



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer : **0 449 864 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
24.02.93 Patentblatt 93/08

(51) Int. Cl.⁵ : **D06N 1/00, D06N 3/16**

(21) Anmeldenummer : **90900161.2**

(22) Anmeldetag : **20.12.89**

(86) Internationale Anmeldenummer :
PCT/EP89/01571

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer :
WO 90/07607 12.07.90 Gazette 90/16

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FLÄCHENGEBILDEN WIE BODEN- ODER WANDBELÄGEN,
INSbesondere aus NATURÖLEN.

(30) Priorität : **23.12.88 DE 3843482**

(72) Erfinder : **SIMON, Manfred**
Schellenberg 17
W-5216 Niederkassel (DE)
Erfinder : **HÖVER, Alexander**
Eifelstrasse 25
W-5210 Troisdorf (DE)
Erfinder : **SPIESS, Karl-Heinz**
Schwellenbach 11
W-5203 Much (DE)
Erfinder : **LAPP, Jakob**
Am Hofweiher 21
W-5210 Troisdorf (DE)
Erfinder : **ZÜNDORF, Wilhelm**
Dorfstrasse 34
W-5210 Troisdorf (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
09.10.91 Patentblatt 91/41

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
24.02.93 Patentblatt 93/08

(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

(56) Entgegenhaltungen :
DE-A- 58 318
GB-A- 18 825

(73) Patentinhaber : **HÜLS TROISDORF**
AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 11 65
W-5210 Troisdorf (DE)

EP 0 449 864 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Technisches Gebiet

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Flächengebilden wie Boden- oder Wandbelägen, insbesondere zur Herstellung von mehrfarbig strukturierten Fußbodenbelägen und unter weitgehender Verwendung von natürlichen Ausgangsmaterialien. Man unterscheidet hierbei homogene Beläge, die in ihrer gesamten Dicke die gleiche Rezepturzusammensetzung aufweisen, und Verbundbeläge, die aus einer Kombination einer verschleißfesten oberen Nutzschicht und einer z.B. textilen Unterschicht bestehen. Für die Qualität
10 eines Bodenbelages sind physikalische Eigenschaften wie Elastizität (Biegeverhalten) und Abriebfestigkeit ebenso wesentlich wie optische Eigenschaften (Dessinierungsmöglichkeiten) und physiologische Unbedenklichkeit sowie "umweltneutrale" Entsorgung.

Stand der Technik

15 Die Nutzschichten der bekannten synthetischen Bodenbeläge bestehen meist aus einer Mischung von Füllstoffen und Bindemitteln, wobei sich als Bindemittel insbesondere weichmacherhaltiges PVC durchgesetzt hat (Ullmann, 4. Aufl., Bd. 12, S. 23 ff.). Insbesondere homogene PVC-Beläge weisen überlegene Gebrauchs-eigenschaften wie hohe Abriebfestigkeit, gute Elastizität, geringe Neigung zu Sprödbrüchen, aufgezeichnete
20 Verklebung Verschweißbarkeit und zudem vielfältige Dessinierungsmöglichkeiten auf. Wegen des Weichma-cher- und Chlorgehaltes sind PVC-Beläge jedoch zunehmender Kritik ausgesetzt.

Ein Bodenbelag, der weitgehend aus Naturstoffen hergestellt wird, ist Linoleum. Das Verfahren, das vor 100 Jahren entwickelt wurde, hat sich bis heute nicht wesentlich geändert. Es werden Leinöl oder andere Öle wie Rapsöl, Rüböl, Sojaöl, Fischöl oder Holzöl etc. in Gegenwart von Sikkativen in Form von Kobalt-, Mangan-,
25 Blei- und Zinkverbindungen und von Luft über einen längeren Zeitraum von 10 oder noch mehr Stunden auf eine Temperatur zwischen 100 bis zu 200 °C erhitzt und das so gebildete Linoxyn unter Zusatz von Harzen wie Kolophonium und organischen Füllstoffen wie Korkmehl und Holzmehl über mehrere Stunden wiederum bei erhöhten Temperaturen weiter zu Linoleumzement oxidiert. Die Weiterverarbeitung des Linoleumzements über einen Kalander und Raschierung mit einem Jutegewebe wird danach durch einen langwierigen Autoxi-dationsprozeß in Temperkammern bei 60 bis 70 °C und 10 bis 14 Tagen abgelöst. Ein Verfahren, das sehr
30 zeitraubend ist, trotz des Einsatzes von den prozeßbeschleunigenden Schwermetallverbindungen.

Aus der DE-A-58 318 ist bekannt, den Oxidationsprozeß von Leinölfirnis mittels Sauerstoff abspaltender Mittel wie Chlorkalk, Chromsäure o. dgl. zu beschleunigen. Die Verwendung der hier genannten Oxidations-mittel ist für eine industrielle Anwendung problematisch und führt zu ungeeigneten Produkten, so daß dieses
35 Verfahren keinen Einzug in die Praxis gefunden hat.

Trotz weitgehenden Einsatzes von Naturstoffen ist Linoleum wegen des Anteils an Schwermetallen (0,5 bis 2 Gew.-%) in der Entsorgung problematisch. Darüber hinaus sind die physikalischen Eigenschaften wie Elastizität, Abriebfestigkeit und Bruchdehnung denen des PVC-Belages weit unterlegen-. Die Sprödigkeit von Linoleum lässt dessen Verarbeitung zu homogenen Belägen nicht zu. Linoleum-Beläge können darüber hinaus
40 nicht in der Vielfalt von Dessinierungen hergestellt werden, wie sie von PVC-Belägen bekannt sind.

Aufgabe der Erfindung

45 Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Flächengebilden wie Boden- oder Wand-belägen zur Verfügung zu stellen, das ohne Verwendung von Schwermetall- oder Halogenverbindungen zu Belägen mit hoher Elastizität und Bruchdehnung, geringer Sprödigkeit, guter Abriebfestigkeit und vielfältigen Dessinierungsmöglichkeiten führt. Insbesondere soll das Verfahren die weitgehende Verwendung natürlich gewonnener Rohstoffe ermöglichen, ohne auf eine zeitaufwendige Verfahrensweise wie bei der Linoleumher-stellung angewiesen zu sein.

Darstellung der Erfindung

Die Erfindung löst diese Aufgabe durch folgende Verfahrensschritte:

- 55 Eine Mischung enthaltend
- a) 20 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer Öle der Gruppe
 - a₁) Standöl aus Naturölen wie Leinöl, Holzöl, Sojaöl oder anderen Naturölen oder deren Mischungen,

- a₂) polymeres, künstliches oder natürliches Öl mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 500 und 7.000, einer dynamischen Viskosität (20 °C) von >0,5 [Pa.s] und einer Jodzahl (Wijs) >200 [g/100g],
 - b) 50 bis 75 Gew.-% Füllstoffe und
 - c) ein Peroxid
- 5 wird bei einer Temperatur von 200 bis 280 °C zu einem teilpolymerisierten und teilvernetzten Zwischenprodukt I in Form eines Granulates oder Mahlgutes verarbeitet, das anschließend, ggf. unter weiterer Zugabe von Bindemitteln und Zuschlagstoffen, weiterverarbeitet wird zu den Flächengebilden.
- Die Erfindung geht aus von vorbehandelten (vor-)polymerisierten Naturölen hoher Viskosität, insbesondere Standöl aus Leinöl oder einer Mischung aus Leinöl und Holzöl mit einer Viskosität von 10 bis 100 [Pa.s]
- 10 (bei 20 °C) und/oder entsprechenden synthetischen Ölen, wobei letztere ein Molekulargewicht von 500 bis 7.000, eine dynamische Viskosität von mehr als 0,5 [Pa.s] bei 20 °C und eine Jodzahl (Wijs) >200 [g/100g] aufweisen.
- Die ungesättigten Ausgangsöle werden in einem ersten Verfahrensschritt mit Füllstoffen, einem Peroxid und ggf. Pigmenten zu einer Paste gemischt und bei einer Temperatur von ca. 200 bis 280 °C zu einem zwi-
15 schenprodukt I umgesetzt, wobei die Öle (weiter) polymerisiert und (teil-)vernetzt werden.
- Als Füllstoffe werden organische oder anorganische, körnige oder faserförmige Materialien eingesetzt. Als organische Füllstoffe werden Korkmehl, Holzmehl, Kokos- oder Baumwollfasern sowie Stärke bevorzugt, als anorganische Füllstoffe Kreide, Kaolin und Bimsmehl.
- Als Peroxide werden bevorzugt organische Peroxide eingesetzt, insbesondere werden die in der nachfol-
20 genden Tabelle genannten Peroxide bevorzugt:

25

30

35

40

45

50

55

	<u>Peroxid</u>	<u>Zersetzungstemperatur(°C)*</u>
5	n-Butyl-4,4'-Bis (t-butylperoxy)-valerat	140 bis 160
	1,1-Bis (t-butylperoxi)-3,5,5-trimethyl-cyclohexan(Luperox 231)	135 bis 180
10	Bis (2 t-butylperoxi-isopropyl)-benzol (Luperco 802)	170 bis 210
	d,d'-Bis (t-butylperoxi)-m/p-diisopropyl-benzol	140 bis 185
15	t-Butyl-per-3,5,5-trimethyl-hexanoate (Luperox 270)	150 bis 190
	Di-(isopropylbenzyl)-peroxid (Luperoco 540)	160 bis 205
20	tert. butyl-per-Ethylhexanoate (Luperox 26 R)	100 bis 140
	tert. butylperbenzoat (Luperox P)	130 bis 175
	2,5-Dimethyl-2,5-bis (t-butylperoxi)-hexan (Luperox 101)	170 bis 210
25	2,5-Dimethyl-2,5-di (t-butylperoxi)hexin-3 (Luperox 130)	180 bis 240
	Ethyl-3,3-bis-(t-butylperoxi)butyrat (Luperco 233)	155 bis 200
30	Di-tert.-butylperoxid (Trigonox B)	180 bis 240
	Benzoylperoxid (Luperco AST)	150
35	Di-benzoylperoxid (Lucidol)	120 bis 150
	Di-lauroylperoxid(Interrox)	80 bis 120
	(* = empfohlene Vernetzungstemperatur des Herstellers)	
40		

Überraschend hat sich herausgestellt, daß die Reaktionstemperatur bei dem ersten Verfahrensschritt wesentlich oberhalb der Zersetzungstemperatur des Peroxids liegen sollte, bevorzugt um 20 bis 130 °C.

Das pastenförmige Gemisch aus Füllstoff, Ölen und Peroxid lässt sich beispielsweise in 2 bis 5 mm Stärke auf ein Teflonband über ein Rakelmesser auftragen und in einem Wärmekanal kontinuierlich in einem Zeitraum von 2 1/2 bis 3 Std. bei 250 °C umsetzen. Die Reaktions(masse-)temperaturen liegen vorzugsweise 20 bis 130 °C über den Zersetzungstemperaturen der einzelnen Peroxide.

Der nach den Reaktionsbedingungen festgewordene Kuchen lässt sich nach dem Abkühlen zu dem Zwischenprodukt I mahlen und danach entsprechend weiterverarbeiten.

Die Verarbeitung lässt sich ebenso, nach der Mischung der Komponenten in beispielsweise einem Eirisches-Mischer oder in einem Kneter während 30 bis 50 min und bei einer Temperatur von 210 bis 220 °C vornehmen. Man erhält dabei ein rieselfähiges Zwischenprodukt I.

Die Polymerisation bzw. Teilvernetzung lässt sich aber auch in 40 bis 60 min bei 210 °C auf einer Walze durchführen.

Kontinuierlich kann dieser Verarbeitungsprozeß auch auf einem sogenannten Scherwalzwerk bei Massetemperaturen zwischen 230 und 250 °C erfolgen. Ein Scherwalzwerk ist ein offener Doppelschneckenextruder mit zwei gegenläufig arbeitenden, von außen zugänglichen, profilierten Scherwalzen. Das vormischte Material wird kontinuierlich in den Walzenspalt zugegeben, während das Reaktionsprodukt ebenso

kontinuierlich über ein angesetztes Granulieraggregat zu einem gleichmäßigen Granulat verarbeitet wird. Ein geschlossener Doppelschneckenextruder kann ebenfalls verwendet werden.

Der chemische Prozess ist exotherm, d.h. Wärme wird frei. Das Produkt muß nach der Umsetzung gekühlt werden. Dieses kann mit Luft, aber auch mit Wasser erfolgen. Bei Durchführung des ersten Verfahrensschrittes (Herstellung des Zwischenproduktes I) ist insbesondere bei Verwendung geschlossener Vorrichtungen (Kneter, geschlossener Doppelschneckenextruder) auf eine genaue Temperaturregelung (Temperaturregelung) zu achten, um eine Überhitzung des Zwischenproduktes zu vermeiden.

Es lassen sich bei dem Vorpolymerisationsprozeß der Naturöle mit Peroxiden noch Beschleuniger und flexibilisierende Komponenten zusetzen wie Acrylate, HDDA (Hexandioldiacrylat), Zitronensäure, Wolfkett, Terpene. Der Zusatz der Peroxide schafft erst die Voraussetzung für die schnelle Reaktionsfähigkeit dieses Systems. Die Behandlung der Naturöle wie Leinöl, Sojaöl, Rapsöl, Fischöl oder Holzöle oder auch deren Umsetzungsprodukte mit Luft zu geblasenen Ölen führt, im Gegensatz zu den erfindungsgemäß eingesetzten vorbekannten Naturölen, unter den oben angeführten Bedingungen noch zu keiner trockenen Vorpolymerisation. Die Produkte bleiben viskos oder klebrig.

Im einfachsten Fall kann das wie vorstehend gewonnene Zwischenprodukt I wie Linoleumzement beim Linoleumprozeß weiterverarbeitet und mit Jutegewebe kaschiert werden. Man erhält so Produkte - auch bei Einarbeitung eines Jutegewebes - die eine ähnliche Sprödigkeit wie Linoleum aufweisen. Gegenüber Linoleum weist dieses Produkt jedoch keinerlei Schwermetalle auf, auch ist der Verarbeitungsprozeß verkürzt.

Überraschend wurde gefunden, daß man das erfindungsgemäß hergestellte, im wesentlichen aus vorpolymerisiertem und teilvernetztem Öl und Füllstoff bestehende, granulierte oder gekörnte Zwischenprodukt I durch Zusatz von Elastomeren, insbesondere Naturkautschuk, weiteren Füllstoffen sowie einem Vernetzungsmittel, insbesondere Peroxid, zu flexiblen Produkten weiterverarbeiten kann, die in ihren Eigenschaften denen des Linoleums wesentlich überlegen sind.

Hierzu wird das Zwischenprodukt I mit einem Elastomer wie Kunst- oder Naturkautschuk und/oder ein Kunst- oder Naturkautschuk-Latex, organischen oder anorganischen Füllstoffen, einem Vernetzungsmittel sowie ggf. Pigmenten (Farbstoff) vermischt und bei erhöhter Temperatur weiter vernetzt bzw. auspolymerisiert (2. Verfahrensschritt). Man kann auch verstärkende Eigenschaften durch den Zusatz von Polyolefinen erzielen.

Bevorzugt wird eine Mischung enthaltend

- a) 5 bis 70 Gew.-% Zwischenprodukt I
- b) 5 bis 60 Gew.-% eines elastomeren Natur- oder Kunststoffes wie Naturkautschuk-Latex, Synthesekautschuk-Latex, Naturkautschuk, Synthesekautschuk, EPM, EPDM,
- c) 10 bis 70 Gew.-% Füllstoff,
- d) 0,5 bis 7 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzungsmittel aus der Gruppe
 - d₁) schwefelhaltiges Vernetzungsmittel
 - d₂) Peroxid

gemischt und bei erhöhter Temperatur vernetzt bzw. polymerisiert.

Es lassen sich zum einen die Naturkautschuk-Latices wie Kagetex, Revertex und Revultex in Rombination mit den vorpolymerisierten Ölen und Füllstoffen wie Kreide, Kaolin sowie bevorzugt Peroxiden als Vernetzungsmittel und Farbstoffen nach dem Streichverfahren als Paste auf ein Endlosband oder ein Jutegewebe aufrakeln - wobei das Wasser im Wärmekanal verdunsten kann und die endgültige Polymerisation weiterläuft, ggf. kann die Oberfläche zum besseren Verdunsten des Wassers noch genadelt werden, bevor die Bahnenware oberflächenmäßig mit einem Prägewalzwerk geprägt und danach vernetzt wird.

Die vorgegebene Paste läßt sich auch über eine Walze oder ein Scherwalzwerk bei Temperaturen zwischen 100 und 140 °C verarbeiten, wobei das Walzfell bei 140 °C zu Platten verpreßt und vernetzt werden kann, während das aus dem Scherwalzwerk gewonnene Granulat über einen oder mehrere Extruder in unterschiedlichen Farben auch kontinuierlich über eine Doppelbandpresse oder ein gerändeltes Walzwerk mit anschließender Prägung und Vernetzung zu einem farbig marmorierten Bodenbelag verarbeitet werden kann. Anstelle der Kautschuk-Latices läßt sich auch Rohkautschuk in fester Form einsetzen, wobei die Ballen geschnitten und gemahlen werden und das daraus mit den übrigen Zuschlagstoffen hergestellte trockene Gemisch über Extruder, Walzwerk, Scherwalzwerk etc. weiterverarbeitet werden kann.

Die Vernetzung im 2. Verfahrensschritt erfolgt bevorzugt mit Peroxiden, wobei die Temperatur der Masse ggf. sogar unterhalb der vom Hersteller empfohlenen Vernetzungstemperatur liegen kann.

Ggf. können auch Schwefelverbindungen als Vernetzungsmittel im 2. Verfahrensschritt eingesetzt werden.

Wege zur Ausführung der Erfindung**Beispiel 1**

- 5 Eine Mischung aus
 1a)
 24,9 Gew.-% Leinöl-Standöl (Viskosität 80 [Pa.s], Fa. Vereinigte Uerdinger Ölwerke, Handelsbezeichnung: Leinöl-Standöl 800),
 1,25 Gew.-% Wollfett,
 10 0,5 Gew.-% Peroxid 2,5-Dimethyl-2,5-di-(t-burylperoxy)hexan (Luperox 101, Fa. Luperox GmbH, Grünzburg),
 1 Gew.-% Holzmehl (C 120 F, Fa. Cellulose-Füllstoff-Fabrik, Mönchengladbach),
 2 Gew.-% Dipenten,
 1,6 Gew.-% Zitronensäure,
 15 67,75 Gew.-% Kreide (Juraperle MHM, Ulmer Füllstoff Vertrieb),
 1 Gew.-% Farbe rot

wird in ein Planetenrührwerk eingegeben und in 5 min zu einer Paste homogenisiert und mit einem Rakelmesser in 2,2 mm Stärke auf ein Endlosteflonband aufgetragen und in einem Wärmekanal von 4 m Länge auf eine Temperatur von 255 °C bei einer Geschwindigkeit von 0,15 m/min erhitzt. Das aus dem Kanal ausgetretene
 20 trockene Material wurde gekühlt und anschließend in Stücke gebrochen und gemahlen (Sieveite 1 mm) zu dem Zwischenprodukt I.

Das gemahlene Zwischenprodukt I (1a) wurde entsprechend folgender Rezeptur zu einer pastenförmigen Masse mit anderen Zusatzstoffen gemischt:

- 1b)
 25 20 Gew.-% 1a),
 49 Gew.-% Kautschuk-Latex (Kagetex FA 60 %ig, Fa. Kautschuk Gesellschaft, Frankfurt),
 2 Gew.-% Vulkanisationshilfsmittel (Suplon 182 T, Fa. Synthomer Chem.),
 2 Gew.-% Holzmehl (C 120 F),
 25 Gew.-% Kaolin (RC 32 R, Fa. Sachtleben Chemie GmbH),
 30 2 Gew.-% Schwefel-Vulkanisationsmittel (MC 12 V, Fa. Synthomer GmbH, Frankfurt)

Die streichfähige Paste wurde auf ein Jutegewebe in einer Stärke von 3 mm aufgerakelt, 20 min bei 150 °C getrocknet, mit einer Nadelwalze kontinuierlich perforiert und weitere 20 min in einem Kanal auf 150 °C erwärmt.

- 35 Die so hergestellte Bahnenware wurde gestanzt und bei 150 °C, 100 bar, 5 min verpreßt.
 Es entstand eine elastische gewebeverstärkte Fliese.

Beispiel 2

Eine Mischung aus

- 40 2a)
 29,3 Gew.-% Holzöl-Leinöl-Standöl (Holzöl-Leinöl-Standöl 90/10, Fa. Vereinigte Uerdinger Ölwerke),
 0,66 Gew.-% Verlaufshilfsmittel (Byk 2600, Fa. Byk Chemie, Wesel),
 0,44 Gew.-% Verlaufshilfsmittel (Bentone LT, Fa. Kronos Titan GmbH),
 1,8 Gew.-% Zitronensäure,
 45 1,8 Gew.-% Stärke (Spezialstärke 03430, Fa. Maizena, Hamburg),
 36,50 Gew.-% Kreide (Juraperle MHM, Ulmer Füllstoff-Vertrieb),
 27,40 Gew.-% Kaolin (RC 32 K, Sachtleben Chemie, Frankfurt),
 1,2 Gew.-% Peroxid (Percadox 14-90 K, Akzo Chemie)
 0,9 Gew.-% Farbe gelb

50 wurde entsprechend Beispiel 1 in 4 mm Stärke auf ein Endlosband aufgetragen und in einem 4 m langen Wärmekanal bei 245 °C und bei einer Geschwindigkeit von 0,05 m/min umgesetzt und anschließend zerkleinert. Das so gefertigte Zwischenprodukt I wurde in 5 min in einem Misch-Dissolver mit folgenden Zusatzstoffen zu einer streichfähigen Paste verarbeitet:

- 2b)
 55 12,7 Gew.-% Zwischenprodukt I aus 2a),
 38,1 Gew.-% Kautschuk-Latex (Kagetex FA 60 %ig),
 2,5 Gew.-% Schwefel-Vulkanisationsmittel (MC 12 V),
 1,7 Gew.-% Vulkanisationshilfsmittel (Suplon 182 T),

12,7 Gew.-% Kreide (Juraperle MHM),
 25,5 Gew.-% Kreide (Calcilit 100, Fa. Alpha Füllstoff, Köln),
 6,8 Gew.-% Füllstoff Kaolin (RC 32 K).
 Die Paste wurde entsprechend Beispiel 1 auf ein Jutegewebe aufgetragen und weiterverarbeitet.

5

Beispiel 3

Ein Ansatz bestehend aus

3a)

10 28,00 Gew.-% Holzöl-Leinöl-Standöl (Holzöl-Leinöl-Standöl 90/10),
 1,13 Gew.-% Peroxid (Percadox 14-40/K, Akzo Chemie),
 1,69 Gew.-% Stärke (Spezialstärke 03430, Fa. Maizena),
 1,69 Gew.-% Zitronensäure,
 0,56 Gew.-% Verlaufshilfsmittel (Byk 2600),
 15 9,40 Gew.-% Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
 57,53 Gew.-% Kreide (Juraperle MHM)

wurde in einem Planetenrührer gemischt und entsprechend Beispiel 1 zu einem Mahlgut weiterverarbeitet (Zwischenprodukt I). In einem zweiten Verarbeitungsschritt wurden zunächst

3b)

20 14,4 Gew.-% Rohkautschuk (14 mm Mahlstücke Rubber SIR 5 L, Fa. Kautschukgesellschaft, Frankfurt) zur Rohfellbildung auf ein auf 110 °C beheiztes Walzwerk gegeben und danach
 24 Gew.-% Zwischenprodukt I aus 3a),
 9,6 Gew.-% Holzmehl (Technocell FB 120, Cellulose Füllstoff Fabrik, Mönchengladbach),
 43,35 Gew.-% Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
 25 0,32 Gew.-% Titandioxid (RN 57 P, Titangesellschaft, Leverkusen),
 1,92 Gew.-% Polyethylen (Baylon 23 L 100, Fa. Bayer, Leverkusen),
 2,72 Gew.-% Dicumylperoxid (Luperco 540-CD, Fa. Luperox GmbH),
 3,69 Gew.-% Peroxid (Luperox P, tert.-butylperbenzoat, Fa. Luperox GmbH),
 zugesetzt. Nach 10 min Walzdauer wurde ein 0,65 mm starkes, homogenes Rohfell ausgezogen, das 4-schichtig aufgelegt zu einer 2 mm starken Platte 10 min Preßzeit bei 140 °C und 150 bar abgepreßt wurde.
 30 Die erhaltene Platte war flexibel und besaß eine Härte von 75 Shore C.

Beispiel 4

35 Ein Ansatz bestehend aus

4a)

28,00 Gew.-% Holzöl-Leinöl-Standöl (Holzöl-Leinöl-Standöl 90/10),
 1,13 Gew.-% Peroxid (Percadox 14-40/K, Akzo Chemie),
 1,69 Gew.-% Stärke (Spezialstärke 03430, Fa. Maizena),
 40 1,69 Gew.-% Zitronensäure,
 0,56 Gew.-% Verlaufshilfsmittel (Byk 2600),
 9,40 Gew.-% Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
 55,73 Gew.-% Kreide (Juraperle MHM),
 1,8 Gew.-% Farbe (Titandioxid RN 57 P),

45 wurde in einem Planetenrührer gemischt und entsprechend Beispiel 1 zu einem Mahlgut weiterverarbeitet (Zwischenprodukt I). In einem zweiten Verarbeitungsschritt wurden zunächst

4b)

14,9 Gew.-% Rohkautschuk (Rubber SIR 5) zur Rohfellbildung auf ein auf 110 °C beheiztes Walzwerk gegeben und danach
 50 25 Gew.-% Zwischenprodukt I aus 4a),
 10 Gew.-% Holzmehl (Technocell FB 80),
 44,8 Gew.-% Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
 0,3 Gew.-% Farbe (Titandioxid RN 57 P),
 2 Gew.-% Polyethylen (Baylon 23 L 100),
 55 3 Gew.-% Vulkanisationsmittel (MC 12 V)

zugesetzt.

Die Walzdauer betrug 10 min und die Temperatur 140 °C. Danach wurde das Vulkanisationsmittel in einem kurzen Zeitraum eingewalzt. Zwei der 1,3 mm starken Rohfelle wurden bei 140 °C und 150 bar und 5 min zu

einer 2 mm starken flexiblen Platte verarbeitet, deren Härte 72 Shore C betrug.

Beispiel 5

5 Es wurde entsprechend dem Beispiel 4 verfahren, wobei anstelle des Vulkanisationsmittels MC 12 V das Peroxid Luperox 130 eingesetzt wurde:

- 5b)
 15,1 Gew.-% Naturkautschuk (Rubber SIR 5 L),
 25,2 Gew.-% Zwischenprodukt I aus Beispiel 4a),
 10 10 Gew.-% Holzmehl (Technocell FB 80),
 47 Gew.-% Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
 0,35 Gew.-% Farbe (Titandioxid RN 57 P),
 2 Gew.-% Polyethylen (Baylor 23 L 100),
 0,35 Gew.-% Peroxid (Luperox 130).

15 Die Walzzeit betrug 12 min und die Temperatur 140 °C.

Zwei Rohfelle wurden in einer Dicke von 1,35 mm abgezogen und 10 min bei 140 °C und unter 150 bar zu einer 2 mm starken flexiblen Platte verpreßt, deren Shore C-Härte 68 betrug.

Beispiel 6

20 Der Ansatz 4a) wurde im zweiten Arbeitsvorgang mit dem Peroxid Luperox 101 entsprechend dem Beispiel 5 verarbeitet und vernetzt. Der Anteil des Peroxids im Ansatz 6b) betrug 0,35 Gew.-%. Die erhaltene flexible Platte besaß eine Shore C-Härte von 63.

25 *Beispiel 7*

Zugrundegelegt wurde wieder der vorpolymerisierte Ansatz 4a), der dann nach Vorgabe des Kautschuks weiterverarbeitet wurde:

- 7b)
 30 14,7 Gew.-% Naturkautschuk (Rubber SIR 5 L),
 24,4 Gew.-% Zwischenprodukt I aus Beispiel 4a),
 9,8 Gew.-% Holzmehl (Technocell FB 80),
 48,8 Gew.-% Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
 1,97 Gew.-% Farbe rot,
 35 0,33 Gew.-% Peroxid (Luperox 101),

Die Walzzeit betrug 15 min bei einer Temperatur von 100 °C. Zwei 1,25 mm starke Rohfelle wurden bei 140 °C und 150 bar in 10 min zu einer 2 mm starken flexiblen Platte mit einer Shore C-Härte von 78 verpreßt.

Beispiel 8

40 Die folgende Mischung wurde in einem Planetenmischer hergestellt:

- 8a)
 28,20 Gew.-% Holzöl-Leinöl-Standöl (Holzöl-Leinöl-Standöl 90/10),
 1,13 Gew.-% Peroxid (Percadox 14-40),
 45 1,69 Gew.-% Stärke (Spezialstärke 03430),
 1,69 Gew.-% Zitronensäure,
 0,56 Gew.-% Verlaufshilfsmittel (Byk 2600),
 9,40 Gew.-% Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
 57,33 Gew.-% Kreide (Juraperle MHM).

50 Die Weiterverarbeitung erfolgte auf einem offenen kontinuierlichen Misch- und Scherwalzenextruder (Typ: COMET CMS 200-1500), der aus zwei mit Nuten versehenen Walzen bestand. Die erste Walze besaß 18 Nuten in 1,5 mm Tiefe und 8 mm Breite bei einem Steigungswinkel von 30° und die zweite Walze zusätzlich zwei Steilnuten in 8 mm Breite und 1 mm Tiefe mit 75° Steigung und um 180° versetzt angeordnet.

Jede Walze besaß zwei separat einstellbare Temperaturbereiche, wobei Friction und Umdrehungszahlen beider Walzen variabel waren.

Am Ende der ersten Walze wurde ein mit Löchern von 4 mm Durchmesser versehener Zylinder hydraulisch angepreßt, wobei das durch die Öffnungen gepreßte Material im Inneren des Zylinders zu Granulat geschnitten und von einem darunter befindlichen Trichter aufgefangen wurde. Die Paste wurde links in den Spalt kontinu-

ierlich aufgegeben. Die Verarbeitungsbedingungen waren:

Walzentemperaturen:

5	vorne	links	217 °C	rechts	217 °C
	hinten	links	220 °C	rechts	220 °C

Spalteinstellung:

10	links	3 mm
	rechts	1 mm
Durchsatz 40 kg Granulat/Std.		

Das so gefertigte Granulat 8a) wurde mit verschieden eingefärbten Kautschukansätzen gemischt:

15	8b)	15 Gew.-%	Naturkautschuk (Rubber SIR 5 L),
		24 Gew.-%	Zwischenprodukt I aus 8a),
		10 Gew.-%	Holzmehl (Technocell FB 80),
		47,65 Gew.-%	Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
20		1,0 Gew.-%	Farbe blau,
		0,35 Gew.-%	Peroxid (Luperox 101),
		2,0 Gew.-%	Polyethylen (Baylon 23 L 100),
	8c)	15 Gew.-%	Naturkautschuk (Rubber SIR 5 L),
25		24 Gew.-%	Zwischenprodukt I aus 8a),
		10 Gew.-%	Holzmehl (Technocell FB 80),
		47,65 Gew.-%	Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
		1,0 Gew.-%	Farbe rot,
		0,35 Gew.-%	Peroxid (Luperox 101),
30		2,0 Gew.-%	Polyethylen (Baylon 23 L 100).
	8d)	15 Gew.-%	Naturkautschuk (Rubber SIR 5 L),
		24 Gew.-%	Zwischenprodukt I aus 8a),
		10 Gew.-%	Holzmehl (Technocell FB 80),
35		47,65 Gew.-%	Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
		1,0 Gew.-%	Farbe grün,
		0,35 Gew.-%	Peroxid (Luperox 101),
		2,0 Gew.-%	Polyethylen (Baylon 23 L 100).

Die Ansätze 8b) bis 8d) wurden nacheinander auf dem Scherwalzwerk unter folgenden Bedingungen nachgearbeitet und granuliert.

Walzentemperaturen:

45	vorne	links	210 °C	rechts	110 °C
	hinten	links	210 °C	rechts	110 °C

Spalteinstellung:

50	links	0,4 mm
	rechts	1mm

Walzenumdrehung/min:

55	vorne	29,4
	hinten	22,8

Die verschiedenfarbigen Granulate wurden zu gleichen Gewichtsteilen gemischt und auf eine Walze gegeben, die folgende Verfahrenseinstellung besaß:

Walzentemperaturen : 110 °C

Walzenspalt : 0,8 mm

Umdrehungsgeschwindigkeit : vorne 10 m/min hinten 7 m/min

Sobald sich ein geschlossenes Fell gebildet hat, wurde es abgenommen.

5 Es wurden vier mal 0,7 mm starke Felle aufeinandergelegt und unter einer Presse verdichtet; Temperatur 140 °C, Druck 150 bar, Preßzeit 10 min.

Es wurde ein mehrfarbiger, längsstrukturierter, homogener Belag mit einer Shore C-Härte von 74 erhalten.

Beispiel 9

10

Ein vopolymerisierter Ansatz (Zwischenprodukt I) nach Beispiel 4a) wurde wie folgt auf einem Walzwerk compoundiert:

9b)

15,4 Gew.-% Naturkautschuk (Rubber SIR 5 L),

15

25,7 Gew.-% Zwischenprodukt I aus Beispiel 4a),

10,3 Gew.-% Holzmehl (Technocell FB 80),

48,1 Gew.-% Füllstoff Kaolin (RC 32 K)

0,2 Gew.-% Farbe rot,

0,30 Gew.-% schwefelhaltiges Vernetzungsmittel(MC 12 V).

20

Die Walzentemperatur betrug 140 °C, die Walzzeit vor der Zugabe des Vulkanisationsmittels 10 min und die Preßbedingungen waren 140 °C, 150 bar und 5 min Preßzeit.

Das so hergestellte Material eignet sich sehr gut als Fußbodenbelag. Gegenüber Linoleum sind die besondere Flexibilität, geringere Sprödigkeit und ein günstigeres Eindruckverhalten hervorzuheben.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die wichtigsten Eigenschaften:

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

		Linoleum (m. Jutegewebe)	Produkt Beisp. 9 (ohne Jutegewebe)
5	Dicke mm	3,13	2,24
10	Rohdichte g/cm ³	1,22	1,77
15	Shore A-Härte (DIN 53 505)	90	92,6
Zugfestigkeit N/mm ² (DIN 53 571)	längs quer	9 4	4 4
20	Reißdehnung % (DIN 53 571)	8 10	15 10
25	Dornbiegeversuch DIN 51 949 mm Bruch / gut	80/100	15/20
30	Eindruck nach 150 min Belastung mm (DIN 51 955)	0,66	0,17
35	Eindruck nach 150 min Entlastung mm (DIN 51 955)	0,05	0,04
40	Verschleißprüfung (DIN 51 963)	0,3-0,7	0,44

Beispiel 10

Die Polymerisation und Vernetzung lässt sich auch durch gleichzeitigen Einsatz verschiedener Peroxide mit unterschiedlichen Zersetzungsbereichen und in Abhängigkeit vom Bindemittelanteil und dem Pflanzenöl-/Naturkautschuk-Verhältnis in einem weiten Bereich der Flexibilisierung und des Härtegrades steuern.

Eine vergleichende Serie wurde mit dem Ansatz 8a) und Rohkautschuk-Ansatz 10b), der unter variablen Bindemittel-Anteilen und Verhältnissen auf der Walze verarbeitet und anschließend zu Platten verpreßt wurde, durchgeführt. Die gemessenen Shore C-Härten zwischen 51 und 83 geben einen Teilaspekt der Möglichkeiten des erfindungsgemäßen Verfahrens wieder.

10b)	
X Gew.-%	Naturkautschuk (Rubber SIR 5 L),
Y Gew.-%	Zwischenprodukt I aus Beispiel 8a),
Z Gew.-%	Füllstoff-Gemisch Kaolin/Juraperle,
50	3 Gew.-% Farbe (Titandioxid RN S 7 P),
	2 Gew.-% Polyethylen (Baylon 23 L 100),
	0,5 Gew.-% Antioxidanz (Irganox 1010),
	2,89 Gew.-% Peroxid (Luperco S40-CD),
	0,38 Gew.-% Peroxid (Luperox P).

55 Summe = 100 %)

Die Verarbeitung erfolgt entsprechend Beispiel 8. Tabelle 2 gibt die Abhängigkeit der Shore C-Härte in Abhängigkeit von dem Gesamt-Bindemittelanteil (Standöl + Naturkautschuk) im fertigen Belag und Standöl/Kautschuk-Verhältnis wieder:

Tabelle 2

5	Bindemittel	Anteil	Anteil Natur-	Verhältnis	Shore C-
	Öl+Kautschuk Gew.-%	Standöl Gew.-%	kautschuk Gew.-%	Öl:Kautschuk Gew.-%	Härte
1.	20	5	15	25 : 75	77
2.	20	10	10	50 : 50	83
10	3.	20	15	75 : 25	--
4.	22	15	7	68 : 32	73
5.	25	10	15	40 : 60	77
15	6.	25	15	60 : 40	71
7.	30	10	20	33 : 67	69
8.	30	15	15	50 : 50	65
9.	30	20	10	67 : 33	63
10.	40	10	30	25 : 75	51

20

Beispiel 11

Das Zwischenprodukt I gemäß Beispiel 3a) wurde wie folgt in einem zweiten Arbeitsschritt weiterverarbeitet:

- 25 11b)
 71 Gew.-% Zwischenprodukt I gemäß Beispiel 3a),
 10 Gew.-% Naturkautschuk (Rubber SIR 5 L),
 10 Gew.-% Holzmehl (FB 120),
 0,3 Gew.-% Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
 30 3 Gew.-% Farbe (Titandioxid RN 57 P),
 2 Gew.-% Polyethylen (Baylon 23 L 100),
 0,5 Gew.-% Antioxidanz (Irganox 1010),
 2,82 Gew.-% Peroxid (Luperco 540-CD 40 %ig),
 0,38 Gew.-% Peroxid (Luperox P 98 %ig).

35 Der Ansatz 11b) wurde 10 min bei einer Temperatur von 140 °C auf einem Walzwerk verarbeitet. Das Walzfell wurde unter einer Presse bei 140 °C und 150 bar in 10 min zu einer 2 mm starken Platte verpreßt. Die Härte betrug 69 Shore C.

Beispiel 12

40 Das Zwischenprodukt I gemäß Beispiel 3a) wurde in einem zweiten Arbeitsschritt mit einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer (EPDM) wie folgt verarbeitet:

- 12a)
 25 Gew.-% Zwischenprodukt I gemäß Beispiel 3a),
 45 15 Gew.-% EPDM (Buna AP 437, Hüls AG),
 10 Gew.-% Holzmehl (Technocell FB 120),
 41,3 Gew.-% Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
 3 Gew.-% Farbe (Titandioxid RN 57 P),
 2 Gew.-% Polyethylen (Baylon 23 L 100),
 50 0,5 Gew.-% Antioxidanz (Irganox 1010),
 2,82 Gew.-% Peroxid (Luperco 540-CD 40 %ig),
 0,38 Gew.-% Peroxid (Luperox P 98 %ig).

Der Ansatz 12b) wurde in 15 min bei 110 °C zu einem Walzfell ausgewalzt und danach zu einer 2 mm starken Platte bei 140 °C und 150 bar abgepreßt (Preßdauer 10 min). Die Härte betrug 81 Shore C.

55

Beispiel 13

Die folgende Mischung wurde in einem Planetenmischer hergestellt:

- 13a)
- 14,1 Gew.-% Holzöl-Leinöl-Standöl (Holzöl-Leinöl-Standöl 90: 10),
 14,1 Gew.-% polymeres Öl (Polyöl Hüls 130, Fa. Hüls AG, Marl),
 1,13 Gew.-% Peroxid (Percadox 14-40 K, 40 %ig),
 5 1,67 Gew.-% Stärke (Spezialstärke 03430),
 1,69 Gew.-% Zitronensäure,
 0,56 Gew.-% Verlaufshilfsmittel (Bük 2600),
 9,4 Gew.-% Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
 57,35 Gew.-% Kreide (Juraperle (MHM),
 10 wurde entsprechend Beispiel 1a) gemischt. Die Paste wurde auf ein Endlosband aufgetragen und in einem Wärmekanal bei 255 °C vernetzt, abgekühlt, zerkleinert, gemahlen und gesiebt. Das so hergestellte Zwischenprodukt I wurde mit Rohkautschuk weiterverarbeitet:
- 13b)
- 15 Gew.-% Naturkautschuk (Rubber SIR 5 L),
 15 25 Gew.-% Zwischenprodukt I (13a),
 10 Gew.-% Holzmehl (Technocell FB 120),
 41,3 Gew.-% Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
 3 Gew.-% Farbe (Titandioxid RN 57 P),
 2 Gew.-% Polyethylen (Baylon 23 L 100),
 20 0,5 Gew.-% Antioxidanz (Irganox 1010),
 2,82 Gew.-% Peroxid (Luperco 540-CD),
 0,38 Gew.-% Peroxid (Luperox P).
 Der Ansatz 13b) wurde auf einer Walze in 10 min bei 110 °C zu einem Rohfell verarbeitet und anschließend bei 140 °C und 150 bar in 10 min zu einer 2 mm starken Platte verpreßt. Die Shore-C-Härte betrug 68 bis 69.
- 25

Beispiel 14

Der Ansatz

- 14a)
- 30 28,2 Gew.-% polymeres Öl (Polyöl Hüls 130),
 1,13 Gew.-% Peroxid (Percadox 14-40 K),
 1,69 Gew.-% Stärke (Spezialstärke 03430),
 1,69 Gew.-% Zitronensäure,
 0,56 Gew.-% Verlaufshilfsmittel (Bük 2600),
 35 9,4 Gew.-% Füllstoff Kaolin (RC 32 K),
 57,33 Gew.-% Kreide (Juraperle MHM),
 wurde entsprechend Beispiel 1 zu dem Zwischenprodukt I verarbeitet und danach mit Rohkautschuk nach folgendem Ansatz weiterverarbeitet:
- 14b)
- 40 15 Gew.-% Naturkautschuk (Rubber SIR 5 L),
 25 Gew.-% Zwischenprodukt I (14a),
 10 Gew.-% Holzmehl (Technocell FB 120),
 41,3 Gew.-% Füllstoff Kaolin (R 32 K),
 3 Gew.-% Farbe (Titandioxid RN 57 P),
 45 2 Gew.-% Polyethylen (Baylon 23 L 100),
 0,5 Gew.-% Antioxidanz (Irganox 1010),
 2,82 Gew.-% Peroxid (Luperco 540-CD),
 0,38 Gew.-% Peroxid (Luperox C).

Der Ansatz 14b) wurde auf einem Walzwerk in 10 min bei 110 °C zu einem Rohfell verarbeitet und danach bei 140 °C und 150 bar in 10 min zu einer 2 mm starken Platte verpreßt. Die Härte betrug 66 bis 67 Shore C.

Das erfindungsgemäße Verfahren besitzt den Vorteil gegenüber dem Linoleumverfahren, daß es sich ohne wochenlange Temperung bei erhöhten Temperaturen, mit kurzen Verweilzeiten unter Einsatz moderner Verarbeitungsverfahren wie mischen, vorpolymerisieren, walzen, granulieren, extrudieren, vorvernetzen, compoundieren, verformen, verpressen und vernetzen, anwenden läßt, wobei durch den Naturkautschukanteil die vernetzbaren ungesättigten Pflanzenöle in beliebiger Weise flexibilisiert oder elastifiziert werden können, während das durch Luftoxidation vernetzte Linoleum einen spröden und brüchigen Charakter aufweist.

Die in den Beispielen geschilderte Verfahrenstechnik läßt sich natürlich auch - analog dem Scherwalzverfahren zur kontinuierlichen Granulatherstellung - auf Walzen, Kalander oder auch Doppelband-

pressen zur kontinuierlichen Bahnenwarenherstellung einsetzen, wobei vor der Endvernetzung das Material noch geprägt werden kann.

5 **Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Flächengebilden wie Boden-oder Wandbelägen, **gekennzeichnet durch** folgende Verfahrensschritte:

Eine Mischung enthaltend

- a) 20 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer Öle der Gruppe
 - a₁) Standöl aus Naturölen wie Leinöl, Holzöl, Sojaöl oder anderen Naturölen oder deren Mischungen,
 - a₂) polymeres, künstliches oder natürliches Öl mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 500 und 7.000, einer dynamischen Viskosität (20 °C) von >0,5 [Pa·s] und einer Jodzahl (Wijs) >200 [g/100g],
- b) 50 bis 75 Gew.-% Füllstoffe und
- c) ein Peroxid

wird bei einer Temperatur von 200 bis 280 °C zu einem teilpolymerisierten und teilvernetzten Zwischenprodukt I in Form eines Granulates oder Mahlgutes verarbeitet (erste Reaktionsphase), das anschließend, ggf. unter weiterer Zugabe von Bindemitteln und Zuschlagstoffen, weiterverarbeitet wird zu den Flächengebilden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Standöl ein aus Leinöl oder aus Leinöl und Holzöl gewonnenes Standöl einer dynamischen Viskosität (20 °C) von >10 [Pa·s] und einer Jodzahl (Wijs) >100 [g/100g] eingesetzt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mischung zusätzlich
 - d) 0,1 bis 2,6 Gew.-% Wollfett und/oder
 - e) 0,1 bis 5 Gew.-% Terpene und/oder
 - f) 0,1 bis 3 Gew.-% Zitronensäure enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Mischung enthaltend
 - a) 5 bis 70 Gew.-% Zwischenprodukt I
 - b) 5 bis 60 Gew.-% eines elastomeren Natur- oder Kunststoffes wie Naturkautschuk-Latex, Synthesekautschuk-Latex, Naturkautschuk, Synthesekautschuk, EPM, EPDM,
 - c) 10 bis 70 Gew.-% Füllstoff,
 - d) 0,5 bis 7 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzungsmittel aus der Gruppe
 - d₁) schwefelhaltiges Vernetzungsmittel
 - d₂) Peroxid

gemischt und bei erhöhter Temperatur vernetzt bzw. polymerisiert werden (zweite Reaktionsphase).

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die (Teil-)Vernetzung und (Teil-)Polymerisation in der ersten Reaktionsphase (Zwischenprodukt I) und in der zweiten Reaktionsphase mit Peroxiden durchgeführt wird, wobei der Anteil des Peroxids in der ersten Reaktionsphase 0,1 bis 1,5 Gew.-% und in der zweiten Reaktionsphase 0,3 bis 7 Gew.-% - jeweils bezogen auf den Gesamtansatz - beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Gesamtbindemittelanteil - bezogen auf den Gesamtansatz - zwischen 20 und 40 Gew.-% liegt bei einem Öl/Elastomer-verhältnis von 1 : 3 bis 3 : 1.

- 50 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Zwischenprodukt für die zweite Reaktionsphase zusätzlich
 - e) 0,1 bis 5 Gew.-% Polyolefine, bevorzugt Polyethylen, und/oder
 - f) 0,1 bis 2 Gew.-% Acrylate
 eingesetzt werden.

- 55 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erste Reaktionsphase in einem Wärmekanal, auf einem Walzwerk, in einem Kneter oder bevorzugt auf einem Scherwalzwerk erfolgt und die zweite Reaktionsphase in einem Wärmekanal, auf einem Walzwerk, in einem Kneter oder

bevorzugt auf einem Scherwalzwerk, in einem Extruder oder in einer Doppelbandpresse.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erste Reaktionsphase bei 220 bis 260 °C und die zweite Reaktionsphase bei 100 bis 220 °C, bevorzugt bei 130 bis 180 °C abläuft.

5

Claims

10. 1. A process for manufacturing sheet structures such as floor or wall coverings, characterised by the following process stages:
a mixture containing
 - a) 20 to 40 % by weight of one or several oils from the group
 - a₁) stand oil obtained from natural oils such as linseed oil, wood oil, soya oil or other natural oils or mixtures thereof,
 - a₂) polymeric, synthetic or natural oil with an average molecular weight of between 500 and 7,000, with a dynamic viscosity (20°C) of >0.5 [Pa.s] and an iodine number of (Wijs) >200 [g/100g],
 - b) 50 to 75 % by weight fillers and
 - c) a peroxide
20. is processed at a temperature of 200 to 280°C to form a partially polymerised and partially cross-linked intermediate product I in the form of a granulated material or ground stock (first reaction phase), which is then further processed, possibly with further additions of binding agents and additive materials to form the sheet structures.
25. 2. A process according to claim 1, characterised in that a stand oil made from linseed oil or linseed oil and wood oil with a dynamic viscosity (20°C) of >10 [Pa.s] and an iodine number (Wijs) >100 [g/100g] is used as stand oil.
30. 3. A process according to one of claims 1 or 2, characterised in that the mixture contains in addition
 - d) 0.1 to 2.6 % by weight wool fat and/or
 - e) 0.1 to 5% by weight terpenes and/or
 - f) 0.1 to 3% by weight citric acid.
35. 4. A process according to one of claims 1 to 3, characterised in that a mixture containing
 - a) 5 to 70 % by weight intermediate product I
 - b) 5 to 60 % by weight of an elastomeric natural or synthetic material such as natural rubber latex, synthetic rubber latex, natural rubber, synthetic rubber, EPM, EPDM
 - c) 10 to 70 % by weight filler
 - d) 0.5 to 7 % by weight of one or several cross-linking agents from the group
 - d₁) sulphur-containing cross-linking agent
 - d₂) peroxide
40. is mixed and cross-linked or polymerised at an elevated temperature (second reaction phase).
45. 5. A process according to claim 4, characterised in that the (partial) cross-linking and the (partial) polymerisation is carried out with peroxides in the first reaction phase (intermediate product I) and in the second reaction phase, with the proportion of peroxide in the first reaction phase being 0.1 to 1.5 % by weight and in the second reaction being phase 0.3 to 7 % by weight, in each case relative to the whole charge.
50. 6. A process according to one of claims 4 or 5, characterised in that the total proportion of binding agent - relative to the whole preparation - is between 20 and 40 % by weight with an oil/elastomer ratio of 1 : 3 to 3 : 1.
55. 7. A process according to one of claims 1 to 6, characterised in that, as intermediate product for the second reaction phase,
 - e) 0.1 to 5% by weight polyolefins, preferably polyethylene, and/or
 - f) 0.1 to 2 % by weight acrylate, are used in addition.
8. A process according to one of claims 4 to 7, characterised in that the first reaction phase takes place in a heating duct, on a rolling mill, in a kneader or preferably on a shearing rolling mill and the second reaction

phase in a heating duct, on a rolling mill in a kneader or preferably on a shearing rolling mill, in an extruder or in a double band press.

9. A process according to one of claims 4 to 8, characterised in that the first reaction phase occurs at 220 to 260°C and the second reaction phase at 100 to 220°C, preferably at 130 to 180°C.

Revendications

- 10 1. Procédé de fabrication de produits plats tels que revêtements de sol ou revêtements de parois, caractérisé par les étapes suivantes de procédé :
- un mélange contenant
- a) de 20 à 40 % en poids d'une ou plusieurs huiles, choisies dans les groupes
- a₁) standolies à base d'huiles naturelles comme l'huile de lin, l'huile de bois, l'huile de soja ou d'autres huiles naturelles, ou leurs mélanges,
- a₂) huiles polymères, artificielles ou naturelles, présentant une masse moléculaire moyenne située entre 500 et 7000, une viscosité dynamique à 20°C supérieure à 0,5 Pa.s et un indice d'iode (Wijs) supérieur à 200 g/100 g,
- b) de 50 à 75 % en poids de charges, et
- c) un peroxyde,
- est traité à une température de 200 à 280°C, pour donner un produit intermédiaire I, partiellement polymérisé et partiellement réticulé, sous la forme d'un granulat ou d'un produit de broyage (première étape de réaction), qui est ensuite transformé en produit plat, éventuellement avec addition supplémentaire de liants et d'autres adjuvants.
- 25 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise, en tant que standolie, une standolie obtenue à partir d'huile de lin ou à partir d'huile de lin et d'huile de bois, et présentant une viscosité dynamique à 20°C supérieure à 10 Pa.s et un indice d'iode (Wijs) supérieur à 100 g/100 g.
- 30 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le mélange contient en outre :
- d) de 0,1 à 2,6 % en poids de lanoline et/ou
- e) de 0,1 à 5 % en poids de terpène et/ou
- f) de 0,1 à 3 % en poids d'acide citrique.
- 35 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on réalise un mélange contenant :
- a) de 5 à 70 % en poids de produit intermédiaire I,
- b) de 5 à 60 % en poids d'une matière élastomère naturelle ou synthétique, comme du latex de caoutchouc naturel, du latex de caoutchouc synthétique, du caoutchouc naturel, du caoutchouc synthétique, un EPM, un EPDM,
- c) de 10 à 70 % en poids de charge,
- d) de 0,5 à 7 % en poids d'un ou plusieurs agents de vulcanisation, choisis dans le groupe constitué par
- d₁) les agents de vulcanisation au soufre et
- d₂) les peroxydes,
- et on le vulcanise ou on le fait polymériser à température élevée (deuxième étape de réaction).
- 45 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on réalise la réticulation (partielle) et la polymérisation (partielle) de la première étape de réaction (produit intermédiaire I) et celles de la seconde étape de réaction avec des peroxydes, la proportion de peroxyde valant de 0,1 à 1,5 % en poids dans la première étape de réaction et de 0,3 à 7 % en poids dans la seconde étape de réaction, dans chaque cas par rapport à la formulation totale.
6. Procédé selon l'un des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que la proportion totale de liant, par rapport à la formulation totale, vaut entre 20 et 40 % en poids, pour un rapport huile/élastomère valant de 1/3 à 3/1.
- 55 7. Procédé selon l'un des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on utilise en outre, en tant que produit intermédiaire pour la seconde étape de réaction,
- e) de 0,1 à 5 % en poids d'une polyoléfine, de préférence du polyéthylène, et/ou

f) de 0,1 à 2 % en poids d'un acrylate.

8. Procédé selon l'un des revendications 4 à 7, caractérisé en ce que la première étape de réaction est effectuée dans un conduit chauffant, dans un laminoir, dans un malaxeur ou de préférence dans une extrudeuse à tête de cisaillement, et la seconde étape de réaction est effectuée dans un conduit chauffant, dans un laminoir, dans un malaxeur ou de préférence dans une extrudeuse à tête de cisaillement, dans une extrudeuse ou dans une presse à double bande.
5
9. Procédé selon l'un des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que la première étape de réaction se déroule à une température de 220 à 260°C, et la seconde étape de réaction, à une température de 100 à 10
220°C, et de préférence de 130 à 180°C.

15

20

25

30

35

40

45

50

55