

# Mind the water: a discussion on calcium carbonate for the adhesives and sealants industry

# L'acqua: considerazioni sul carbonato di calcio nell'industria degli adesivi e sigillanti

Andrea Battisti, Application Manager Adhesives and Sealants at Omya, Oftringen, Switzerland  
Natalia Anna Wojas, Industrial Doctoral Student, RISE, Stockholm, Sweden

## Abstract

Calcium carbonate is the most widely used mineral filler in adhesives and sealants.

Untreated products coarser than 5  $\mu\text{m}$  (extenders) are valued for their optical properties and controlled particle size, as well as cost reduction purposes. However, treated products finer than 5  $\mu\text{m}$  (functional fillers) have additional values, such as mechanical reinforcement and rheological modification.

When formulating moisture curing systems, the amount of water carried by calcium carbonate must be known and controlled. Time-consuming and costly processing steps are common in manufacturing: filler drying, mixing under vacuum, heating/cooling, chemical drying. This paper explains the fundamental interaction between calcium carbonate and water.

Water pick-up is discussed using models from scientific literature, which are then applied to the behavior of calcium carbonate in humid conditions. The article also covers surface treatments, the most common technology for hydrophobization.

A final overview of the industrial relevance of the phenomena is supported by case studies.

## Riassunto

*Il carbonato di calcio è il riempitivo minerale più utilizzato negli adesivi e sigillanti. I prodotti non trattati più grandi di 5  $\mu\text{m}$  (riempitivi) sono apprezzati per le loro proprietà ottiche e la dimensione controllata delle particelle, nonché per la riduzione dei costi. Tuttavia, i prodotti trattati sono più fini di 5  $\mu\text{m}$  (riempitivi funzionali) hanno valori aggiuntivi, come il rinforzo meccanico e la modificazione reologica.*

*Quando si formulano sistemi che reticolano con l'umidità, è necessario prendere in considerazione e controllare la quantità di acqua apportata alla formulazione dal carbonato di calcio.*

*Nel processo produttivo si includono fasi lavorative laboriose e costose, ad esempio la pre-essiccazione del riempitivo, i tempi lunghi di miscelazione sottovuoto e l'essiccazione con il surriscaldamento/raffreddamento o chimica. In questo articolo si spiega l'interazione principale fra il carbonato di calcio e l'acqua. L'assorbimento dell'acqua viene discussa usando modelli di letteratura scientifica, che vengono poi applicati al comportamento del carbonato di calcio in condizioni di umidità. L'articolo tratta anche i principi fondamentali dei trattamenti superficiali, una tecnologia comunemente usata per ridurre al minimo l'assorbimento dell'umidità. Infine, si delineano le soluzioni di processo avanzate e di ingegneria del materiale oltre a fornire e documentare con casi studio un inquadramento della rilevanza industriale dei fenomeni.*

## WATER IN THE MANUFACTURING OF MOISTURE-SENSITIVE ADHESIVES AND SEALANTS

The presence of water in moisture curing adhesives and sealants formulations is undesired as it has adverse effects on both product quality and manufacturing process. The

## L'ACQUA NELLA PRODUZIONE DEGLI ADESIVI E DEI SIGILLANTI SENSIBILI ALL'ACQUA

*La presenza dell'acqua nelle formulazioni degli adesivi e sigillanti che reticolano con l'umidità non è desiderata in quanto essa produce effetti negativi sia sulla qualità*

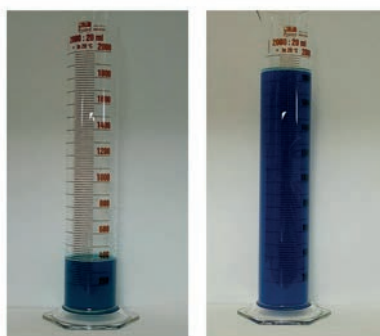
most evident one is reduced shelf life of the final product. To remove water from ingredients and formulations, long and expensive processing steps are needed, such as filler pre-drying or extended mixing time under vacuum and heat. Once a controlled water content has been reached, the formulation can be stabilized with chemical moisture scavengers. While the relevance of water content in Calcium Carbonate fillers is generally recognized among the formulators dealing with moisture curing systems, there are diverging opinions when it comes to the origin of water content and the interpretation of how it gets into the systems.

**CALCITE AND WATER**

Calcite is the basic building block of marble, limestone, and chalk and is the most common crystal form of Calcium Carbonate.

The dominant surface plane [1014] of this no hyphe crystal structure is the most studied surface for scientific purposes. In nature, the morphology of calcite is

	Low moisture materials <i>Materiali a bassa umidità</i>	Standard material <i>Materiale standard</i>
At 50% relative humidity <i>Umidità relativa al 50%</i>	300 ppm	600 ppm
At 85% relative humidity <i>Umidità relativa all'85%</i>	400 ppm	1900 ppm



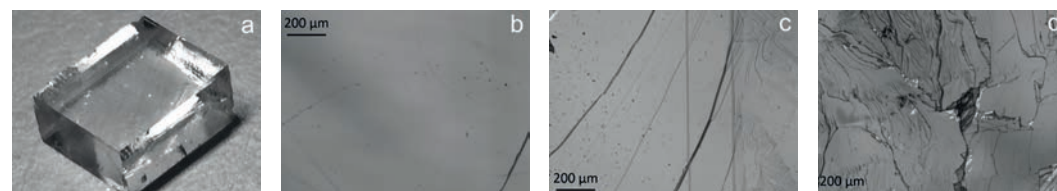
**Imm. 1** How much water enters your production process via the addition of Calcium Carbonate? For low moisture products it can vary from 300 to 400 ml per 1000 kg of Calcium Carbonate, depending on the air humidity level. For a standard Calcium Carbonate, this can be four times as much  
*Quanta acqua si infiltra nel processo di produzione con l'aggiunta del carbonato di calcio? Per i prodotti con contenuto ridotto di umidità, essa può variare da 300 a 400 ml con 1000 kg di carbonato di calcio, in base ai livelli di umidità dell'aria. Per un carbonato di calcio standard, questa quantità può essere quattro volte superiore*

*mi che reticolano con l'umidità la rilevanza della quantità di acqua presente nei riempitivi di carbonato di calcio, le opinioni divergono quando si parla delle origini dell'acqua presente e di come interpretare le modalità in cui essa penetra nei sistemi.*

**LA CALCITE E L'ACQUA**

*La calcite è l'elemento costitutivo basilare del marmo, del calcare e del gesso ed è la forma di cristallo più comune del carbonato di calcio.*

*Il piano superficiale dominante (1014) di questo cristallo con struttura romboedrica è la superficie maggiormente studiata per finalità scientifiche. In natura, la morfologia della calcite è eterogenea con numerosi dislivelli e microscrepolature, ma anche con piani livellati. Le morfologie tipiche delle superfici di calcite sono*



**Imm. 2** (a) Iceland spar crystal sample, (b) relatively flat surface area, surface heterogeneity such as (c) steps and (d) microcracks [1]  
*a) Esempio di cristallo Iceland, b) area superficiale relativamente piana, eterogeneità superficiale come c) dislivelli, d) microscrepolature [1]*

heterogeneous, with large numbers of steps and micro-cracks, but also exhibiting flat terraces. Typical surface morphologies of calcite are shown in Figure 2 [1].

Albeit several millions years old, Calcium Carbonate is a highly dynamic system.

Even if kept in ultra-high vacuum,  $\text{CaCO}_3$  surface will react and transform surprisingly fast [3]. During industrial processing, fresh surfaces are created by fracturing the crystal and disrupting the structure of calcite. However,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  ions immediately start to rearrange and to interact with the surrounding environment, drastically

changing the interaction of the material with water. This effect is accelerated by high temperature industrial conditions [8].

With help of atomic force microscopy studies, Wojas et al. [1] have been able to describe the mechanism underlying the  $\text{CaCO}_3$  surface rearrangement (Fig. 1):

1. With rising humidity and time  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  ions dissolve in the superscript adsorbed water layer.
2. The ions diffuse to energetically favored areas and recrystallize on the surface.
3. Recrystallization creates nano-sized trenches and hillock-like domains, consisting of  $\text{CaCO}_3$  hydrated salt.
4. By exposure to dry environment the surface domains undergo dehydration.
5. However, during dehydration ions continue to diffuse and crystallize at low rate, resulting in a residual level of water remaining on the surface.

In summary, the disruption of the calcite surface promotes interaction of the fresh surface with water in an irreversible way.

rappresentate nella Figura 2 [1].

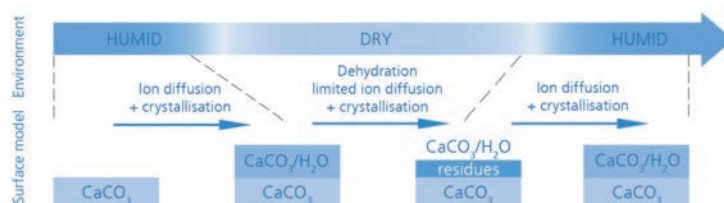
Nonostante abbia un'età millenaria, il carbonato di calcio è un sistema molto dinamico. Infatti, anche se viene tenuto sottovuoto, la superficie di  $\text{CaCO}_3$  reagisce e si trasforma in modo sorprendentemente veloce [3]. Durante il trattamento industriale, si creano superfici nuove fratturando il cristallo e frammentando la struttura della calcite.

Tuttavia, gli ioni  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  iniziano immediatamente a riposizionarsi e ad interagire con l'ambiente circostante, modificando drasticamente l'interazione del materiale con l'acqua. Questo effetto è accelerato dall'alta temperatura delle condizioni termiche in ambito industriale [8].

Con il supporto degli studi eseguiti al microscopio, Wojas et al. [1] sono stati in grado di descrivere il meccanismo alla base della riorganizzazione superficiale del  $\text{CaCO}_3$  (Fig. 1):

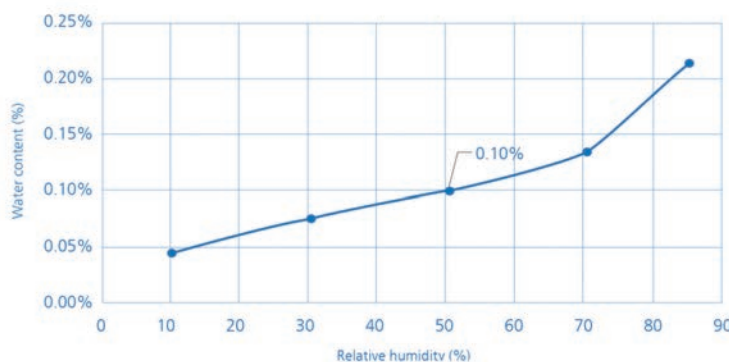
1. Per effetto del tempo e dell'umidità, gli ioni  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  si dissolvono nello strato di acqua adsorbita.
2. Gli ioni si propagano nelle aree ad alta tensione superficiale ricristallizzandosi sulla superficie
3. La ricristallizzazione crea aree cave e concave nanometriche costituite da sali idrati  $\text{CaCO}_3$
4. Mediante esposizione in ambiente secco, le aree superficiali subiscono disidratazione
5. Nonostante tutto, durante il processo di disidratazione gli ioni continuano a diffondersi e a cristallizzarsi a velocità moderata determinando la permanenza sulla superficie di residui di acqua.

In sintesi, la disgregazione della superficie della calcite causa l'interazione della nuova superficie con l'acqua in modo irreversibile.



**Fig. 1 Model of hydrated salt adsorption on calcite surfaces under different environment [1]**

**Modello di adsorbimento del sale idrato su superficie di calcite in differenti ambienti [1]**



**Fig. 2 Water pickup curves of hydrophilic Calcium Carbonate.  $d_{50}\% = 1 \mu\text{m}$ , specific surface area  $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Relative values adjusted for absolute water content (TGA) and 50% RH. All point measured at  $23^\circ\text{C}$**

**Curve di assorbimento dell'acqua del carbonato di calcio idrofilo.  $d_{50}\% = 1 \mu\text{m}$ , area superficiale specifica  $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Valori relativi regolati in base a un contenuto di acqua assoluto (TGA) e con il 50% di umidità relativa. Tutti i punti misurati a  $23^\circ\text{C}$**



While these model results are limited to the interaction with water, it should be noted that Calcium Carbonate is also highly reactive with other molecules. In presence of organic contaminations, the calcite surface quickly adsorbs impurities from air or water.

The calcite sites, blocked by impurities, are not available anymore to the reaction with fatty acids, therefore limiting the effectiveness of any hydrophobization process.

### CALCIUM CARBONATE IN HUMID ENVIRONMENT

According to scientific literature [1,4,5], the water pickup curve shown in Figure 2 is dominated by three different water adsorption mechanisms, depending on the level of environmental humidity:

- at humidity below 50% RH, water grows from the hydrated  $\text{CaCO}_3$  patches described previously, to form a monolayer of water on the available Calcium Carbonate surface
- at around 50% RH, a transition to a 3-dimensional water layer occurs
- at high humidity above 70% RH, capillarity forces start to dominate, and the water adsorption increases rapidly.

### FATTY ACIDS TREATMENT

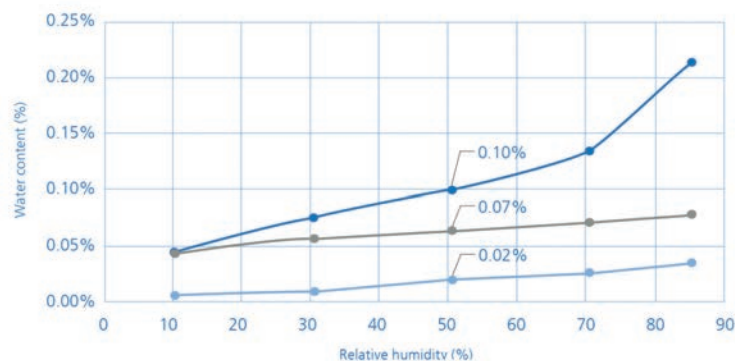
Most scientific investigations on the interaction of organic compounds with Calcium Carbonate focus on aspects relevant to the oil industry. The motivation of these studies is the enhanced extraction of oil reservoirs from limestone, for which the oil industry has developed a body of knowledge around adsorption on, reaction with and hydrophobization of Calcium Carbonate.

The most common technology for the hydrophobization of Calcium Carbonate is the "dry" treatment with fatty acids. This technology relies on the chemisorption of carboxy groups  $\text{RCOO}^-$  on reactive  $\text{Ca}^+$  ions, present on the surface of calcite.

Hydrophobization is very effective to reduce the water

*Se è vero che questi risultati standard si limitano all'interazione con l'acqua, è bene notare che il carbonato di calcio è anche molto reattivo con altre molecole.*

*In presenza di contaminazioni organiche, la superficie di calcite assorbe velocemente le impurità dell'aria o dell'acqua. I punti in cui si trova la calcite, bloccati dalle impurità non possono più reagire con gli acidi grassi, limitando quindi l'efficacia di qualsiasi processo di idrofobizzazione.*



**Fig. 3** Water pickup curves low moisture hydrophobic Calcium Carbonate (light blue), in comparison with standard hydrophilic (blue) and hydrophobic (grey) materials.  $d_{50\%} = 1 \mu\text{m}$ , specific surface area  $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Relative values adjusted for absolute water content (TGA) at 50% RH. All point measured at  $23^\circ\text{C}$

*Le curve di assorbimento di acqua con tassi di umidità ridotti del carbonato di calcio idrofobo (azzurro) confrontate con materiali standard idrofili (blu) e idrofobi (grigie);  $d_{50\%} = 1 \mu\text{m}$ , area superficiale specifica  $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Valori regolati in base al contenuto di acqua standard (TGA) al 50% di umidità relativa. Tutti i punti misurati a  $23^\circ\text{C}$*

### IL CARBONATO DI CALCIO IN AMBIENTI UMIDI

Secondo quanto riportato dalla letteratura scientifica [1,4,5], la curva dell'assorbimento dell'acqua presentata in Figura 2 è determinata da tre differenti meccanismi di assorbimento dell'acqua, in base al tasso di umidità dell'ambiente:

- in condizioni di umidità relativa inferiori al 50%, l'acqua si accumula passando dalle macchie di  $\text{CaCO}_3$  idrato descritte precedentemente alla formazione di un monostrato di acqua sulla superficie disponibile di carbonato di calcio

- con circa il 50% di umidità relativa, ha luogo la transizione a uno strato di acqua tridimensionale con un'umidità relativa superiore al 70%, diventa predominante la capillarità e l'adsorbimento dell'acqua aumenta rapidamente.

### TRATTAMENTO DEGLI ACIDI GRASSI

La maggior parte delle ricerche scientifiche sull'interazione dei composti organici con il carbonato di calcio si concentra sugli aspetti rilevanti per l'industria petrolifera. All'origine di questi studi vi è l'estrazione intensiva di riserve di petrolio dal calcare, in ragione delle quali l'industria petrolifera ha sviluppato conoscenze relative all'adsorbimento e alla reazione con l'idrofobizzazione del carbonato di calcio.

La tecnologia più comune dell'idrofobizzazione del carbonato di calcio è il trattamento "a secco" con gli acidi

pickup of Calcium Carbonate, particularly when relative humidity is above 50% (grey line in Fig. 3).

There are two main reasons that make fatty acids an attractive compound for the hydrophobization of Calcium Carbonate.

Calcium sites are regularly distributed on a crystalline calcite surface and occupy an area of  $20.8 \text{ \AA}^2$ , which closely matches the  $20.5 \text{ \AA}^2$  occupied by a carboxylic group of a closely-packed fatty acid<sup>[9]</sup>.

Second, the long linear tail of fatty acids provides stability to the structure. In fact, the tails can spatially arrange themselves perpendicularly to the surface in a very effective, closely packed structure<sup>[10]</sup>.

These two factors, i.e. “heads” that connect very well with available calcium sites on the calcite surface and “tails” that pack closely together, result in a thermodynamically very stable structure that make fatty acids particularly suitable for effective hydrophobization of Calcium Carbonate.

It is important to note that a clean surface with accessible calcium sites is needed to effectively carry out the chemisorption of fatty acids.

## CONCLUSIONS

Newly fractured surfaces of Calcium Carbonate are surprisingly reactive. To minimize water content and water pickup:

1. The surface must be pure and free from contaminants, i.e. the raw material is selected from high quality marble to keep the surface available to react with fatty acids.
2. Hydrophobization reaction must be carried out immediately after fracturing, to avoid contamination and degradation of the newly fractured surfaces.
3. Fatty acids hydrophobization is still one of the best chemistries for effective surface modification, to limit water pickup to low levels.

When all of the above criteria are fulfilled, the water content of Calcium Carbonate can be kept to a low level under all environmental conditions (light blue line in figure 3), which will bring significant economical benefits to the manufacturers of moisture curing systems in the adhesives and sealants industry.

A proper understanding of the mechanism driving the interaction of water with Calcium Carbonate, allows the formulator and the process engineer to better control issues related to water with Calcium Carbonate.

When taken in consideration during raw material selection, these allows formulators and the process engineers to understand and control the issues related to

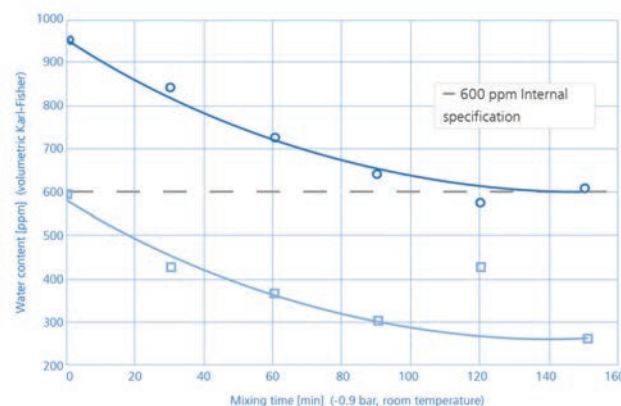
grassi. Questa tecnologia si basa sull'assorbimento chimico dei gruppi carbossilici  $\text{RCOO}^-$  con ioni  $\text{Ca}^+$  reattivi, presenti sulla superficie di calcite.

L'idrofobizzazione è molto efficace per ridurre l'assorbimento di acqua del carbonato di calcio, in particolare quando l'umidità relativa supera il 50% (linea grigia di Fig. 3).

Sono due le ragioni principali per cui gli acidi grassi diventano un composto interessante ai fini dell'idrofobizzazione del carbonato di calcio.

I punti in cui è presente il calcio sono distribuiti in modo regolare sulla superficie della calce cristallina e occupano un'area di  $20,8 \text{ \AA}^2$ , che si avvicina molto ai  $20,5 \text{ \AA}^2$  dell'area occupata da un gruppo carbossilico di un acido grasso strutturato in modo simile<sup>[9]</sup>.

Inoltre, la lunga coda lineare degli acidi grassi dà stabilità alla struttura. In realtà, le code possono posizionarsi perpendicolarmente alla superficie formando una struttura molto compatta<sup>[10]</sup>.



**Fig. 4** An example of the economic implications of water content in Calcium Carbonate for the adhesives and sealants industry: low moisture (light blue) vs. standard (blue) hydrophobic Calcium Carbonate. The mixture of polymer, plasticizer and treated Calcium Carbonate is stirred under vacuum until the water content is below 600 ppm. With the low moisture Calcium Carbonate process time can be reduced by 2 hours (350 g SMP polymer / 149.5 g phthalate-free plasticizer / 470 g Calcium Carbonate)

*Esempio delle implicazioni economiche del contenuto di acqua nel carbonato di calcio per l'industria produttrice di adesivi e sigillanti: bassi livelli di umidità (azzurro) in relazione al carbonato di calcio idrofobo (blu). La miscela di polimero, plastificante e carbonato di calcio trattato viene agitata sottovuoto finché la quantità di acqua si riduce fino a raggiungere valori inferiori ai 600 ppm. Grazie al processo del carbonato di calcio a bassa umidità, i tempi possono essere ridotti di 2 ore (350 g di polimero SMP/149,5 g di plastificante esente da ftalato/ 470 g di carbonato di calcio)*

water management in the production of moisture curing adhesives and sealants.

Applying the learnings discussed here early in the raw material selection process may allow for the complete avoidance of any moisture-related issues in production, as exemplified in Figure 4.

## REFERENCES

- [1] N. Wojas, A. Swerin, V. Wallqvist, M. Järn, J. Schoelkopf, P. Gane, P. Claesson, Iceland spar calcite: Humidity and time effects on surface properties and their reversibility, *Journal of colloid and interface science* 541 (2019) 42-55.
- [2] J. Bohr, R.A. Wogelius, P.M. Morris, S.L.S. Stipp, Thickness and structure of the water film deposited from vapour on calcite surfaces, *Geochim. Cosmochim. Acta* 74 (21) (2010) 5985-5999.
- [3] S. Stipp, Toward a conceptual model of the calcite surface: hydration, hydrolysis, and surface potential, *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 (19-20) (1999) 3121-3131.
- [4] T.A. Kendall, S.T. Martin, Mobile ions on carbonate surfaces, *Geochim. Cosmochim. Acta* 69 (13) (2005) 3257-3263.
- [5] R. Gustafsson, A. Orlov, C. Badger, P. Griffiths, R. Cox, R. Lambert, A comprehensive evaluation of water uptake on atmospherically relevant mineral surfaces: DRIFT spectroscopy, thermogravimetric analysis and aerosol growth measurements, *Atmos. Chem. Phys.* 5 (12) (2005) 3415-3421.
- [6] P. Geissbühler, P. Fenter, E. DiMasi, G. Srajer, L.B. Sorensen, N.C. Sturchio, Three-dimensional structure of the calcite-water interface by surface X-ray scattering, *Surf. Sci.* 573 (2) (2004) 191-203.
- [7] A. Rahaman, V.H. Grassian, C.J. Margulis, Dynamics of water adsorption onto a calcite surface as a function of relative humidity, *J. Phys. Chem. C* 112 (6) (2008) 2109-2115.
- [8] L.N. Schultz, K. Dideriksen, L. Lakshtanov, S.S. Hakim, D. Mütter, F. Haußer, K. Bechgaard, S.L.S. Stipp, From nanometer aggregates to micrometer crystals: insight into the coarsening mechanism of calcite, *Cryst. Growth Des.* 14 (2) (2014) 552-558.
- [9] Thomas, M. M., Clouse, J. A. & Longo, J. M. (1993) Adsorption of organic compounds on carbonate minerals: 1. Model compounds and their influence on mineral wettability. *Chemical Geology.* 109 (1), 201-213.
- [10] Mihajlović S, Sekulić Ž, Daković A, Vučinić D, Jovanović V, Stojanović J. Surface properties of natural calcite filler treated with stearic acid. *Ceram. Silik.* 2009; 53(4): 268-75.

*Questi due aspetti, vale a dire le “teste” che si connettono con i punti in cui è presente il carbonato di calcio sulla superficie di calcite e le “code” che si congiungono danno una struttura molto stabile dal punto di vista termodinamico rendendo gli acidi grassi particolarmente adatti all'idrofobizzazione del carbonato di calcio.*

*E' importante notare che è necessaria una superficie pulita con punti accessibili di calcio per attuare in modo efficace l'assorbimento chimico degli acidi grassi.*

## CONCLUSIONI

*Le superfici di carbonato di calcio sono particolarmente reattive. Per ridurre al minimo il contenuto e l'assorbimento di acqua:*

1. *La superficie deve essere pura e priva di contaminanti, vale a dire che la materia prima deve essere selezionata da marmo di alta qualità per mantenere la superficie idonea alla reazione con gli acidi grassi.*
2. *La reazione di idrofobizzazione deve aver luogo immediatamente dopo la frammentazione per evitare la contaminazione e la degradazione delle superfici fratturate.*
3. *L'idrofobizzazione degli acidi grassi rappresenta ancora uno dei migliori processi chimici per una modificazione efficace della superficie e per limitare l'assorbimento dell'acqua a livelli contenuti.*

*Quando tutti i criteri sopra citati vengono soddisfatti, il contenuto di acqua del carbonato di calcio può essere mantenuto a livelli bassi in tutte le condizioni climatiche (linea azzurra di Fig. 3), fornendo in questo modo vantaggi economici significativi ai produttori di sistemi che reticolano con l'umidità nell'industria degli adesivi e dei sigillanti.*

*La comprensione corretta del meccanismo che produce l'interazione dell'acqua con il carbonato di calcio consente al formulatore e all'ingegnere di processo di gestire al meglio le problematiche relative all'acqua con il carbonato di calcio.*

*Quando questi aspetti vengono presi in considerazione nella selezione delle materie prime, essi permettono ai formulatori e agli ingegneri di processo di comprendere le tematiche legate alla gestione dell'acqua nella produzione degli adesivi e sigillanti che reticolano con l'umidità.*

*L'applicazione dei dati discussi in questa relazione, durante la selezione delle materie prime può permettere di rimuovere i problemi relativi all'umidità durante il processo produttivo, come rappresentato in Figura 4.*