



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C04B 38/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/22567 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Juni 1997 (26.06.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/05517 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. December 1996 (11.12.96) (30) Prioritätsdaten: 195 47 719.7 20. December 1995 (20.12.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLAUCK, Wolfgang [DE/DE]; Neuer Weg 30, D-40670 Meerbusch (DE). KLUTH, Hermann [DE/DE]; An der Garather Motte 22, D-40595 Düsseldorf (DE). HÜBNER, Wilfried [DE/DE]; Richratherstrasse 64, D-40764 Langenfeld (DE). KOLENDA, Felicitas [DE/DE]; Lankewitzer Weg 1, D-40789 Monheim (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: COMPOSITION FOR PRODUCING LIGHT PLASTER, PRODUCTION OF THE FOAMING AGENT USED THEREFOR AND ITS USE (54) Bezeichnung: ZUSAMMENSETZUNG ZUR ERZEUGUNG VON LEICHTGIPS, HERSTELLUNG DER EINGESETZTEN TREIBMITTEL UND IHRE VERWENDUNG (57) Abstract A composition for producing light plaster contains as main constitutive elements particles of plaster in anhydride or hemihydrate form and at least one foaming agent. The composition is characterised in that the foaming agent generates gas after a delay of 1 minute to 24 hours and constitutes 0.1 to 50 % by weight of the total dry mixture. Also disclosed is the use of said composition to produce in-situ cellular plastic and low density plaster mouldings. (57) Zusammenfassung Offenbart wird eine Zusammensetzung zur Erzeugung von Leichtgips, die als Hauptbestandteile teilchenförmigen Gips in Form von Anhydrid und/oder Halbhydrat sowie wenigstens ein Treibmittel enthält, die dadurch gekennzeichnet ist, daß das Treibmittel verzögert innerhalb von 1 min bis zu 24 h Gas erzeugt und in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die trockene Gesamtmischung, vorliegt sowie die Verwendung der vorgenannten Zusammensetzung zur Herstellung von Ortschaum und Gipsformkörpern niedriger Dichte.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Zusammensetzung zur Erzeugung von Leichtgips, Herstellung der eingesetzten Treibmittel und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Erzeugung von Leichtgips, die ein Treibmittel zur verzögerten Gasentwicklung enthält. Weiterer Gegenstand ist die Herstellung der hierbei eingesetzten Treibmittel, die Verwendung der Zusammensetzung zur Herstellung von Gipsbauteilen bzw. Formteilen mit geringer Dichte sowie von Montage- und Isolierschaum.

Zusammensetzungen zur Erzeugung von Leichtgips, die als wesentliche Bestandteile teilchenförmigen abbindefähigen Gips insbesondere in Form von Anhydrit und/oder Halbhydrat sowie wenigstens ein Treibmittel enthalten, welches aus einer Säure in Form einer Mineralsäure oder einer organischen Säure besteht und als weitere Komponente ein gasbildendes Salz enthalten, sind bereits bekannt. Unter Gips in Form von Anhydrit im Sinne der vorliegenden Erfindung versteht man reines Calciumsulfat ohne Hydratwasser.

So betrifft CA 119:78617, eine Zusammenfassung der JP-A-05105544, ein Gipsprodukt niedriger Dichte bei dem Anhydrit, Sulfate sowie Calciumcarbonat miteinander kontaktiert werden, wobei Kohlendioxidgasblasen entstehen.

CA 91:61734, eine Zusammenfassung der SU 77-2522229, betrifft ein Gipsprodukt niedriger Dichte, bei dem Gips-Halbhydrat mit einer Natriumcarbonatschmelze, Natriumsulfat und Wasser umgesetzt wird.

CA 89:48101, eine Zusammenfassung der JP-A-76-92941, betrifft ein Gipsprodukt niedriger Dichte in Plattenform, welches erhalten wird durch Umsetzung von Gips-

- 2 -

Halbhydrat zusammen mit Calciumcarbonat in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure und Wasser.

CA 85:24916, eine Zusammenfassung der JP-A-74-107004, betrifft ein Gipsprodukt niederer Dichte, bei dem ein Gips-Halbhydrat zusammen mit einem pulverförmigen Alkali- oder Erdalkalicarbonat in Gegenwart einer wäßrigen Lösung umgesetzt werden, die weiterhin Methylcellulose enthält. Das so erzeugte geschäumte Material weist eine Dichte von $0,5 \text{ g/cm}^3$ auf.

CA 84:168779 betrifft eine Gipsaufschlämmung enthaltend calcinierten Gips, Calciumcarbonat sowie eine 40 % Hexafluorkieselsäure und Wasser als Rest. Auf diese Weise wird ein Gips Leichtprodukt mit einer Dichte von 0,55 erhalten.

CA 84:154766, eine Zusammenfassung der JP-A-74-77409, betrifft ein Gipsprodukt niederer Dichte, bei dem ein calcinierter Gips, zusammen mit Natriumstearat, Calciumcarbonat, verdünnter Fluorwasserstoffsäure sowie Wasser als Rest kontaktiert und daraufhin zu geschäumten Formteilen umgesetzt wird. Die so erhaltenen Leichtbau-Gipsformteile weisen eine Dichte von 0,61 auf.

CA 84:154755, eine Zusammenfassung der JP-A-74-66659, betrifft ein Gipsprodukt niederer Dichte, bei dem eine Mischung aus 95 Gew.-% Calciumsulfat-Halbhydrat und 5 Gew.-% Calciumcarbonat zusammen mit einer 3 %-igen Schwefelsäure, Fasermaterial umgesetzt werden. Die so erhaltenen Formteile weisen ein spezifisches Gewicht von weniger als 0,1 auf.

CA 84:126033, eine Zusammenfassung der JP-A-74-64062, betrifft ein Gipsprodukt niederer Dichte, bei dem calcinierter Gips zusammen mit Calciumstearat, Calciumcarbonat sowie eine 40 %-igen wäßrigen Hexafluorkieselsäurelösung sowie Wasser umgesetzt werden, um ein Formprodukt mit einem spezifischen Gewicht von 0,47 zu erhalten.

CA 82:47224, eine Zusammenfassung der JP-A-72-119764, betrifft ein Gipsprodukt niederer Dichte, bei dem ein calcinierter Gips zusammen mit Wasser, Calciumcarbonat sowie Calciumfluorosilikat und Bariumstearat umgesetzt werden. Auf diese Weise erhält man ein calciniertes Gipsprodukt mit einer Dichte von $0,57 \text{ g/cm}^3$.

CA 80:73793, eine Zusammenfassung der JP-A-72-5988, betrifft ein Baumaterial niederer Dichte, bei dem ein Carbonat oder Bicarbonat zusammen mit einem Phosphorsäurepartialester bei Raumtemperatur oder oberhalb Raumtemperatur umgesetzt werden. Zu dieser Mischung kann u. a. Gips hinzugefügt werden, wobei diese Mischung soweit sie auf oberhalb 50°C erwärmt wird, zu einem Gipsschaumprodukt mit einer Dichte von $0,4 \text{ g/cm}^3$ führt.

CA 122:272364, eine Zusammenfassung des deutschen Patents 43 33 115, betrifft Zement, Beton oder ein ähnliches Baumaterial, welches erhalten wird, indem man ein aushärtbares Calciumsulfat zusammen mit einem Alkalimetallbicarbonat, Borsäure, Calciumhydroxid sowie einem Schaummittel, einem Weichmacher sowie einem Verzögerungsmittel, umsetzt. Die so erzeugten Leicht-Gipsprodukte weisen eine Dichte $1,3 \text{ g/cm}^3$ auf.

CA 120:84826, eine Zusammenfassung der EP-A-562651, betrifft ein Gipsprodukt mit einer scheinbaren Dichte von $0,5$ bis $1,5 \text{ g/cm}^3$, das erhältlich ist durch Umsetzen von Calciumsulfat, Magnesiumhexafluorosilikat, Aluminiumstearat, Calciumcarbonat und/oder Magnesiumcarbonat, Methylcellulose, Natriumcitrat und Wasser.

Research Disclosure; Band 135; July 1975, Seite 37, Referat No. 13540, betrifft die Herstellung von Gips niederer Dichte, bei dem Gips-Halbhydrat zusammen mit Mangandioxid und Wasser zunächst aufgeschlämmt und dann Wasserstoffperoxid zwecks Schaumbildung zugefügt wird. Weiterhin können PVA-Emulsionen zu diesem Produkt hinzugefügt werden um die Produkteigenschaften zu verbessern.

CA 101:11552, eine Zusammenfassung der JP-A-82-124909, betrifft ein Gipsprodukt niedriger Dichte, bei dem ein Gips-Halbhydrat mit Bariumstearat, Calciumcarbonat, Calciumoxid, einer wäßrigen Polyvinylalkohol-Lösung sowie Wasser, umgesetzt wird, wobei Gipselemente mit einer Dichte von 0,76 erhalten werden.

CA 101:11551, eine Zusammenfassung der JP-A-82-124910, betrifft ein Gipsprodukt niedriger Dichte, bei dem β -Gips-Halbhydrat, Calciumstearat, Calciumcarbonat, Calciumoxid, Polyvinylalkohol und Ammoniumsulfat zusammen mit Hexafluorokieselsäure umgesetzt werden. Das so erhaltene Produkt weist eine Dichte von 0,78 auf.

CA 101:11550, eine Zusammenfassung der JP-A-82-124908, betrifft ein Gipsprodukt mit einer Dichte von etwa 0,76, erhalten durch Umsetzung von Gips-Halbhydrat, hydrophoben Stearaten, Carbonaten oder Bicarbonaten, basischen Oxiden in Gegenwart von sauren Fluoriden und Wasser sowie synthetischen Harzen.

CA 101:11549, eine Zusammenfassung der JP-A-82-124907, betrifft ein Gipsprodukt niedriger Dichte, d. h. mit einer Dichte von etwa 0,78, erhalten durch Umsetzung von Gips-Halbhydrat, hydrophobischen Stearaten, Carbonaten oder Bicarbonaten, basischen Oxiden, Emulsionen von synthetischen Harzen, Wasser sowie Säurefluoriden, wie wäßriger Hexafluorokieselsäure.

CA 100:214666, eine Zusammenfassung der JP-82-112342, betrifft ein Gipsprodukt mit einer Dichte von etwa 0,78, durch Umsetzen von Gips-Halbhydrat, Stearaten, Carbonaten oder Bicarbonaten, basischen Oxiden, sauren Fluoriden, wie beispielsweise Hexafluorokieselsäure in Gegenwart von Polyvinylalkohol.

CA 89:151558, eine Zusammenfassung der JP-A-76-128274, betrifft ein Gipsprodukt mit einer Dichte von $0,35 \text{ g/cm}^3$, bei dem ein calcinierter Gips, ein Fasermaterial, ein Metalloxid sowie ein Stabilisierungsmittel mit Wasser kontaktiert und daraufhin ein Percarbonat hinzugegeben und dann eine Wärmebehandlung durchgeführt wird.

- 5 -

CA 87:89532, eine Zusammenfassung der JP-A-75-93352, betrifft ein Gipsprodukt niederer Dichte, bei dem ein α -Gips zusammen mit Wasser verrührt und daraufhin mit Ammoniumhydrogencarbonat versetzt wird.

CA 80:86931, eine Zusammenfassung der JP-A-69-84902, betrifft ein Gipsprodukt mit einer Dichte von etwa 0,56 g/cm³, welches erhältlich ist durch Umsetzung von einer calcinierten Gipsaufschlämmung, der eine konzentrierte wäßrige Formaldehydlösung, Wasser und Ammoniumhydrogencarbonat zugefügt werden.

CA 82:102462, eine Zusammenfassung der JP-A-72-347, betrifft ein Gipsprodukt niederer Dichte, erhältlich durch Umsetzung von synthetischem Gips, und Natriumhydrogencarbonat, welches zusammen mit einer 1 %igen Polyvinylalkohollösung versetzt und dann auf 80 °C für eine Stunde erhitzt worden ist.

CA 81:175233, eine Zusammenfassung der JP-A-72-107634, betrifft Gipsprodukte mit Dichten von 0,15 - 0,65 g/cm³, die erhältlich sind durch Umsetzung einer Gipsaufschlämmung zusammen mit einem Fettsäuresalz, einem Schaumstabilisator auf Basis eines Fettsäuresalzes, sowie Calciumcarbonat, sowie Aluminiumsulfat.

CA 115:238433 ebenso wie CA 112:164011, eine Zusammenfassung eines Artikels aus CLB Chem Labor Biotech. (1990), 41 (2), Seite 79 - 80, betrifft ein künstliches Baumaterial, bei dem Tenside, Bariumcarbonat und Wasser gemischt und aufgeschäumt werden und daraufhin Ton oder unter anderem Gips mit diesem Schaum vermengt werden.

Die JP-A-90/296780 betrifft ein Gipsprodukt niederer Dichte oder Gipsschaum welches erhalten wird durch Umsetzung einer Gipsaufschlämmung mit einem Sulfonat eines C10-C16 Fettsäurealkylesters als Schäumungsmittel.

Die DE-C- 41 34 550 betrifft ein Verfahren zur Herstellung Ortschaum durch Umsetzung von aufgeschlämmten Gips mit Polyisocyanat-Präpolymeren, bei dem als

- 6 -

aufgeschlämmter Gips 30 bis 70 Gew.-% Gipsdihydrat und 30 bis 30 % Wasser, bezogen auf die Schlämme, verwendet werden und 40 bis 60 Gew.-% der Gipsdihydrat-Wasserschlämme und 60 bis 40 Gew.-% übliche Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat oder Diphenylmethan-4,2'-diisocyanat-Prepolymere mit einem NCO-Gehalt im Bereich von 2 bis 20 Gew.-% oder 2,4-Toluylendiisocyanat- oder 2,6-Toluylendiisocyanat-Prepolymere mit einem NCO-Gehalt im Bereich von 2 bis 20 Gew.-% oder ein Gemisch dieser Verbindungen unter inniger Vermischung in die Fuge einbringt und bei Normaltemperatur und Normaldruck härten läßt. Der Ortschaum wird insbesondere mittels eines Mehrkomponentengeräts wie einer Sprühdose oder Spritzpistole erzeugt. Bei Zweikomponenten-Systemen besteht die wäßrige Komponente aus einer thixotropen Hydrargillit/REA-Gips-Mischung mit einem Festkörpergehalt von mindestens 66 Gew.-% unter Verwendung von wasserlöslichen chemisch modifizierten Cellulosen als Thixotropierungsmittel. Der so erhaltene Schaum läßt sich nach dem Aushärten mechanisch bearbeiten und ist flammhemmend. Auf dieselbe Priorität geht auch die WO 93/08142 zurück.

CA 92:63584p, eine Zusammenfassung der JP-A 79/119528, betrifft ein Gipsprodukt niedriger Dichte, bei dem ein Gips-Halbhydrat mit einem Urethan-Präpolymer und Wasser gegebenenfalls in Gegenwart von Füllstoffen geschäumt und aushärten gelassen wird. Man erhält so ein flammhemmendes Gipsprodukt mit einem spezifischen Gewicht von 0,52.

Im Rahmen einer sich ständig intensivierenden Umweltdiskussion existiert ein hoher Bedarf an umweltverträglicheren Isolationsmaterialien und Gipsbauteilen und Gipsformteilen niedriger Dichte.

Die heutigen Einkomponenten- und Zweikomponenten-Polyurethan-Schäume, die in Behältnissen wie Dosen oder mit Mischaggregaten unter anderen zur Wärmeisolation eingesetzt werden, belasteten mit einem Teil Ihrer Inhaltsstoffe beispielsweise dem als Treibmittel eingesetzte Frigen® d. h. Fluorchlorkohlenwasserstoffe, teilhalogenierte

Fluorchlorkohlenwasserstoffe, Fluorkohlenwasserstoffe (FCKW, HFCKW, FKW) die Umwelt und belasten sie auch heute noch durch halogenhaltige Flammschutzmittel.

Alle vorgenannten Zusammensetzungen zur Erzeugung von Gips niederer Dichte sind insofern nachteilig, daß die Schaumbildung durch Gaserzeugung bei Systemen ohne Polyurethane unmittelbar nach Zugabe der gaserzeugenden Komponente erfolgt, d.h. die Topf- oder Ruhezeit (= Zeit vor der Volumenvergrößerung) derartiger Systeme liegt bei ca. 1- 10 s, was derartige Systeme in der Praxis für eine direkte „vor Ort-Anmischung“ wenig handhabbar macht. Aber auch bei Systemen mit Polyisocyanaten, die bei reinen PU-Schäumen üblicherweise Topf- oder Ruhezeiten von 5 bis 60 s aufweisen, reicht diese Zeitspanne meist nicht aus, um eine derartige Zusammensetzung des Standes der Technik vor der Aufschäumung in komplexe Hohlräume bei einer Verwendung als Ortschaum eingeben zu können (vgl. Franck, Kunststoff-Kompodium, 1. Aufl., Würzburg 1984, S. 211). Auch die Steigzeit (= Zeit vom Durchmischungsbeginn bis zum Stillstand der Aufblähung) liegt bei reinen PU-Schäumen bei nur 55 bis 270 s und kann insofern in komplexen und großflächigen Hohlräumen nie zu einem Leichtgips führen, der homogen geschäumt ist, eine zwingende Voraussetzung beispielsweise für gute Isolierungseigenschaften.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine verbesserte Zusammensetzung zur Erzeugung von Leichtgips zu schaffen, die als wesentliche Bestandteile abbindefähigen teilchenförmigen Gips in Form von Anhydrid und/oder Halbhydrat sowie wenigstens ein Treibmittel enthält, welche unter Anwendungsbedingungen, also in Gegenwart von Wasser, Topf- oder Ruhezeiten aufweist, die nach einer je nach Einsatzzweck individuell abzustimmenden Zeit eingestellt werden kann, und die in den meisten Fällen größer ist als Topfzeiten von Zusammensetzungen zur Erzeugung von Gips niederer Dichte, die der Stand der Technik bereitstellt.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß diese ein spezielles Treibmittel mit einer hohen Ruhezeit in einer speziellen Konzentration einsetzt.

Die Erfindung betrifft daher eine Zusammensetzung zur Erzeugung von Leichtgips, die als wesentliche Bestandteile abbindefähigen teilchenförmigen Gips in Form von Anhydrid und / oder Halbhydrat sowie wenigstens ein Treibmittel enthält, die dadurch gekennzeichnet ist, daß das Treibmittel retardierend oder verzögert innerhalb von 1 min bis 24 h nach seiner Mischung mit Wasser Gas erzeugt.

Vorzugsweise wird durch das Treibmittel innerhalb von 1,5 bis 60 min und besonders bevorzugt innerhalb von 3 min bis 30 min Gas erzeugt.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung zur Erzeugung von Leichtgips 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% wenigstens eines Treibmittels zur verzögerten Gaserzeugung.

Unter einem Treibmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung versteht man einen Stoff, mit dem man nach der Zugabe von Wasser zu dem teilchenförmigen abbindefähigen Gips ein Treibgas entwickeln kann. Durch das zugefügte Treibmittel erfolgt eine Ausblähung der Mischung aus abbindefähigem Gips und Wasser.

Unter teilchenförmigem abbindefähigem Gips im Sinne der vorliegenden Erfindung wird sowohl ein kugelförmiger, ein stäbchenförmiger oder ein unregelmäßig geformter Gips verstanden, der sowohl pulverförmig als auch in Form von Microperls vorliegen kann wobei die üblichen Korndurchmesser zwischen 1 µm und 1 cm, vorzugsweise aber zwischen 2 µm bis 1 mm liegen.

Wiederum ist es hierbei bevorzugt, daß das Treibmittel zur verzögerten Gaserzeugung aus wenigstens zwei Komponente besteht, von denen wenigstens eines mit einer wasserdurchlässigen, vorzugsweise filmbildenden Beschichtung versehen ist. Natürlich können bei dem Treibmittel aus 2 zugefügten Komponenten auch beide Komponenten beschichtet sein.

Alternativ kann die Zusammensetzung auch so ausgestaltet werden, daß das Treibmittel zur verzögerten Gaserzeugung aus einer Komponente besteht, die mit einer wasserdurchlässigen, vorzugsweise filmbildenden Beschichtung versehen ist.

Die vorgenannte wasserdurchlässige, vorzugsweise filmbildende Beschichtung enthält wenigstens eine wasserquellbare, wasserdispersierbare oder wasserlösliche, natürlich vorkommende, eine synthetisch modifizierte, natürlich vorkommende, enzymatisch zersetzbare oder eine synthetische Substanz.

Bei der vorgenannten Substanz kann es sich sowohl um eine anorganische wie auch um eine organische Substanz handeln. Beispielhaft seien als anorganische Substanzen beispielsweise Natron- oder Kaliwassergas, Polyphosphate, Magnesiumsulfat oder Calciumsulfat sowie weitere Stoffe mit nur einem geringen Löslichkeitsprodukt eingesetzt werden.

Soweit es sich bei der erfindungsgemäß eingesetzten wasserdurchlässigen, vorzugsweise filmbildenden Beschichtung um ein natürlich vorkommendes Polymer handelt, enthält dieses Polysaccharide, Lignin, Naturkautschuk, Proteine und/oder Naturharze wie z. B. Kolophonium-basierte.

Sofern als Beschichtungsmittel in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Polymere auf Basis von Polysacchariden eingesetzt werden, so enthalten diese aus Landpflanzen, aus Meerespflanzen oder aus Mikroorganismen gewonnene filmbildende Materialien.

Unter Verdickungsmittel auf Basis von Polysacchariden aus Landpflanzen versteht man zunächst Stärke und Stärkeprodukte, also beispielsweise Mais-, Weizen- und Reisstärke sowie die Kartoffel- und die Tapiokastärke. Unter Stärkeprodukten im Sinne der vorliegenden Erfindung versteht man mit Hilfe von physikalischen Modifikationen modifizierte Stärkeprodukte, die im Gegensatz zu nativer Stärke weder vor ihrem Einsatz gekocht werden müssen, um den Verdickungseffekt zu erhalten,

noch opake und instabile Lösungen unter Bildung einer Gallerte oder einen Niederschlag beim Stehenlassen bildet. Derartige, durch physikalische Modifikation und/oder enzymatischen Abbau hergestellte Stärken werden insbesondere durch eine Vorkleisterung und eine anschließende Trocknung, eine sogenannte Walzen- oder Sprühtrocknung in Form von Quellenstärken erhalten. Weitere aus Landpflanzen gewonnene Polysaccharide sind die Galactomannane, wobei hier beispielhaft das Johannisbrotkernmehl sowie das Guar-Gummi genannt sind. Weitere aus Landpflanzen gewonnene Polysaccharide sind die sogenannten Pektine oder Pektinstoffe, wobei man je nach Ausgangsstoff Orangenpektin, Grapefruitpektin, Zitronenpektin, Limonenpektin und Apfelpektin unterscheidet. Weitere deutliche Unterschiede kann man daran erkennen, ob man ein hoch- oder eine niedrigverestertes Produkt einsetzt. Anstelle von Pektin selbst kann auch der Hauptbestandteil dieses Stoffes, die Polygalacturonsäure, eingesetzt werden. Weiteres Polysaccharid, welches aus Landpflanzen gewonnen wird, ist ein Exsudat-Gummi, worunter man beispielsweise Gummi Arabicum oder Akaziengummi sowie Tragant versteht. Weitere aus Landpflanzen gewonnene Polysaccharide sind Cellulosederivate, wie beispielsweise die O-Carboxymethyl-cellulose (CMC) sowie die O-Methylcellulose. Sonstige aus Landpflanzen gewonnene Polysaccharide leiten sich von Quittensamenschleim und Leinsamenschleim, Kirschgummi, Salepmannan, Lärchengummi, Lichenin aus Irisch Moos, Tamarinenkernmehl, Konjakumehl sowie Taragummi ab.

Bei den aus Meerespflanzen gewonnenen Polysacchariden, die für eine wasserentfernbar Schicht bildende Beschichtung eingesetzt werden können, versteht man zunächst Alginat, also aus den Zellwänden verschiedener Braunalgen erhaltene Polysaccharide. Weitere aus Meerespflanzen gewonnene Polysaccharide sind Agar, die aus den Zellwänden von Rotalgen der Spezies Gelidium und Gracilaria erhalten werden und Gemische aus der gelierenden Agarose und dem nicht gelierenden Agroppektin darstellen. Andere aus Meerespflanzen gewonnene Polysaccharide sind die durch Extraktion von bestimmten Rotalgen gewonnene Carrageenane. Schließlich fallen unter derartige, aus Meerespflanzen gewonnene Polysaccharide auch

zahlreiche weitere Algenpolysaccharide, von denen der bekannteste der dänische Agar ist.

Eine weitere Gruppe von Polysacchariden, die als filmbildendes Beschichtungsmittel eingesetzt werden können, sind Verdickungsmittel aus Mikroorganismen und hier beispielsweise das von *Leuconostoc mesenteroides* gebildete Dextran sowie das von *Xanthomonas Campestris* gebildete Xanthan.

Unter Verdickungsmittel auf Basis von Proteinen versteht man üblicherweise im wesentlichen Gelatine, welche in unterschiedlichen Qualitäten dargeboten wird. Je nach Herstellung unterscheidet man zunächst die Gelatine Typ A, die über einen sauren Aufschluß von Collagen erhalten wird, sowie den B-Typ, der über einen entsprechenden alkalischen Aufschluß erzeugt wird.

Unter synthetisch modifizierten, natürlich vorkommenden Polymeren versteht man insbesondere modifizierte Polysaccharide und hier insbesondere zunächst die entsprechenden Celluloseether, Celluloseester, Stärkester oder Stärkeether oder eine Mischung hiervon. Beispiele für Celluloseether sind Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxymethylhydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Hydroxyethylmethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Cyanoethylcellulose, Ethylcellulose, Carboxymethylcellulose oder eine Mischung der vorgenannten Celluloseether.

Beispiele für Celluloseester sind Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, Celluloseacetopropionat, Cellulosepropionat oder eine Mischung dieser Celluloseester. Beispiele für Stärkester sind Stärkenitrat, Stärkephosphat, Stärkexanthogenat, Stärkeacetat, Stärkesulfat, Stärkecitrat oder eine Mischung dieser Stärkester. Beispiele für Stärkeether sind Stärkecarboxymethylether, Hydroxyethylstärke, Hydroxypropylstärke, kationische Stärken sowie eine Mischung der vorgenannten Stärkeether.

Unter enzymatisch zersetzbaren Substanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung versteht man insbesondere organische Substanzen, die unter dem Einfluß von Mikroorganismen abgebaut werden. Dies sind beispielsweise die vorgenannten Polysaccharide und modifizierten Polysaccharide.

Unter synthetischen Polymeren, die als filmbildendes, wasserentfernbares Beschichtungsmaterial eingesetzt werden können, können solche Polymere eingesetzt werden, die ausgewählt sind aus Polyvinylverbindungen, vorzugsweise Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat/Crotonsäurecopolymerisaten, Polymaleinsäureanhydrid und deren Copolymeren, Polyvinylbutyral; aus Polyacrylverbindungen, vorzugsweise Poly(meth)acrylsäureestercopolymerisaten; Poly-2-ethyloxazolin sowie Polyacrylamiden. Darüber hinaus können als synthetische, durchlässige filmbildende Beschichtungsmittel auch Polyethylenoxide mit Molekulargewichten von 100.000 bis 5.000.000 eingesetzt werden. Schließlich fallen unter den Begriff der wasserentfernbaren, synthetischen Polymere auch noch Polyelektrolyte wie anionische Polyelektrolyte, beispielsweise Poly(acrylsäure) und ihre Salze, Poly(methacrylsäure) und ihre Salze, Poly(vinylsulfonsäure) und ihre Salze, Poly(styrolsulfonsäure) und ihre Salze, 2-Methacryloyloxyethansulfonat (SEM), 3-Methacryloyloxy-2-hydroxypropansulfonsäure (SHPM), 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS), Natrium-3-acrylamido-3-methylbutanat, Natrium-3-methacrylamido-3-methylbutanat, Poly(vinyl-phosphonsäure)salze, Poly(malein)säure, Poly(4-vinylbenzoesäure)salze, Poly(3-vinyloxypropan-1-sulfonsäure)salze, Poly(4-vinylphenol)salze sowie Poly(N-vinyl-bernsteinsäureimid)säure. Weiterhin versteht man unter derartigen Polyelektrolyten auch kationische Polyelektrolyte, beispielsweise Kationen auf Basis von Polyacrylamid, Diallyldimethylammoniumchlorid, Diallyldiethylammoniumchlorid, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumsulfat, Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid sowie 3-(Methacryl-amido)propyltrimethylammoniumchlorid. Eine Übersicht über derartig einzusetzende, wasserlösliche Polymere findet man in der Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Bd. 17 (1989), Seite 730 bis 784. Auch

Polyurethandispersionen (kationische, anionische und nichtionische) können eingesetzt werden.

Eine weitere Gruppe von wasserdurchlässigen Polymeren sind beispielsweise Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von mehr als 600 g/Mol, bei denen die Beschichtung des oder der Treibmittel über ein Verreiben der Komponente(n) zusammen mit dem Polyethylenglykol erfolgen kann, wobei das Polymer auf die Treibmitteloberfläche aufgebracht wird.

Als weitere wasserdurchlässige vorzugsweise filmbildende Polymere sind Polypropylenglycol, Poly(1,2-)dimethoxyethylen, Poly(methylvinylether), Poly(4(5)-vinylimidazol), Poly(vinyl4-chlorbenzoat) zu nennen. Weiterhin geeignet sind die Ionene, das heißt starke Polybasen mit tertiärem Stickstoff in der Hauptkette, wie sie beispielsweise in der Monographie „Synthetic water - soluble polymers in solution“ von E.A. Bekturov und Z. Kh. Bakauova, Hüthing, Basel, 1986 auf den Seiten 79 bis 83 beschrieben sind. In dieser Monographie findet man auch weitere wasserdurchlässige Polymere, die erfindungsgemäß vorzugsweise zur Erzeugung einer filmbildenden Beschichtung eingesetzt werden können. Selbstverständlich können auch Monomermischungen zur Polymerisation benutzt werden und Mischungen verschiedener Polymere eingesetzt werden.

Die vorgenannte wasserdurchlässige, vorzugsweise filmbildende Beschichtung aus Polymer wird üblicherweise auf wenigstens eine der beiden Treibmittelkomponenten durch ein Coating aufgebracht. Derartige Coatingverfahren sind dem Fachmann allgemein bekannt. Deshalb werden hier auch nur beispielsweise typische Coatingvorrichtungen, beispielsweise ein Dragierkessel, ein Tumbler, eine Wirbelschicht oder ein Kugelcoater genannt. Eine Übersicht über den Stand der Coatingtechnik in der Lebensmitteltechnologie gibt beispielsweise ein Aufsatz in der Firmenschrift von Haarmann und Reimer, „Contact“, Heft 57, Seite 4-8 sowie Heft 58, Seite 3-7. Hieraus ergibt sich, daß die für das Coating eingesetzten Lösungen

- 14 -

üblicherweise in Mengen von etwa 10 bis 40 % eingesetzt werden. Beim Einsatz synthetischer Polymere sind Lösungen mit 5 bis 80 Gew.-% üblich.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man in der Zusammensetzung zur Erzeugung von Leichtgips ein Treibmittel ein, welches verzögert Kohlendioxidgas, Sauerstoffgas, Wasserstoffgas, Distickstoffoxidgas, ein Edelgas oder Stickstoffgas entwickelt.

Soweit bei dem vorgenannten Treibmittel ein Edelgas entwickelt werden soll, so setzt man hierzu Edelgase, wie beispielsweise Argon in Einschlußverbindungen ein. Beispielfhaft sei hier Hydrochinon genannt, welches Käfiggitter bildet, in denen nicht nur Edelgase, sondern auch Sauerstoff Platz findet. Derartige Einschlußverbindungen können so konstruiert werden, daß hieraus verzögert Gas freigesetzt wird.

Nach einer bevorzugten alternativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Zusammensetzung zur Erzeugung von Leichtgips als Treibmittel eine saure organische oder anorganische feste Komponente, die mit einer wasserdurchlässigen, vorzugsweise filmbildenden Beschichtung versehen ist und wobei der teilchenförmige Gips ein Gips ist, der wenigstens 1 mg Carbonat pro Gramm Gips enthält.

Derartige carbonathaltige Gipse kommen entweder in der Natur vor, wie beispielsweise der Naturanhydrit in Form der Gesteine Trias und Kolpa, die einen Prozentsatz an Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat von insgesamt 2,5% aufweisen, der Rauchgasgips mit einem Calciumcarbonatanteil von 1 Gew.-% oder können durch Carbonatzugabe carbonathaltig eingestellt werden. Eine Übersicht über Gips als Naturrohstoff und Reststoff technischer Prozesse gibt der Aufsatz in „Chemie in unserer Zeit“, 19. Jahrgang 1985, Nr. 4 Seite 137 bis 143. Der Gehalt an Carbonaten kann je nach Steinbruch von 0 bis max. 5 % variieren.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besteht die erfindungsgemäße Zusammensetzung aus einem Treibmittel mit zwei Bestandteilen, von denen

wenigstens eine Komponente eine saure organische feste Komponente enthält, die ausgewählt ist aus organischen Säuren oder Phenolen oder eine anorganische feste Komponente, die ausgewählt ist aus Säuren oder sauren Salzen dieser Verbindung, die gegebenenfalls eine wasserdurchlässige, vorzugsweise filmbildende Beschichtung aufweist.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die erfindungsgemäße Zusammensetzung eine Komponente des Treibmittels auf, die eine gasentwickelnde feste Komponente enthält, die ausgewählt ist aus Metallpulvern wie beispielsweise Magnesiumpulver, Aluminiumpulver, Azoverbindungen, Carbonaten, Hydrogencarbonaten, Sesquicarbonaten, Peroxiden, Perboraten, Percarbonaten, Aziden oder Hydriden, die gegebenenfalls eine wasserentfernbar, filmbildende Beschichtung aufweist. Soweit in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung das Treibmittel zwei Komponenten enthält, weist hier bevorzugt die saure feste Komponente eine wasserentfernbar Beschichtung auf. Hierbei ist es weiter bevorzugt, daß die saure Komponente im Treibmittel eine organische Säure enthält, die vorzugsweise ausgewählt ist aus Hydroxycarbonsäuren wie Citronensäure, Weinsäure oder Apfelsäure, Ascorbinsäure oder Glucosesäure, Dimethylolpropionsäure usw. oder Mischungen hiervon.

Bei den vorgenannten Treibmitteln, die Gas entwickeln, ist es bevorzugt, daß es sich hierbei um ein Kohlendioxidgas oder ein Sauerstoffgas freisetzende feste Verbindung handelt, die ausgewählt ist aus Carbonaten, Hydrogencarbonaten, Sesqui-carbonaten, Peroxiden, Perboraten und Percarbonaten von ein- bis vierwertigen Kationen, insbesondere Alkali- und Erdalkalimetallen, insbesondere von Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium oder Barium.

Wird bei der erfindungsgemäßen Zusammensetzung nicht nur auf ein Treibmittel Wert gelegt, welches verzögert Gas erzeugt, sondern soll darüber hinaus noch ein Leichtgips mit einer hohen Festigkeit und einer hohen Homogenität erhalten werden, so muß die Zusammensetzung weiterhin, bezogen auf die trockene Gesamtmischung,

0,5 bis 50 Gew.-% wenigstens eines wasserlöslichen, wasserdispergierbaren oder wasserdispergierten Polymers enthalten. Bei derartigen Polymeren kann es sich beispielsweise um ein Redispersionspulver handeln bzw. um eine Polymerdispersion, die beim Anmischen mit Wasser oder statt Wasser hinzugegeben wird. Hierzu sind alle Dispersionen geeignet, die mit Gips über die entsprechende Verarbeitungszeit eine stabile Mischung ergeben (z. B. Acrylat-, Vinylacetat-, Urethan-, Amid-Dispersionen, Copolymere und Mischungen). Weiter kann es sich bei derartigen Polymeren um fettchemische Polymere handeln. Beispielhaft sei ein Umsetzungsprodukt eines Sojaölepoxids mit Ethylendiamin mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 30.000 g/mol genannt. Weiterhin kann es sich bei derartigen Polymeren auch um das vorgehend definierte wasserentfernbares, vorzugsweise filmbildende organische Polymer handeln.

Bei einem derartigen Redispersionspulver handelt es sich vorzugsweise um ein Vinylacetat oder um ein Vinylacetat-Copolymeres, beispielsweise ein Ethylen-Vinylacetat. Weiter kann es sich bei einem derartigen Redispersionspulver um ein wasserlösliches, wasserdispergierbares oder wasserdispergiertes Polymer auf Basis von Acrylat oder eines Acrylatcopolymeren wie beispielsweise Styrol-Acrylat oder Styrol-Butadien-Acrylat handeln. Weiterhin geeignet für diesen Zweck ist Naturkautschuk, Polychloropren, Polyurethan und Polyamid. Auch eine Mischung der vorgenannten Polymere kann erfindungsgemäß als Kohesionsmittel ersetzt werden.

In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wird als Hauptkomponente ein Gips als Anhydrit oder Halbhydrat mit allen vorkommenden chemischen Modifikationen (α - und β -Halbhydrat, Anhydrit I, II, III) auf Basis von Naturgips, Chemiegips eingesetzt. Prinzipiell können diese hydraulisch abbindenden Versionen auf Basis des CaSO_4 sowohl rein als auch in Mischung vorliegen.

Bei dem Naturgips kann üblicherweise ein β -Gips, wie er über das Drehofenverfahren oder das Großkocherverfahren erhalten wird, eingesetzt werden. Einen entsprechen-

den Mehrphasengips erhält man über das Rostbandofenverfahren und einen α -Gips über das Autoklav-Verfahren.

Bei den in Form von Chemiegipsen eingesetzten Gipstypen erhält man den β -Gips nach dem Drehofenverfahren nach Knauf, dem Großkocherverfahren nach Knauf sowie nach dem Großkocherverfahren ohne Umkristallisation. Einen entsprechenden Mehrphasengips erhält man als Chemiegips nach dem Großbrandaggregatverfahren nach Knauf, und einen α -Gips nach dem Autoklav-Verfahren nach Giuliani.

In der heutigen Zeit fällt allerdings ein großer Teil des Gipses aus der Rauchgasentschwefelung an, wo er über das Bischoff-Verfahren, das Saarberg-Hölter-Verfahren sowie das Bergbau-Forschungs-Verfahren, beispielsweise 1990 etwa 2 Mio. Tonnen Rückstandsgips erzeugt wurden. Hier hat insbesondere das α -Halbhydrat aus REA-Gips (REA = Rauchgasentschwefelungsanlage) besondere Bedeutung erlangt. Dieser schwach carbonathaltige Gips wird z. B. dann eingesetzt, wenn die saure Treibstoffkomponente oder beide zur Treibgas notwendigen Komponenten (Zusatzcarbonat und saure Komponente) beschichtet vorliegen.

In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen liegt Gips der vorgenannten Provenienzen als Hauptprodukt in Mengen von 20 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 98 Gew.-%, bezogen auf den anorganischen Bindemittelanteil der Trockenmischung, vor.

Weitere Bestandteile der erfindungsgemäßen gipshaltigen Zusammensetzungen sind beispielsweise übliche Füll-, Hilfs- und Zusatzstoffe, die je nach Verwendungszweck variieren.

Dies sind zunächst mineralische und/oder anorganische Füllstoffe, wie z. B. Tone, Sand, Kies, Zement, Schlacke, Glas, Kieselgele, Sulfate (z. B. Calciumsulfatdihydrat), Oxide (z. B. Magnesiumoxid, Calciumoxid), Glas- und Mineralfasern, Kunststofffasern, Mikrohohlkugeln, organische Leichtfüllstoffe (z. B. Polystyrolschaum), Granulate

(feingemachten) aus Recyclinganlagen, Papierpulver, Stärkepulver, Holzspäne und -mehle, Cellulosefasern, usw. Auch Konservierungsmittel, Rostschutzmittel und Farbstoffe und Mittel, die die Feuerfestigkeit erhöhen wie z. B. Vermiculit, Aluminium- oder Magnesium-hydroxid bzw. organische Flammenschutzmittel kommen als Additive in Frage.

Weitere Bestandteile der erfindungsgemäßen Gipszusammensetzung sind benetzend wirkende Substanzen, die den Wasserbedarf herabsetzen und üblicherweise Verflüssiger genannt werden. Beispiele sind Alkylarylsulfonate, ligninsulfonsaure Salze oder Melaminharze. Eine Übersicht hierüber gibt beispielsweise der Artikel in „Zement, Kalk, Gips“, Band 21, Seite 415 bis 419 (1968). Diese Verflüssiger werden üblicherweise in Mengen von 0 bis 10 % der erfindungsgemäßen Zusammensetzung hinzugefügt und reduzieren oftmals durch den niedrigeren Wassergehalt die späte Trockenzeit der abgebundenen Gipsformulierungen.

Auch eine Erhöhung des Wasserbedarfs ist möglich durch Zusatz von flockend wirkenden Stoffen, beispielsweise Polyethylenoxiden, wie sie beispielsweise im GB-A-1049184 beschrieben sind. Diese Hilfsstoffe können in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Trockenmischung, zugegeben werden.

Die Stabilisierung eines Wasser-Gips-Breis, um eine Sedimentation oder Entmischung zu vermeiden, gelingt durch Zusatz von verdickend wirkenden Chemikalien, beispielsweise Cellulose- und Stärkeethern. Diese beeinflussen den Wasserbedarf kaum. Diese Verdicker werden der erfindungsgemäßen Trockenmischung in Mengen von 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Trockenmischung, zugesetzt. Auch Polymerdispersionen können dem Gips, wie schon erwähnt, beim Anrühren zugesetzt werden, insbesondere, um Elastizität und Haftung zu verbessern.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Hilfsstoffe enthalten, die als Beschleuniger wirken. Dies sind insbesondere viele anorganische Säuren und ihre Salze, insbesondere Schwefelsäure und ihre Salze. Eine besondere Stellung

nimmt hierbei das Calciumsulfatdihydrat ein, welches in feiner Verteilung stark beschleunigend wirkt und deshalb beim Brennen von Rohgips vollständig entfernt werden muß. Die beschleunigende Wirkung dieser Substanzen beruht meistens auf einer Erhöhung der Löslichkeit und der Lösungsgeschwindigkeit des gebrannten Gipses sowie auf einer Erhöhung der Keimbindungsgeschwindigkeit.

Weitere Hilfsstoffe in der erfindungsgemäßen gipshaltigen Zusammensetzung sind bekannte Verzögerer, die den Versteifungs- und Erhärtungsvorgang verlangsamen. Zu ihnen gehören vor allem organische Säuren und ihre Salze sowie organische Kolloide, die z. B. auch als Abbauprodukte bei der Hydrolyse von hochmolekularen Naturstoffen, beispielsweise Eiweißstoffen entstehen, aber auch Salze der Phosphorsäure oder der Borsäure. Auch Dextrine sowie Eibischwurzel kommen in Frage. Der Mechanismus der Verzögerung ist verschieden. Höhermolekulare Kolloide verlängern die Induktionsperiode, da sie Keimgifte sind; andere Verzögerer verlangsamen die Lösungsgeschwindigkeit des Halbhhydrats und das Wachstum der Dihydrat-Kristalle. Eine Verzögerung von Anhydrid II ist meist nicht von praktischem Interesse, da dieser bereits langsam genug in Dihydrat übergeht und meist beschleunigt wird. Der Anteil dieser Komponente in den erfindungsgemäßen Gipszusammensetzungen kann 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Trockenmischung, ausmachen.

Die Menge des eingesetzten Wassers hängt, wie dem Fachmann bekannt, von der Art des eingesetzten Gipsausgangsmaterials ab, d. h., zur Erzielung eines fließfähigen Breis von gleicher Konsistenz benötigt ein Drehofen- β -Gips mehr als ein Kochergips, dieser mehr als ein Mehrphasengips und dieser wiederum mehr als ein Autoklavengips. Die Wassermenge hat darüber hinaus auch einen wesentlichen Einfluß sowohl auf das Raumgewicht wie auch auf die Festigkeit des entstehenden Gipsprodukts. α -Gipse, die mit ganz geringen Mengen Wasser formbar sind, ergeben hier ohne spezielle Maßnahmen Gipsprodukte von hohem Raumgewicht und hoher Festigkeit, die wegen ihrer nicht gewollten Sprödigkeit in der Bauindustrie für viele Anwendungen vermieden werden. β -Gipse und Mehrphasengipse benötigen für eine

- 20 -

fließfähige Konsistenz mehr Wasser als α -Gipse. Sie ergeben deshalb Gipsprodukte mittlerer Festigkeit und höherer Elastizität bei geringeren Raumgewichten, wie sie in der Bauindustrie breit verwendet werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiter eine Zusammensetzung der vorgenannten Art, die neben teilchenförmigem Gips in Form von Anhydrid und / oder Halbhydrat sowie gaserzeugendem Mittel weiterhin

0 bis 45 % Füllstoffe (und Fasern, Leichtfüllstoffe u.s.w.),

0 bis 2 % eines Benetzungsmittels,

0 bis 5 % eines Verflüssigers,

0 bis 5 % eines Beschleunigungsmittels,

0 bis 5 % eines Verzögerungsmittels,

0 bis 5 % eines Hydrophobierungsmittels,

0 bis 5 % eines Weichmachers,

jeweils bezogen auf die Gesamtmischung, enthält.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung der vorgenannten Art als Hydrophobierungsmittel ein Polysiloxan, ein Wax (in Reinform, dispergiert oder auf einem Trägermaterial adsorbiert) oder ein fettchemisches Additiv (das sowohl als Hydrophobierungsmittel als auch als Polymerverstärker wirksam sein kann), wobei das fettchemische Additiv ausgewählt ist aus wenigstens einem wenigstens eine Carboxylgruppe enthaltenden Fettstoff, der mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist und/oder dessen Salz, mit einer Molmasse von 143 bis 20.000, wenigstens einem wenigstens eine Hydroxylgruppe enthaltenden Fettstoff, der mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist, mit einer Molmasse von 130 bis 20.000, wenigstens einem wenigstens eine Estergruppe enthaltenden Fettstoff, wobei der Säureteil und / oder der Alkoholteil mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist, mit einer Molmasse von 158 bis 20.000, wenigstens einem wenigstens eine Ethergruppe enthaltenden Fettstoff, wobei wenigstens einer der beiden Etherreste mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist, mit einer Molmasse von 144 bis 20.000,

wenigstens einem wenigstens eine Aminogruppe oder ein quaternäres Ammoniumsalz enthaltenden Fettstoff, wobei wenigstens eine der 3 bzw. 4 um das Stickstoffatom angeordneten Gruppen mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist, mit einer Molmasse von 129 bis 20.000, wenigstens einem wenigstens eine Amidgruppe enthaltenden Fettstoff, wobei der Säurerest des Amides mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist, mit einer Molmasse von 157 bis 20.000, wenigstens einem wenigstens eine Epoxidgruppe enthaltenden Fettstoff, wobei dieser mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist, mit einer Molmasse von 128 bis 20.000, wenigstens einem wenigstens eine Anhydridgruppe enthaltenden Fettstoff, wobei dieser mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist, mit einer Molmasse von 210 bis 20.000, wenigstens einem phosphororganischen Fettstoff, der mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist, mit einer Molmasse von 193 bis 20.000, wenigstens einem bororganischen Fettstoff, der mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist, mit einer Molmasse von 174 bis 20.000, wenigstens einem schwefelorganischen Fettstoff, der mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist, mit einer Molmasse von 164 bis 20.000, sowie wenigstens einem wenigstens eine Urethangruppe aufweisenden Fettstoff, der mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist, mit einer Molmasse von 213 bis 20.000.

Der vorliegenden Erfindung liegt weiterhin die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung des verzögert gaserzeugenden Treibmittels der vorgenannten Art bereitzustellen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man entweder eine saure Komponente oder eine gasentwickelnde Komponente oder beide Komponenten getrennt voneinander mit einer Wasser enthaltenden Dispersion oder Lösung, die wenigstens eine wasserdurchlässige, natürlich vorkommende, eine synthetisch modifizierte, natürlich vorkommende, eine enzymetrisch abbaubare oder synthetische Substanz oder ein Polymer der vorbeschriebenen Art enthält, dieses für eine die filmbildende Beschichtung ausreichende Zeit kontaktiert und gegebenenfalls überschüssiges Lösemittel entfernt. Eine derartige filmbildende Beschichtung wird üblicherweise nach einem dem Fachmann bekannten Coatingverfahren, beispielsweise in der Wirbelschicht, in einem Tumbler, in einem Dragierkessel oder in einem Kugelcoater durchgeführt.

Alternativ kann die Herstellung des verzögert Gas entwickelnden Treibmittels welches im Rahmen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingesetzt werden kann auch so erfolgen, daß man die saure Komponente und/oder die gasentwickelnde Komponente zusammen mit einer ein nicht wäßriges Lösemittel enthaltenden Dispersion oder Lösung, die wenigstens eine wasserdurchlässige natürlich vorkommende, eine synthetisch modifizierte natürlich vorkommende oder synthetische Substanz oder ein Polymer der vorgenannten Art enthält oder aus der vorgenannten Substanz besteht für eine die vorzugsweise filmbildende Beschichtung ausreichende Zeit kontaktiert und gegebenenfalls überschüssige Lösemittel entfernt.

Unter nicht wäßrigen Lösemitteln im Sinne der vorliegenden Erfindung versteht man solche organischen Lösemittel die sowohl gegenüber der sauren Komponente wie gegenüber der gasentwickelnden Komponente inert sind, so daß es nicht zu einer vorherigen Gasentwicklung kommen kann. Beispiele hierfür sind im wesentlichen wasserfreie hydrophile Lösemittel für die vorgenannten insbesondere synthetischen Polymeren.

Nach einer weiteren alternativen Ausführungsform kann die Beschichtung der Komponenten auch in der Weise erfolgen, daß als wasserdurchlässige, vorzugsweise filmbildende Beschichtung eine Substanz von wachsartiger Konsistenz eingesetzt wird welche bei einer Kontaktierung beispielsweise in Form eines Vermahlens sowohl auf die saure Komponente wie auf die gasentwickelnde Komponente eine Beschichtung aufbringt, die verzögert wasserdurchlässig ist und insofern verzögert Gas erzeugen kann.

Der vorliegenden Erfindung liegt in einer bevorzugten Ausführungsform ferner die Aufgabe zugrunde, die vorgenannte Zusammensetzung in einer Verpackung zu verwenden, wobei der teilchenförmige abbindefähige Gips, das oder die Treibmittel, die Hilfs- und Zusatzstoffe zusammen vorliegen, wobei das Verpackungsvolumen so

gewählt ist, daß wenigstens eine zum Abbinden ausreichende Menge einer wasserenthaltenden Flüssigkeit zugefügt werden kann.

Der vorliegenden Erfindung liegt weiterhin die Aufgabe zugrunde, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung von Ortschaum bzw. Fugenschaum einzusetzen. Unter diesem Begriff versteht man einen Schaum, der am Verwendungsort, also an Ort und Stelle, erzeugt wird. Vorzugsweise setzt man derartigen Ortschaum als Montageschaum, zum Ausschäumen und zum Ausgießen von Hohlräumen oder Isolationsschaum im Innen- und Außenbereich ein. Mit besonderem Vorzug können derartige Schäume auch insbesondere dort eingesetzt werden, wo ein Fließen des noch nicht ausgeschäumten, bereits aufgetragenen Gemisches durch die Schwerkraft verhindert werden muß, beispielsweise zwischen Türzargen oder Fensterrahmen und Mauerwerk. Weitere Anwendungsmöglichkeit ist das Verfüllen von Hohlräumen, beispielsweise im Bergbau zur Verfestigung von lockerem Gestein oder zur Wärmeisolation und Schallisolation von Hausgeräten, Behältern, Dächern und Formgeräten mit komplexer Geometrie, in der Erdölindustrie und zur schnellen und verhältnismäßig einfachen Herstellung von Notunterkünften. Ebenfalls sehr gut geeignet sind derartige Zusammensetzungen zur Herstellung von Montageklebern sowie zur Herstellung von Modelliermassen.

Der vorliegenden Erfindung liegt weiterhin die Aufgabe zugrunde, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen für die Herstellung von Gipsprodukten niedriger Dichte, also von 0,05 bis 1,5 g/cm³ vorzugsweise 0,1 bis 1,0 g/cm³ einzusetzen.

Dies sind einmal die sogenannten vorgefertigten, in Form hartgeschäumten Gipsbauteile, die in Form von Gipskartonplatten, Gipswandbauplatten, Wärmedämmplatten, Gipsbausteine und Gipsdeckenplatten in der Bauindustrie vielfache Verwendung finden. Eine Übersicht gibt hierüber Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie, Band 12, Seite 307 (1976). Weiterhin können die

erfindungsgemäßen gipshaltigen Zusammensetzungen in Form von Putzgips eingesetzt werden und hierbei insbesondere als Dämmputz.

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend durch Ausführungsbeispiele näher erläutert, die das Treibmittel hier beispielhaft als ein verzögernd Kohlendioxidgas entwickelndes System zeigen.

Herstellungsbeispiel 1: (Zweikomponenten Treibmittel, hiervon eines beschichtet)

A1. Beschichtete Treibmittelkomponente:

50 g Dimethylolpropionsäure werden mit einer Methylcellulose-Lösung von 10 g in 200 ml Wasser unter Rühren gemischt und das Wasser im Vakuum mittels eines Rotationsverdampfers entfernt. Nach dem Abkühlen erhält man ein rieselfähiges Pulver.

B1. Unbeschichtete Treibmittelkomponente: Calciumcarbonat, technisch z.B. Calcilith 16B der Fa. Alpha-Calcit

Anwendungsbeispiel 1:

(Zweikomponenten-Treibmittel, carbonatfreies Gips-Halbhydrat und Wasser)

Aus 3 g A1, 11,5 g B1 sowie 50 g Gips (Calciumsulfat-Halbhydrat) der Marke Alfor (Hersteller Börgardts-Sachsenstein, Dichte 2,63, Schüttgewicht 900 g/l) wurde durch Vermischen eine Zusammensetzung zur Erzeugung von Leichtgips hergestellt. Diese Zusammensetzung wurde als G1 bezeichnet.

64,5 g G1 wurden unter kräftigem Rühren in 30 ml Wasser gegeben und innerhalb einer Zeit von bis zu 1 Minute in eine Gießform gegeben. Die Gasentwicklung und ein Aufschäumen auf ein Volumen von etwa 300 % begann nach etwa 2 Minuten und war

- 25 -

nach etwa 5 Minuten beendet, die Härtung selbst war nach etwa 60 Minuten abgeschlossen.

Die Dichte des getrockneten Gipsschaums betrug 0,5 g/ml.

Anwendungsbeispiel 2: (Zweikomponenten-Treibmittel, carbonatfreies Gips-Halbhydrat, wasserdispergierbares Polymer und Wasser)

Anwendungsbeispiel 1 wurde in der Weise variiert, daß 100 g der Zusammensetzung G1 5 g eines formstabilisierenden Polymers in Form von Polyvinylacetat-Redispersionspulver (Elotex® HM-110 der Elotex AG, Schweiz) zugefügt wurden. Diese Mischung wurde als G2 bezeichnet.

69,5 g G2 wurden unter kräftigem Rühren in 33 ml Wasser gegeben und innerhalb einer Zeit von bis zu 1 Minute in eine Gießform gegeben. Die Gasentwicklung und ein Aufschäumen auf ein Volumen von etwa 260 % begann nach etwa 2 Minuten und war nach etwa 5 Minuten beendet, die Härtung selbst war nach etwa 50 Minuten abgeschlossen. Durch das zugefügte Polymer wurde die Festigkeit des aufgeschäumten Gipsprodukts gegenüber Anwendungsbeispiel 1 deutlich verbessert. Die Dichte des lufttrockenen Gipsformkörpers betrug 0,56 g/ml.

Herstellungsbeispiel 2: (Einkomponenten-Treibmittel, beschichtet)

Nach der Methode von Herstellungsbeispiel 1 wurde eine beschichtete Dimethylolpropionsäure hergestellt, anstelle von Methylcellulose wurde allerdings eine gleiche Menge an Polyvinylalkohol als wasserlösliches Polymer verwendet.

Anwendungsbeispiel 3:

(Einkomponenten-Treibmittel, beschichtet, carbonathaltiges Gips-Halbhydrat, Wasser)

- 26 -

Aus 3 g A1 sowie 60 g Gips (Calciumsulfat-Halbhydrat, carbonathaltig) der Marke Alfor (Hersteller Borgardts, Carbonatgehalt 3 %, Dichte 2,63, Schüttgewicht ca. 900 g/l) wurde durch Vermischen eine Zusammensetzung zur Erzeugung von Leichtgips hergestellt. Diese Zusammensetzung wurde als G3 bezeichnet.

63 g G3 wurden unter kräftigem Rühren in 30 ml Wasser gegeben und innerhalb einer Zeit von bis zu 1 Minute in eine Gießform gegeben. Die Gasentwicklung und ein Aufschäumen auf ein Volumen von etwa 150 % begann nach etwa 2 Minuten und war nach etwa 4 Minuten beendet, die Härtung selbst war nach etwa 60 Minuten abgeschlossen.

Die Dichte des trockenen Gipsformkörpers betrug ca. 1,1 g/ml.

Herstellungsbeispiel 3: (Zweikomponenten Treibmittel, beide gleichzeitig beschichtet.)

AB2. 30 g Dimethylolpropionsäure und 100 g Calciumcarbonat werden zusammen mit 10 g PEG 6000 in einer Kugelmühle mit einem Volumen von 1000 ml für 1 h vermahlen. Man erhält ein rieselfähiges Pulver.

Anwendungsbeispiel 4: (Zweikomponenten-Treibmittel mit verzögerter Gasentwicklung, Gips-Halbhydrat, Wasser)

Aus 13 g AB2 sowie 50 g Gips (Calciumsulfat-Halbhydrat) der Marke Alfor gemäß Anwendungsbeispiel 1 wurde durch Vermischen eine Zusammensetzung zur Erzeugung von Leichtgips hergestellt. Diese Zusammensetzung wurde als G4 bezeichnet.

63 g G4 wurden unter kräftigem Rühren in 30 ml Wasser von 20 °C gegeben und innerhalb einer Zeit von bis zu 1 Minute in eine Gießform gegeben. Die Gasentwicklung und ein Aufschäumen auf ein Volumen von etwa 270 % begann nach etwa 1,5 Minuten und war nach etwa 3 Minuten beendet, die Härtung selbst war nach

- 27 -

etwa 60 Minuten abgeschlossen. Die Dichte des luftgetrockneten Formkörpers betrug 0,55 g/ml.

Patentansprüche:

1. Zusammensetzung zur Erzeugung von Leichtgips, die als wesentliche Bestandteile teilchenförmigen abbindefähigen Gips in Form von Anhydrid und / oder Halbhydrat sowie wenigstens ein Treibmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Treibmittel verzögert innerhalb von 1 min bis 24 h Gas erzeugt.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die trockene Gesamtmischung, wenigstens eines Treibmittels zur verzögerten Gaserzeugung enthält.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Treibmittel zur verzögerter Gaserzeugung aus wenigstens 2 Komponenten besteht, von denen wenigstens eine mit einer wasserdurchlässigen, vorzugsweise filmbildenden Beschichtung versehen ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Treibmittel zur verzögerten Gaserzeugung aus einer Komponente besteht, die mit einer wasserdurchlässigen, vorzugsweise filmbildenden Beschichtung versehen ist.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserdurchlässige, vorzugsweise filmbildende Beschichtung wenigstens eine wasserquellbare, wasserredispersierbare oder wasserlösliche natürlich vorkommende, eine synthetisch modifizierte, natürlich vorkommende, enzymatisch zersetzbare oder synthetische Substanz enthält.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserdurchlässige, vorzugsweise filmbildende Beschichtung eine anorganische Substanz enthält.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserdurchlässige filmbildende Beschichtung ein natürlich vorkommendes Polymer auf Basis von Polysacchariden, Lignin, Naturkautschuk, Naturharzen und/oder Proteinen enthält.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das synthetisch modifizierte natürlich vorkommende Polymere ein synthetisch modifiziertes Polysaccharid, insbesondere einen Celluloseether, Celluloseester, Stärkeester oder Stärkeether oder eine Mischung hiervon enthält.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Celluloseether Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Carboxymethylhydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Hydroxyethylmethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Cyanoethylcellulose, Ethylcellulose, Carboxymethylcellulose oder eine Mischung dieser Celluloseether, der Celluloseester Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, Celluloseacetopropionat, Cellulosepropionat oder eine Mischung dieser Celluloseester, der Stärkeester Stärkenitrat, Stärkephosphat, Stärkexanthogenat, Stärkeacetat, Stärkesulfat, Stärkecitrat oder eine Mischung dieser Stärkeester, der Stärkeester Stärkecarboxymethylether, Hydroxyethylstärke, Hydroxypropylstärke, kationische Stärke oder eine Mischung dieser Stärkeether, oder eine Mischung der vorgenannten Verbindungen enthält.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserentfernbar filmbildende Beschichtung mindestens ein synthetisches Polymer ausgewählt aus Polyvinylverbindungen, vorzugsweise Polyvinylalkohol,

- 30 -

Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat/Crotonsäurecopolymerisaten, Polyvinylbutyral; aus Polyacrylverbindungen, vorzugsweise Poly(meth)acrylestercopolymerisaten, Polyacrylamiden; Poly-2-ethyloxazolin, Polyurethan oder Polyelektrolyte, enthält.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Treibmittel zur verzögerten Gaserzeugung Kohlendioxidgas, Stickstoffgas, Edelgas, Wasserstoffgas, Distickstoffoxidgas und / oder Sauerstoffgas entwickelt.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 2 oder 4 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Treibmittel eine saure organische oder anorganische feste Komponente enthält, die mit einer wasserdurchlässigen, vorzugsweise filmbildenden Beschichtung versehen ist und der teilchenförmige Gips ein Gips ist, der wenigstens 1 mg Carbonat pro g Gips enthält.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2 bis 3 und 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Komponente des Treibmittel eine saure organische feste Komponente enthält, die ausgewählt ist aus organischen Säuren oder Phenolen; oder eine anorganische feste Komponente, die ausgewählt ist aus Säuren oder sauren Salzen dieser Verbindungen, die gegebenenfalls eine wasserdurchlässigen, vorzugsweise filmbildende Beschichtung aufweist.
14. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Komponente des Treibmittels eine ein gasentwickelnde feste Komponente enthält, die ausgewählt ist aus Metallpulvern, Azoverbindungen, Carbonaten, Hydrogencarbonaten, Sesquicarbonaten, Peroxiden, Perboraten, Percarbonaten, Aciden oder Hydriden, die gegebenenfalls eine wasserdurchlässige, vorzugsweise filmbildende Beschichtung aufweist,

15. Zusammensetzung nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Treibmittel zwei Komponenten enthält, wobei die saure feste Komponente eine wasserdurchlässige Beschichtung aufweist.
16. Zusammensetzung nach Ansprüchen 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß das die saure Komponente im Treibmittel eine organische Säure enthält, die vorzugsweise ausgewählt aus Hydroxycarbonsäuren wie Citronensäure, Weinsäure oder Apfelsäure, Ascorbinsäure, Glucosesäure oder Dimethylolpropionsäure, oder Mischungen hiervon.
17. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß diese weiterhin, bezogen auf die trockene Gesamtmischung, 0,5 bis 20 Gew.-% wenigstens eines wasserlöslichen, wasserdispergierbaren oder wasserdispergierten Polymers enthält.
18. Zusammensetzung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Redispersionspulver und/oder ein fettchemisches Polymer enthält.
19. Zusammensetzung nach Ansprüchen 17 und 18, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche, wasserdispergierbare oder wasserdispergierte Polymer ein Vinylacetat oder ein Vinylacetat-Copolymeres, ein Acrylat, oder ein Acrylat-Copolymer, Naturkautschuk, Polychloropren, Polyurethan, Polyamid oder Mischungen hieraus enthält.
20. Zusammensetzung nach vorstehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß der abbindefähige teilchenförmige Gips in Mengen von 20 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, bevorzugt größer 50 Gew.-%, vorhanden ist.
21. Zusammensetzung nach vorstehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß diese weiterhin

- 32 -

0 bis 45 % carbonatfreien Füllstoffe,
0 bis 2 % eines Benetzungsmittels,
0 bis 5 % eines Verflüssigers,
0 bis 5 % eines Beschleunigungsmittels,
0 bis 5 % eines Verzögerungsmittels,
0 bis 5 % eines Hydrophobierungsmittels,
0 bis 5 % eines Weichmachers,
jeweils bezogen auf die Gesamtmischung, enthält.

22. Zusammensetzung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrophobierungsmittel ein Polysiloxan, ein Wachs oder ein fettchemisches Additiv enthält, wobei das fettchemische Additiv ausgewählt ist aus
- wenigstens einem wenigstens eine Carboxylgruppe enthaltenden Fettstoff, der mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist und/oder dessen Salz, mit einer Molmasse von 143 bis 20.000,
 - wenigstens einem wenigstens eine Hydroxylgruppe enthaltenden Fettstoff, der mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist, mit einer Molmasse von 130 bis 20.000,
 - wenigstens einem wenigstens eine Estergruppe enthaltenden Fettstoff, wobei der Säureteil und / oder der Alkoholteil mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist, mit einer Molmasse von 158 bis 20.000,
 - wenigstens einem wenigstens eine Ethergruppe enthaltenden Fettstoff, wobei wenigstens einer der beiden Etherreste mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist, mit einer Molmasse von 144 bis 20.000,
 - wenigstens einem wenigstens eine Aminogruppe oder ein quaternäres Ammoniumsalz enthaltenden Fettstoff, wobei wenigstens eine der 3 bzw. 4 um das Stickstoffatom angeordneten Gruppen mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist, mit einer Molmasse von 129 bis 20.000,
 - wenigstens einem wenigstens eine Amidgruppe enthaltenden Fettstoff, wobei der Säurerest des Amides mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist, mit einer Molmasse von 157 bis 20.000,

- 33 -

- wenigstens einem wenigstens eine Epoxidgruppe enthaltenden Fettstoff, wobei dieser mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist, mit einer Molmasse von 128 bis 20.000,
 - wenigstens einem wenigstens eine Anhydridgruppe enthaltenden Fettstoff, wobei dieser mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist, mit einer Molmasse von 210 bis 20.000,
 - wenigstens einem phosphororganischen Fettstoff, der mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist, mit einer Molmasse von 193 bis 20.000,
 - wenigstens einem bororganischen Fettstoff, der mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist, mit einer Molmasse von 174 bis 20.000,
 - wenigstens einem schwefelorganischen Fettstoff, der mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist, mit einer Molmasse von 164 bis 20.000 und
 - wenigstens einem wenigstens eine Urethangruppe aufweisenden Fettstoff, der mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist, mit einer Molmasse von 213 bis 20.000.
23. Verfahren zur Herstellung des verzögert gaserzeugenden Treibmittels nach Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder eine saure Komponente oder eine gasentwickelnde Komponente oder beide Komponenten getrennt voneinander mit einer Wasser enthaltenden Dispersion oder Lösung, die wenigstens eine wasserdurchlässige natürlich vorkommende, eine synthetisch modifizierte natürlich vorkommende, eine enzymatisch abbaubare oder synthetische Substanz oder ein Polymer nach Ansprüchen 5 bis 10 enthält, für eine die vorzugsweise filmbildende Beschichtung ausreichende Zeit kontaktiert und ggf. überschüssige Lösemittel entfernt.
24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß man die filmbildende Beschichtung durch ein Coatingverfahren aufbringt.
25. Verfahren zur Herstellung des verzögert Gas erzeugenden Treibmittels nach Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die saure und/oder

gasentwickelnde Komponente mit einer ein nichtwäßriges Lösemittel enthaltenden Dispersion oder Lösung, die wenigstens eine wasserdurchlässige, natürlich vorkommende, eine synthetisch modifizierte natürlich vorkommende, enzymatisch abbaubare oder synthetische Substanz oder ein Polymer nach Ansprüchen 5 bis 10 enthält oder die entsprechende Substanz oder das Polymer selbst für eine die vorzugsweise filmbildende Beschichtung ausreichende Zeit kontaktiert und gegebenenfalls überschüssige Lösemittel entfernt.

26. Verwendung der Zusammensetzung nach Ansprüchen 1 bis 22 in einer Verpackung, wobei der teilchenförmige abbindefähige Gips, das oder die Treibmittel, die Hilfs- und Zusatzstoffe zusammen vorliegen, wobei das Verpackungsvolumen so gewählt ist, daß wenigstens eine zum Abbinden ausreichende Menge einer wasserenthaltenden Flüssigkeit zugefügt werden kann.
27. Verwendung der Zusammensetzung nach Ansprüchen 1 bis 22 zur Herstellung von Ortschaum, insbesondere zur Herstellung von Montageschaum, zum Ausschäumen oder Ausgießen von Hohlräumen oder Isolationsschaum im Innen- und Außenbereich.
28. Verwendung der Zusammensetzung nach Ansprüchen 1 bis 22 zur Herstellung von Montageklebern oder von Modelliermassen.
29. Verwendung der Zusammensetzung nach Ansprüchen 1 bis 22 zur Herstellung von Gipsprodukten mit Dichten von 0,05 bis 1,5 g/cm³.
30. Verwendung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß die Gipsprodukte hartgeschäumte Formteile wie Gipskartonplatten, Wärmedämmplatten, Gipswandbauplatten, Gipsbausteine und Gipsdeckenplatten sind oder das Gipsprodukt ein Dämmputz ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT/EP 96/05517

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C04B38/02

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)
IPC 6 C04B

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 practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 562 651 A (NOBEL PAINT & ADHESIVES AB) 29 September 1993	1-3,11, 12,14, 15, 17-22, 27,29,30 23,25,26
A	see page 4, line 12 - line 14; claims 1,3,11,12; example 2 see page 5, line 35 - line 50 see page 6, line 1 - line 10 see page 6, line 31 - line 48 see page 7, line 18 - line 33 ---	
X	GB 0 299 854 A (M.PLATSCH) 3 February 1930	1,4,5,7, 11,14, 23,24 30
A	see the whole document ---	
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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 document 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

7 April 1997

Date of mailing of the international search report

15.04.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Stroud, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No
PCT/EP 96/05517

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 1 782 384 A (H.W.GREIDER) 18 November 1930 see page 1, line 21 - line 35 see page 2, line 29 - page 3, line 9	1,2,4-7, 11,20,25
A	see page 3, line 79 - line 91 ---	23,24,30
X	US 1 720 032 A (H.E.BROOKBY) 9 July 1929	1,2,11, 14,27, 29,30
A	see the whole document ---	3
A	DE 40 09 967 A (L.MANSFELD ET AL.) 10 January 1991 see the whole document ---	1,3,4, 11,14
A	EP 0 449 234 A (L.MANSFELD ET AL.) 2 October 1991 see the whole document ---	1
A	EP 0 254 501 A (FOSROC INT. LTD.) 27 January 1988 see the whole document ---	1
A	US 4 332 619 A (R.G.GANDY ET AL.) 1 June 1982 see the whole document ---	1
A	GB 0 299 484 A (AEROCRETE CO., LTD.) 22 November 1928 see the whole document ---	1,4,11, 14
A	GB 2 019 381 A (SKW TROSTBERG AG) 31 October 1979 see page 1, line 62 - line 72 see page 2, line 15 - line 23 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/05517

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0562651 A	29-09-93	DE 4209897 C CZ 9300504 A HU 67582 A PL 298215 A	21-10-93 19-01-94 28-04-95 27-12-93
GB 0299854 A		NONE	
US 1782384 A	18-11-30	NONE	
US 1720032 A	09-07-29	NONE	
DE 4009967 A	10-01-91	NONE	
EP 0449234 A	02-10-91	AT 116274 T DE 59104011 D	15-01-95 09-02-95
EP 0254501 A	27-01-88	AU 595664 B AU 8189287 A DE 3774020 A US 4979990 A	05-04-90 08-06-89 28-11-91 25-12-90
US 4332619 A	01-06-82	CA 1158427 A	13-12-83
GB 0299484 A		BE 350312 A	
GB 2019381 A	31-10-79	DE 2817080 A AR 223672 A AU 520727 B AU 4523279 A BE 875485 A BR 7902368 A CA 1138441 A CH 633241 A FR 2423466 A JP 54139929 A NL 7901969 A SE 443359 C SE 7902374 A US 4284433 A	25-10-79 15-09-81 25-02-82 25-10-79 31-07-79 23-10-79 28-12-82 30-11-82 16-11-79 30-10-79 23-10-79 05-06-86 20-10-79 18-08-81

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 96/05517

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C04B38/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C04B

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 562 651 A (NOBEL PAINT & ADHESIVES AB) 29.September 1993	1-3,11, 12,14, 15, 17-22, 27,29,30 23,25,26
A	siehe Seite 4, Zeile 12 - Zeile 14; Ansprüche 1,3,11,12; Beispiel 2 siehe Seite 5, Zeile 35 - Zeile 50 siehe Seite 6, Zeile 1 - Zeile 10 siehe Seite 6, Zeile 31 - Zeile 48 siehe Seite 7, Zeile 18 - Zeile 33 ---	
X	GB 0 299 854 A (M.PLATSCH) 3.Februar 1930	1,4,5,7, 11,14, 23,24 30
A	siehe das ganze Dokument ---	
	-/-	

☒ 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 älteres Dokument, 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 anderen 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

7. April 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15. 04. 97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stroud, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 1 782 384 A (H.W.GREIDER) 18.November 1930 siehe Seite 1, Zeile 21 - Zeile 35 siehe Seite 2, Zeile 29 - Seite 3, Zeile 9	1,2,4-7, 11,20,25
A	siehe Seite 3, Zeile 79 - Zeile 91 ---	23,24,30
X	US 1 720 032 A (H.E.BROOKBY) 9.Juli 1929	1,2,11, 14,27, 29,30
A	siehe das ganze Dokument ---	3
A	DE 40 09 967 A (L.MANSFELD ET AL.) 10.Januar 1991 siehe das ganze Dokument ---	1,3,4, 11,14
A	EP 0 449 234 A (L.MANSFELD ET AL.) 2.Oktober 1991 siehe das ganze Dokument ---	1
A	EP 0 254 501 A (FOSROC INT. LTD.) 27.Januar 1988 siehe das ganze Dokument ---	1
A	US 4 332 619 A (R.G.GANDY ET AL.) 1.Juni 1982 siehe das ganze Dokument ---	1
A	GB 0 299 484 A (AEROCRETE CO., LTD.) 22.November 1928 siehe das ganze Dokument ---	1,4,11, 14
A	GB 2 019 381 A (SKW TROSTBERG AG) 31.Oktober 1979 siehe Seite 1, Zeile 62 - Zeile 72 siehe Seite 2, Zeile 15 - Zeile 23 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung-., die zur selben Patentfamilie gehören

Intern: ales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05517

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0562651 A	29-09-93	DE 4209897 C CZ 9300504 A HU 67582 A PL 298215 A	21-10-93 19-01-94 28-04-95 27-12-93
GB 0299854 A		KEINE	
US 1782384 A	18-11-30	KEINE	
US 1720032 A	09-07-29	KEINE	
DE 4009967 A	10-01-91	KEINE	
EP 0449234 A	02-10-91	AT 116274 T DE 59104011 D	15-01-95 09-02-95
EP 0254501 A	27-01-88	AU 595664 B AU 8189287 A DE 3774020 A US 4979990 A	05-04-90 08-06-89 28-11-91 25-12-90
US 4332619 A	01-06-82	CA 1158427 A	13-12-83
GB 0299484 A		BE 350312 A	
GB 2019381 A	31-10-79	DE 2817080 A AR 223672 A AU 520727 B AU 4523279 A BE 875485 A BR 7902368 A CA 1138441 A CH 633241 A FR 2423466 A JP 54139929 A NL 7901969 A SE 443359 C SE 7902374 A US 4284433 A	25-10-79 15-09-81 25-02-82 25-10-79 31-07-79 23-10-79 28-12-82 30-11-82 16-11-79 30-10-79 23-10-79 05-06-86 20-10-79 18-08-81