

A new route to high-performance flexible coatings and adhesives: 2K STPE/epoxy technology

Un nuovo percorso verso rivestimenti adesivi flessibili di alta prestazione: la tecnologia delle epossidiche 2K/STPE

Ruolei Wang - KANEKA

In the past half century, the global market of sealants and adhesives in construction and industrial applications has experienced significant growth. Polyurethane, silicone, and silyl terminated polyether (STPE) based materials have substantial market share in sealant applications due to their superb flexibility and adhesive characteristics, while epoxy products have remained a dominant force in adhesive applications due to their outstanding strength and good adhesion properties after surface treatment. While above chemistries can meet most application requirements, there are still performance gaps to be filled that require a balance of strength, flexibility, and adhesion. Examples of such opportunities include a primer, which can endure structural movement, and an adhesive that can withstand substrate vibrations or oscillations. Silyl terminated polyethers (STPE) have an established history and are known to provide benefits such as being solvent-free, isocyanate-free, and offer primerless adhesion to a wide range of materials such as metals, wood, glass, and many plastics. A more recent breakthrough, developed by Kaneka, is to combine MS Polymer™, an STPE, with epoxy technology as a two-component (2K) system to provide a balance of high strength performance and flexibility. The cured compound also provides bonding properties similar to traditional epoxy materials.

The curing mechanism of a 2K STPE/Epoxy is rather unique. There are two co-existing curing processes that occur as soon as the A and B components are mixed together. The silyl functional groups of the STPE will react with moisture in the presence of an organotin catalyst (stepwise hydrolysis followed by condensation), while the tertiary amine (hardener) will promote the homopolymerization of the epoxy resin. The epoxy homopolymerization is key to achieving an interpenetrating network (IPN) of the hard epoxy block with the soft STPE segment; this combination is critical to achieve the elusive balance of high tensile strength with good elongation. Multiple attempts of introducing primary or secondary amines to start a reaction between active hydrogens and an

Nel corso di questi ultimi 50 anni, il mercato globale dei sigillanti e degli adesivi per applicazioni nell'area delle costruzioni e industriale ha registrato un tasso di crescita significativo. I poliuretani, i siliconi e i materiali a base di polieteri a terminazione sililica (STPE) possiedono sostanziali quote di mercato nelle applicazioni dei sigillanti per la loro eccellente flessibilità e caratteristiche adesive, mentre i prodotti epossidici sono rimasti una forza dominante nelle applicazioni di adesivi per la loro sorprendente tenacità e per le buone proprietà adesive dopo il trattamento superficiale. Se è vero che i processi chimici menzionati sopra possono soddisfare molti requisiti applicativi, esistono ancora molte lacune da colmare in merito alla prestazione che richiedono un bilanciamento di tenacità, flessibilità e adesione. Esempi di queste opportunità includono un primer, che può resistere al movimento strutturale e un adesivo che può resistere alle vibrazioni o oscillazioni del substrato.

I polieteri silil terminati (STPE) hanno una storia consolidata e notoriamente forniscono vantaggi in quanto sono esenti da solventi, da isocianati e offrono l'adesione senza primer a una vasta serie di materiali come i metalli, il legno, il vetro, e molte plastiche. Una innovazione più recente, sviluppata da Kaneka, è la combinazione di MS Polymer™, un STPE con la tecnologia delle epossidiche come sistema bicomponente (2K) che fornisce un bilanciamento della prestazione ad alta tenacità e della flessibilità. Il composto reticolato fornisce anche proprietà leganti simili a quelle dei materiali epossidici tradizionali. Il meccanismo di reticolazione di un'epossidica/2K STPE è unica. Esistono due processi di reticolazione paralleli che hanno luogo non appena vengono miscelati i componenti A e B. I gruppi silil-funzionali di STPE reagiscono con l'umidità in presenza di un catalizzatore organo-stagno (idrolisi in fasi seguita dalla condensazione), mentre l'ammina terziaria (indurente) promuove l'omopolimerizzazione della resina epossidica. L'omopolimerizzazione dell'epossidica è determinante per ottenere un reticolo intersecante (IPN) del blocco epossidico duro con il segmento STPE; questa combinazione è molto importante per raggiungere un

General properties <i>Proprietà generali</i>			2K STPE/ Epoxy UF1
Mixing Ratio (part A:part B) by vol <i>Rapporto miscela (parte A:parte B) in volume</i>			2:1
Pot Life ¹	min.		20
Skin Formation Time ² <i>Tempo di formazione skin²</i>	min.		45
Hardness (ASTM C661) <i>Durezza (ASTM C661)</i>	Shore A		45
Tensile Properties by Dumbbell shape (ASTM D412) <i>Proprietà di resistenza alla trazione con forma Dumbbell (ASTM D412)</i>	M100	psi	140
	TB	psi	1.050
	EB	%	400
General properties <i>Proprietà generali</i>			2K STPE/ Epoxy UF1
Mixing Ratio (part A:part B) by vol <i>Rapporto miscela (parte A:parte B) in volume</i>			1:1
Skin Formation Time ² <i>Tempo di formazione skin²</i>	min.		15
Hardness (ASTM C661) <i>Durezza (ASTM C661)</i>	Shore A		81
Tensile Properties by Dumbbell shape (ASTM D412) <i>Proprietà di resistenza alla trazione con forma Dumbbell (ASTM D412)</i>	M100	psi	-
	TB	psi	615
	EB	%	90
Lap Shear (ASTM D1002) <i>Forze di taglio (ASTM D1002)</i>		psi	540
Hand-Peeling Adhesion ³ <i>Adesione pelatura³</i>	Concrete / Calcestruzzo		CF
	Aluminum / Alluminio		CF
	Stainless Acciaio inossidabile		CF
	Glass / Vetro		CF
	PVC		CF
	PC		CF
	ABS		CF
	PMMA		CF
	Pine Wood / Legno di pino		CF

1. Pot Life: Determine by viscosity increase through handmixing / *Pot life: Mediante incremento della viscosità con miscela manuale*
2. Skin formation time: Manually determined by gently press curing surface without materialpickup / *Tempo di formazione Skin: Determinato manualmente comprimendo la superficie senza prelevare materiale*
3. Hand-Peeling Adhesion: Modified ASTM C1521. CF: CohesiveFailure / *Adesione pelatura: ASTM C1521 modificata. CF: Degradazione coesiva*

Tab. 1 Typical Properties of 2K STPE/Epoxy (Self-leveling and Non-Sag)
Proprietà tipiche delle epossidiche 2K STPE (autolivellanti e anticolatura)

epoxide group have proven to be unsuccessful. Presumably, this may be due to the amine-epoxy reaction building up the epoxy polymer chain too rapidly, which could be resulting in the segregation of the epoxy and STPE domains. The final cured material exhibits low strength and poor flexibility. It is believed an evenly distributed epoxy domain within the STPE matrix is necessary to have a successful formulated STPE/Epoxy product. We postulate that the epoxy domains contribute to high strength and excellent adhesion to the substrate, while the STPE matrix supports the elasticity of the cured compound. The 2K STPE/Epoxy can be easily formulated with a familiar 1:1 or 2:1 volumetric mix ratio and can achieve a tensile strength of over 1,000 psi and elongation above 400%. The key ingredients of the Part A typically include the STPE polymer, an adhesion promoter, and a tertiary amine. The Part B normally includes

bilanciamento elusivo della resistenza alla trazione e l'allungamento a rottura. I molteplici tentativi di introdurre le ammine primarie e secondarie per avviare una reazione fra gli idrogeni attivi e un gruppo epossidico non hanno dato esiti soddisfacenti. Presumibilmente, ciò potrebbe essere causato dalla reazione ammina-epossidica che crea la catena polimerica troppo rapidamente, provocando presumibilmente la segregazione dei domini epossidico ed STPE. Il materiale reticolato finale presenta scarse tenacità e flessibilità. Si ritiene che per realizzare un prodotto STPE/epossidico ben formulato, sia necessario ottenere un gruppo epossidico uniformemente distribuito all'interno della matrice STPE. Si postula che i gruppi epossidici contribuiscano ad aumentare la tenacità e a determinare un'adesione eccellente al substrato, mentre la matrice STPE supporta l'elasticità del composto reticolato. L'epossidica 2K STPE può essere facilmente formulata con un

the epoxy resin and an organotin catalyst, with the option of water to induce a faster through-cure or curing at low temperatures. Fillers and plasticizer can be added to achieve a desired viscosity target, ranging from self-leveling for coatings (UF series) to non-sag for adhesives (HF series). Table 1 and 2 has listed typical performance capabilities for self-leveling and non-sag formulations. The properties of the cured system do not only relate to the STPE polymer and epoxy resin used in the formulation, but are also impacted by the additives such as the adhesion promoter. As shown in Figure 1 and Table 3, the properties of 2K STPE/Epoxy can be adjusted by simply modifying the additive package. The elongation of the cured formulation can achieve between 300 – 600% by using various adhesion promoters, while still maintaining high tensile strength. Of the many suitable applications for 2K STPE/Epoxy technology, the utility as a flexible primer is particularly valuable and novel. Based on the empirical data, this technology can combine the benefits of exceptional adhesion to a wide variety of substrates with a distinctive flexibility that can withstand structural movement and substrate vibrations, therefore providing a clear advantage over conventional, brittle epoxy primers.

Figure 2B showcases the adhesion results of a multilayer waterproofing system on concrete. The primer is a 2K STPE/Epoxy formulation and the top layer is a commercially available single- component (1K) polyurethane waterproofing topcoat. The test was performed per ASTM D4541 “Standard test Method of Pull-off Strength” with a PATII test apparatus using a 1” dolly as showed in Figure 2A.

The results showed that all test specimens resulted in concrete substrate failure (SF) with a recorded pull strength beyond 250 psi. This data illustrates that the adhesive strength of the 2K STPE/Epoxy to concrete and the interlayer adhesion between the polyurethane and flexible primer are both stronger than the cohesive strength of concrete itself.

	UF1	UF2	UF3	UF4
Additive Package <i>Composizione additivo</i>	Additive 1	Additive 2	Additive 3	Additive 4
MS Polymers™	Same <i>Uguale</i>			
Epoxy Resin <i>Resina Epossidica</i>	Same <i>Uguale</i>			

Tab. 2 STPE/Epoxy formulations with Various Additives Packages
Formulazione STPE/Epossidiche con varie composizioni di additivi

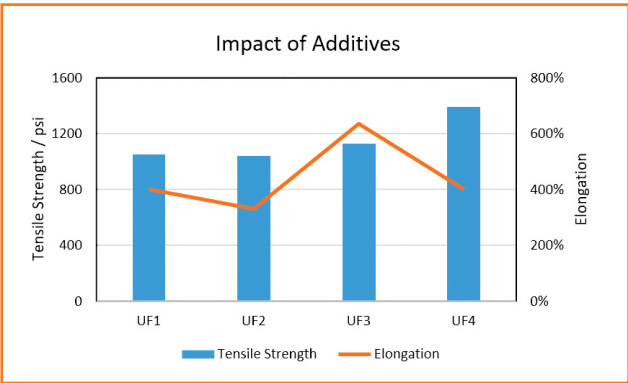


Fig. 1 Impact of Additives on the Physical Properties of a Cured 2K STPE/Epoxy
Impatto esercitato dagli additivi sulle proprietà fisiche di un’epossidica reticolata 2K STPE

rapporto volumetrico miscela pari a 1:1 o 2:1 raggiungendo una resistenza alla trazione pari a più di 1000 psi e un allungamento superiore al 400%. I componenti chiave della Parte A, includono tipicamente il polimero STPE, un promotore di adesione e un’ammina terziaria. La parte B include normalmente la resina epossidica e un catalizzatore organostagno con l’opzione dell’acqua per promuovere una reticolazione in profondità più veloce a temperature ridotte. I riempitivi e il plastificante possono essere aggiunti per raggiungere la viscosità desiderata, variando dall’auto-livellamento per i rivestimenti (serie UF) fino alla proprietà di non-colatura per gli adesivi (serie HF). In tab. 1 e 2 sono elencate le funzioni prestazionali tipiche per le formulazioni dotate del requisito di autolivellamento e di non colatura. Le proprietà del sistema reticolato non solo si correlano al polimero STPE e alla resina epossidica usate nella formulazione, ma esse sono anche influenzate da additivi quali il promotore di adesione. Come mostrato in tab 1 e 3, le proprietà dell’epossidica 2K STPE possono essere regolate modificando semplicemente la composizione dell’additivo. L’allungamento della formulazione reticolata può variare dal 300 al 600% usando vari promotori di adesione, pur mantenendo un’alta resistenza alla trazione. Delle numerose applicazioni idonee alla tecnologia 2K STPE/epossidiche, la funzionalità come primer è particolarmente valida e innovativa. In base ai dati empirici, questa tecnologia può associare i vantaggi di un’adesione eccellente a una grande varietà di substrati dotati di notevole flessibilità, tale da fornire resistenza al movimento strutturale e alle vibrazioni del substrato, con grandi vantaggi rispetto ai primer epossidici friabili convenzionali.

In Figura 2B sono presentati i risultati dell’adesione di un sistema pluristratificato impermeabile all’acqua. Il primer è una formulazione 2K STPE/epossidica e lo strato superiore è una finitura poliuretanica impermeabile all’acqua monocomponente (1K) disponibile sul mercato. Il test è stato eseguito in base ad ASTM D4541 “Metodi di test standard e resistenza alla trazione con l’apparecchiatura” da test PATII e un dolly come indicato in Figura 2A.

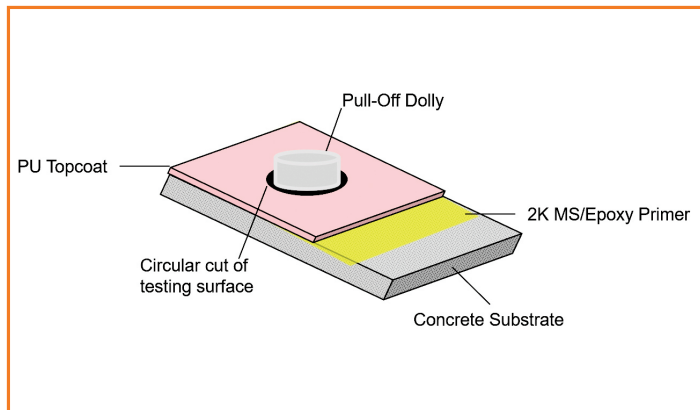


Fig. 2A Diagram of Adhesion Test Piece
Diagramma del test dell'adesione

The adhesion results clearly indicated that a 2K STPE/Epoxy system could provide high-performance solution as a primer. Frequent water exposure can pose a threat to the adhesion performance of existing sealants and adhesives. This issue is especially problematic on concrete surfaces.

The unique nature of concrete is such that the Portland cement component can react with water to form the hydrated product of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlandite), which leads to alkaline conditions. These



Fig. 2B 2K STPE/Epoxy Adhesion Strength Testing Results

Risultati della tenacità adesiva dell'epossidica 2K STPE

I risultati hanno dimostrato che tutti i campioni da test hanno dato luogo alla degradazione del substrato in calcestruzzo (SF) con una resistenza alla trazione superiore ai 250 psi. Questi dati spiegano che la tenacità adesiva di 2K STPE/epossidica sul calcestruzzo e l'adesione interstrato

fra il poliuretano e il primer flessibile sono entrambi più efficaci rispetto alla forza coesiva del calcestruzzo stesso. I risultati dell'adesione chiaramente indicano che un sistema 2K STPE/epossidico può fornire una soluzione di alta prestazione come primer.

La frequente esposizione all'acqua può rappresentare una minaccia per la prestazione adesiva dei sigillanti e degli adesivi esistenti. Questo aspetto è particolarmente problematico sulle superfici di calcestruzzo. La natura esclusiva del calcestruzzo è tale per cui il

conditions attack the bond-line of existing sealants and adhesives, causing the product to de-bond from the substrate after long-term water exposure.

For some waterproofing applications, a target of 5 pli has been set for peel strength over wet concrete after a certain period of exposure to water. Traditional single-component STPE products have difficulties maintaining long-term wet adhesion strength' and dropping below the 5 pli threshold in a relatively short period of time.

In contrast, the 2K STPE/Epoxy system exhibits dramatically improved wet adhesion performance over time. Figure 3 shows the performance comparison of both filled and unfilled 2K STPE/Epoxy samples with a commercially available 1K waterproofing membrane.

The samples were prepared per ASTM C794 "Standard Test Method for Adhesion-and-Peel of Elastomeric joint Sealants", with a 1" wide metal mesh embedded. Testing was performed per ASTM D903 "Standard Test Method for Peel or Striping Strength of Adhesive Bonds" at a 180° testing angle.

The results revealed that although all three samples showed similar peel strength in dry conditions (see "Initial" in Fig. 3), the commercial 1K product rapidly suffered peel strength loss after exposure to wet conditions. Both 2K STPE/Epoxy samples showed good wet adhesion retention even after a full year of water immersion.

CONCLUSION

Kaneka's 2K STPE/Epoxy technology enables the development of coating and adhesive products that provide a balanced trinity of strength, flexibility, and adhesion. Given these unique benefits, 2K STPE/Epoxy systems can be used as a flexible primer in a multi-layer waterproofing system to better accommodate structural movement, or as a high strength, flexible adhesive to withstand substrate movement.

Moreover, the exceptional wet adhesion retention on concrete indicated that a 2K STPE/Epoxy formulation could provide improved adhesion performance to structures where frequent water exposure might be an issue. Kaneka's 2K STPE/Epoxy technology might be the solution that could resolve a multitude of unmet needs in both the construction and the industrial markets.

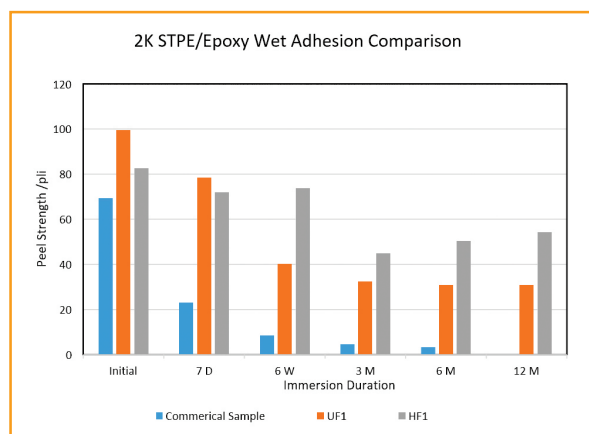


Fig. 3 Wet Concrete Peel Strength Comparison (Data obtained by Kaneka North America LLC)

Confronto della resistenza alla pelatura del cemento umido (dati ottenuti da Kaneka North America LLC)

componente del cemento Portland può reagire con l'acqua per formare il prodotto idrato di Ca(OH)_2 (portlandite), che determina condizioni di alcalinità. Queste condizioni aggrediscono la linea di incollaggio dei sigillanti e adesivi esistenti, causando il distacco del prodotto dal substrato dopo l'esposizione all'acqua a lungo termine. Per quanto concerne alcune applicazioni in condizioni di impermeabilità, è stata fissata la soglia dei 5 pli per la resistenza alla pelatura sul calcestruzzo bagnato, trascorso un certo periodo di esposizione all'acqua. I prodotti tradizionali STPE monocomponenti mantengono con difficoltà la tenacità adesiva su bagnato a lungo termine che diminuisce

fino a raggiungere una soglia inferiore a 5 pli in un lasso di tempo relativamente breve. Per contro, il sistema 2K STPE/epossidico offre una prestazione adesiva su bagnato di molto superiore nel corso del tempo. In Figura 3 è rappresentata l'analisi comparata di entrambi i campioni 2K STPE/epossidica riempiti e non, con una membrana 1K impermeabile all'acqua disponibile in commercio. I campioni sono stati preparati in base ad ASTM C794 "Metodo di test standard per l'Adesione e la pelatura di sigillanti di giunti elastomerici", con maglia metallica incorporata larga 1". I test sono stati eseguiti in base ad ASTM D903 "Metodo di test standard per la resistenza alla pelatura e scalfittura dei legami adesivi" con angolo di 180°. I risultati hanno rivelato che sebbene tutti e tre i campioni abbiano mostrato valori simili di resistenza alla pelatura in condizioni di essiccazione, (vedi "Iniziale" di Fig. 3), il prodotto 1K in commercio ha presentato una perdita della resistenza alla pelatura a seguito dell'esposizione all'umidità. Entrambi i campioni 2K STPE/epossidici hanno dimostrato una buona ritenzione del potere adesivo su bagnato anche dopo un anno intero in immersione.

CONCLUSIONI

La tecnologia STPE/epossidica 2K consente di sviluppare rivestimenti e adesivi che forniscono un insieme bilanciato di tenacità, flessibilità e adesione. Dati questi vantaggi unici, i sistemi 2K STPE/epossidici possono essere utilizzati come primer flessibile in un sistema pluristratificato impermeabile all'acqua per determinare un movimento strutturale migliore o come nel caso di un adesivo ad alta tenacità e flessibile, per sopportare il movimento del substrato. Inoltre, la ritenzione eccezionale del potere adesivo su bagnato sul calcestruzzo ha dimostrato che la formulazione di 2K STPE/epossidica può fornire una prestazione adesiva superiore a strutture in cui le frequenti esposizioni all'acqua potrebbero rivelarsi problematiche. La tecnologia 2K STPE/epossidiche di Kaneka potrebbe rappresentare la soluzione a una moltitudine di esigenze insoddisfatte sui mercati delle aree delle costruzioni e industriale.