

 *Calcined Neuburg Siliceous Earth in adhesives with high strength based on silane terminated polyurethane (STP-U)*

 Terre silicee calcinate Neuburg per adesivi dotati di un grado elevato di tenacità a base di poliuretani a terminazione silanica (STP-U)

Petra Zehnder, Hubert Oggermüller - HOFFMANN MINERAL

 **INTRODUCION**

Apart from the widely introduced silicone and polyurethane systems, also hybrid prepolymers based on silane terminated polyurethanes (STP-U) offer themselves for the preparation of sealants and adhesives. They combine the benefits of a polyurethane base structure with a silane based curing mechanism. The formulations prepared are non-hazardous with respect to health and environment and are distinguished by outstanding mechanical properties along with excellent adhesion characteristics.

The standard filler here is calcium carbonate, and for highly demanding adhesives in preference precipitated calcium carbonate (PCC) with a higher specific surface area. This study will present Calcined Neuburg Siliceous Earth grades as functional fillers for high

 **INTRODUZIONE**

Oltre ai sistemi siliconici e poliuretanicamente presentati, anche i prepolimeri ibridi a base di poliuretani a terminazione silanica (STP-U) costituiscono una valida soluzione per la preparazione di sigillanti e adesivi.

Essi associano in sé i vantaggi di una struttura a base poliuretanicamente con il meccanismo di reticolazione a base silanica.

Le formulazioni preparate non sono pericolose per quanto concerne la salute e l'ambiente e si distinguono per le notevoli proprietà meccaniche e per le eccellenti caratteristiche di adesione.

Il riempitivo standard in questo caso è il carbonato di calcio e per adesivi dotati di requisiti rigorosi, lo standard è preferibilmente il carbonato di calcio



strength adhesives based on silane terminated polyurethanes. The objective was to improve the strength of the adhesive and take advantage of this effect for upgrading traditional compounds formulated with the established filler calcium carbonate.

BASE FORMULATION

The tests were conducted using a guide formulation from Covestro. The employed binding agent is recommended for structural adhesives with high tensile strength and lap shear strength. The basic formulation contains precipitated calcium carbonate as a filler. Hydrophobic fumed silica is used for rheology control. Vinyl silane is the chemical drying agent and the two amino silanes are used as an adhesion promoter to the substrate.



precipitato (PCC) con area superficiale specifica superiore.

In questo studio sono presentate le varianti di terre silicee Neuburg calcinate come riempitivi funzionali per adesivi ad alta tenacità, a base di poliuretani a terminazione silanica.

L'obiettivo era migliorare la tenacità dell'adesivo e trarre vantaggio da questo effetto per migliorare i composti tradizionali, formulati con il riempitivo prestabilito carbonato di calcio.

FORMULAZIONE DI BASE

I test sono stati compiuti utilizzando una formulazione modello di Covestro. Il legante impiegato è consigliato per adesivi strutturali dotati di alta resistenza alla trazione e allo scorrimento di elementi sovrapposti.

La formulazione di base contiene il carbonato di calcio precipitato come riempitivo.

La silice pirogenica idrofoba viene utilizzata per il controllo delle proprietà reologiche.

Il vinil silano è l'agente essiccante chimico e come promotori di adesione al substrato sono impiegati due silani amminici.

Il DBU (diazabicycloundecene) viene usato come catalizzatore. Altri ingredienti della formulazione includono un pigmento giallo e un antiossidante.

Il DBU (diazabicycloundecene) viene usato come catalizzatore. Altri ingredienti della formulazione includono un pigmento giallo e un antiossidante.

I RIEMPITIVI E LE LORO PROPRIETÀ

In Tabella 1 sono riportate le proprietà principali dei riempitivi.

Il carbonato di calcio precipitato nella formulazione guida di Covestro è una variante fine con una grana dalla forma speciale. In questa categoria di PCC, grazie a questa variante è possibile ottenere proprietà meccaniche di massima efficacia.

Tab. 1 - Basis: Guide formulation BBB 7507 from Covestro

		Part or % by weight <i>Parte o % di peso</i>
Desmoseal S XP 28 1	Polymer: silane terminated polyurethane <i>Polimero: Poliuretano a terminazione silanica</i>	8
Irganoxl 13	Antioxi dant <i>Antiossidante</i>	06
BayferroxG elb 45	Pigment <i>Pigmento</i>	08
Cab-O-Sil TS 20	Rheological additive: fumed silica <i>Additivo reologico: silice progenica</i>	9
Filler / Riempitivo		3
Dynasylan VTMO	Drying agent: vinyl silane <i>Agente essiccante: silano vinilico</i>	26
DBU	Catalyst: diazabicycloundecene <i>Catalizzatore: diazabicycloundecene</i>	0 1
Dynasylan 146	Adhesion promoter: amino silane <i>Promotore di adesione: ammino silano</i>	6
Dynasylan AMEO	Adhesion promoter: amino silane <i>Promotore di adesione: ammino silano</i>	6
Total / Totale		100

Tab. 1 - Formulazione di base BBB 7507 Covestro



DBU (diazabicycloundecene) is used as catalyst. Further ingredients of the formulation include a yellow pigment and an antioxidant.

FILLERS AND THEIR CHARACTERISTICS

Table 1 summarizes the most important typical properties of the fillers. The precipitated calcium carbonate in the guide formulation from Covestro is a fine type with a special grain shape. In this category of PCCs, maximum mechanical properties can be achieved with this type. Silfit Z 91, Aktifit PF 111, and Aktifit PF 115 are calcined variants from the Neuburg Siliceous Earth series and are



Silfit Z 91, Aktifit PF 111 e Aktifit PF 115 sono varianti calcinate delle serie di Terre Silicee Neuburg e sono quindi prodotti brillanti e dal colore neutro.

Esistono delle differenze per quanto concerne la natura della superficie e il trattamento superficiale.

Come variante non trattata, Silfit Z 91 può essere classificata come idrofila, mentre Aktifit PF 111 trattato con alchil silani e Aktifit PF 115, trattato con un silano amminico speciale sono idrofobi.

Lo scopo del trattamento superficiale speciale di Aktifit PF 111 con alchil silani è quello di permettere

il controllo della reologia: la viscosità nel range di basse forze di taglio aumenta migliorando la stabilità della striscia adesiva senza incrementare la viscosità nel range delle alte forze di taglio di processo. Con Aktifit PF 115, l'adesione e la tenacità adesiva traggono beneficio dalla funzionalizzazione attivata da un silano ammina.

Entrambe le varianti idrofobe si caratterizzano per un contenuto volatile molto ridotto.

Inoltre, essi si caratterizzano per un assorbimento di umidità estremamente ridotto in condizioni di umidità.

La Figura 1 illustra come il contenuto di umidità (equilibrio) dei riempitivi cambia con il mutare dell'umidità dell'aria.

Le curve si riferiscono all'assorbimento di umidità con un tasso di umidità crescente dell'aria circostante e alla perdita di umidità con tassi decrescenti nell'aria dell'am-

biente. PCC dà prova di una chiara dipendenza del contenuto di acqua nel riempitivo dal clima dell'ambiente: in condizioni di alti tassi di umidità nell'aria esso ne assorbe fino allo 0,75%.

Silfit Z 91, tuttavia, in condizioni climatiche secche mostra un contenuto di umidità marcatamente ridotto che aumenta soltanto a tassi di umidità dell'aria superiori.

D'altronde, Aktifit PF 111 ne assorbe molto meno anche in condizioni di tassi di umidità dell'aria elevati e la variante calcinata Aktifit PF 115 trattata con

Fig. 1 - Moisture content of fillers vs. ambient air humidity

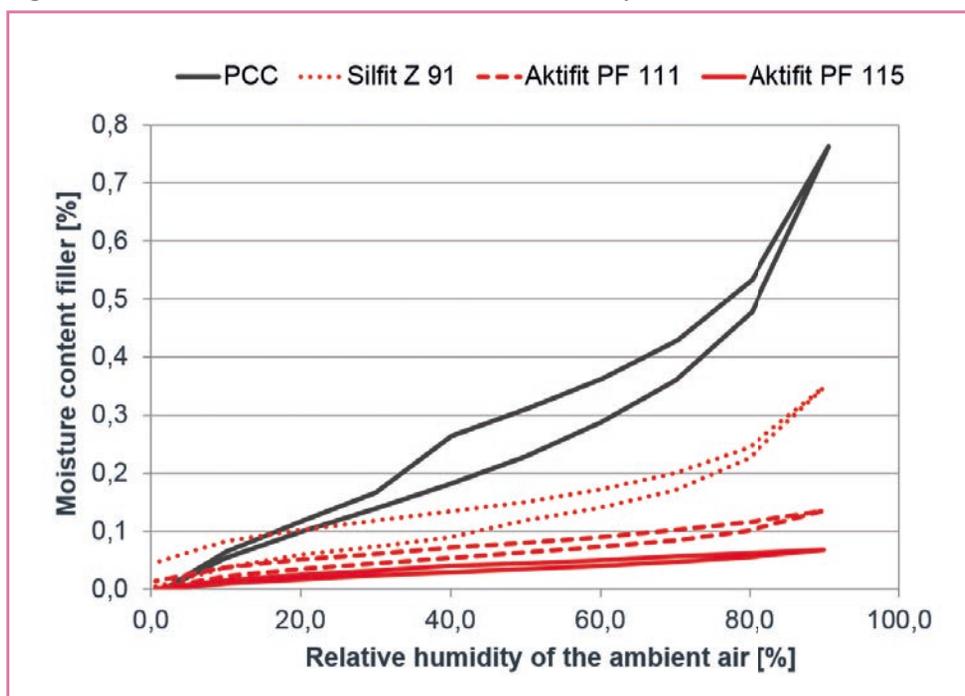


Fig. 1 - Contenuto di umidità nei riempitivi a confronto con l'umidità dell'ambiente

therefore bright and color-neutral products.

There are differences with regard to surface character and surface treatment. As an untreated variant, Silfit Z 91 can be classified as hydrophilic, whereas Aktifit PF 111 treated with alkyl silane and Aktifit PF 115 treated with a special amino silane are hydrophobic.

The purpose of the special surface treatment of Aktifit PF 111 with alkyl silane is to enable rheology control: viscosity in the low shear range is increased, thus improving the stability of the adhesive bead without increasing viscosity in the process-relevant high shear



range. With Aktifit PF 115, adhesion and adhesive strength will be further improved through functionalization with a special amino silane.

Both hydrophobic grades are characterized by a very low volatile content. In addition, they show an extremely low moisture uptake under humid climatic conditions. In Figure 1 illustrates how the (equilibrium) moisture content of the fillers changes with the humidity of the ambient air.

The curves refer to the moisture uptake with increasing humidity of the surrounding air, as well as the moisture loss with decreasing humidity of the ambient air.

PCC gives evidence of a distinct dependence of the filler moisture content on the ambient climate – at high ambient air humidity, it absorbs relatively much moisture up to 0.75%. Silfit Z 91, however, under dry ambient conditions shows a markedly low moisture content which only increases with higher ambient air humidity.



silano ammine speciali merita una particolare attenzione; indipendentemente dalle condizioni climatiche il suo contenuto di umidità rimane ad un livello pressoché costante al di sotto dello 0,07%, anche in presenza di un tasso elevato di umidità.

Ciò significa che la fase di pre-essiccazione del riempitivo prima di usarlo può essere tralasciata.

PROGETTAZIONE DEL TEST

Il carbonato di calcio è stato scambiato a parità di peso 1:1 con le varianti di Terra Silicea Neuberg calcinata.

REOLOGIA

La viscosità complessa è stata misurata con un reometro piatto-piatto nella modalità oscillazione controllata della deformazione ad una frequenza costante di 10 Hz. Il piatto di misura aveva un diametro di 25 mm e la distanza del gap era pari a 0,5 mm.

Nei primi giorni dopo la preparazione dei lotti, gli effetti



Aktifit PF 111, on the other hand, absorbs much less moisture even with higher ambient air humidity. Particular attention, however, deserves the



post-bagnatura hanno dato risultati incostanti. Per quanto riguarda la valutazione generale, quindi, si è tenuto conto dei risultati dopo le 4 settimane seguenti la preparazione.

Fig. 2 - Tensile Strength

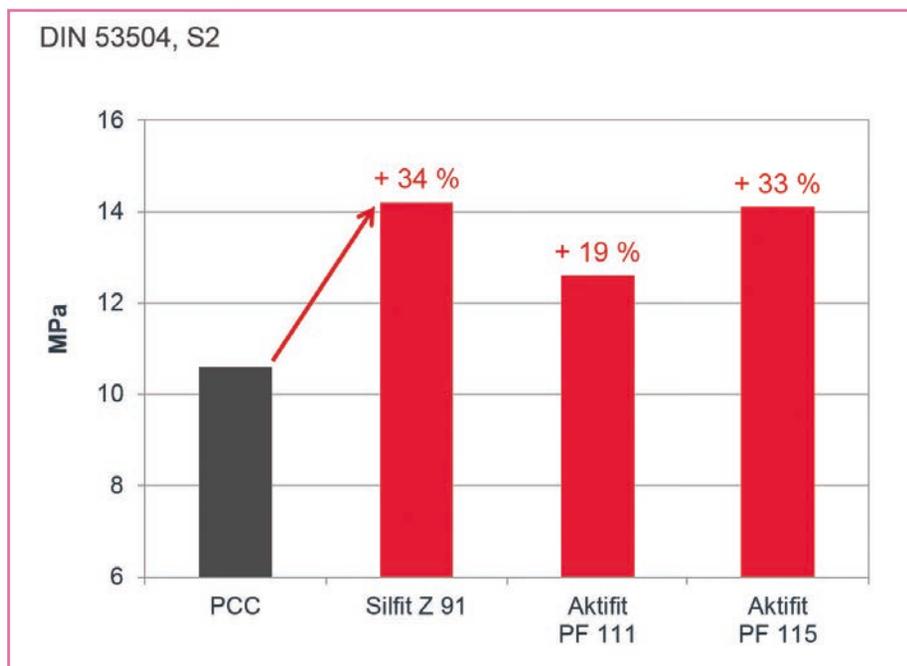


Fig. 2 - Resistenza alla trazione

calcined and with special amino silane treated Aktifit PF 115: independent on the climatic conditions its moisture content remains at an almost constant level below 0.07%, even with extremely high air humidity. This means a pre-drying of the filler prior to its use can be left out.

TEST DESIGN

The calcium carbonate was exchanged 1:1 weight-equal by the different types of calcined NeuburgSiliceous Earth.

RHEOLOGY

The complex viscosity was measured with a plate-plate rheometer in a deformation controlled oscillation mode at a constant frequency of 10 Hz.

The measuring plate had a diameter of 25 mm, the gap distance was 0.5 mm. During the first days after the preparation of the batches, post-wetting effects still give rise to erratic results.

Nelle condizioni di un grado di deformazione ridotto, è stata simulata una condizione quasi statica.

Fra l'altro, è possibile valutare le proprietà di non colatura e la risposta dopo l'applicazione.

Fatta eccezione per Aktifit PF 111, le varianti della Terra Silicea Neuburg hanno fornito una viscosità complessa di entità inferiore rispetto al carbonato di calcio.

Ciò indica una tendenza allo scorrimento molto accentuata che comunque, viene compensata facilmente aumentando la quantità di silice a 2,5-3 parti per peso.

Aktifit PF111, per contro, dà luogo ad una viscosità complessa marcatamente superiore, ad indicare le proprietà avanzate anti colatura.

In questo caso, l'uso dell'additivo reologico silice pirogenica può essere

Fig. 3 - Lap shear strength beech wood

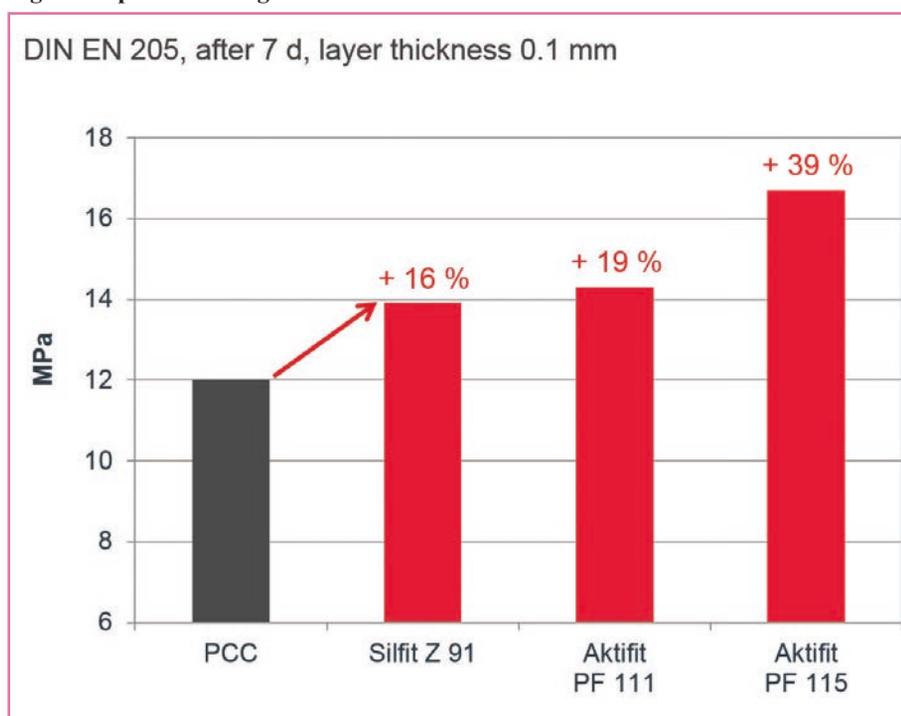


Fig. 3 - Resistenza allo scorrimento su legno di faggio



For the overall assessment, therefore, the results after 4 weeks following the preparation were taken into account. At low deformations, a quasi-static condition is simulated.



evitato o almeno ridotto in modo considerevole nella concentrazione.
Con un grado di deformazione superiore al 50%, è possibile dimostrare la risposta di processo, ad esempio

Tab. 2 - Table of results

		PCC	Calcined Neuburg Siliceous Earth <i>Terre silicee calcinate Neuburg</i>		
			Silfit Z 91	Aktifit PF 111	Aktifit PF 115
Rheology / Reologia					
Complex viscosity at 0.1% deformation / <i>Viscosità complessa allo 0.1% di deformazione</i>	Pa ^s	86	227	9	222
Complex viscosity at 50% deformation / <i>Viscosità complessa al 50% di deformazione</i>	Pa ^s	48	5	0	43
Curing / Reticolazione					
Skin Formation / <i>Formazione di pelle</i>	min	25	45	25	5
In-depth cure after 8 h / <i>Reticolazione dopo 8 ore</i>	mm	4	1	3	3
In-depth cure after 24 h / <i>Reticolazione dopo 24 ore</i>	mm	23	21	22	21
Mechanical properties / Proprietà meccaniche					
Hardness / <i>Durezza</i>	Shore D	47	5	49	5
Tensile strength / <i>Resistenza alla trazione</i>	MPa	0	42	26	41
Elongation at break / <i>Allungamento a rottura</i>	%	8	20	0	22
Tear resistance Graves / <i>Resistenza allo strappo</i>	N/mm	14	3	19	8
Lap shear strength / Resistenza allo scorrimento di elementi sovrapposti					
Beech wood, layer 0 mm / <i>Legno di faggio, strato di 0,1 mm</i>	MPa	10	9	43	0

Tab. 2 - Tabella dei risultati



Here, among others, non-sag properties and the behavior after application can be evaluated.

With the exception of Aktifit PF 111, the Neuburg Siliceous Earth grades give a lower complex viscosity than the calcium carbonate. This indicates a stronger flow tendency, which is, however, easily compensated by increasing the silica addition to 2.5 to 3 parts by weight. Aktifit PF 111, by contrast, gives rise to a markedly higher complex viscosity, indicating superior non-sag properties. Here the rheological additive fumed silica can be left out, or at least much reduced in concentration. At a higher deformation of 50%, it is possible to demonstrate the processing behavior, e.g. during extrusion from the cartridge.

All formulations with calcined Neuburg Siliceous Earth grades have a markedly lower complex viscosity than calcium carbonate. They are therefore easier to extrude than the formulation with PCC.

CURING

In order to measure the cure rate, approx. 4 ml of the batches were filled into small PE containers (Ø 1.8 cm, height 1.5 cm), and the surface was evenly wiped off. After 24 hours of storage at standard conditions 23 °C/50 % r.h., the cured layer was taken away, still liquid remainders were removed, and the thickness of the cured layer was determined.

MECHANICAL PROPERTIES

For determining the properties of the free film, from a sample sheet of about 2 mm thickness which was cured for four weeks at standard climate 23 °C/50 % r.h., the required specimens were punched out.

TENSILE STRENGTH

The cross-head speed for the tests was 200 mm/min. Compared to precipitated calcium carbonate, all the tested calcined Neuburg Siliceous Earth products produce a significant increase in strength of up to 34%, which is a bit lower only with Aktifit PF 111.

ADHESIVE STRENGTH

Beechwood from Rocholl made of steamed, straight-grained beech with a defined angle of annual rings was used for the lap shear strength test (according to DIN EN 205). In contrast to the specifications in the standard, however, the test was not conducted with large wooden plates which are cut to the appropriate dimensions after bonding. Prefabricated wooden slats sized 80 x



durante l'estrusione dalla cartuccia.

Tutte le formulazioni con le varianti di terra silicea Neuburg calcinata presentano una viscosità complessa marcatamente inferiore al carbonato di calcio.

Esse possono essere più facilmente sottoposte ad estrusione nell'analisi comparata con la formulazione contenente PCC.

RETICOLAZIONE

Per misurare il grado di reticolazione, circa 4 ml dei lotti sono stati versati in piccoli containers PE (Ø 1,8 cm, altezza 1,5 cm), e la superficie è stata ripulita in modo uniforme.

Dopo 24 ore di stoccaggio in condizioni standard di 23°C/50% di umidità relativa, lo strato reticolato è stato asportato e rimossi i liquidi rimanenti per poi calcolare lo spessore dello strato reticolato.

PROPRIETÀ MECCANICHE

Per determinare le proprietà del film libero, da un semplice foglio con spessore di 2 mm, reticolato per quattro settimane in condizioni meteo standard di 23°C/50% di umidità relativa, i campioni selezionati sono stati perforati.

RESISTENZA ALLA TRAZIONE

La velocità a bassi giri nei test è stata pari a 200 mm/min. Rispetto al carbonato di calcio precipitato, tutti i prodotti a base di terre silicee Neuburg calcinate garantiscono un aumento significativo della tenacità, fino al 34%, leggermente inferiore ad Aktifit PF 111.

TENACITÀ DELL'ADESIVO

Il legno di faggio di Rocholl, ricavato da questo albero, esposto al vapore, con grana rettilinea e angolo definito degli anelli di crescita, è stato utilizzato per eseguire il test della resistenza allo scorrimento di elementi sovrapposti (in base a DIN EN 205).

Tuttavia, diversamente dalle specifiche della normativa, il test non è stato eseguito con grandi lastre di legno, ritagliate in base alle dimensioni richieste, dopo l'incollaggio, ma con lastre di legno prefabbricate della dimensione di 80 x 20 x 5 mm.

Rispettivamente due pannelli di legno sono stati incollati per sovrapposizione con un'area superficiale legata pari a 20 x 10 mm (circa 200 mm²).

L'area superficiale incollata è stata caricata con un peso di 2 kg per un'ora, corrispondente a una pressione pari



20 x 5 mm were used instead. Two wooden slats respectively were bonded overlapping with a bond surface area of 20 x 10 mm (approx. 200 mm²).

The bond surface area was loaded with a 2 kg weight for 1 hour – this corresponds to a pressing power of approx. 0.1 N/mm² and produces an adhesive layer thickness of approx 0.1 mm. Excessive adhesive residues were removed after bonding. The test was carried out after a curing period of altogether 7 days in normal climate conditions of 23 °C/50% rel. air humidity at a crosshead speed of 50 mm/min. Calcined Neuburg Siliceous Earth produces a marked increase in strength here.

It is 15 to 20 % with Silfit Z 91 and Aktifit PF 111. Aktifit PF 115 with a special amino silane surface treatment achieves a lap shear strength of nearly 17 MPa, which means an increase of almost 40%.

SUMMARY

Calcined Neuburg Siliceous Earth is very suitable as a functional filler for high-strength structural adhesives based on silane-terminated polyurethanes (STP-U). Tensile strength and lap shear strength are distinctly improved compared to precipitated calcium carbonate. Viscosity and/or rheological behavior can be optimized by an adjusted silica content. Special surface modifications of Neuburg Siliceous Earth grades offer potential for further increase in strength and improvement of additional properties such as sag resistance of the adhesive rope and tear resistance.



a circa 0,1 N/mm² fornendo uno strato adesivo con lo spessore di circa 0,1 mm.

I residui in eccesso di adesivo sono stati rimossi dopo le operazioni di incollaggio.

Il test è stato eseguito dopo una durata del processo di reticolazione di 7 giorni in condizioni climatiche ordinarie pari a 23°C/50% di umidità relativa ad una velocità a bassi giri di 50 mm/min.

La terra silicea Neuburg calcinata determina in questo caso un incremento considerevole di tenacità pari al 15-20% con Silfit Z 91 e Aktifit PF 111. Aktifit PF 115 con un trattamento specifico ammina-silano raggiunge una resistenza allo scorrimento di elementi sovrapposti pari a quasi 17 MPa, equivalente ad un incremento di quasi il 40%.

SOMMARIO

Le Terre silicee calcinate Neuburg sono molto adatte come riempitivo funzionale per adesivi strutturali ad alta resistenza a base di poliuretani a terminazione silanica (STP-U). Si migliorano molto la forza di trazione e la resistenza al taglio rispetto all'uso del carbonato di calcio precipitato.

La viscosità e/o il comportamento reologico possono essere ottimizzati grazie ad un corretto contenuto di silice. Speciali modifiche di superficie delle varianti di Terre silicee calcinate Neuburg offrono la possibilità di ottenere un ulteriore aumento di resistenza e il miglioramento di alcune proprietà come la resistenza alla flessione del legante adesivo e la resistenza al taglio.