsprozent extrudiert oder kalandriert worden ist.

25 8. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei die (bevorzugt geschäumte) Schicht A mit Elektronenstrahlen strahlenvernetzt ist. Wie bereits erwähnt, kann das erfindungsgemäße Schichtmaterial strahlenvernetzt werden, um verbesserte Eigenschaften zu erzielen. Dies ist aber nicht zwingend notwendig. Die Strahlenvernetzung ermöglicht eine Verbesserung bestimmter Eigenschaften (beispielsweise mechanische Eigenschaften, thermische Beständigkeit, und Haltbarkeit).

30 8'. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei die geschäumte Schicht chemisch (z.B. mit Silanen oder peroxidisch) vernetzt worden ist.

35 9. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei die (bevorzugt geschäumte) Schicht A eine Dichte zwischen 0,3 und 1,2 g/cm³, beispielsweise 0,5 und 0,8 g/cm³, aufweist.

10. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei die (bevorzugt geschäumte) Schicht A, beispielsweise 0.1 cm dick, mit einer Spannung von 1.05 MeV, mit einer Energie von mindestens 50 kGy, 100 kGy, 150 kGy, 200 kGy, oder 250 kGy, Elektronenstrahlvernetzt ist.

5

11. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei die (bevorzugt geschäumte) Schicht A einen Hot Set bei 200°C von weniger als 100%, bevorzugt weniger als 50% oder weniger als 30%, beispielsweise 10-30%, aufweist, gemessen nach DIN EN 60811-507 (VDE 0473-811-507) -
10 Wärmedehnungsprüfung für vernetzte Werkstoffe.

12. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei die (alle) Polymere in der (bevorzugt geschäumten) Schicht A einen biobasierten Kohlenstoffanteil von mindestens 50%, mindestens 70%, bevorzugt
15 mindestens 80%, bestimmt nach ASTM D6866-16 Method B (AMS), aufweisen.

13. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei die (bevorzugt geschäumte) Schicht A einen σ_{10} -Wert von kleiner als 10 MPa (Megapascal), bevorzugt kleiner als 7 MPa, beispielsweise 1-7 MPa, oder 1-3 MPa,
20 gemessen an einer 1 mm-Platte, aufweist, gemessen nach DIN EN 60811-501 (VDE 0473-811-501).

14. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei als Treibmittel in der geschäumten Schicht ein expandierbarer Leichtfüllstoff
25 oder ein gasentwickelndes chemisches Treibmittel, zum Beispiel Azodicarboxamid, verwendet wird.

15. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei die geschäumte Schicht expandierte Mikrohohlkugeln, bevorzugt polymer-
30 basierte Mikrohohlkugeln (beispielsweise EXPANCEL von der Firma AKZO NOBEL oder ADVANCEL von der Firma SEKISUI) oder mineralische Mikrohohlkugeln (z.B. Alumino-Silikate), enthält.

16. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei die nicht-geschäumte Deckschicht aufweist:
35 - 1-20 Gewichtsprozent Polyethylen als erstes Polymer,
- 30-80 Gewichtsprozent Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM) als zweites Polymer;

- 10-40 Gewichtsprozent Füllstoff,
wobei der organische Bestandteil der Deckschicht einen biobasierten Kohlenstoffanteil (BBC) von mindestens 50%, bestimmt nach ASTM D6866-16 Method B (AMS), aufweist, und
- 5 wobei das Schichtmaterial eine Dicke von bis zu 4 cm aufweist; bevorzugt ist das Material von Schicht A und der Deckschicht identisch mit dem Unterschied, dass die Deckschicht nicht geschäumt ist und insbesondere keine Treibmittel aufweist.

10 Die Lackschicht ist bevorzugt 5-100 µm, weiter bevorzugt 5 bis 20 µm dick und enthält oder besteht bevorzugt aus Acrylharz, Polyurethan und/oder Polytetrafluorethylen (Teflon). Die Lackschicht verleiht dem Kunstleder UV Beständigkeit und eine angenehme Haptik.

15 17. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, in der Form einer Folie oder eines Bands.

18. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei das zweite Polymer in der (bevorzugt geschäumten) Schicht Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM), oder Ethylen-Vinyl-Acetate Copolymer (EVA) ist.

20 19. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei das Polyethylen in der (bevorzugt geschäumten) Schicht A ein LLDPE ist und das zweite Polymer Ethylen-Vinyl-Acetate Copolymer (EVA) ist.

25 20. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei das Polyethylen in der (bevorzugt geschäumten) Schicht A ein LLDPE ist und das zweite Polymer Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM) ist.

30 21. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei das Polyethylen in der (bevorzugt geschäumten) Schicht A in einer Menge von 0-15, bevorzugt 1-15 Gewichtsprozent vorhanden ist und das zweite Polymer Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM) ist und in einer Menge von 40-80, oder 40-70, bevorzugt 40-65 Gewichtsprozent vorhanden ist.

35 22. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei die geschäumte Schicht aufweist, bevorzugt besteht aus:

- 1-15 Gewichtsprozent Polyethylen,

- 50-80 Gewichtsprozent Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM), als zweites Polymer,
- 10-40 Gewichtsprozent Füllstoff(e), beispielsweise Kreide,
- 1-3 Gewichtsprozent expandierte Mikrohohlkugeln oder Standard Treibmittel,
- 5 - 0-3 Gewichtsprozent Silikon Additiv
- 0,5-3 Gewichtsprozent Antioxidant und UV-Absorber.

23. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei die geschäumte Schicht aufweist, bevorzugt besteht aus:

- 10 - 1-15 Gewichtsprozent Polyethylen,
- 50-80 Gewichtsprozent Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM), als zweites Polymer,
- 10-40 Gewichtsprozent Füllstoff(e), beispielsweise Kreide,
- 1-3 Gewichtsprozent expandierte Mikrohohlkugeln,
- 15 - 1-3 Gewichtsprozent Ethylen-Vinyl-Acetate Copolymer (EVA),
- 1-2 Gewichtsprozent Silikon-Additiv, und
- 0-0,5 Gewichtsprozent Antioxidans.

24. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei die (bevorzugt geschäumte) Schicht A Pigmente und/oder Farbstoffe enthält.

25. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei die (bevorzugt geschäumte) Schicht A direkt auf einer Trägerschicht aufgebracht ist.

26. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei die Trägerschicht eine Gewebeschicht ist.

27. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei die Gewebeschicht aus Baumwolle, Flachsfaser und Polyester, z.B. 50 Gewichtsprozent Baumwolle und 50 Gewichtsprozent Polyester, besteht.

28. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei die (bevorzugt geschäumte) Schicht A weder Polyvinylchlorid noch Polyurethan enthält.

29. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei die (bevorzugt geschäumte) Schicht A keine Weichmacher, oder nur biobasierte Weichmacher enthält.

5 30. Das Schichtmaterial nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, wobei das Schichtmaterial vegan ist bzw. keine tierischen Ausgangsmaterialien enthält.

10 31. Verfahren zur Herstellung eines Schichtmaterials nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, aufweisend:
a) Bereitstellen der Textilträger-Schicht, der Zusammensetzung für die Schicht A, und der Zusammensetzung für die nicht-geschäumte Deckschicht,
b) Extrudieren oder Kalandrieren der Komponenten aus Schritt (a) zu einem Schichtmaterial, und
15 c) Aufbringen der Lackschicht auf das Schichtmaterial aus Schritt b).

Die ersten drei Schichten werden eng miteinander verbunden, da die Arbeitstemperatur während der Coextrusion oder während des Kalandrieren höher ist als die Erweichungstemperatur der geschäumten Schicht und der Deckschicht.
20 Der Lack wird dann in einem separaten Schritt als flüssige Dispersion auf die Deckschicht aufgebracht und getrocknet.
Vor dem Auftrag der Lackschicht kann es notwendig sein, eine Vorbehandlung, beispielsweise eine Oberflächenaktivierung durch eine Kaltplasma-Corona Behandlung, durchzuführen, um die Oberfläche der Deckschicht zu aktivieren und
25 eine gute Haftung des Lacks zu ermöglichen.

32. Das Verfahren nach Ausführungsform 31, weiterhin aufweisend:
d) Strahlenvernetzen der (bevorzugt geschäumten) Schicht A und bevorzugt auch von der nicht-geschäumten Deckschicht, mit Elektronenstrahlen, unter
30 kontinuierlicher Durchführung des gesamten Schichtmaterials vor oder nach dem Aufbringen der Lackschicht durch eine Vorrichtung zum Bestrahlen.

Die Trägerschicht(en) bzw. Trägerfolie(n) muss/müssen einer Bestrahlung widerstehen können, da die Bestrahlung des Schichtmaterials einschließlich der
35 Trägerschicht(en) bzw. Trägerfolie(n) erfolgt.

Die vorstehend genannten Ausführungsformen und weitere Ausführungsformen, die alle miteinander kombinierbar sind, werden nachfolgend näher beschrieben.

Das Schichtmaterial weist eine oder mehrere, bevorzugt mindestens vier oder genau vier Schichten auf, bevorzugt besteht es daraus.

5 Eine der Schichten ist eine Schicht A, die bevorzugt eine geschäumte Schicht darstellt, wobei diese Schicht A aufweist:

- 0-20 Gewichtsprozent Polyethylen als erstes Polymer,
- 30-80 Gewichtsprozent eines zweiten Polymers, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM), Ethylen-Vinyl-Acetat-Copolymer (EVA), Polyethylen-Octen (POE), Ethylen-Butyl-Acrylat-Copolymer (EBA),
10 und Ethylen-Methacrylat Copolymer (EMA);

- 10-40 Gewichtsprozent Füllstoff, insbesondere Calciumcarbonat, wie beispielsweise Kreide,

wobei der organische Bestandteil der (geschäumten) Schicht A einen biobasierten Kohlenstoffanteil (BBC) von mindestens 50%, oder mindestens 65%, bestimmt nach
15 ASTM D6866-16 Method B (AMS), aufweisen, und
wobei das Schichtmaterial eine Dicke von bis zu 4 cm aufweist.

Das Schichtmaterial ist insbesondere eine geschäumte Folie oder besteht aus
20 mehreren Folien, davon eine geschäumte Folie, insbesondere eine oder mehrere geschäumte Folien auf einer oder mehreren Trägerfolien bzw. Trägerschichten. Eine Trägerfolie bzw. Trägerschicht kann beispielsweise eine Baumwollschicht sein. Bei Bedarf können die verschiedenen Schichten bzw. Folien miteinander verklebt werden.

25 Das Schichtmaterial weist vier oder mehr Schichten mit folgender Abfolge auf:

- Textilträger-Schicht;
- geschäumte Schicht A;
- nicht-geschäumte Deckschicht; und
- Lackschicht.

30 Gegebenenfalls sind weitere Schichten vorhanden. Diese können dann außen, das heißt auf die Textilträger-Schicht oder die Lackschicht aufgebracht sein und/oder können zwischen der Textilträger-Schicht und der geschäumten Schicht A, und/oder der geschäumten Schicht A und der nicht-geschäumten Deckschicht, und/oder nicht-
35 geschäumten Deckschicht und Lackschicht angeordnet sein.

Die Textilträgerschicht besteht aus Textilien, die Flexibilität und Reißfestigkeit bieten, beispielsweise Polyester oder Polyester/Baumwolle oder Baumwolle oder Leinenstoff,

bevorzugt Baumwolle. Insbesondere werden hierbei gewobene oder nicht-gewobene (Fließ) Fasern verwendet.

Die geschäumte Schicht A hat einen Einfluss auf die Haptik, weil sie weich und flexibel ist.

5 Die Deckschicht ist die Schicht, die nach außen sichtbar ist. Daher muss die darüberliegende Lackschicht transparent sein. Deshalb bringt sie die Farbe mit und wird meistens mit einem Muster geprägt, bevorzugt mit Lederanmutung.

Die Lackschicht verleiht lederanmutende Eigenschaften bezüglich Gleitfähigkeit, dass heißt sie weist keine gummiartigen Hafteigenschaften auf.

10

Das Polyethylen in der (geschäumten) Schicht A kann ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus VLDPE, LDPE, HDPE, und LLDPE, bevorzugt LLDPE. Es ist auch möglich, Kombinationen von Polyethylen-Arten zu verwenden.

15

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff VLDPE (very low density polyethylene bzw. Polyethylen mit sehr niedriger Dichte) bevorzugt ein Polyethylen mit einer Dichte im Bereich von $0,880 \text{ g/cm}^3$ bis $0,915 \text{ g/cm}^3$, bestimmt gemäß ISO 1183.

20

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff LDPE (low density polyethylene bzw. Polyethylen mit niedriger Dichte aufgrund stark verzweigter Polymerketten) bevorzugt ein Polyethylen mit einer Dichte im Bereich von größer $0,910 \text{ g/cm}^3$ bis $0,940 \text{ g/cm}^3$, bestimmt gemäß ISO 1183.

25

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff HDPE (high density polyethylene bzw. Polyethylen mit hoher Dichte) bevorzugt ein Polyethylen mit einer Dichte von mindestens $0,940 \text{ g/cm}^3$, beispielsweise bis $0,970 \text{ g/cm}^3$ bestimmt gemäß ISO 1183.

30

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff LLDPE (linear low density polyethylene bzw. lineares Polyethylen mit niedriger Dichte, dessen Polymermoleküle nur kurze Verzweigungen aufweisen) bevorzugt ein Polyethylen mit einer Dichte im Bereich von $0,915 \text{ g/cm}^3$ bis $0,925 \text{ g/cm}^3$, bestimmt gemäß ISO 1183.

35

Die Dicke des Schichtmaterials ist bis zu 4 cm und ist von der Art der Anwendung bzw. dem herzustellenden Endprodukt abhängig. Die Dicke kann auch nur bis zu 2 cm, beispielsweise 0,01 cm bis 1,0 cm oder 0,01 bis 0,5 cm betragen. Die (bevorzugt

geschäumte) Schicht A kann beispielsweise eine Dichte zwischen 0,3 und 1,2 g/cm³, beispielsweise 0,5 und 0,8 g/cm³, aufweisen.

Die Gesamtmenge des ersten und des zweiten Polymers in der (geschäumten)
5 Schicht A kann beispielsweise mindestens 50 Gewichtsprozent, oder 60 Gewichtsprozent, beispielsweise 60-90 Gewichtsprozent betragen. Die Gesamtmenge hängt von der Menge an verwendeten Füllstoffen ab. Die Verwendung von Füllstoffen macht ein Produkt billiger, wobei sich jedoch eine steigende Menge an Füllstoffen negativ auf die Materialeigenschaften auswirkt. Überraschenderweise sind
10 die Materialeigenschaften des erfindungsgemäßen Schichtmaterials sehr gut, obwohl eine Menge an Füllstoff von ca. 30% eingesetzt worden ist (siehe Beispiele). Die (bevorzugt geschäumte) Schicht A kann auch weitere Polymere enthalten, beispielsweise ein oder zwei weitere Polymere. Diese weiteren Polymere können beispielsweise in einer Menge von 1-20 Gewichtsprozent oder 1-10 Gewichtsprozent
15 vorliegen. Bevorzugt enthält die (bevorzugt geschäumte) Schicht A aber weder Polyvinylchlorid noch Polyurethan.

Die (bevorzugt geschäumte) Schicht A kann unter Verwendung eines Treibmittels, z.B. Azodicarboxamid oder Mikrohohlkugeln, beispielsweise in einer Menge von 0,2-
20 10, oder 0,2-3%, Gewichtsprozent extrudiert werden. Die Extrusion kann beispielsweise bei 120°C-230°C erfolgen. Die Extrusion kann mit und ohne Mischelementen durchgeführt werden. Ebenso ist es möglich, die Schicht in einem Kalandrierverfahren herzustellen, wobei beheizte Walzen verwendet werden, beispielsweise mit einer Temperatur von 100 bis 170°C, bevorzugt 120 bis 150°C,
25 weiter bevorzugt 130 bis 140°C.

Bevorzugt führt die Verwendung des Treibmittels zu einer Schaumstruktur mit einem Porendurchmesser von weniger als 300 µm, bevorzugt weniger als 200 µm, beispielsweise weisen die Poren einen Durchmesser zwischen 10 und 200 µm auf. Der Porendurchmesser kann mit Hilfe eines Elektronenmikroskops oder
30 Lichtmikroskops bestimmt werden. Beispielsweise ist das Merkmal, dass die Poren einen Durchmesser zwischen 10 und 200 µm aufweisen dann erfüllt, wenn 20 Poren in einem Umkreis um eine gewählte Pore sämtlich den erforderlichen Durchmesser aufweisen.

35 Die Mikrosphären/Mikrohohlkugeln werden während der Compoundierung (Mischung von allen Rohstoffen) bevorzugt nicht mitgemischt, sondern erst während der Extrusion oder dem Kalandrieren eingesetzt. Das extrudierte/kalandrierte Schichtmaterial ist dann voll mit Mikrobblasen (beispielsweise ca. 50 bis ca. 150 µm

Durchmesser, siehe Figuren 1-4). Das Schichtmaterial wird so noch flexibler, und auch angenehmer (Soft Touch). Gleichermaßen können gasentwickelnde chemische Treibmittel verwendet werden. Dies ist kostengünstiger als Mikrosphären/Mikrohohlkugeln.

5

Die (bevorzugt geschäumte) Schicht A kann mit Elektronenstrahlen strahlenvernetzt werden, um gewünschte Materialeigenschaften zu erzielen. Bei der Elektronenstrahlenvernetzung können Anlagen eingesetzt werden, die Elektronen mittels einer Hochspannung von bis zu 10 Millionen Volt im Hochvakuum annähernd auf Lichtgeschwindigkeit beschleunigen. Die Vorrichtung hierfür weist neben einem Hochspannungserzeuger eine Beschleunigerröhre auf, die die Elektronen über einen Ablenkmagneten auf die zu bestrahlende Fläche lenken. Mit Elektronenbeschleunigern wird das Schichtmaterial innerhalb weniger Sekunden vernetzt. Die homogene Bestrahlung und damit homogene Vernetzung wird durch speziell angepasste Handlingsysteme gewährleistet. Hierbei wird der Elektronenstrahl in X- und Y Richtung ausgelenkt, um ein homogenes Strahlungsfeld zu erzeugen, durch das das Produkt (Kunstleder) kontinuierlich ein- oder mehrfach durchgeführt wird, um die Vernetzung zu bewirken.

10

15

20

25

30

Bei der Strahlenvernetzung werden keine Peroxyde oder Silane wie bei der chemischen Vernetzung in die Kunststoffmischungen eingearbeitet. Im Kunststoff entstehen deshalb auch weniger oder keine Folge- oder Spaltprodukte wie Wasser, Methan, Alkohol, etc. Durch die Vernetzung werden die Fadenmoleküle (in der amorphen Phase) miteinander chemisch verknüpft. Dabei entsteht ein dreidimensionales Netzwerk. Die Fadenmoleküle können sich (unabhängig von der Temperatur) nicht mehr frei bewegen. Oberhalb der Schmelztemperatur kann das Material nicht mehr fließen, sondern geht in einen gummielastischen Zustand über. Das Mengenverhältnis zwischen dem ersten und dem zweiten Polymer bzw. gegebenenfalls vorhandenen weiteren Polymeren kann mittels Infrarot-Spektroskopie ermittelt werden.

35

Die (bevorzugt geschäumte) Schicht A, beispielsweise 0.1 cm dick, kann mit einer Spannung von 1.05 MeV, mit einer Energie von mindestens 50 kGy, 100 kGy, 150 kGy, 200 kGy, oder 250 kGy, Elektronenstrahlenvernetzt sein. Die Energiemenge der Strahlung kann je nach gewünschter Materialeigenschaft gewählt werden, wobei eine höhere Energie zu einer höheren Vernetzung führt und somit zu einer geringeren Flexibilität aber auch geringerem Hot Set Wert führt. Die Schicht A kann einen Hot Set bei 200°C von weniger als 100%, bevorzugt weniger als 50% oder weniger als

30%, beispielsweise 10-30%, aufweisen, gemessen nach DIN EN 60811-507 (VDE 0473-811-507) - Wärmedehnungsprüfung für vernetzte Werkstoffe. Beispielsweise bedeutet ein Wert „30/10“: Hot Set 30% (+30% Dehnung bei 200°C nach 15 Minuten (unter in der Norm definierten Belastung, üblicherweise 20 N/cm²)/ Hot Set 10% (+10% Dehnung bei 200°C nach 5 Minuten nach Entlastung (kein Gewicht mehr)).

Bei dem Vorgang des Vernetzens verändert sich die Struktur zumindest der Schicht A (und bei genügend hoher Spannung auch innen, wobei die Spannung passend gewählt wird). Typischerweise ist ein Elektronenstrahl von 10MeV bei einer Materialdichte von 1g/cm³ in der Lage, 40 mm tief einzudringen. Bevorzugt wird ein Vernetzungsgrad von mindestens 50%, bevorzugt mindestens 60%, oder mindestens 70%, weiter bevorzugt mindestens 80%, beispielsweise 70-90%, erzielt. Der Vernetzungsgrad kann mittels bekannter Extraktionsverfahren bestimmt werden, insbesondere gemäß DIN EN ISO 10147:2013 oder DIN ISO 6427.

Der organische Bestandteil der Schicht A weist einen biobasierten Kohlenstoffanteil von mindestens 50%, mindestens 60%, bevorzugt mindestens 70%, bestimmt nach ASTM D6866-16 Method B (AMS), auf. Der biobasierte Kohlenstoffanteil bezieht sich auf alle Kohlenstoff-haltigen Bestandteile der Schicht A, einschließlich organischer Füllstoffe und Additive. Bevorzugt beträgt auch der BBC der organischen Bestandteile ohne Füllstoffe mindestens 50%, mindestens 60%, bevorzugt mindestens 70%, bestimmt nach ASTM D6866-16 Method B (AMS).

Die Schicht A kann einen σ_{10} -Wert von kleiner als 10 MPa, bevorzugt kleiner als 7 MPa, beispielsweise 0,5-7 MPa, oder 0,5-3 MPa, gemessen an einer 1 mm-Platte, aufweisen, gemessen nach DIN EN 60811-501 (VDE 0473-811-501)

Als Treibmittel kann in der geschäumten Schicht A (oder in einer anderen geschäumten Schicht des Schichtmaterials) ein expandierbarer Leichtfüllstoff verwendet werden. Beispielsweise können expandierte Mikrohohlkugeln, bevorzugt Polymer-basierte Mikrohohlkugeln (beispielsweise EXPANCEL von der Firma AKZO NOBEL oder ADVANCEL von der Firma SEKISUI) oder mineralische Mikrohohlkugeln (z.B. Alumino-Silikate), enthalten sein.

Silikonadditive kommen insbesondere zur Verbesserung der Material Verarbeitbarkeit in Frage, insbesondere Polydimethylsiloxane können zum Einsatz kommen, beispielsweise das Additiv DC 50-320 von der Firma DOW CORNING, eventuell auch

das Tegomer V-Si 4042 oder das Tegopren 5885 von der Firma EVONIK. Weitere Zusatzstoffe, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise verwendet werden können sind Antioxidantien (z.B. Songnox 1010 von der Firma Songwong, oder Ethanox 310 von der Firma Albemarle), UV-Absorber (Tinuvin 111 und
5 Chimassorb von der Firma BASF, Hostavin von der Firma Clariant), Hindered Amine Light Stabilizers (HALS, UV + Antioxidans). Zusatzstoffe können beispielsweise in Mengen von 0-10 Gewichtsprozent, bevorzugt 0,5-3 Gewichtsprozent verwendet werden.

10 Das Schichtmaterial ist insbesondere in der Form eines Kunstleders ausgebildet. Hierbei kann das Schichtmaterial ebenfalls vernetzt oder unvernetzt eingesetzt werden. Um Kunstleder zu erzeugen, können Folien hergestellt werden, die auf eine Trägerschicht aufgebracht werden. Das Schichtmaterial ist somit in der Form einer Folie oder eines Bands. Folien können beispielsweise mit einer Breitschlitzdüse in
15 einer Breite von 2-3m extrudiert werden oder mit einem Walzwerk kalandriert werden.

Das zweite Polymer in der Schicht A kann beispielsweise Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM), oder Ethylen-Vinyl-Acetate Copolymer (EVA) sein. Beispielsweise
20 kann das Polyethylen in der Schicht A ein LLDPE sein und das zweite Polymer Ethylen-Vinyl-Acetate Copolymer (EVA) sein. Alternativ dazu kann das Polyethylen in der Schicht A ein LLDPE sein und das zweite Polymer Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM) sein.

25 In einer Ausführungsform ist das Polyethylen in der (bevorzugt geschäumten) Schicht A in einer Menge von 0-15, oder 5-15, bevorzugt 5-12 Gewichtsprozent vorhanden und das zweite Polymer ist bevorzugt Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM) und ist in einer Menge von 30-80, oder 60-80 Gewichtsprozent vorhanden.

30 In einer Ausführungsformen weist die geschäumte Schicht A auf, bevorzugt besteht sie aus:

- 0-15 oder 1-15 Gewichtsprozent Polyethylen,
- 50-80 Gewichtsprozent Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM), als zweites Polymer,
- 35 - 10-40 Gewichtsprozent Füllstoff(e), beispielsweise Kreide,
- 1-3 Gewichtsprozent expandierte Mikrohohlkugeln,
- 0-3 Gewichtsprozent Silikon Additiv
- 0,5-3 Gewichtsprozent Antioxidant und UV-Absorber.

Grundsätzlich ist die Auswahl der Füllstoffe nicht beschränkt. Bei Kohlenstoff-basierten organischen Füllstoffen ist ein hoher BBC-Wert erforderlich, um auf den gewünscht hohen BBC-Wert für die gesamte Schicht A zu gelangen. Mögliche Füllstoffe sind beispielsweise: Kreide, Holzfasern, Holzpulver, getrocknetes Apfelpulver, Kaolin, Talkum, Aluminiumtrihydroxid (ATH), und Magnesiumdihydroxid (MDH).

Die Füllstoffe können auch als Mischungen eingesetzt werden.

Im Hinblick auf die Ökobilanz des Schichtmaterials ist ein natürlicher Füllstoff bevorzugt, beispielsweise Calciumcarbonat (wie Kreide), Holzfasern, Holzpulver, getrocknetes Apfelpulver, Kaolin, oder Talkum, bzw. Mischungen darauf. Bei Füllstoffen auf pflanzlicher Basis kann der BBC der gesamten Schicht hoch sein.

In einer Ausführungsformen weist die geschäumte Schicht A auf, bevorzugt besteht sie aus:

- 0-20 oder 5-12 Gewichtsprozent Polyethylen,
- 35-65 Gewichtsprozent Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM), als zweites Polymer,
- 20-35 Gewichtsprozent Füllstoff(e), beispielsweise Kreide,
- 1-3 Gewichtsprozent expandierte Mikrohohlkugeln oder keine festen Expandiermittel,
- 1-3 Gewichtsprozent Ethylen-Vinyl-Acetate Copolymer (EVA),
- 1-2 Gewichtsprozent Silikon-Additiv (Silikon + EVA), und
- 0-0,5 Gewichtsprozent Antioxidans.

Das Ethylen-Vinyl-Acetate Copolymer (EVA) kann als Mischung mit einem Silikon-Polymer eingesetzt werden, z.B. Dow Corning MB 50-320 (EVA/Silikon, 50/50).

Eine Erhöhung des Anteils an Füllstoffen macht das Produkt kostengünstiger, jedoch führt es zu einer Verringerung der Flexibilität.

In einer Ausführungsform des Schichtmaterials weist die geschäumte Schicht A folgende Bestandteile auf, bevorzugt besteht sie aus:

- 0-20 Gewichtsprozent Polyethylen,
- 35-65 Gewichtsprozent Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM), als zweites Polymer,
- 20-35 Gewichtsprozent Füllstoff(e), bevorzugt Kreide oder Holzfasern,
- 1-3 Gewichtsprozent expandierte Mikrohohlkugeln aus organischem Polymer, oder keine festen Expandiermittel,

- 0-2 Gewichtsprozent Silikon-Additiv, und
- 0-0,5 Gewichtsprozent Antioxidans.

In einer weiteren Ausführungsform des Schichtmaterials weist die geschäumte Schicht A folgende Bestandteile auf, bevorzugt besteht sie aus:

- 1-10, bevorzugt 6-9, Gewichtsprozent Polyethylen,
- 60-80 Gewichtsprozent Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM), als zweites Polymer,
- 10-40 Gewichtsprozent Füllstoff(e), bevorzugt Kreide oder Holzfasern,
- 1-3 Gewichtsprozent expandierte Mikrohohlkugeln aus organischem Polymer,
- 0-2 Gewichtsprozent Silikon-Additiv, und
- 0-0,5 Gewichtsprozent Antioxidans.

In einer weiteren Ausführungsform des Schichtmaterials weist die geschäumte Schicht A folgende Bestandteile auf, bevorzugt besteht sie aus:

- 1-10, bevorzugt 6-9, Gewichtsprozent Polyethylen,
- 60-80 Gewichtsprozent Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM), als zweites Polymer,
- 10-40 Gewichtsprozent Füllstoff(e), bevorzugt Kreide oder Holzfasern,
- 1-3 Gewichtsprozent gasentwickelndes chemisches Treibmittel,
- 0-2 Gewichtsprozent Silikon-Additiv, und
- 0-0,5 Gewichtsprozent Antioxidans.

Zusätzlich kann die (bevorzugt geschäumte) Schicht A Pigmente und/oder Farbstoffe enthalten.

Wenn das Schichtmaterial mehr als eine Schicht aufweist, kann die Schicht A auf einer Trägerschicht aufgebracht sein, beispielsweise einer Gewebeschicht. Die Gewebeschicht kann beispielsweise aus Baumwolle, Flachsfaser und Polyester, z.B. 50 Gewichtsprozent Baumwolle und 50 Gewichtsprozent Polyester, besteht. Um einen hohen BBC-Wert des gesamten Schichtmaterials zu erreichen, kann auch die Trägerschicht und jede weitere Schicht einen hohen BBC-Wert aufweisen. Das Schichtmaterial kann dann insgesamt einen BBC von mindestens 50%, bevorzugt mindestens 70% oder sogar mindestens 80%, bestimmt nach ASTM D6866-16 Method B (AMS), aufweisen.

Bevorzugt enthält das Schichtmaterial keine Weichmacher, oder nur biobasierte Weichmacher. Die Verwendung von nicht biobasierten Weichmacher würde zu einer Erniedrigung des BBC-Werts der Schicht A führen, was nicht wünschenswert ist.

- 5 In einer Ausführungsform ist das Schichtmaterial vegan bzw. es sind keine tierischen Ausgangsmaterialien enthalten.

Die Erfindung betrifft zudem ein Verfahren zur Herstellung des Schichtmaterials nach einer der vorangegangenen Ausführungsformen, aufweisend:

- 10 a) Bereitstellen der Zusammensetzung für die (bevorzugt geschäumte) Schicht A gemäß einer der hier beschriebenen Ausführungsformen, beispielsweise der Ausführungsformen 1-30,
b) Extrudieren oder Kalandrieren der Zusammensetzung aus Schritt (a) zu einem Schichtmaterial.

15

Weiterhin kann das Verfahren folgenden Schritt aufweisen:

- c) Strahlenvernetzen der (bevorzugt geschäumten) Schicht A mit Elektronenstrahlen, wobei dadurch bevorzugt auch die Deckschicht vernetzt wird, unter kontinuierlicher Durchführung der Schicht A oder des gesamten
20 Schichtmaterials durch eine Vorrichtung zum Bestrahlen.

20

In einem weiteren Schritt kann die extrudierte/kalandrierte (bevorzugt geschäumte) Schicht A auf eine Trägerschicht aufgebracht werden. Je nachdem ob die Trägerschicht(en) bzw. Trägerfolie(n) einer Bestrahlung widerstehen, kann die
25 Bestrahlung vor oder nach dem Aufbringen der (bevorzugt geschäumten) Schicht A auf die Trägerschicht(en) bzw. Trägerfolie(n) erfolgen.

25

Die Extrusion erfolgt bevorzugt unter Verwendung von Mischelementen. Dies führt dazu, dass die Verteilung der Farbstoffe und Mikrobläschen homogener wird.

30

Die Erfindung betrifft somit zudem auch ein Schichtmaterial, hergestellt unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die Erfindung betrifft auch ein Schichtmaterial mit vier oder mehr Schichten wie oben beschrieben, wobei die folgende Zusammensetzung für Schicht A extrudiert/kalandriert wird:

35

- 0-20, bevorzugt 5-15, 1-10, Gewichtsprozent Polyethylen als erstes Polymer,
- 30-80 Gewichtsprozent eines zweiten Polymers, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM), Ethylen-Vinyl-Acetat

Copolymer (EVA), Polyethylen-Octen (POE), Ethylen-Butyl-Acrylat-Copolymer (EBA), und Ethylen-Methacrylat Copolymer, bevorzugt EPDM;

- 10-40 Gewichtsprozent Füllstoff, insbesondere Calciumcarbonat, wie beispielsweise Kreide,

wobei der organische Bestandteil der geschäumten Schicht einen biobasierten Kohlenstoffanteil (BBC) von mindestens 50%, bestimmt nach ASTM D6866-16 Method B (AMS), aufweisen, und wobei das Schichtmaterial eine Dicke von bis zu 4 cm aufweist. Diese Ausführungsform kann mit allen hierin beschriebenen Ausführungsformen kombiniert werden, insbesondere Ausführungsformen 2-30.

In einer Ausführungsform der Erfindung, die mit allen hierin beschriebenen Ausführungsformen kombiniert werden kann, insbesondere Ausführungsformen 2-30, betrifft die Erfindung ein Schichtmaterial mit mindestens einer (bevorzugt geschäumten) Schicht A, aufweisend:

- 0-20, bevorzugt 1-10, Gewichtsprozent Polyethylen als erstes Polymer,
- 50-90, bevorzugt 60-80, Gewichtsprozent eines zweiten Polymers, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM), Ethylen-Vinyl-Acetat-Copolymer (EVA), Polyethylen-Octen (POE), Ethylen-Butyl-Acrylat-Copolymer (EBA), und Ethylen-Methacrylat Copolymer (EMA);

- 10-40 Gewichtsprozent Füllstoff, insbesondere Calciumcarbonat, wie beispielsweise Kreide,

wobei der organische Bestandteil der (geschäumten) Schicht einen biobasierten Kohlenstoffanteil (BBC) von mindestens 50%, bestimmt nach ASTM D6866-16 Method B (AMS), aufweist, und

wobei das Schichtmaterial eine Dicke von bis zu 4 cm aufweist.

Definitionen:

Der Ausdruck „Gewichtsprozent“ bezieht sich auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Der Ausdruck „Polymer“, so wie hierin verwendet, bezieht sich auf Moleküle mit hoher Anzahl an Wiederholungseinheiten (Monomere), die miteinander verbunden sind, wobei organische Monomere bevorzugt sind. Eine Art von Polymer (z.B. das „erste Polymer“) unterscheidet sich von einer anderen Art von Polymer (z.B. dem „zweiten Polymer“) durch die Art der Monomere. Der Ausdruck „Copolymer“, so wie hierin verwendet, bezieht sich auf ein Polymer mit mehr als einer Art von Monomeren.

Der Ausdruck „biobasiert“ wird vorliegend nur auf Kohlenstoff-enthaltende organische Materialien bezogen, wobei der „BBC“ bzw. „biobased content“ angibt, wieviel biobasierter Kohlenstoff, bezogen auf den Gesamtkohlenstoff, vorhanden ist.

5 Bei einem Erdöl-abgeleiteten Material ist der BBC gleich 0%. Bei einem Polymer, das nur aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt worden ist, ist der BBC gleich 100%.

Biobasierter Kohlenstoff weist einen hohen Gehalt an ^{14}C -Isotop auf. Da sich das ^{14}C -Isotop nur durch Bestrahlung in der Atmosphäre bildet und langsam zerfällt, weist

10 Erdöl-abgeleitetes Material, welches der Strahlung in der Atmosphäre lange Zeit nicht ausgesetzt war keine ^{14}C -Isotope auf. Hingegen weist eine Pflanze, die in den letzten Jahren (1-1000 Jahren, oder 1-500, oder 1-100 Jahren) CO_2 aus der Atmosphäre verstoffwechselt hat einen hohen Gehalt an ^{14}C -Isotope auf.

15 Der BBC-Wert bzw. biobasierte Anteil kann unter Verwendung des Standards „ASTM D6866-16 Method B (AMS)“ bestimmt werden (Referenz insbesondere Oxalsäure II), insbesondere unter Verwendung von AMS (accelerator mass spectroscopy/Beschleuniger-Massenspektrometrie). Hierbei wird der Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff in dem zu betrachteten Material, z.B. dem

20 erfindungsgemäßen Schichtmaterial bzw. der (geschäumten) Schicht A davon, oder einem Bestandteil des Schichtmaterials, zugrunde gelegt und der Anteil an ^{14}C -Isotop bestimmt. Hierzu wird der organische Kohlenstoff oxidativ (z.B. durch Verbrennung oder Reaktion mit reduziertem Kupferoxid (Metalldraht/Pulver), z.B. bei 900° (aber unterhalb der Temperatur die zum Kalkbrennen führt bzw. zu einem Oxidieren

25 anderer vorhandener anorganischer Füllstoffe) in CO_2 überführt. Anorganische Materialien wie Calciumcarbonat bleiben dann inert und werden nicht mitbestimmt. Das erzeugte CO_2 wird dann in einer Serie von Trockeneis/Methanol-Wasserfallen ($\sim -78^\circ\text{C}$) und abhängig von der Art der Probe bei Bedarf noch in einer Serie von Stickstoff/Pentan-Fallen ($\sim -129^\circ\text{C}$) gereinigt. Die Erzeugung von elementarem

30 Kohlenstoff (Graphit) für die AMS-Messung erfolgt dann beispielsweise mittels der Bosch-Reaktion (Manning MP, Reid RC., „C-H-O systems in presence of an iron catalyst“ *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1977**, 16:358–61). Siehe auch Vogel et al., „Performance of catalytically condensed carbon for use in accelerator mass spectrometry“ *Nuclear Instruments and Methods in*

35 *Physics Research* **1984** B 5(2):289–93. Die Eichung der Messung erfolgt auf der Basis des Oxalsäure II Standards.

Laut US2013022771 entspricht ein BBC von 1% einem $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnis von $1,2 \times 10^{-14}$.

Der Ausdruck „natürlich“ bedeutet im Zusammenhang mit einem Bestandteil des erfindungsgemäßen Schichtmaterials, dass der Bestandteil in seiner verwendeten Form in der Natur vorkommt und nicht synthetisch hergestellt worden ist.

5 Beispielsweise sind Füllstoffe wie Holzpulver und Kreide, sowie bestimmte mineralische Füllstoffe (z.B. Carbonate, Hydroxide, Sulfate, Oxide, oder Silikate) „natürlich“, wohingegen organische Polymere, chemisch modifizierte (Silan-modifizierte) Materialien, oder bestimmte mineralische Füllstoffe (z.B. gefällte Carbonate Pyrogene Kieselsäure, oder gefällte Hydroxide) als „synthetisch“ bzw.
10 „nicht-natürlich“ einzustufen sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind daher grundsätzlich Materialien mit einem biobasierten Kohlenstoffanteil von mindestens 50%, mindestens 70%, bevorzugt mindestens 80%, bestimmt nach ASTM D6866, bevorzugt.

15 Beispielsweise bietet die Firma Braskem (Brasilien) oder die Firma FKUR (Deutschland) ein biobasiertes Polyethylen (LLDPE) mit einem BBC von größer als 87% an. Biobasiertes EPDM mit einem BBC von 70% ist beispielsweise von der Firma ARLANXEO (Niederlande) erhältlich.

20 Die vorliegende Offenbarung soll weiter anhand von Figuren erläutert werden:

Figur 1a/b zeigt das Schichtmaterial VKL068 mit 1% Expancel 950MB80, extrudiert bei 200°C (ohne Misch Elementen) bei unterschiedlichen
25 Vergrößerungen. Bevor die Aufnahme gemacht wurde, wurde die Testprobe (bzw. das Band) gespalten. Das Ziel der Spaltung der Probe besteht darin, in der Lage zu sein, den Kern des Materials und insbesondere die Art, in der der Farbstoff dispergiert ist, sowie die Verteilung und die Größe der Mikrobläschen nach dem Expandieren der
30 Mikrosphären während der Extrusion zu beobachten. Hierbei bedeutet „...extrudiert ... ohne Misch Elementen...“, dass die Schnecke im Extruder nur mit Förderelementen aufgebaut ist. Prinzipiell gibt es für eine Schnecke von einem Extruder die Förderelemente (diese dienen insbesondere zur Förderung der Masse), und die Mischelemente (die
35 dienen insbesondere zur besseren Durchmischung/Einarbeitung der verschiedenen Komponenten). Deshalb kann man beobachten, dass die Verteilung der Komponenten mit den Mischelementen besser/homogener ist.

Bildaufnahmeverfahren: Die Probe, die als dünne Schicht fotografiert werden soll, wird auf den Probenhalter eines LEICA MS5 Mikroskops gelegt. Die gewünschte Vergrößerung wird ausgewählt, und ein Foto wird unter Verwendung einer JENOPTIK-Kamera von Model ProgRes Speed XT Core 5 aufgenommen.

Figur 2a/b zeigt das Schichtmaterial VKL070 mit 1% Expancel 950MB80, extrudiert bei 180°C (ohne Misch Elementen) bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Bevor die Aufnahme gemacht wurde, wurde die Testprobe gespalten.

Figur 3a/b zeigt das Schichtmaterial VKL070 mit 1.5% Expancel 950MB120, extrudiert bei 200°C (mit Misch Elementen) bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Bevor die Aufnahme gemacht wurde, wurde die Testprobe gespalten. Es konnte beobachtet werden, dass die Dispersion des Farbmasterbatch und die Verteilung der Mikrobäschen homogener wird, wenn Mischelemente während der Extrusion verwendet werden. Hierbei bedeutet „...extrudiert ... mit Misch Elementen...“, dass die Schnecke im Extruder mit Förderelementen und Mischelementen aufgebaut ist.

Figur 4a/b zeigt das Schichtmaterial VKL070 mit 1.5% Expancel 950MB120, extrudiert bei 200°C (mit Misch Elementen) bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Die Aufnahmen wurden von der Bandoberfläche gemacht.

Figur 5 zeigt den Aufbau eines Geräts zum Strahlenvernetzen, wobei die Bezugszeichen wie folgt sind: 1: Gerät zum Strahlenvernetzen; 2: Beschleuniger; 3: Hochspannungserzeuger Drucktank mit SF₆-Gas; 4 Beschleunigerrohre; 5: Ablenkmagnet; 6: Schichtmaterial.

Beispiele

Die Herstellung von erfindungsgemäßen Schichtmaterialien kann wie nachstehend beschrieben durchgeführt werden.

In einem ersten Schritt geht es darum, die verschiedenen Komponenten des Compounds, das dann für die Extrusion oder das Kalandrieren des Schichtmaterials

verwendet wird, homogen zu vermischen. Ein Bussknetter kann dazu vorteilhaft verwendet werden. Zuerst muss das gesamte Compoundierungssystem gereinigt und zusammengebaut werden. Die verschiedenen Rohmaterialien, außer dem Treibmittel, beispielsweise Expancel-Mikrosphären, und den Farbmasterbatch, werden
5 entsprechend der gewünschten Zusammensetzung für das Compound in den Bussknetter dosiert / eingearbeitet.

Das Temperaturprofil wird entsprechend den Rohmaterialien so gewählt, dass eine ausreichende Scherung eine gute Verteilung der verschiedenen Komponenten ermöglicht. Die Compound Masse wird granuliert und die entsprechenden Granulate
10 werden dann bis zur Raumtemperatur abgekühlt.

In einem zweiten Schritt geht es darum, mit den Granulaten, wie oben hergestellt, eine Folie zu extrudieren oder zu kalandrieren. Zum Beispiel, ein Extruder mit einer Breitschlitzdüse, deren Breite abhängig von der Breite der herzustellenden Kunstlederspule bzw. des herzustellenden Schichtmaterials gewählt wird, kann dazu
15 vorteilhaft verwendet werden. Zuerst muss das gesamte Extrusion System gereinigt und zusammengebaut werden. Die Granulate, diesmal mit dem Treibmittel für die geschäumte Schicht, beispielsweise den Expancel-Mikrosphären, und den Farbmasterbatch, werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung für das Compound im Extruder dosiert und/oder eingearbeitet. Bevorzugt wird eine Schnecke
20 mit Förder- und Mischelementen verwendet, so dass die Mikrosphären und das Farbmasterbatch gut und homogen verteilt werden können.

Das Temperaturprofil wird in Abhängigkeit von den Ausgangsmaterialien (Compound in Granulat Form) und insbesondere gemäß den Arten von Mikrosphären gewählt, um eine optimale Expansion der Mikrosphären zu ermöglichen.

Für die Deckschicht, die mit der geschäumten Schicht coextrudiert wird, wird kein Treibmittel eingesetzt. Das Compound für die Deckschicht kann das gleiche Compound wie für die geschäumte Schicht sein. Das Compound kann sich jedoch geringfügig unterscheiden, ist jedoch in jedem Fall auch biobasiert. Es enthält aber kein Treibmittel. Beide Compounds werden dann auf einem Textilträger Material
30 (Baumwolle, Baumwoll/Polyester...) coextrudiert.

In einem dritten Schritt wird dann der Lack auf die Deckschicht Oberfläche aufgebracht und getrocknet.

Vor dem Auftrag der Lackschicht kann es notwendig sein, eine Vorbehandlung, beispielsweise eine Oberflächenaktivierung durch eine Kaltplasma-Corona
35 Behandlung, zu verwenden, um die Oberfläche der Deckschicht zu aktivieren und eine gute Haftung des Lacks zu ermöglichen.

In einem vierten Schritt ist es dann, falls erwünscht, möglich, eine Strahlenvernetzung der zuvor erhaltenen veganen biobasierten Kunstlederfolie bzw.

des Schichtmaterials durchzuführen. Die Strahlungsdosis und damit die entsprechende Vernetzungsdichte werden entsprechend der beabsichtigten Anwendung gewählt. Für eine Foliendicke von ca. 1 mm, und mit einer 1.05 MeV Spannung, kann vorteilhaft eine Strahlungsdosis von 25 bis 300 KGy, bevorzugt 50 bis 100 KGy gewählt werden.

Unter Verwendung des vorstehend beschriebenen Verfahrens sowie den nachfolgend beschriebenen Ausgangsmaterialien wurden die Schichtmaterial-Proben VKL068, VKL070, VKL074, VKL075 (siehe Tabelle 1), sowie VKL062, VKL063, VKL064, VKL065, VKL066, VKL067, und VKL069 (siehe Tabelle 2) hergestellt.

SLL318 ist ein biobasiertes LLDPE (Linear Low Density Polyethylene) von der Firma BRASKEM/Brasilien (in Europa von der Firma FKUR (Deutschland) vertreten). Der Bio Based Content ist mindestens 87%.

Hydrocarb 95T-OG ist natürliche Kreide von der Firma OMYA.

DC 50-320 ist ein Silikon Additiv (50 % Silikon auf EVA Polymer als Träger) von der Firma Dow Corning.

Keltan ECO 5470 ist ein biobasiertes EPDM von der Firma ARLANXEO/Niederlande.
Keltan 5508 ECO ist ein biobasiertes EPDM von der Firma ARLANXEO/Niederlande

Expancel 950MB80 sind Mikrosphären von der Firma AKZO NOBEL (Schweden), die sich mit der Wärme (ab eine gegebene Temperatur, von ca. 120 bis ca. 200°C je nach Typ) sehr stark expandieren können.

Songnox 1010 ist ein phenolisches Antioxidans.

Tabelle 1:

	VKL068	VKL074	VKL070	VKL075
SLL318 (LLDPE)	33,50	33,50	25,00	25,00
Hydrocarb 95T-OG (Kreide)	29,50	28,00	29,50	27,50
DC 50-320 (EVA Basis, Silikon Additiv)	2,00	2,00	2,00	2,00

Keltan ECO 5470 (EPDM)	33,70		42,20	
Keltan 5508 ECO = Keltan ECO 5470 bepudert mit Kreide (EPDM)		35,20		44,20
Expancel 950 MB 80 (Mikrosphären)	1,00	1,00	1,00	1,00
Songnox 1010 (Antioxidans)	0,30	0,30	0,30	0,30
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00
Farben Masterbatch (fakultativ)	2% Schwarz MB	2% Schwarz MB	2% Schwarz MB	2% Schwarz MB
Mechanik 1 mm Platte σ (Festigkeit) in 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⁾
Mechanik 1 mm Platte ϵ (Bruchdehnung) in %	>800 ¹⁾ >600 ²⁾ 522 ³⁾	942 ¹⁾	>700 ¹⁾ >600 ²⁾ 515 ³⁾	917 ¹⁾
Mechanik 1 mm Platte σ_{10} (Festigkeit bei 10% Dehnung) in 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⁾
Hot Set (200°C)	50/10 ²⁾ 25/5 ³⁾	---	35/10 ²⁾ 15/5 ³⁾	---
BBC (Bio Based Content), berechnet	74.80 %	74.80 %	72.75 %	72.75 %
BBC (Bio Based Content), gemessen von der Firma BetaAnalytic nach ASTM D6866-16 Method B (AMS)	74.80 %	75.01 %	72.75 %	72.78 %

¹⁾ unvernetzt

²⁾ vernetzt mit 50 kGy

³⁾ vernetzt mit 100 kGy

Tabelle 2:

	VKL062	VKL063	VKL064	VKL065	VKL066	VKL067	VKL069
SLL318 (LLDPE)	38,00	37,00	37,00	37,00	36,70	36,70	30,00

Hydrocarb 95T-OG	29,70	29,70	29,70	29,70	29,50	29,50	29,50
DC 50- 320 (EVA Basis)	2,00	3,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Keltan ECO 5470	30,00	30,00	30,00	30,00	29,50	29,50	37,20
Expancel 950 MB 80			1,00		2,00		1,00
Expancel 980 MB 120				1,00		2,00	
Songnox 1010	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Farben Masterbat ch	2% Schwarz MB	2% Schwarz MB	2% Schwarz MB	2% Schwarz MB	2% Schwarz MB	2% Schwarz MB	2% Schwarz MB
Mechanik 1 mm Platte σ (Festigkeit) in MPa	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⁾
Mechanik 1 mm Platte ϵ (Bruchdeh nung) in %	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⁾
Mechanik 1 mm Platte σ_{10} (Festigkeit bei 10% Dehnung) in MPa			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⁾
Hot Set (200°C)	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⁾
BBC (Bio Based Content)	76.90%	75.66%	75.66%	75.66%	74.58%	74.58%	73.96%

¹⁾ unvernetzt

²⁾ vernetzt mit 50 kGy

- 3) vernetzt mit 100 kGy
 4) vernetzt mit 150 kGy
 5) vernetzt mit 200 kGy

- 5 Die mechanischen Eigenschaften von VKL070 scheinen gegenüber PVC oder PUR Kunstledern besonders gut zu sein. Bruchdehnung > 500% und Festigkeit > 16 MPa, wenn mit 50 oder 100 KGy vernetzt wurde. Die Hot Set Werte sind wünschenswert tief. Das bedeutet, dass das Material nach Strahlenvernetzung sehr gut vernetzt ist, wobei der Bio Based Content (BBC) aus organischem Bestandteil bei über 72% liegt.
- 10 Für ein Standard Kunstleder aus PVC oder PUR liegt der BBC nur bei 0%.

Tabelle 3:

	LKL086
SLL318 (LLDPE)	7,50
Hydrocarb 95T-OG (Kreide)	27,70
DC 50-320 (EVA Basis, Silikon Additiv)	2,00
Keltan ECO 5470 (EPDM)	
Keltan 5508 ECO = Keltan ECO 5470 bepudert mit Kreide (EPDM)	62,50
Expancel 950 MB 80 (Mikrosphären)	
Songnox 1010 (Antioxidans)	0,30
Summe	100,00
Farben Masterbatch (fakultativ)	2% Schwarz MB
Mechanik 1 mm Platte σ (Festigkeit) in MPa	16.1 ¹⁾
Mechanik 1 mm Platte ϵ (Bruchdehnung) in %	918 ¹⁾
Mechanik 1 mm Platte σ_{10} (Festigkeit bei 10% Dehnung) in MPa	1.2 ¹⁾

Hot Set (200°C)	---
BBC (Bio Based Content)	67%

¹⁾ unvernetzt

Die Verwendung von höheren Mengen an EPDM und geringeren Mengen an LLDPE führt zu signifikant verringerten σ 10-Werten. Dies ist besonders vorteilhaft für den Einsatz von Kunstleder, damit die Eigenschaften nicht zu steif bzw. papierartig werden, sondern eine Leder-ähnliche Flexibilität erhalten.

Die Erfindung betrifft auch die nachfolgenden Ausführungsformen, wobei der Begriff „Anspruch“ für „Ausführungsform“ steht.

1. Schichtmaterial mit einer oder mehreren Schichten, davon mindestens eine Schicht A, wobei diese Schicht A aufweist:
 - 10-50 Gewichtsprozent Polyethylen als erstes Polymer,
 - 10-50 Gewichtsprozent eines zweiten Polymers, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM), Ethylen-Vinyl-Acetat-Copolymer (EVA), Polyethylen-Octen (POE), Ethylen-Butyl-Acrylat-Copolymer (EBA), und Ethylen-Methacrylat Copolymer (EMA);
 - 10-40 Gewichtsprozent Füllstoff,
 wobei der organische Bestandteil der Schicht A einen biobasierten Kohlenstoffanteil (BBC) von mindestens 50%, bestimmt nach ASTM D6866-16 Method B (AMS), aufweist, und
 wobei das Schichtmaterial eine Dicke von bis zu 4 cm aufweist.
2. Das Schichtmaterial nach Anspruch 1, wobei die Schicht A eine geschäumte Schicht ist.
3. Das Schichtmaterial nach Anspruch 2, wobei die geschäumte Schicht A unter Verwendung eines Treibmittels extrudiert worden ist.
4. Das Schichtmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Schicht A mit Elektronenstrahlen strahlenvernetzt ist.

5. Das Schichtmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Schicht A einen Hot Set bei 200°C von weniger als 100%, bevorzugt weniger als 50% aufweist, gemessen nach DIN EN 60811-507.

6. Das Schichtmaterial nach einem der Ansprüche 2 bis 5, wobei als Treibmittel in der geschäumten Schicht A ein expandierbarer Leichtfüllstoff verwendet wird.

7. Das Schichtmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, in der Form eines Kunstleders.

8. Das Schichtmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das zweite Polymer in der Schicht A Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM), oder Ethylen-Vinyl-Acetate Copolymer (EVA) ist.

9. Das Schichtmaterial nach einem der Ansprüche 2 bis 8, wobei die geschäumte Schicht aufweist:

- 20-35 Gewichtsprozent Polyethylen,
- 30-50 Gewichtsprozent Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM), als zweites Polymer,
- 20-35 Gewichtsprozent Füllstoff(e),
- 1-3 Gewichtsprozent expandierte Mikrohohlkugeln,
- 0-3 Gewichtsprozent Silikon Additiv, und
- 0,5-3 Gewichtsprozent Antioxidant und/oder UV-Absorber.

10. Das Schichtmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Schicht A auf einer Trägerschicht aufgebracht ist.

11. Verfahren zur Herstellung des Schichtmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 10, aufweisend:

- a) Bereitstellen der Zusammensetzung für die Schicht A,
- b) Extrudieren der Zusammensetzung aus Schritt (a) zu einem Schichtmaterial.

12. Das Verfahren nach Anspruch 11, weiterhin aufweisend:

- c) Strahlenvernetzen der Schicht A mit Elektronenstrahlen, unter kontinuierlicher Durchführung der Schicht A oder des gesamten Schichtmaterials durch eine Vorrichtung zum Bestrahlen.

13. Schichtmaterial mit einer oder mehreren Schichten, davon mindestens eine geschäumte Schicht A, die unter Verwendung eines Extrusionsverfahrens hergestellt worden ist, wobei die folgende Zusammensetzung extrudiert wird:
- 5 - 10-50, Gewichtsprozent Polyethylen als erstes Polymer,
 - 10-50 Gewichtsprozent eines zweiten Polymers, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM), Ethylen-Vinyl-Acetat Copolymer (EVA), Polyethylen-Octen (POE), Ethylen-Butyl-Acrylat-Copolymer (EBA), und Ethylen-Methacrylat Copolymer;
 - 10 - 10-40 Gewichtsprozent Füllstoff,
- wobei der organische Bestandteil der geschäumten Schicht einen biobasierten Kohlenstoffanteil (BBC) von mindestens 50%, bestimmt nach ASTM D6866-16 Method B (AMS), aufweist, und wobei das Schichtmaterial eine Dicke von bis
- 15 zu 4 cm aufweist.

Zitierte Druckschriften

- US 2013/0022771 A1
- 20 - US 2011/0183099 A1
- EP2342262 (B1)

Patentansprüche

- 5 1. Schichtmaterial mit vier oder mehr Schichten mit der folgenden Reihenfolge:
- Textilträger-Schicht;
 - geschäumte Schicht A;
 - nicht-geschäumte Deckschicht; und
 - Lackschicht; wobei
- 10 Schicht A aufweist:
- 0-20 Gewichtsprozent Polyethylen als erstes Polymer,
 - 30-80 Gewichtsprozent Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM) als zweites Polymer;
 - 10-40 Gewichtsprozent Füllstoff,
- 15 wobei der organische Bestandteil der Schicht A einen biobasierten Kohlenstoffanteil (BBC) von mindestens 50%, bestimmt nach ASTM D6866-16 Method B (AMS), aufweist, und wobei das Schichtmaterial eine Dicke von bis zu 4 cm aufweist.
- 20 2. Das Schichtmaterial nach Anspruch 1, wobei die geschäumte Schicht A unter Verwendung eines Treibmittels extrudiert oder kalandriert worden ist.
3. Das Schichtmaterial nach Anspruch 1, wobei die nicht-geschäumte Deckschicht eine geringere Dicke als Schicht A aufweist.
- 25 4. Das Schichtmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Schicht A mit Elektronenstrahlen strahlenvernetzt ist.
5. Das Schichtmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Schicht A einen Hot Set bei 200°C von weniger als 100%, bevorzugt weniger als 50% aufweist, gemessen nach DIN EN 60811-507.
- 30 6. Das Schichtmaterial nach einem der Ansprüche 2 bis 5, wobei als Treibmittel in der geschäumten Schicht A ein expandierbarer Leichtfüllstoff verwendet wird.
- 35 7. Das Schichtmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, in der Form eines Kunstleders.

8. Das Schichtmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die nicht-geschäumte Deckschicht aufweist:

- 1-20 Gewichtsprozent Polyethylen als erstes Polymer,
- 30-80 Gewichtsprozent Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM) als zweites Polymer;
- 10-40 Gewichtsprozent Füllstoff,
- 0-3 Gewichtsprozent Silikon Additiv, und
- 0,5-3 Gewichtsprozent Antioxidant und/oder UV-Absorber

wobei der organische Bestandteil der Deckschicht einen biobasierten Kohlenstoffanteil (BBC) von mindestens 50%, bestimmt nach ASTM D6866-16 Method B (AMS), aufweist, und

wobei das Schichtmaterial eine Dicke von bis zu 4 cm aufweist; bevorzugt ist das Material von Schicht A und der Deckschicht identisch mit dem Unterschied, dass die Deckschicht nicht geschäumt ist und insbesondere keine Treibmittel aufweist.

9. Das Schichtmaterial nach einem der Ansprüche 2 bis 8, wobei die geschäumte Schicht aufweist:

- 1-15 Gewichtsprozent Polyethylen,
- 50-80 Gewichtsprozent Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM), als zweites Polymer,
- 10-40 Gewichtsprozent Füllstoff(e),
- 1-3 Gewichtsprozent expandierte Mikrohohlkugeln,
- 0-3 Gewichtsprozent Silikon Additiv, und
- 0,5-3 Gewichtsprozent Antioxidant und/oder UV-Absorber.

10. Das Schichtmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Lackschicht Acrylharz, Polyurethan und/oder Polytetrafluorethylen (Teflon) enthält, oder daraus besteht.

11. Verfahren zur Herstellung des Schichtmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 10, aufweisend:

- a) Bereitstellen der Textilträger-Schicht, der Zusammensetzung für die Schicht A, und der Zusammensetzung für die nicht-geschäumte Deckschicht,
- b) Extrudieren oder Kalandrieren der Komponenten aus Schritt (a) zu einem Schichtmaterial, und

c) Aufbringen der Lackschicht auf das Schichtmaterial aus Schritt b).

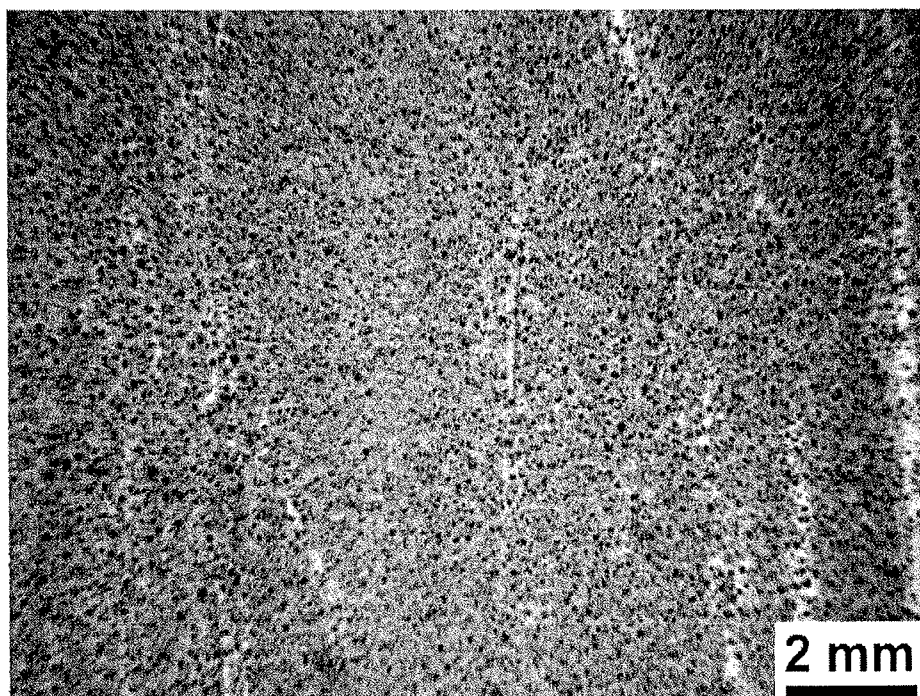
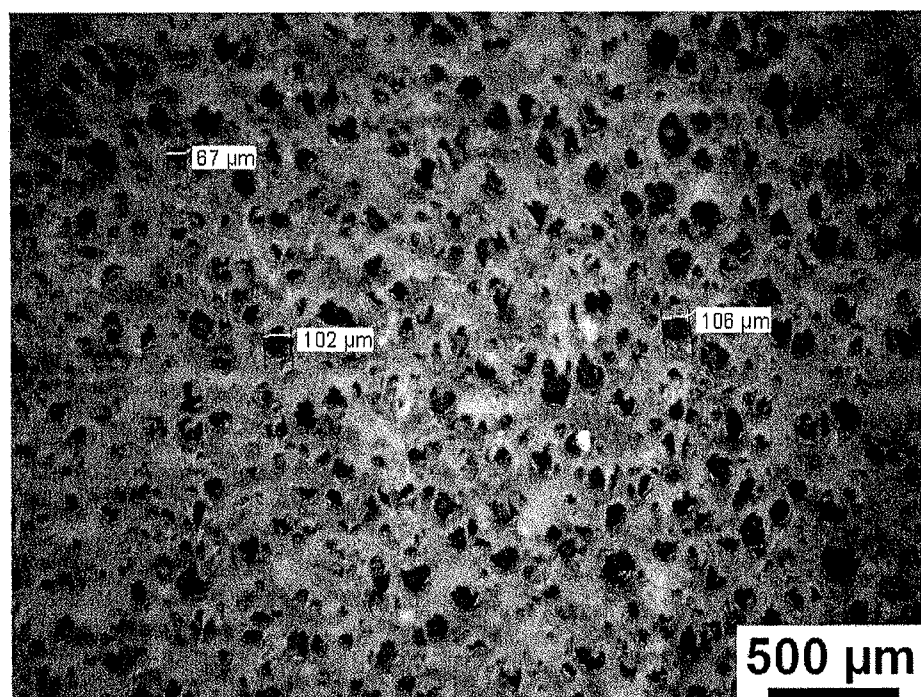
12. Das Verfahren nach Anspruch 11, weiterhin aufweisend:

d) Strahlenvernetzen des Schichtmaterials mit Elektronenstrahlen, unter kontinuierlicher Durchführung des Schichtmaterials durch eine Vorrichtung zum Bestrahlen.

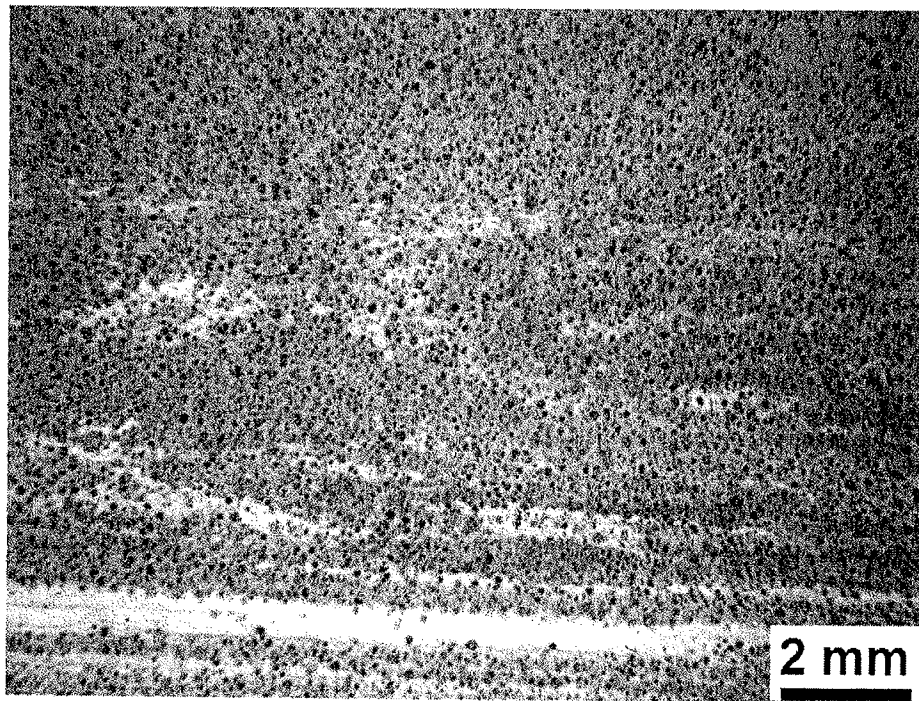
13. Schichtmaterial mit vier oder mehr Schichten, davon mindestens eine geschäumte Schicht A, die unter Verwendung eines Extrusionsverfahrens oder eines Kalandrierverfahrens hergestellt worden ist, wobei die folgende Zusammensetzung extrudiert oder kalandriert wird:

- 1-15 Gewichtsprozent Polyethylen als erstes Polymer,
- 50-80 Gewichtsprozent eines zweiten Polymers, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM), Ethylen-Vinyl-Acetat Copolymer (EVA), Polyethylen-Octen (POE), Ethylen-Butyl-Acrylat-Copolymer (EBA), und Ethylen-Methacrylat Copolymer;
- 10-40 Gewichtsprozent Füllstoff,

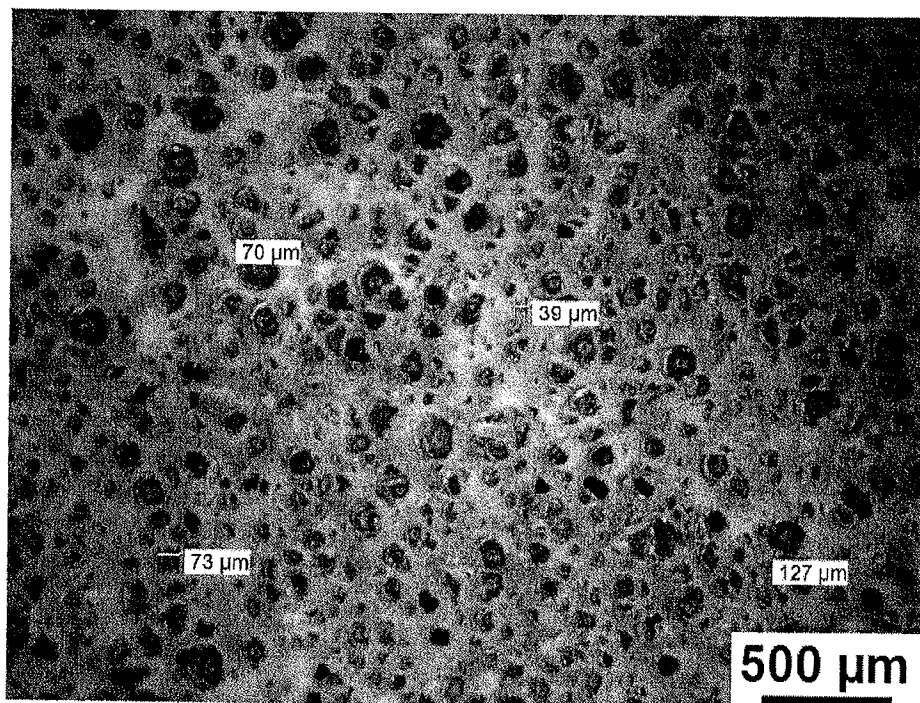
wobei der organische Bestandteil der geschäumten Schicht einen biobasierten Kohlenstoffanteil (BBC) von mindestens 50%, bestimmt nach ASTM D6866-16 Method B (AMS), aufweist, und wobei das Schichtmaterial eine Dicke von bis zu 4 cm aufweist.

Figur 1**1a****1b**

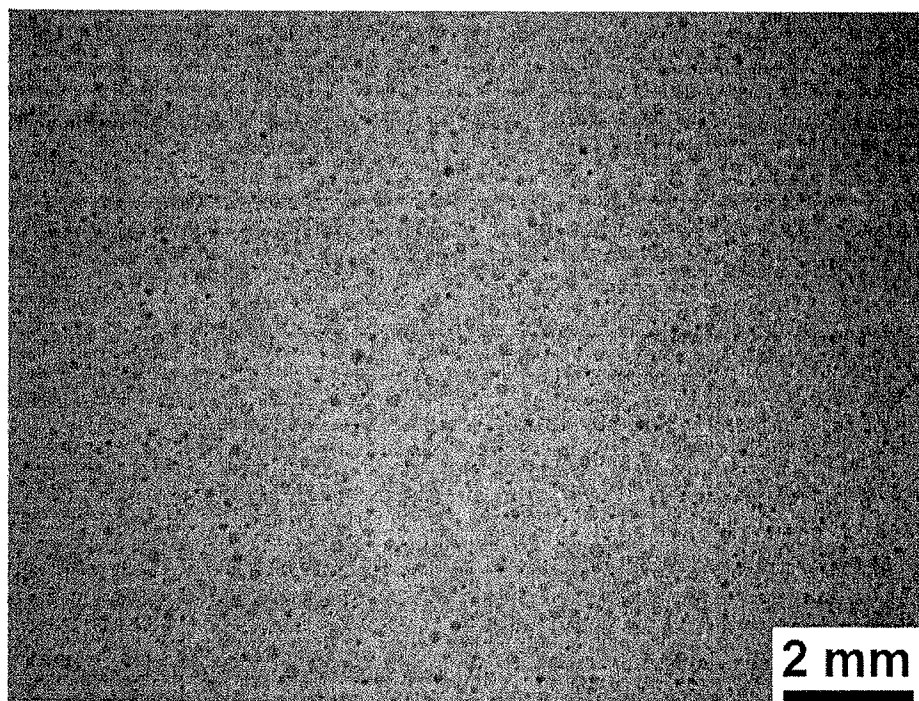
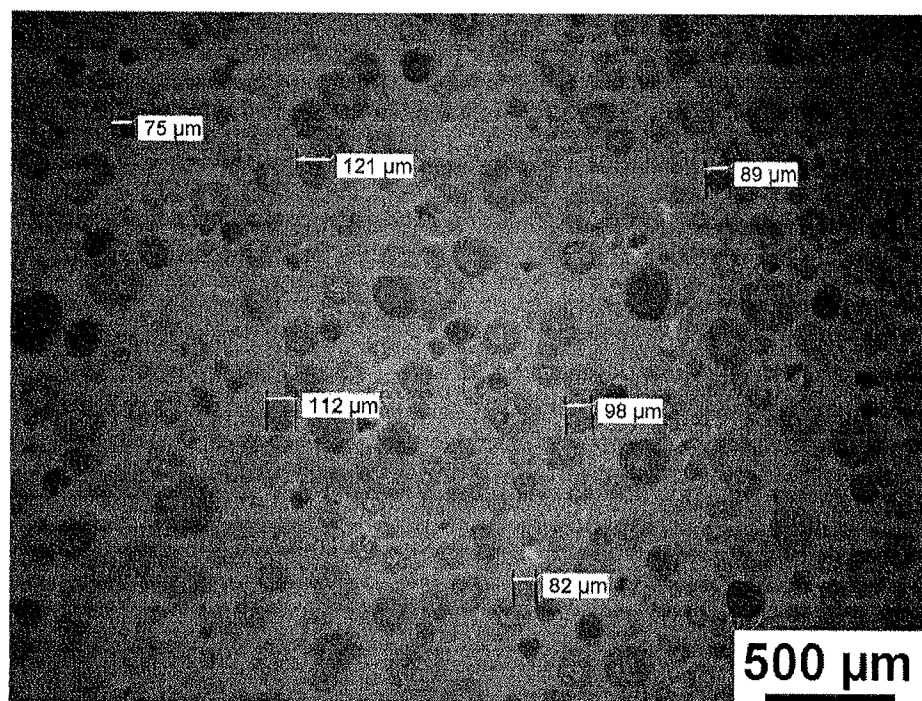
Figur 2

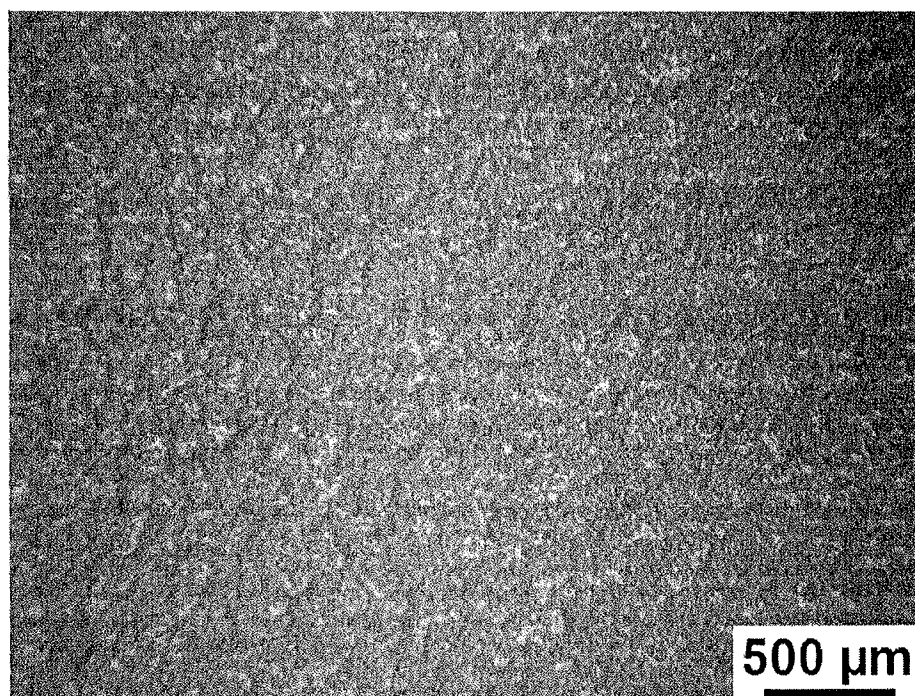
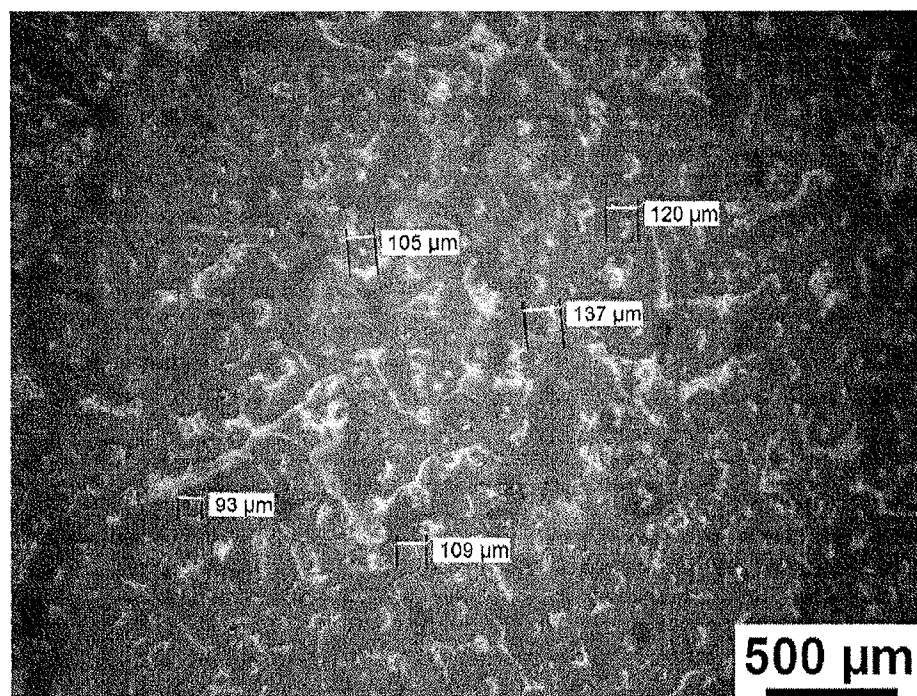


2a

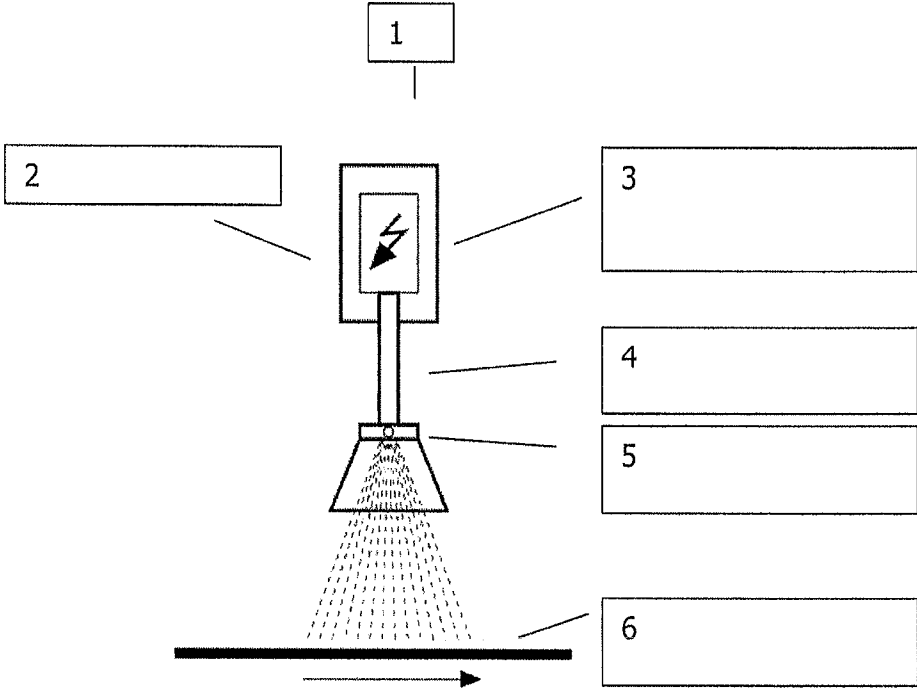


2b

Figur 3**3a****3b**

Figur 4**4a****4b**

Figur 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/078967**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****B32B 5/20**(2006.01)i; **B32B 5/24**(2006.01)i; **B32B 25/04**(2006.01)i; **B32B 25/16**(2006.01)i; **B32B 37/00**(2006.01)i; **D06N 3/00**(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.

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			

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 der 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 15. Januar 2020		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 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

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	
