

Verfasser: Petra Zehnder  
Hubert Oggermüller

Freigabe: Mai 2017



VM / Dr. Alexander Risch

---

**Kalzinierte Neuburger Kieselerde  
in hochfesten Klebstoffen  
auf Basis silanterminierter  
Polyurethane (STP-U)**

## **Inhalt**

- 1 Einleitung
  
- 2 Experimentelles
  - 2.1 Basisrezeptur
  - 2.2 Füllstoffe und Kennwerte
  - 2.3 Versuchsplan
  - 2.4 Mischungsherstellung
  
- 3 Ergebnisse
  - 3.1 Rheologie
  - 3.2 Durchhärtung
  - 3.3 Mechanische Eigenschaften
  - 3.4 Klebfestigkeit
  
- 4 Zusammenfassung
  
- 5 Anhang

# 1 Einleitung

Neben den weit verbreiteten Silicon- und Polyurethansystemen ermöglichen auch hybride Prepolymere auf Basis silanterminierter Polyurethane (STP-U) die Herstellung von Dichtstoffen und Klebstoffen. Sie vereinen dabei die Vorteile einer Polyurethan-Grundstruktur mit einem silanbasierten Aushärtungsmechanismus.

So hergestellte Formulierungen sind gesundheitlich und ökologisch unbedenklich und weisen neben exzellenter Haftung hervorragende mechanische Eigenschaften auf.

Als Standardfüllstoff wird Calciumcarbonat eingesetzt, für hochfeste Klebstoffe bevorzugt gefälltes Calciumcarbonat (PCC) mit höherer spezifischer Oberfläche.

In der vorliegenden Untersuchung soll Kalzinierte Neuburger Kieselerde als funktioneller Füllstoff für hochfeste Klebstoffe auf Basis silanterminierter Polyurethane (STP-U) vorgestellt werden.

Ziel dabei ist die Verbesserung der Festigkeit gegenüber dem Standardfüllstoff Calciumcarbonat, woraus sich weitere Möglichkeiten zur Rezepturoptimierung ergeben.

## 2 Experimentelles

### 2.1 Basisrezeptur

Grundlage für die Versuche war eine Richtrezeptur der Firma Covestro. Das eingesetzte Bindemittel wird für Strukturklebstoffe mit hoher Zugfestigkeit und Zugscherfestigkeit empfohlen. Als Füllstoff ist in der Richtrezeptur ein gefälltes Calciumcarbonat enthalten. Zur Rheologiesteuerung wird eine hydrophobe pyrogene Kieselsäure eingesetzt. Vinylsilan ist das chemische Trocknungsmittel und die beiden Aminosilane dienen als Haftvermittler zum Substrat. Katalysiert wird mit DBU (Diazabicycloundecen). Weitere Bestandteile der Rezeptur sind ein Gelbpigment und ein Antioxidans.

		Rezepturen		HOFFMANN MINERAL	
		Basis: Richtrezeptur BBB 7507 von Covestro			
				Gew.-%	
EINLEITUNG  <u>EXPERIMENTELLES</u>  ERGEBNISSE  ZUSAMMENFASSUNG  ANHANG		Desmoseal S XP 2821	Polymer: silanterminiertes Polyurethan	38,88	
		Irganox 1135	Antioxidans	0,46	
		Bayferrox Gelb 415	Pigment	0,28	
		Cab-O-Sil TS 720	Rheologieadditiv: pyrogene Kieselsäure	0,95	
		<b>Füllstoff</b>		<b>53,71</b>	
		Dynasylan VTMO	Trocknungsmittel: Vinylsilan	2,61	
		DBU	Katalysator	0,11	
		Dynasylan 1146	Haftvermittler: Aminosilan	1,50	
		Dynasylan AMEO	Haftvermittler: Aminosilan	1,50	
		<b>Summe</b>		<b>100,00</b>	
		VM-1/05.2017			

### 2.2 Füllstoffe und Kennwerte

Die Tabelle gibt eine Übersicht über die wichtigsten Kennwerte der verwendeten Füllstoffe.

		Füllstoffe und Kennwerte				HOFFMANN MINERAL	
			PCC	Kalzierte Neuburger Kieselerde			
				Sifit Z 91	Aktifit PF 111	TP 2014005	
EINLEITUNG  <u>EXPERIMENTELLES</u>  ERGEBNISSE  ZUSAMMENFASSUNG  ANHANG		Flüchtige Anteile bei 105 °C	%	0,5	0,2	0,2	0,1
		Ölzahl	g/100g	44	55	49	59
		Spezifische Oberfläche BET	m <sup>2</sup> /g	11	8	7	8
		Oberflächenbehandlung		---	---	Alkylsilan	Spezielles Aminosilan
		Oberflächencharakter		hydrophil	hydrophil	hydrophob	hydrophob
			VM-1/05.2017				

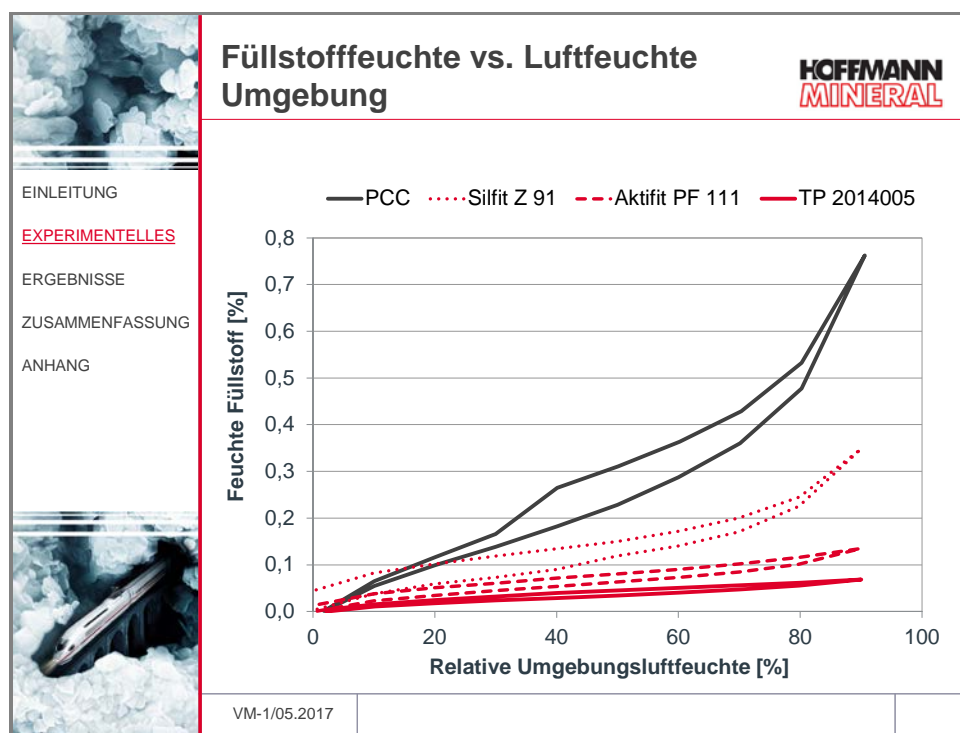
Das in der Richtrezeptur von Covestro enthaltene gefällte Calciumcarbonat ist eine feine Type mit spezieller Kornform. In der Klasse der PCCs lässt sich mit dieser Type ein Maximum an mechanischen Eigenschaften erreichen.

Silfit Z 91, Aktifit PF 111 und das Testprodukt TP 2014005 sind kalzinierte Varianten aus der Reihe der Neuburger Kieselerden und damit helle und farbneutrale Produkte. Unterschiede bestehen hinsichtlich Oberflächencharakter und Oberflächenbehandlung. Silfit Z 91 ist als unbehandelte Variante als hydrophil einzustufen, wogegen das alkylsilanbehandelte Aktifit PF 111 und das mit einem speziellen Aminosilan behandelte TP 2014005 hydrophob sind.

Die spezielle Oberflächenbehandlung von Aktifit PF 111 mit Alkylsilan dient zur Rheologiesteuerung: die Viskosität im Niederscherbereich wird erhöht und somit die Standfestigkeit der Klebstoffraupe verbessert, ohne die Viskosität im verarbeitungsrelevanten Hochscherbereich zu erhöhen.

Bei dem Testprodukt TP 2014005 soll durch die Funktionalisierung mit einem speziellen Aminosilan die Haftung und dadurch die Klebfestigkeit weiter verbessert werden.

Beide hydrophobe Typen zeigen sehr niedrige flüchtige Anteile. Sie weisen zudem eine außerordentlich niedrige Feuchtigkeitsaufnahme unter feuchten klimatischen Bedingungen auf. Die folgende Grafik zeigt, wie sich der (Gleichgewichts-) Feuchtigkeitsgehalt der Füllstoffe mit der Luftfeuchtigkeit der Umgebung ändert.



Dargestellt ist jeweils die Kurve für die Aufnahme von Feuchtigkeit bei Zunahme der Umgebungsluftfeuchte sowie die Abgabekurve bei abnehmender Feuchtigkeit der Umgebungsluft.

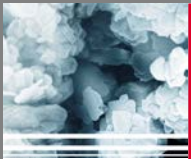
Beim PCC ist eine deutliche Abhängigkeit der Füllstofffeuchte vom Umgebungsklima zu erkennen – bei hoher Umgebungsluftfeuchte nimmt es mit 0,75 % relativ viel Feuchtigkeit auf. Silfit Z 91 zeigt dagegen bei trockenen Umgebungsbedingungen zunächst eine deutlich niedrigere Feuchte, die erst mit höherer Umgebungsluftfeuchte ansteigt. Aktifit PF 111 dagegen nimmt auch bei hoher Umgebungsluftfeuchte deutlich weniger Feuchtigkeit auf.


Besonders hervorzuheben ist jedoch das mit einem speziellen Aminosilan funktionalisierte Testprodukt TP 2014005: unabhängig von den klimatischen Bedingungen bleibt die Füllstofffeuchte auf einem nahezu konstanten Wert kleiner als 0,07 %, selbst bei extrem hoher Luftfeuchtigkeit. Dadurch kann die Vortrocknung des Füllstoffs vor der Verarbeitung entfallen.

## 2.3 Versuchsplan

Es erfolgte ein gewichtsgleicher 1:1 Austausch des Calciumcarbonats gegen die verschiedenen Typen der Kalzinierten Neuburger Kieselerde.

## 2.4 Mischungsherstellung





### Mischungsherstellung

- Planetenmischer
- Dissolverscheibe und Balkenrührer mit Abstreifer
- Ansatzvolumen ca. 500 ml

- Polymer, Pigment und Antioxidans vorgelegt
- Einrühren des Rheologieadditivs
- Einrühren des (ungetrockneten) Füllstoffs
- Zugabe von Trocknungsmittel und Katalysator

Dispergierung unter Vakuum:

- 5 min bei 3000 U/min und 600 U/min
- 10 min bei 1000 U/min und 300 U/min
- 5 min bei 800 U/min und 300 U/min


Abkühlen auf <60 °C

- Zugabe der beiden Haftvermittler

Dispergierung unter Vakuum:

- 15 min bei 1000 U/min und 300 U/min

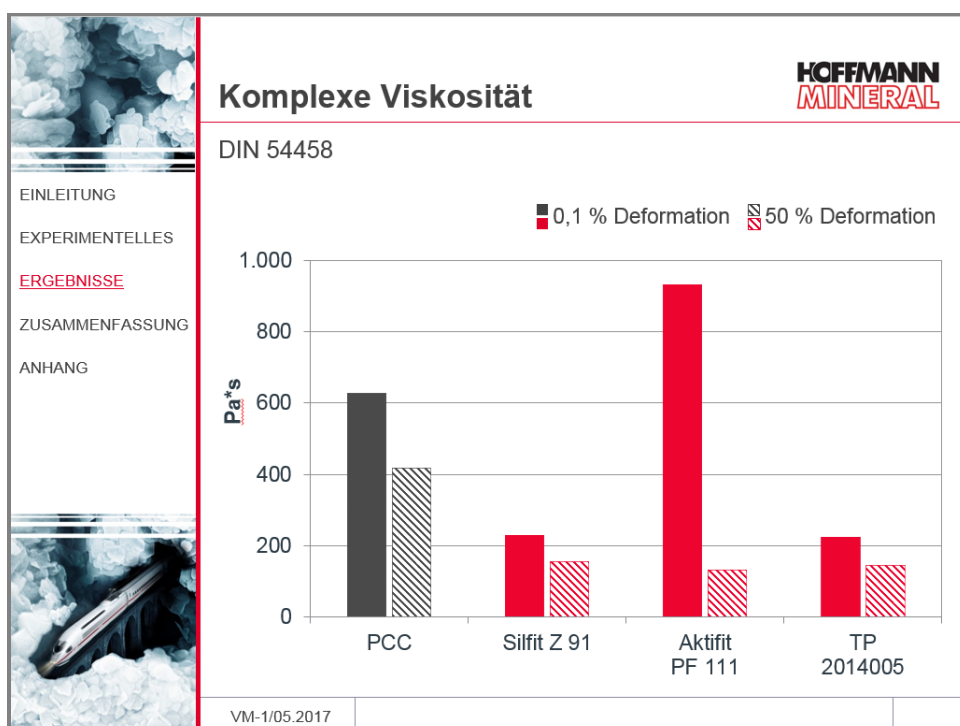
- Abfüllen in Kartusche


VM-1/05.2017

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Rheologie

Die komplexe Viskosität wurde mit einem Platte-Platte-Rheometer in einem deformationsgesteuerten Oszillationsversuch bei einer konstanten Frequenz von 10 Hz bestimmt. Verwendet wurde ein Messsystem mit 25 mm Durchmesser, der Spaltabstand betrug 0,5 mm entsprechend der Norm DIN 54458. In den ersten Tagen nach Herstellung der Formulierungen kommt es durch Nachbenetzungseffekte noch zu schwankenden Ergebnissen. Für die Bewertung werden daher die Messergebnisse 4 Wochen nach Herstellung betrachtet.

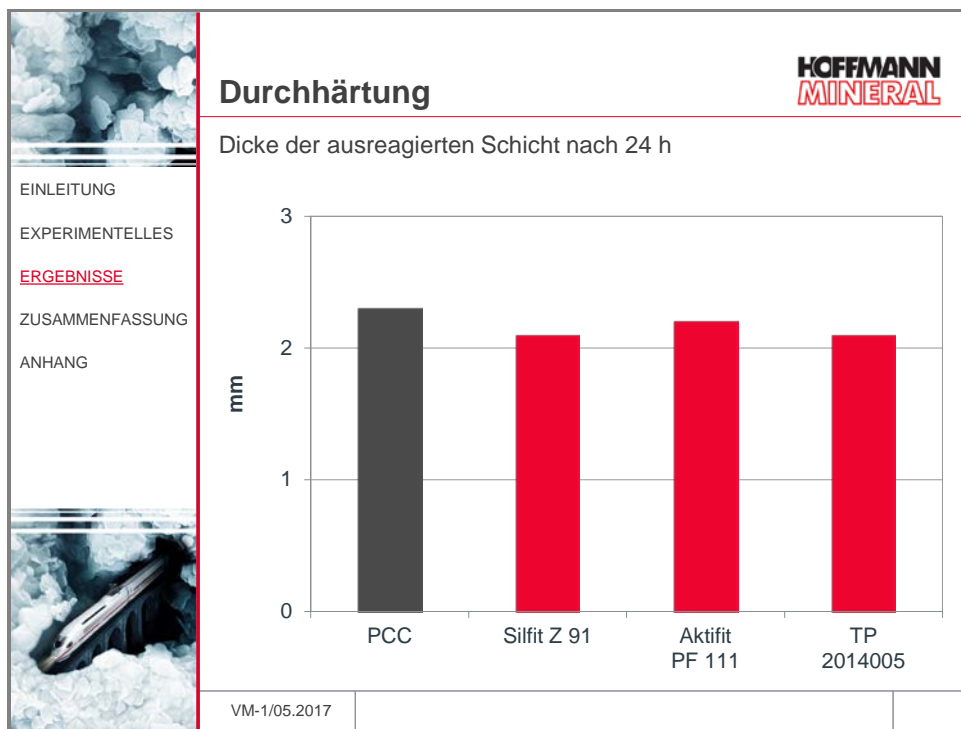


Bei der geringen Deformation von 0,1 % wird ein Quasi-Ruhezustand simuliert. So können z. B. Standfestigkeit und das Verhalten nach der Applikation beurteilt werden. Mit Ausnahme von Aktifit PF 111 ergeben die Neuburger Kieselerden hier eine geringere komplexe Viskosität als das Calciumcarbonat. Daraus ersichtlich ist eine verstärkte Fließneigung, was aber problemlos durch Anhebung der Kieselsäuredosierung auf 2,5-3 Gewichtsteile angepasst werden könnte. Aktifit PF 111 hingegen ergibt im Niedrigscherbereich eine deutlich höhere komplexe Viskosität, gleichbedeutend mit einer sehr hohen Standfestigkeit. Hier könnte auf das Rheologieadditiv Kieselsäure verzichtet bzw. der Anteil zumindest deutlich reduziert werden.

Bei der stärkeren Deformation von 50 % ergeben sich Hinweise auf das Verarbeitungsverhalten z. B. beim Ausspritzen. Hier zeigen alle Formulierungen mit Kalzinierter Neuburger Kieselerde eine deutlich niedrigere komplexe Viskosität als das Calciumcarbonat. Sie sind somit viel leichter ausspritzbar als die Formulierung mit PCC.

### 3.2 Durchhärtung

Um die Durchhärtungsgeschwindigkeit zu bestimmen, wurden ca. 4 ml der Formulierung in kleine PE-Behälter (1,8 cm Durchmesser, Höhe 1,5 cm) abgefüllt und die Oberfläche glatt abgestreift. Nach 24-stündiger Lagerung bei Normklima 23/50 wurde die ausreagierte Schicht abgenommen, noch flüssige Formulierungsreste entfernt und die Dicke der ausreagierten Schicht ermittelt.



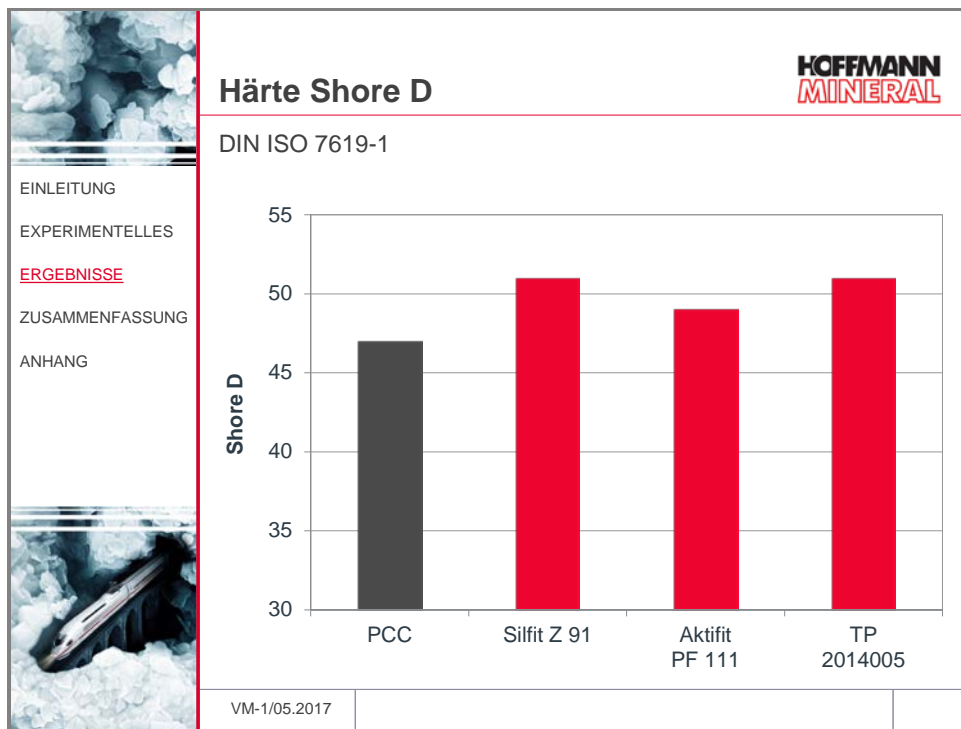
Die Dicke der ausreagierten Schicht mit den kalzinierten Kieselerden differiert leicht. Die Messwerte sind jedoch insgesamt sehr eng zusammen, so dass diese minimalen Unterschiede nicht überbewertet werden dürfen.

### 3.3 Mechanische Eigenschaften

Für die Ermittlung der Eigenschaften am freien Film wurde eine Probepatte mit ca. 2 mm Dicke hergestellt, 4 Wochen bei Normklima 23/50 ausgehärtet und anschließend die benötigten Probekörper ausgestanzt.

## a) Härte Shore D

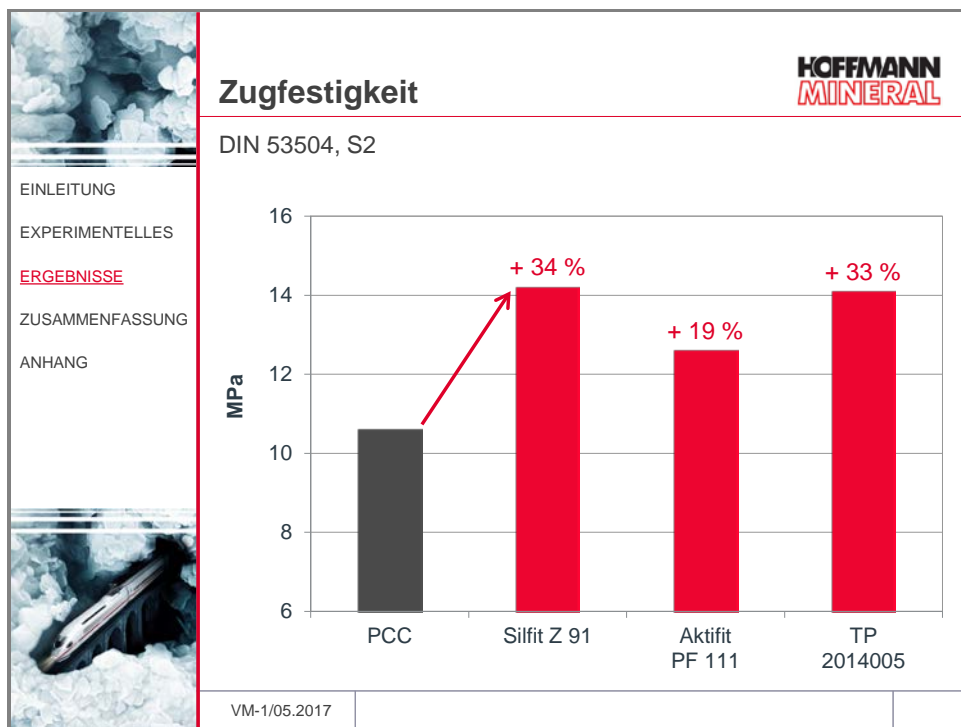
Die Härte wurde an gestapelten S2-Stäben (Gesamthöhe ca. 6 mm) bestimmt.



Kalzinierte Neuburger Kieselerde bewirkt einen Anstieg der Härte um 2-4 Shore D.

## b) Zugfestigkeit

Die Prüfgeschwindigkeit im Zugversuch betrug 200 mm/min.

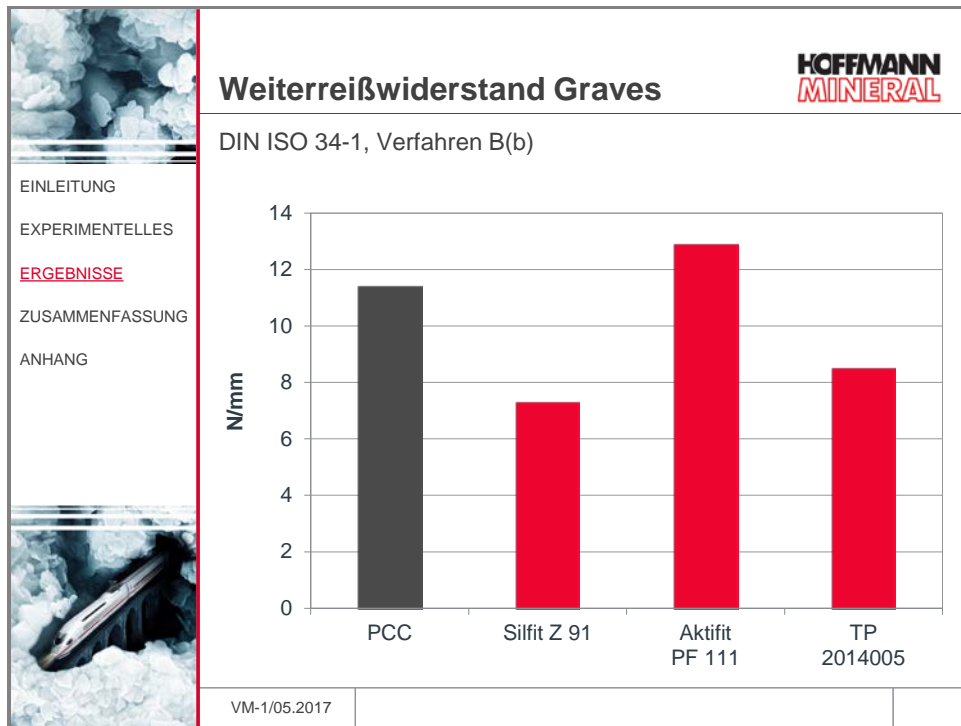


Alle geprüften Kalzinierten Neuburger Kieselerden bewirken gegenüber dem gefällten Calciumcarbonat eine signifikante Festigkeitssteigerung um bis zu 34 %, die nur mit Aktifit PF 111 etwas geringer ausfällt.



### c) Weiterreißwiderstand

Die Probekörper nach Verfahren B(b) der Norm (Winkelproben mit Einschnitt, bekannt als „Graves“) wurden mit einer Prüfgeschwindigkeit von 500 mm/min geprüft.



Beim Weiterreißwiderstand zeigen Silfit Z 91 und das Testprodukt nicht ganz so hohe Werte. Dafür ergibt Aktifit PF 111 sogar eine leichte Steigerung gegenüber dem gefällten Calciumcarbonat.

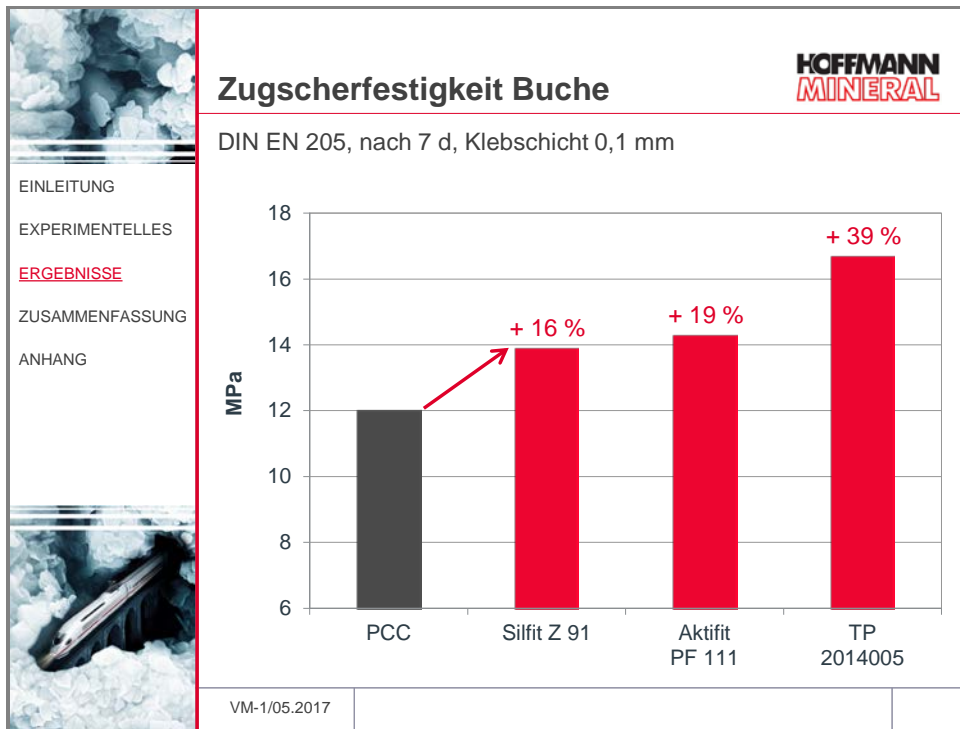
### 3.4 Klebfestigkeit

Für die Prüfung der Zugscherfestigkeit wurde Buchenholz der Firma Rocholl aus gedämpfter, gradfaseriger Buche mit definiertem Winkel der Jahresringe verwendet (entsprechend der DIN EN 205). Anders als in der Norm vorgegeben, wurde jedoch nicht mit großen Holzplatten gearbeitet, die nach der Verklebung auf entsprechende Maße zugeschnitten werden. Stattdessen wurden vorgefertigte Holzlamellen der Maße 80 x 20 x 5 mm verwendet.

Jeweils zwei Holzlamellen wurden mit einer Klebefläche von 20 x 10 mm (ca. 200 mm<sup>2</sup>) überlappend verklebt. Die Klebefläche wurde mit einem 2 kg Gewicht für 1 Stunde belastet – dies entspricht einem Pressdruck von ca. 0,1 N/mm<sup>2</sup> und ergibt eine Klebschichtdicke von etwa 0,1 mm.

Überschüssige Klebstoffreste wurden nach der Verklebung entfernt.

Die Prüfung erfolgte nach einer Härtungsdauer von insgesamt 7 Tagen bei Normklima 23°C/50% LF mit einer Traversengeschwindigkeit von 50 mm/min



Kalzinierte Neuburger Kieselerde bewirkt hier eine deutliche Festigkeitssteigerung. Sie liegt mit Silfit Z 91 und Aktifit PF 111 bei 15-20 %.

Das mit einem speziellen Aminosilan oberflächenbehandelte Testprodukt TP 2014005 erreicht eine Zugscherfestigkeit von fast 17 MPa, was eine Erhöhung um nahezu 40 % bedeutet.

## 4 Zusammenfassung

Kalzinierte Neuburger Kieselerde eignet sich sehr gut als funktioneller Füllstoff für hochfeste Strukturklebstoffe auf Basis silanterminierter Polyurethane (STP-U).



Im Vergleich zu einem gefällten Calciumcarbonat werden Zugfestigkeit und Zugscherfestigkeit deutlich verbessert.

Die Viskosität bzw. das rheologische Verhalten lässt sich durch einen angepassten Kieselsäuregehalt optimieren.

Spezielle Oberflächenmodifikationen der Neuburger Kieselerde bieten Potential zur weiteren Festigkeitssteigerung und Verbesserung zusätzlicher Eigenschaften wie z. B. Standfestigkeit der Formulierung und Weiterreißwiderstand.

### **Füllstoffempfehlungen:**

- |                       |  |
|-----------------------|--|
| <b>Silfit Z 91</b>    | <ul style="list-style-type: none"><li>• geringe Feuchtigkeit</li><li>• weiß und farbneutral</li><li>• kosteneffektiv</li><li>• gute mechanische Eigenschaften</li></ul>  |
| <b>TP 2014005</b>     | <ul style="list-style-type: none"><li>• sehr geringe Feuchtigkeit und praktisch keine Erhöhung bei feuchten klimatischen Bedingungen</li><li>• weiß und farbneutral</li><li>• für höchste Ansprüche an Zugfestigkeit und Zugscherfestigkeit</li></ul>                      |
| <b>Aktifit PF 111</b> | <ul style="list-style-type: none"><li>• sehr geringe Feuchtigkeit und nur minimale Erhöhung bei feuchten klimatischen Bedingungen</li><li>• weiß und farbneutral</li><li>• Rheologiesteuerung bei guter Festigkeit, hoher Dehnung und hohem Weiterreißwiderstand</li></ul> |

 EINLEITUNG EXPERIMENTELLES ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG 	<b>HOFFMANN MINERAL</b>						
	<b>Ergebnistabelle</b>						
			<b>PCC</b>		<b>Kalzinierte Neuburger Kieselerde</b>		
				<b>Silfit Z 91</b>	<b>Aktifit PF 111</b>	<b>TP 2014005</b>	
	<u>Rheologie</u>						
	Komplexe Viskosität bei 0,1 % Deformation		Pa*s	626	227	931	222
	Komplexe Viskosität bei 50 % Deformation		Pa*s	418	155	130	143
	<u>Härtung</u>						
	Hautbildung		min	25	45	25	35
	Durchhärtung nach 8 h		mm	1,4	1,2	1,3	1,3
Durchhärtung nach 24 h		mm	2,3	2,1	2,2	2,1	
<u>Mechanische Eigenschaften</u>							
Härte		Shore D	47	51	49	51	
Zugfestigkeit		MPa	10,6	14,2	12,6	14,1	
Reißdehnung		%	38	20	30	22	
Weiterreißwiderstand Graves		N/mm	11,4	7,3	12,9	8,5	
<u>Zugscherfestigkeit</u>							
Buche, Klebschicht 0,1 mm		MPa	12,0	13,9	14,3	16,7	
VM-1/05.2017							

 EINLEITUNG EXPERIMENTELLES ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG 	<b>HOFFMANN MINERAL</b>					
	<b>Übersicht Prüfungen</b>					
	<b>Rheologie</b>	DIN 54458, MCR 300, PP 25 mm, d: 0,5 mm, Oszillation: Deformation 0,01 bis 100 %, f = 10 Hz				
	<b>Härte Shore D</b>	DIN ISO 7619-1, gestapelte S2-Stäbe Härtung / Konditionierung: 4 Wochen @ Normklima 23/50				
	<b>Zugversuch</b>	DIN 53504, S2-Stab Härtung / Konditionierung: 4 Wochen @ Normklima 23/50				
	<b>Weiterreißwiderstand Graves</b>	DIN ISO 34-1 Verfahren B (b) Härtung / Konditionierung: 4 Wochen @ Normklima 23/50				
	<b>Zugscherversuch</b>	DIN EN 204/205 Substrat: Buche Klebschicht: 0,1 mm Härtung: 7 d @ Normklima 23/50 Prüfgeschwindigkeit: 50 mm/min				
VM-1/05.2017						

Unsere anwendungstechnische Beratung und die Informationen in diesem Bericht beruhen auf Erfahrung und erfolgen nach bestem Wissen und Gewissen, gelten jedoch nur als unverbindlicher Hinweis ohne jede Garantie. Außerhalb unseres Einflusses liegende Arbeits- und Einsatzbedingungen schließen einen Anspruch aus der Anwendung unserer Daten und Empfehlungen aus. Außerdem können wir keinerlei Verantwortung für Patentverletzungen übernehmen, die möglicherweise aus der Anwendung unserer Angaben resultieren.