HOFFMANN MINERAL
Unternehmensgruppe Hoffmann

Neuburger Kieselerde als silikatische Alternative zu Calciumcarbonat in MS-Parkettklebern

Verfasser: Siegfried Heckl
Hubert Oggermüller
Petra Zehnder

VM-2/0808/07.2021

HOFFMANN MINERAL GmbH · Münchener Straße 75 · D-86633 Neuburg (Donau) · Telefon 08431 53-0
www.hoffmann-mineral.com · E-Mail: info@hoffmann-mineral.com

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

2 Experimentelles
2.1 Füllstoffmorphologie und Kennwerte
2.2 Rezeptur
2.3 Herstellung

3 Ergebnisse
3.1 Rheologie
- Viskosität
- Fließgrenze

3.2 Verarbeitungsverhalten
- Benetzungsfähigkeit
- Verstreichbarkeit

3.3 Mechanische Prüfungen
- Probekörperherstellung
- Härte
- Zugversuch
- Zugscherfestigkeit und Haftung

4 Zusammenfassung

5 Empfehlung und Startrezeptur

1 Einleitung

MS-Polymere gehören zur Klasse der reaktiven 1K-Systeme. Das Polymer wurde Mitte der Siebziger Jahre in Japan entwickelt und fand bisher vorwiegend Anwendung in elastischen Dichtstoffen. Seit einigen Jahren werden MS-Polymere auch zur Formulierung von Parkettklebstoffen eingesetzt und bieten dabei folgende Vorteile:

- sehr emissionsarm
- frei von Isocyanaten, Lösemitteln, Silikon und PVC
- umweltfreundlich und geruchsneutral
- schnelle, blasenfreie Aushärtung bei Umgebungstemperatur
- Reaktion im pH-neutralen Bereich
- hervorragende Tieftemperaturelastizität
- gute Eigenhaftung auf verschiedenen Untergründen
- gute Anstrichverträglichkeit

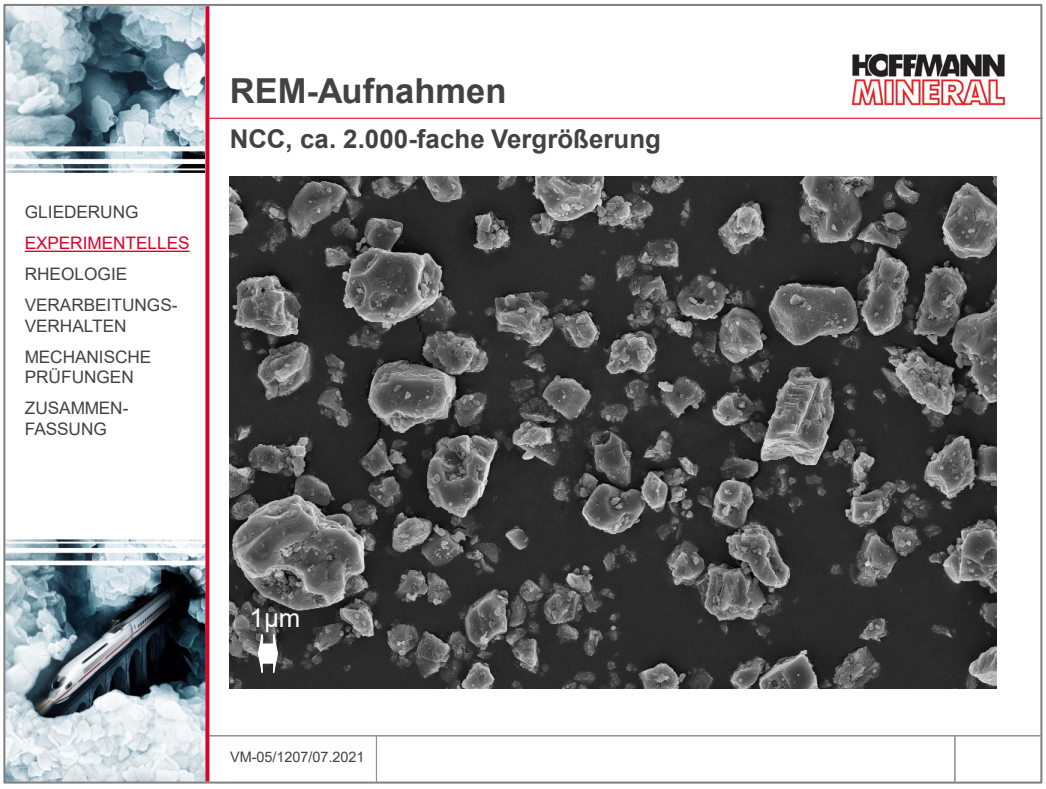
Ziel der vorliegenden Untersuchung ist die Einführung von Neuburger Kieselerde in entsprechenden Rezepturen als teilweiser oder vollständiger Ersatz der herkömmlichen Füllstoffe. Dabei wurde die übliche Präparations- und Applikationsmethodik beibehalten und die Formulierungen wurden den einschlägigen Prüfungen unterworfen.

Anmerkung:
Diese Untersuchung soll grundsätzliche Effekte der verschiedenen Neuburger Kieselerde Produkte aufzeigen, wobei die verwendete Rezeptur und die Rohstoffe teilweise nicht mehr dem Stand der Technik entsprechen oder anderen Einschränkungen unterliegen.

2 Experimentelles

2.1 Füllstoffmorphologie und Kennwerte

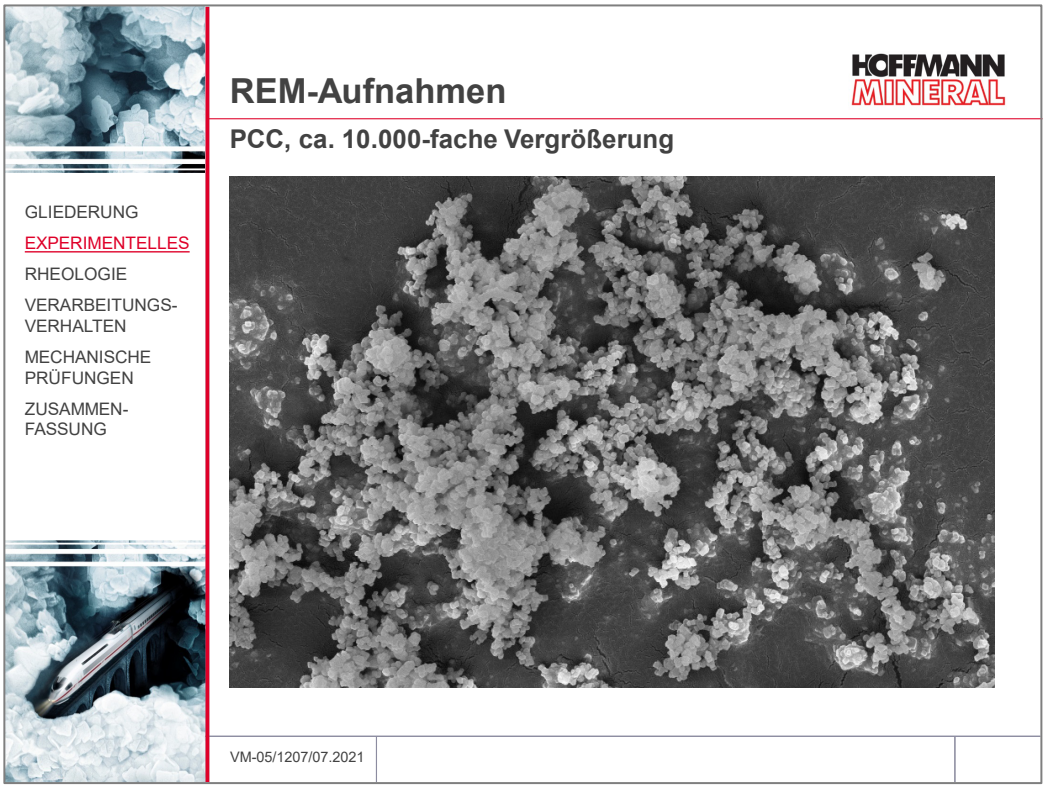
Natürliches Calciumcarbonat (NCC)



Das verwendete natürliche Calciumcarbonat ist eine mit Stearat oberflächenbehandelte Kalksteinmodifikation mit kompakter Kornform, niedriger Ölzahl und geringer spezifischer Oberfläche.

Gefälltes Calciumcarbonat (PCC)

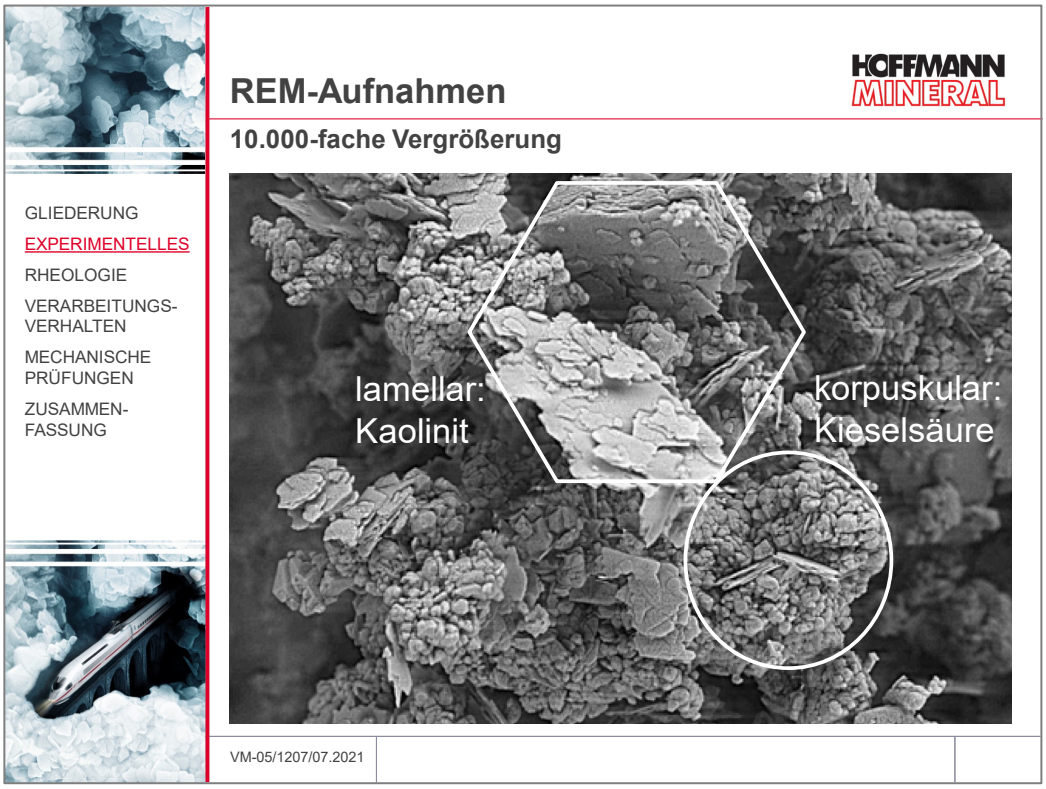
Als stearatbehandeltes gefälltes Calciumcarbonat wird eine ultrafeine Type verwendet, woraus eine hohe spezifische Oberfläche resultiert.

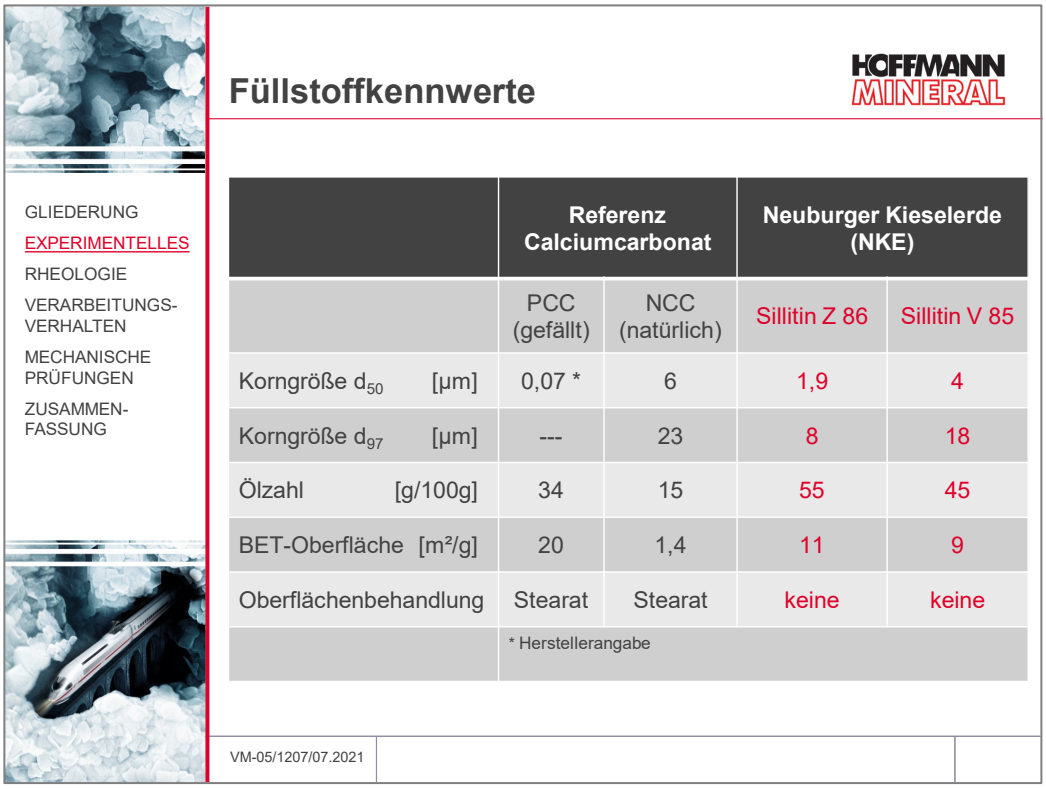


Neuburger Kieselerde

Die Neuburger Kieselerde, die nahe Neuburg an der Donau abgebaut wird, ist ein in der Natur entstandenes Gemisch aus korpuskularer Neuburger Kieselsäure und lamellarem Kaolinit: ein loses Haufwerk, das durch physikalische Methoden nicht zu trennen ist. Der Kieselsäureanteil weist durch die natürliche Entstehung eine runde Kornform auf und besteht aus ca. 200 nm großen, aggregierten kryptokristallinen Primärpartikeln. Durch diese Struktur ergeben sich eine relativ hohe spezifische Oberfläche und Ölzahl, woraus neben rheologischer Aktivität auch gute mechanische Eigenschaften resultieren.

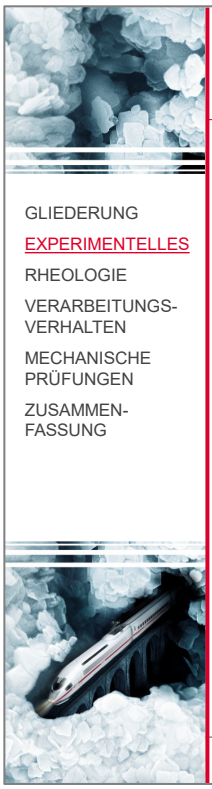
Die Morphologie der Neuburger Kieselerde wird in der folgenden Abbildung anschaulich dargestellt:





	Referenz Calciumcarbonat		Neuburger Kieselerde (NKE)	
	PCC (gefällt)	NCC (natürlich)	Sillitin Z 86	Sillitin V 85
Korngröße d_{50} [µm]	0,07 *	6	1,9	4
Korngröße d_{97} [µm]	---	23	8	18
Ölzahl [g/100g]	34	15	55	45
BET-Oberfläche [m²/g]	20	1,4	11	9
Oberflächenbehandlung	Stearat	Stearat	keine	keine
	* Herstellerangabe			

2.2 Rezeptur



Rezeptur

HOFFMANN MINERAL

Parkettkleber	PCC / NCC	NKE / NCC	Neuburger Kieselerde (NKE)		
MS Polymer (hochmodulig)	100	100	100	100	100
Weichmacher (PP-Glykol)	50	50	50	50	50
Titandioxid	10	10	10	10	10
Rheologieadditiv (RA) Crayvallac SLX (mikronisiertes Amidwachs)	3	3	3	0	3 (5 / 7,5 / 10)
Lichtstabilisator / UV-Absorber	2	2	2	2	2
PCC	100	---	---	---	---
NCC	150	150	---	---	---
NKE	---	100	250	250	200
Trocknungsmittel	2	2	2	2	2
Haftvermittler (AS) (3-Aminopropyltriethoxysilan)	3,5	3,5	3,5	7	7
Katalysator	1	1	1	1	1
Summe (Gewichtsteile)	**421,5**	**421,5**	**421,5**	**422**	**372**

VM-05/1207/07.2021

Ausgehend von der Basisrezeptur mit gefälltem (PCC) und natürlichen Calciumcarbonat (NCC) wurde

a) nur das gefällte Calciumcarbonat
b) das gefällte und das natürliche Calciumcarbonat

gewichtsgleich durch Neuburger Kieselerde (NKE) ersetzt. Eine zusätzliche Rezeptur zeigt den Verzicht auf das Rheologieadditiv.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde mit reduziertem Füllstoffgehalt gearbeitet.

In den kieselerdehaltigen Formulierungen wird der eingesetzte Haftvermittler Aminosilan zum Teil von der silikatischen Füllstoffoberfläche adsorbiert und somit immobilisiert, so dass zumindest ein Teil nicht mehr zur Haftungsverbesserung beitragen kann. Deshalb erfolgte eine Erhöhung des Haftvermittleranteils von 3,5 auf 7 Gewichtsteile. [1]

Die übrigen Rezepturbestandteile wurden für alle Versuche gleich gehalten.

[1] *In der ursprünglichen Basisrezeptur waren 3 Gewichtsteile DAMO (Diaminosilan mit primären und sekundären Gruppen) als Haftvermittler enthalten. Die Erhöhung des Haftvermittleranteils für die NKE-Rezepturen hätte zu einer Kennzeichnung der Formulierung als Xi = reizend geführt (DAMO ist ab einer Konzentration von 1% kennzeichnungspflichtig).*
Alternativ wurde A 1100 (primäres Aminosilan; auch in höherer Dosierung ohne Kennzeichnungspflicht) verwendet und der Anteil für die Formulierung mit den Calciumcarbonaten geringfügig auf 3,5 Teile erhöht, um die Eigenschaften auf dem Niveau der ursprünglichen Basisrezeptur zu halten.
Eine weitere Möglichkeit zur Umgehung der Kennzeichnungspflicht aufgrund des Haftvermittleranteils besteht in der Verwendung der oberflächenbehandelten Kieselerde-Type Aktisil AM bei unverändertem DAMO-Gehalt. Die Ergebnisse dieser Formulierung sind vergleichbar zur Kombination Sillitin Z 86 mit 7 Gewichtsteilen A 1100.

2.3 Herstellung

Die Füllstoffe wurden zusammen mit dem Titandioxid vorgetrocknet. [2]

Bindemittel, Weichmacher, Rheologieadditiv und Lichtschutzmittel wurden vorgelegt.

Der Füllstoff und Titandioxid wurden eingerührt und unter Vakuum 45 Minuten dispergiert. In dieser Zeit wurde die Temperatur der Mischung für 30 Minuten zwischen 60 und 90°C gehalten, um das Rheologieadditiv ausreichend zu aktivieren.

Nach Abkühlen der Formulierung auf 50°C wurden in 5-minütigem Abstand nacheinander Trocknungsmittel, Haftvermittler und Katalysator zugegeben und eingemischt.

Die Formulierung wurde nach kurzer Entlüftung in eine Kartusche abgefüllt.

[2] *Es wurden auch Versuche ohne vorherige Füllstofftrocknung bei ansonsten gleichen Herstellbedingungen durchgeführt. Dabei konnte weder bei Neuburger Kieselerde noch bei den Calciumcarbonaten bzgl. Lagerstabilität ein Unterschied zu den Formulierungen festgestellt werden, bei denen die Füllstoffe vorgetrocknet wurden. Offensichtlich reicht das in der Formulierung enthaltene Trocknungsmittel Vinylsilan zur Bindung der Füllstofffeuchtigkeit aus. Erst bei reduziertem Trocknungsmittelgehalt begannen die Formulierungen vorzeitig in der Kartusche auszuhärten.*

3 Ergebnisse

3.1 Rheologie

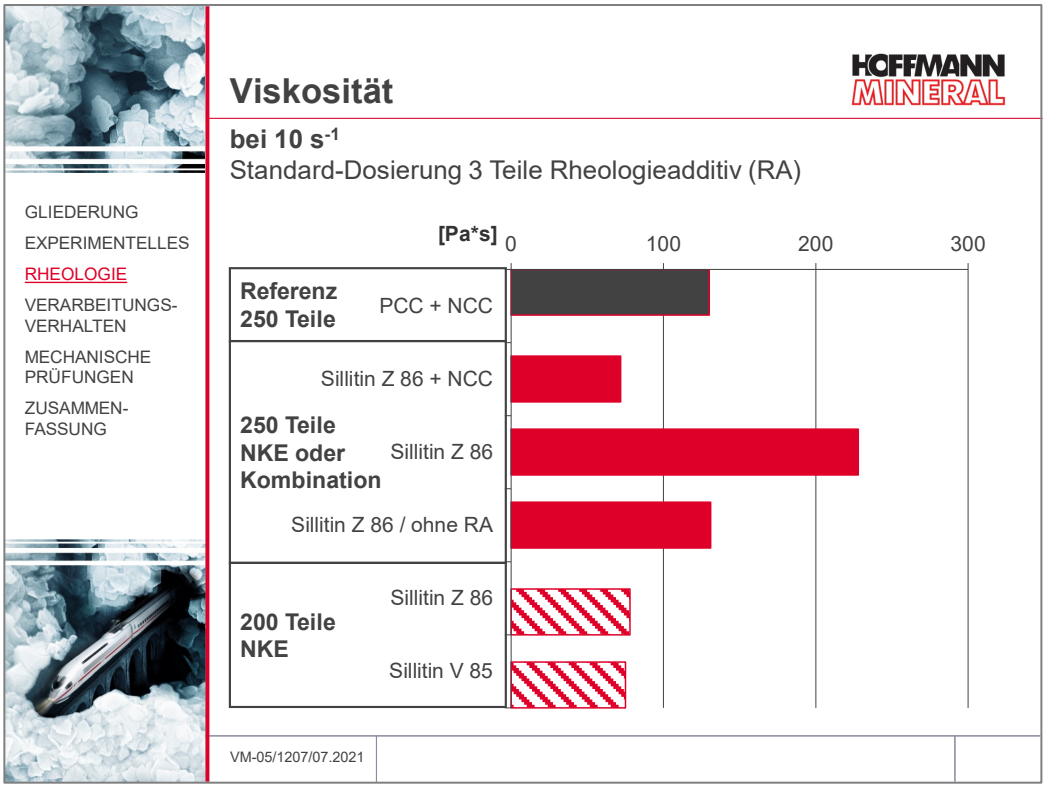
Für die Rheologiemessungen wurde ein Platte/Platte-System mit einem Durchmesser von 25 mm gewählt, der Spaltabstand betrug 1 mm. Für jede Messung wurde das Messsystem neu befüllt. Die Messungen erfolgten in Rotation.

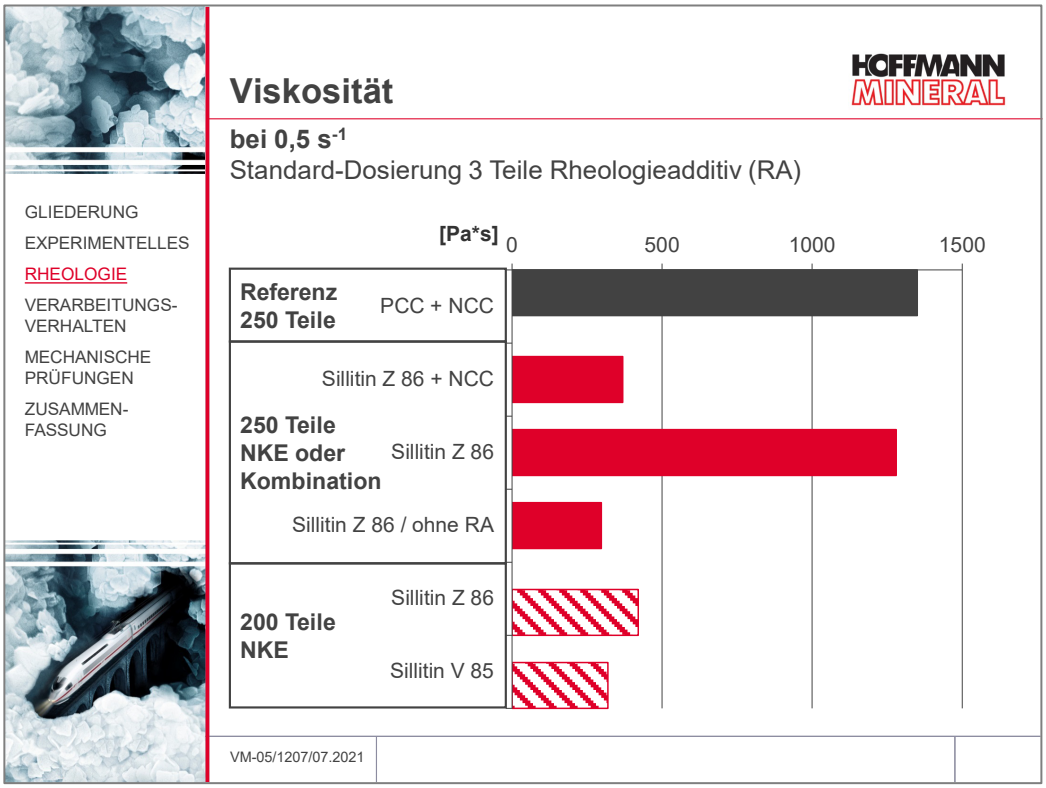
Viskosität

Die Viskositätswerte wurden aus einer scherratengesteuerten Fließkurve (0,1 bis 100 s^{-1} mit logarithmischer Steigerung) für die angegebenen Scherraten interpoliert.
Verglichen wurde die Viskosität der Formulierungen bei 0,5 und 10s^{-1}.

Bei gewichtsgleichem Ersatz von gefälltem Calciumcarbonat durch Neuburger Kieselerde liegt die Viskosität deutlich niedriger, bei zusätzlichem Austausch des natürlichen Calciumcarbonats steigt die Viskosität bei höherer Scherrate jedoch stark an. Dies gilt für Rezepturen mit der Standarddosierung von 3 Gewichtsteilen Rheologieadditiv. Durch Verzicht auf das Rheologieadditiv kann die Viskosität wieder auf das ursprüngliche Niveau gesenkt werden.

Durch die Reduzierung der Füllstoffdosierung ergibt sich ebenfalls eine deutlich niedrigere Viskosität.

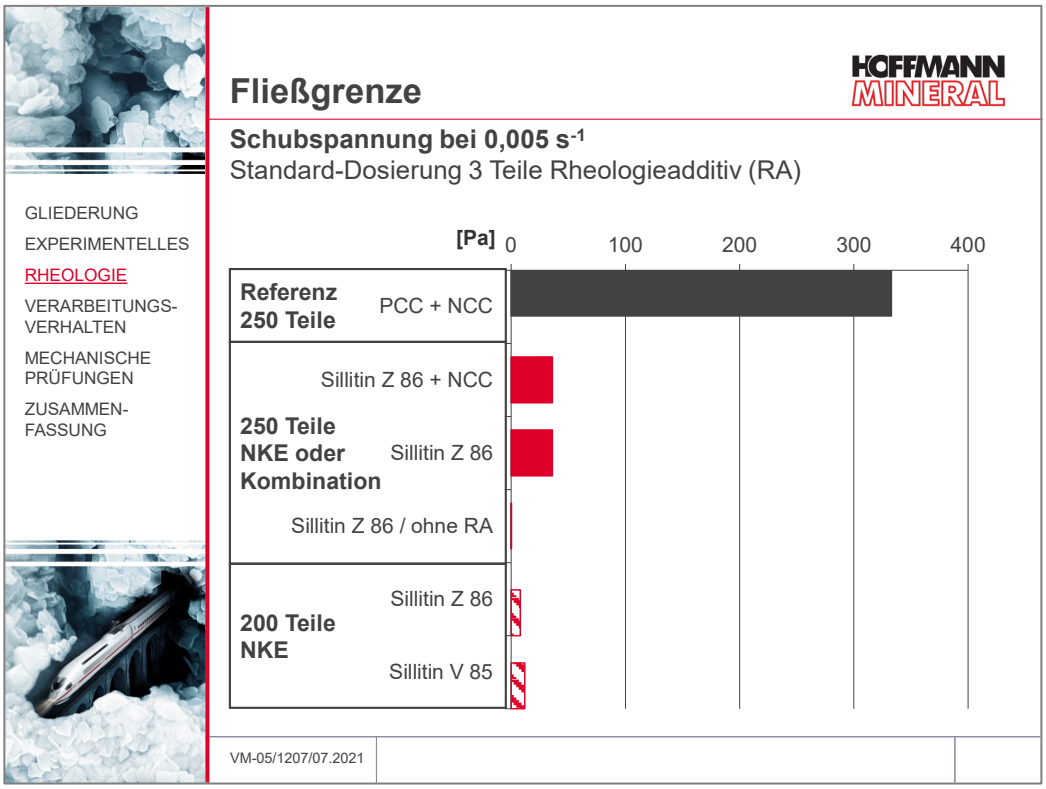




Fließgrenze

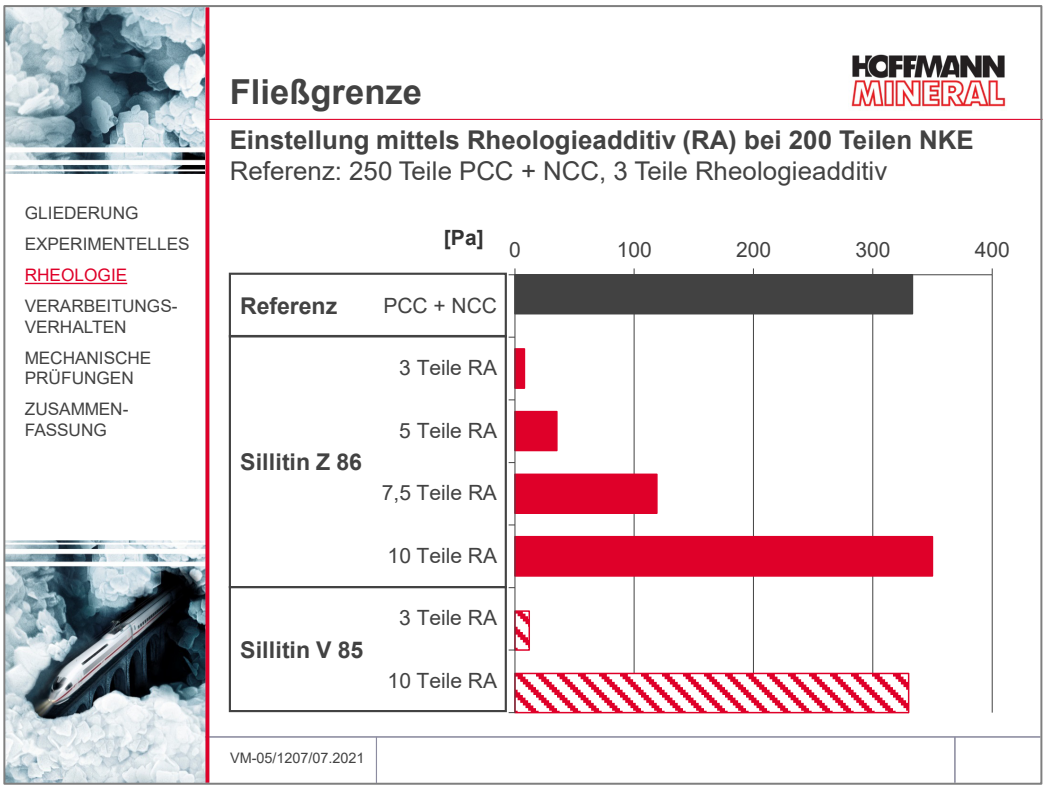
Die Fließgrenze wurde durch lineare Steigerung der Schubspannung von 2,5 bis 1000 Pa mit einer Rate von 2,5 Pa pro Sekunde bestimmt. Als Ergebnis wurde die Schubspannung bei einer Scherrate von 0,005 s^{-1} ausgewertet.

Durch Verwendung von Neuburger Kieselerde wird die Fließgrenze der Formulierungen trotz der Standarddosierung des Rheologieadditivs deutlich reduziert.

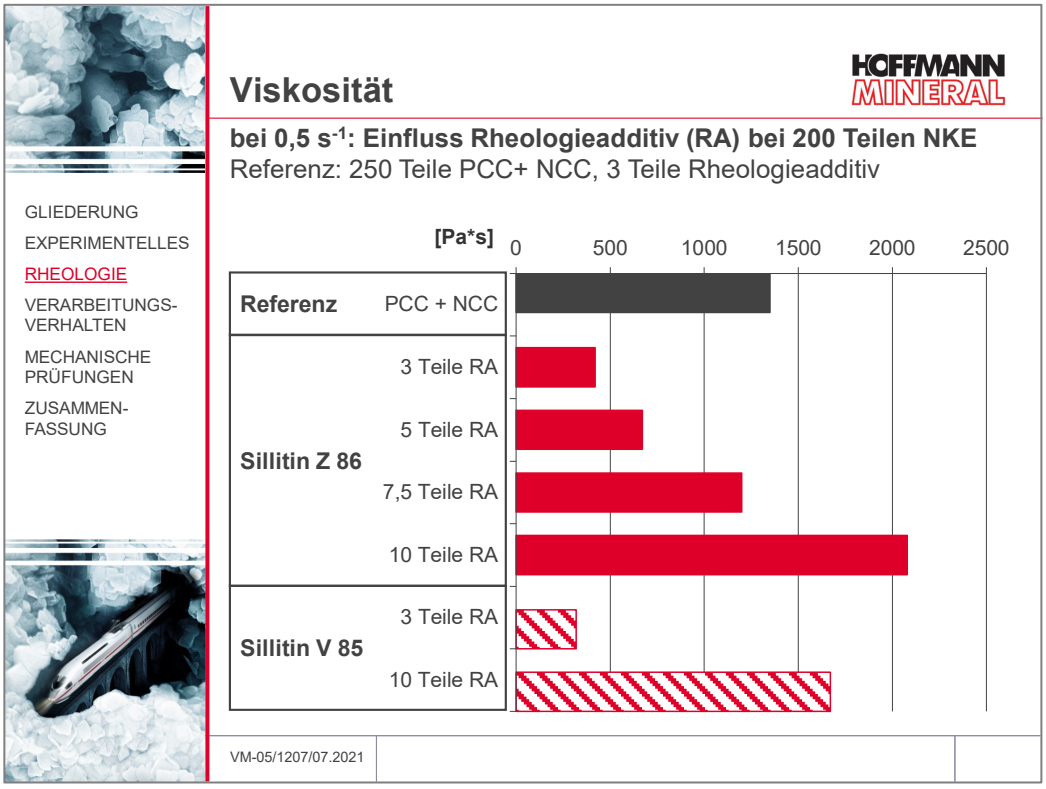


In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Dosierung des Rheologieadditivs zur Steuerung der Fließgrenze variiert. Aufgrund der bereits festgestellten Viskositätserhöhung bei gewichtsgleichem Ersatz von Calciumcarbonat wurden die Versuche nur für die reduzierte Füllstoffdosierung von 200 Gewichtsteilen durchgeführt.

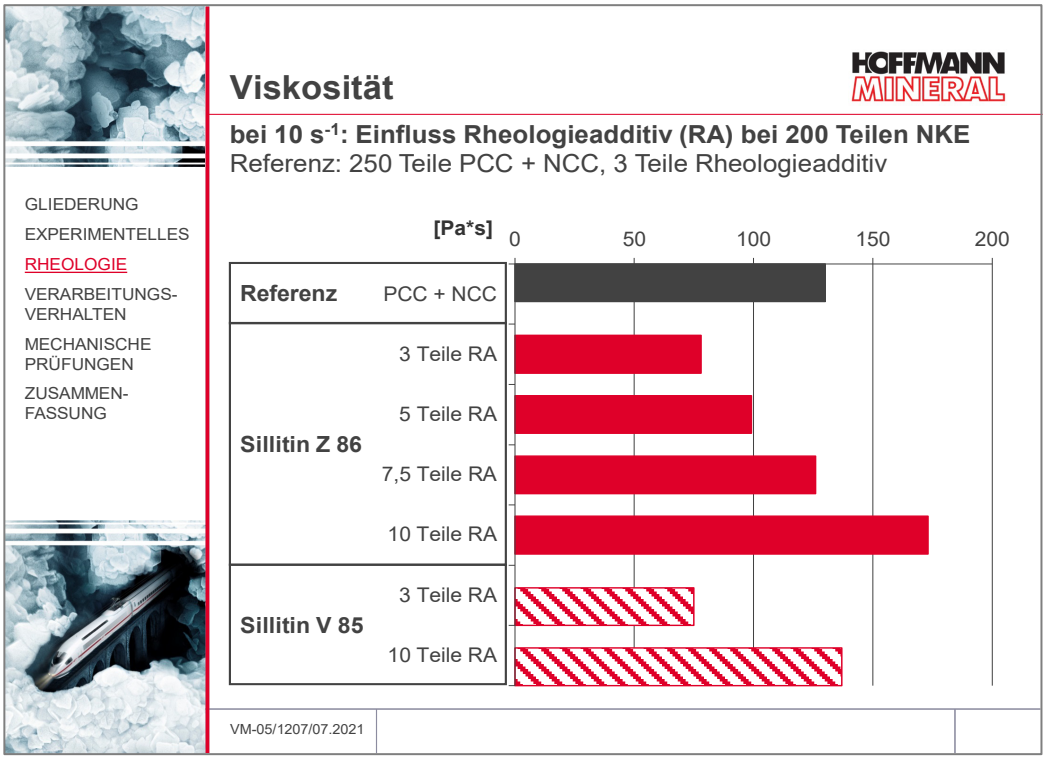
Als Vertreter der Neuburger Kieselerde wurde neben Sillitin Z 86 auch Sillitin V 85 mit einer geringeren Ölzahl verwendet. Um eine Fließgrenze auf ähnlichem Niveau wie die Referenz zu erreichen, werden bei Verwendung von Neuburger Kieselerde zwischen 7,5 und 10 Gewichtsteile Rheolgie-additiv benötigt.



Analog zur Fließgrenze nimmt die Viskosität mit höherer Dosierung des Rheologie-additivs zu, wobei der Viskositätsanstieg mit Sillitin V 85 geringer ist als mit Sillitin Z 86.



Bei entsprechender Fließgrenze liegt die Viskosität bei 10 s^{-1} mit Sillitin V 85 auf Referenzniveau.

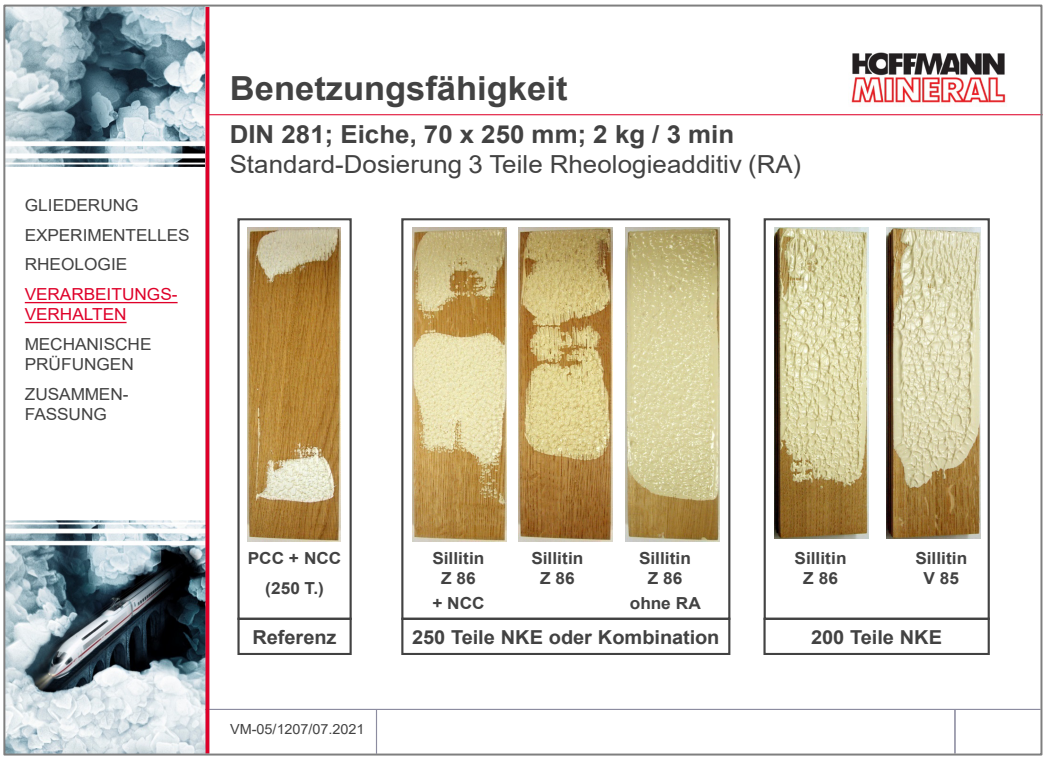


3.2 Verarbeitungsverhalten

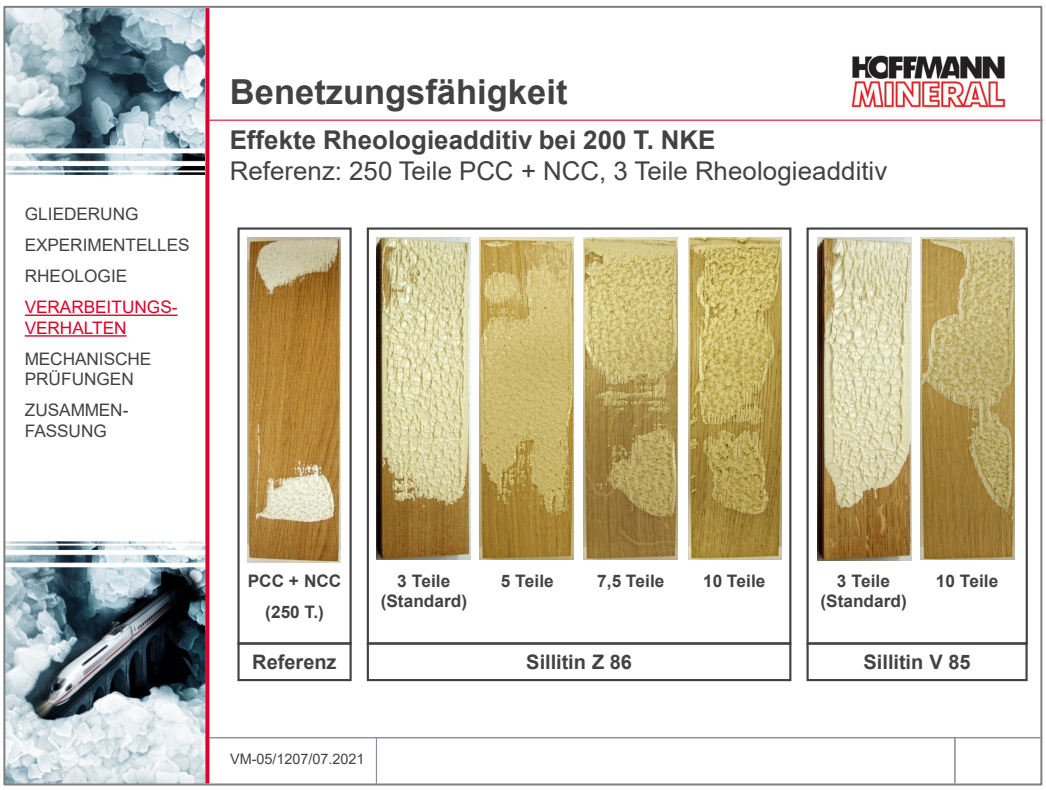
Benetzungsfähigkeit nach DIN 281

Auf eine Holzspanplatte wurde eine 1 mm dicke Schicht der Formulierung aufgetragen. In diese Schicht wurde nach 1 Minute ein ebener Eichenparkettstab (70 mm breit, 250 mm lang) so aufgelegt, dass er mit einer Längs- und einer Schmalseite bündig mit der Spanplatte abschloss. Der Parkettstab wurde sofort mit einem 2 kg Gewicht belastet. Nach 3 Minuten wurde der Parkettstab an der überstehenden Seite mit einer Viertelkreisbewegung ohne seitliche Verschiebung abgehoben.

In Übereinstimmung mit der geringeren Fließgrenze zeigen die Formulierungen mit Neuburger Kieselerde eine deutlich bessere Benetzungsfähigkeit als die Referenz mit den Calciumcarbonaten.

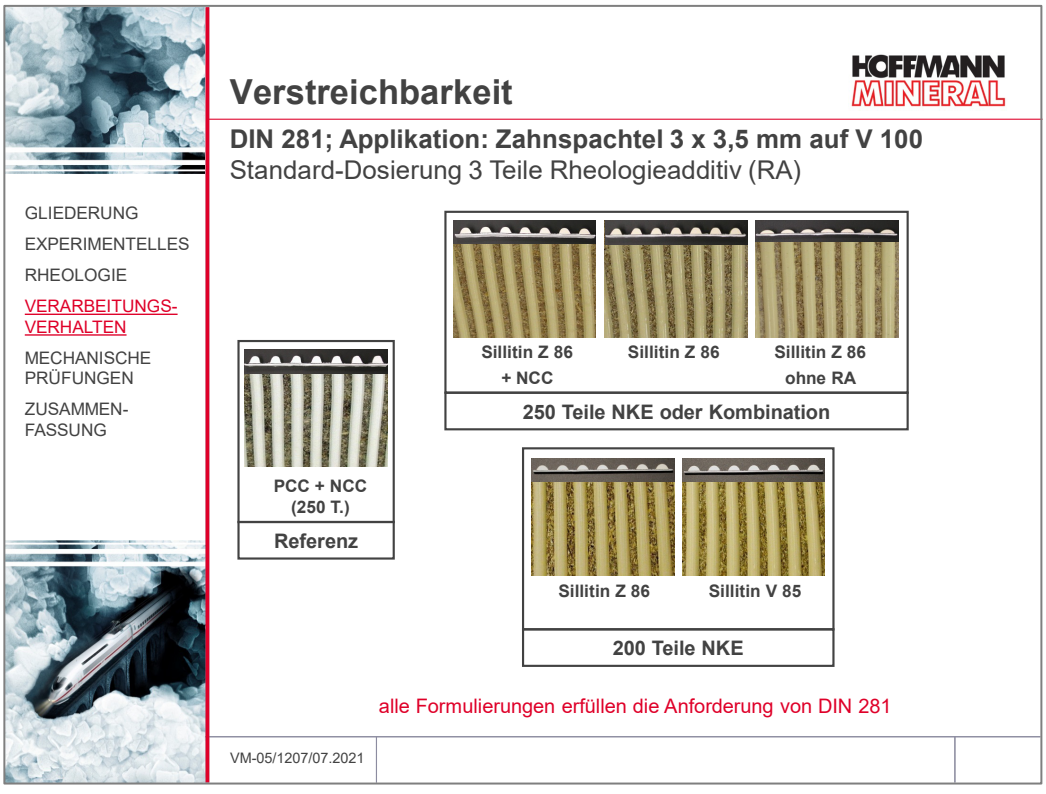


Selbst bei höchstem Rheologieadditivanteil (und somit gleicher Fließgrenze wie die Referenz) erzielen die Formulierungen mit Neuburger Kieselerde eine deutlich bessere Benetzung. [3]



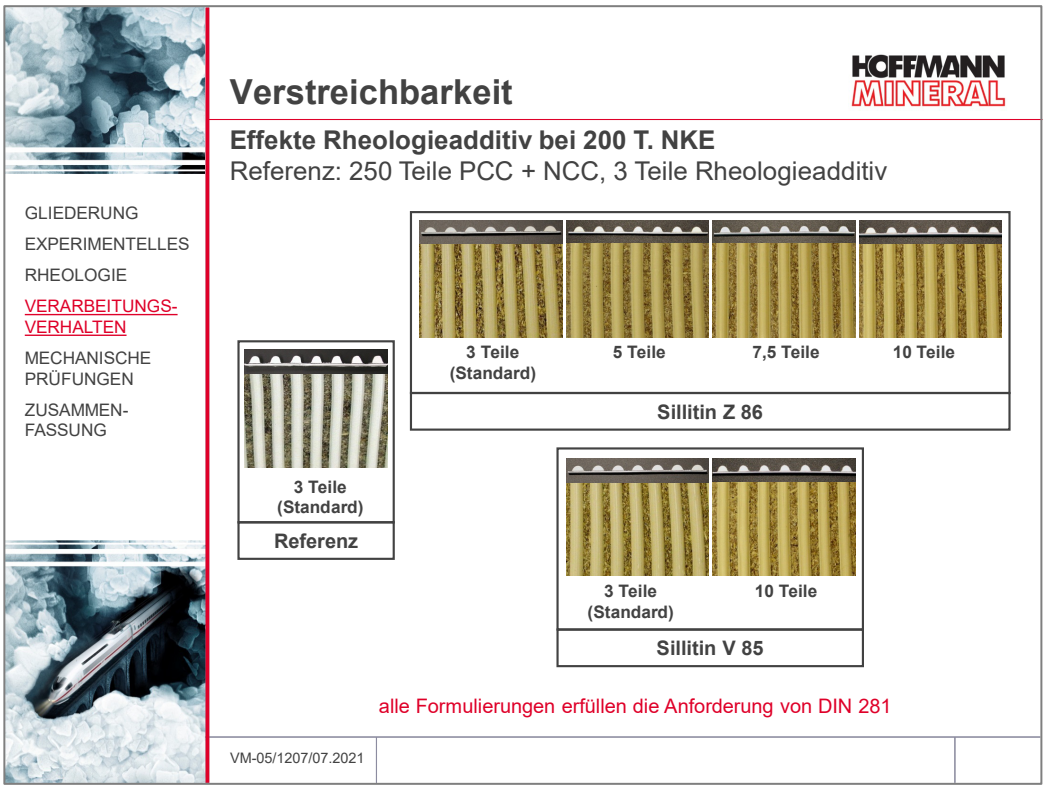
Verstreichbarkeit nach DIN 281

Der Klebstoff wurde mit einer Zahnspachtel (Zahnung 3 mm tief und 3,5 mm breit) auf eine Holzspanplatte verstrichen. Die Struktur (Riefen) muss nach dem Streichen erhalten bleiben.
Trotz der geringeren Fließgrenze und der besseren Benetzungseigenschaften erfüllen die Formulierungen mit Neuburger Kieselerde auch bei der Standarddosierung des Rheologieadditivs von 3 Gewichtsteilen die Anforderungen der Norm.



[3] *Die Farbunterschiede der Formulierungen sind auf veränderte Lichtbedingungen beim Fotografieren zurückzuführen. Sie entsprechen nicht unbedingt der tatsächlichen Farbe der Formulierungen.*

Auch mit geringerem Füllstoffgehalt werden die Anforderungen der Norm erfüllt. Die Höhe der Klebstoffriefen zeigt den Bezug zur Fließgrenze und damit zum Rheologieadditivanteil.



3.3 Mechanische Prüfungen

Die Variation des Rheologieadditivanteils hat nahezu keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften und die Haftung. Deshalb werden im Folgenden nur die Ergebnisse für die Formulierungen mit der Standarddosierung an Rheologieadditiv dargestellt.

Probekörperherstellung

Zur Prüfung der Härte und Durchführung des Zugversuchs wurden ca. 2 mm dicke Platten hergestellt. Nach Aushärten der Probeplatten für 14 Tage bei Normklima (23 °C / 50% rel. Luftfeuchtigkeit) wurden S2-Schulterstäbe nach DIN 53504 ausgestanzt und geprüft.

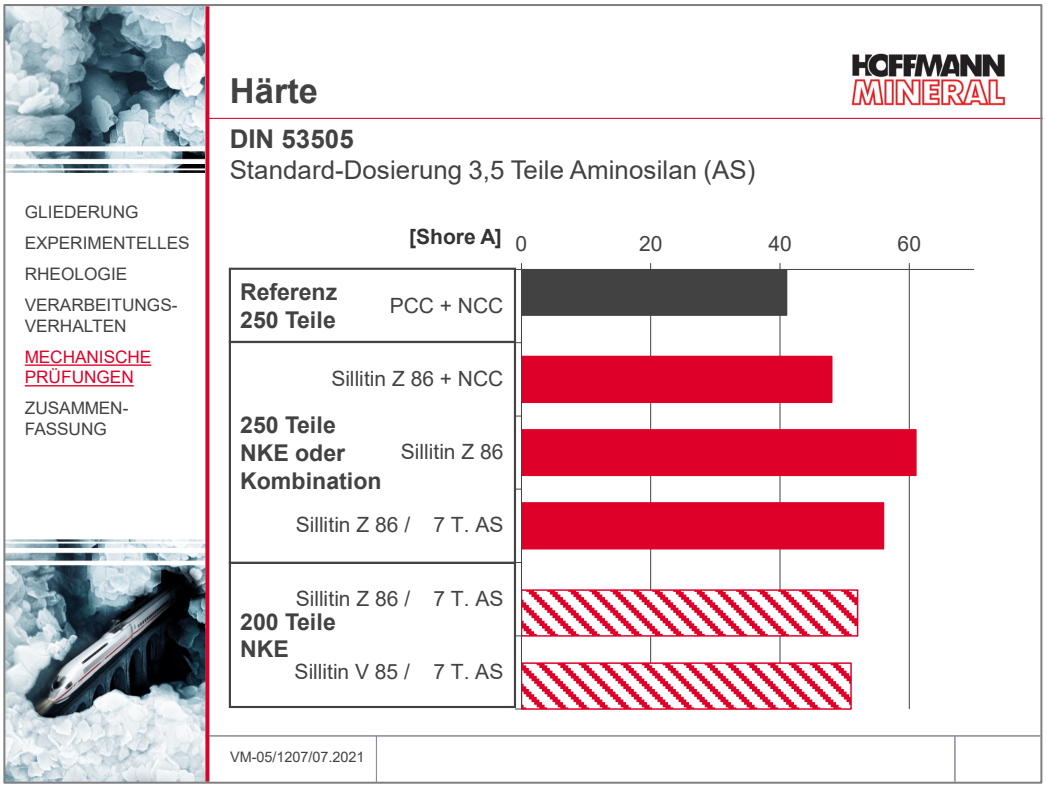
Für den Zugscherversuch wurden Probekörper nach DIN 281 vorbereitet: der Klebstoff wurde auf eine Eichenmosaikparkettlamelle (138 x 23 x 8 mm) aufgebracht und mit einer Zahnspachtel (Zahnung 3 mm tief und 3,5 mm breit) quer zur Längsseite im Bereich der zu klebenden Fläche verstrichen. Eine zweite Parkettlamelle wurde so aufgelegt, dass eine Verklebungsfläche von ca. 6 cm² (23 x 26 mm) entstand. Die verklebte Fläche wurde für 1 Minute mit einem 2 kg Gewichtsstück belastet.

Nach einer 4-wöchigen Aushärtungszeit bei Normklima wurde der Zugscherversuch mit einer Prüfgeschwindigkeit von 20 mm/min durchgeführt.

Härte nach DIN 53505

Die Härte wurde an 3 aufeinander gestapelten S2-Stäben bestimmt.

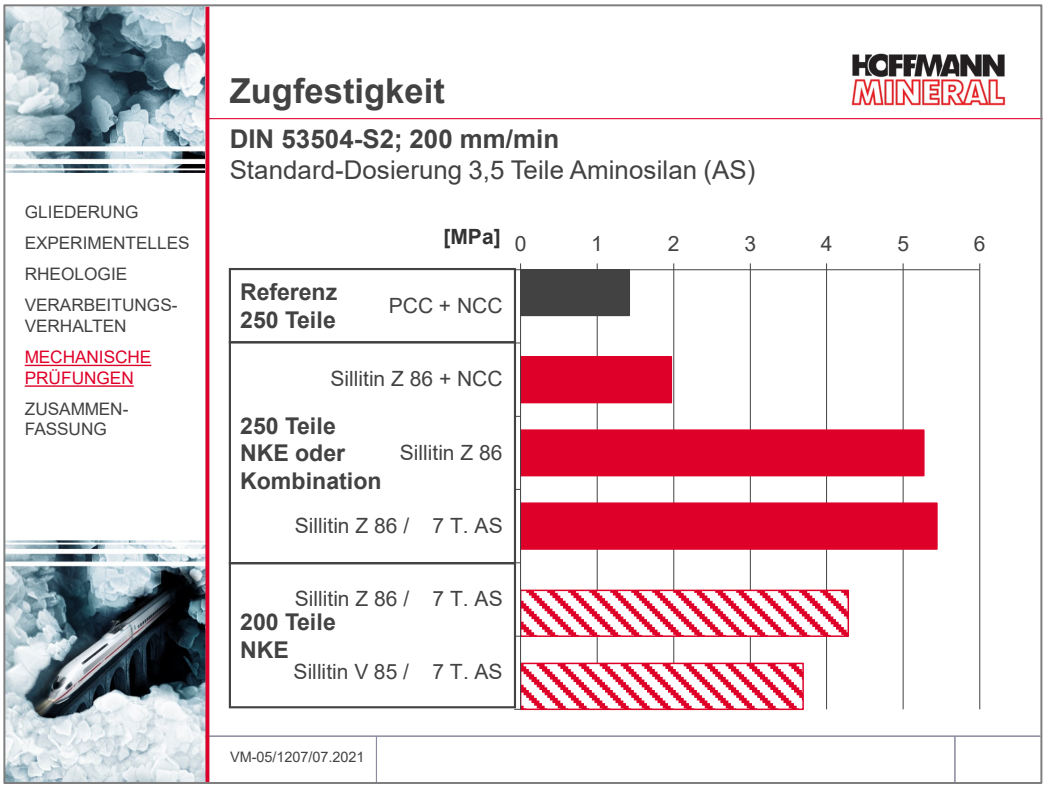
Neuburger Kieselerde ergibt selbst bei reduziertem Füllstoffgehalt eine höhere Härte nach Shore A als die verwendeten Calciumcarbonate.



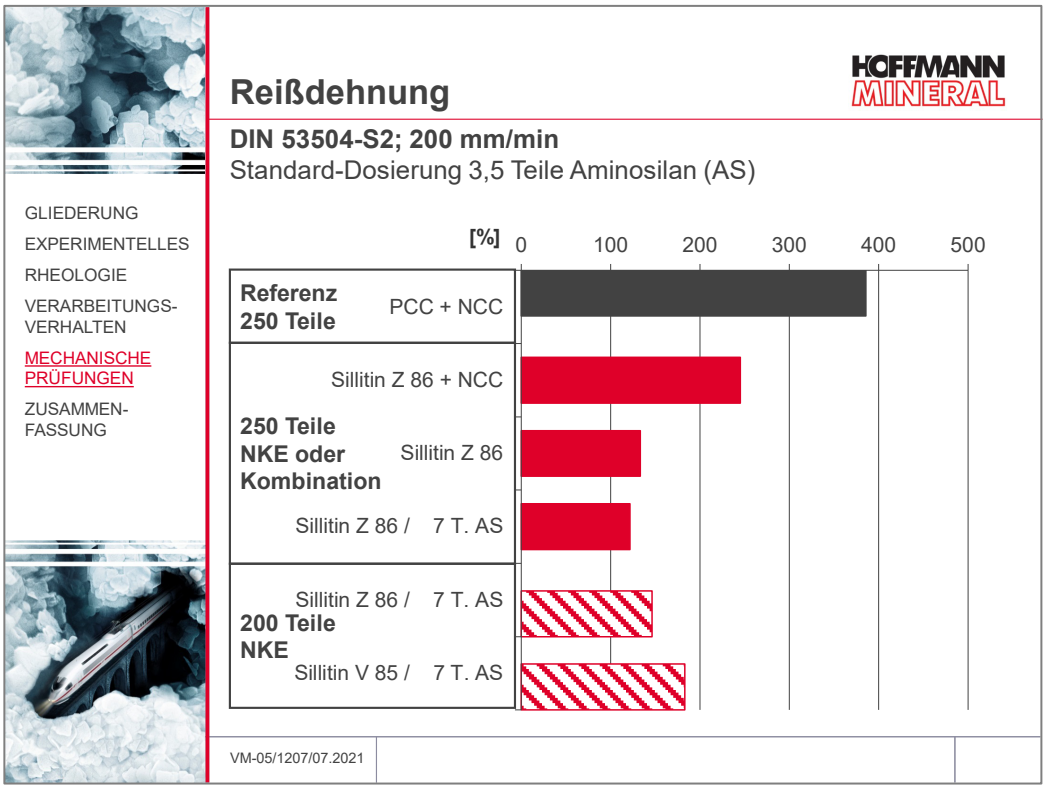
Zugversuch nach DIN 53504

Die Zugfestigkeit und die Reißdehnung wurden an S2-Stäben mit einer Prüfgeschwindigkeit von 200 mm/min bestimmt.

Mit Neuburger Kieselerde ist selbst bei reduziertem Füllstoffgehalt eine gravierende Festigkeitssteigerung möglich.



Die hohe Reißdehnung der Calciumcarbonate wird mit Neuburger Kieselerde jedoch nicht erreicht. Innerhalb der Neuburger Kieselerde tendiert Sillitin V 85 zu höherer Reißdehnung.

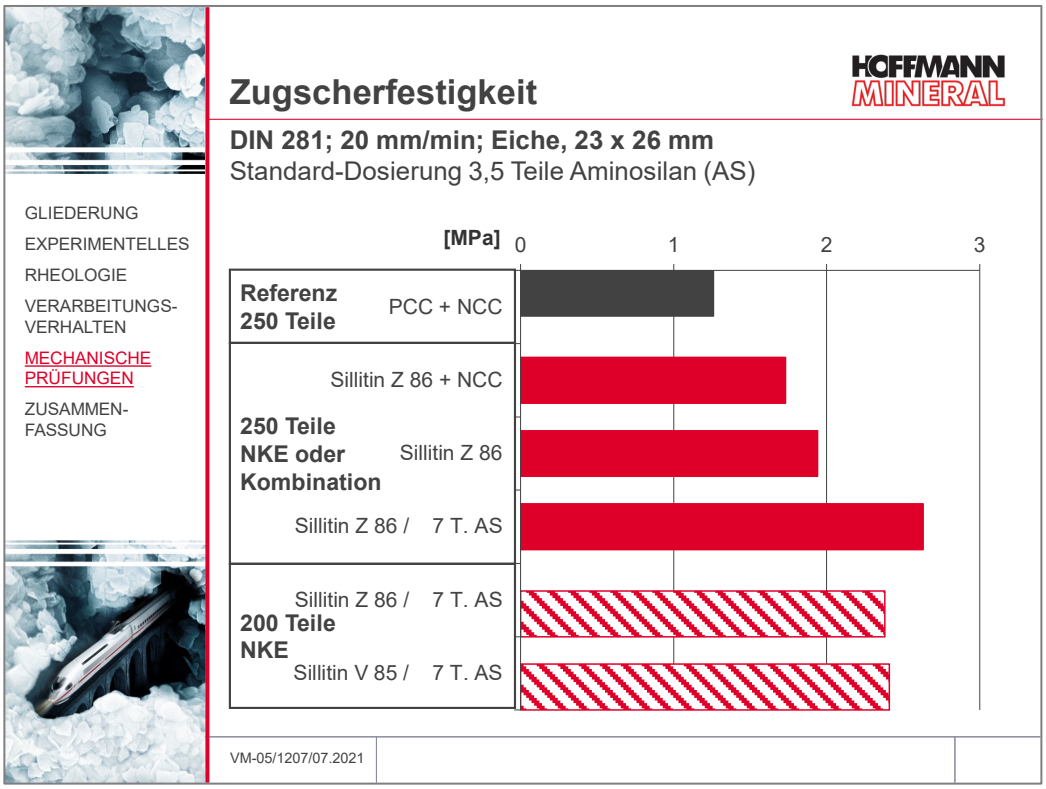


Zugscherversuch nach DIN 281

Obwohl die Bruchflächen der Rezepturen mit Neuburger Kieselerde im Gegensatz zur Referenzrezeptur kein 100%-Kohäsivversagen zeigen, bewirkt Neuburger Kieselerde eine deutliche Zunahme der Zugscherfestigkeit.

Durch Erhöhung des Haftvermittleranteils auf 7 Gewichtsteile wird die Zugscherfestigkeit weiter signifikant gesteigert. Auch am Bruchbild ist eine eindeutige Haftungsverbesserung zu erkennen.

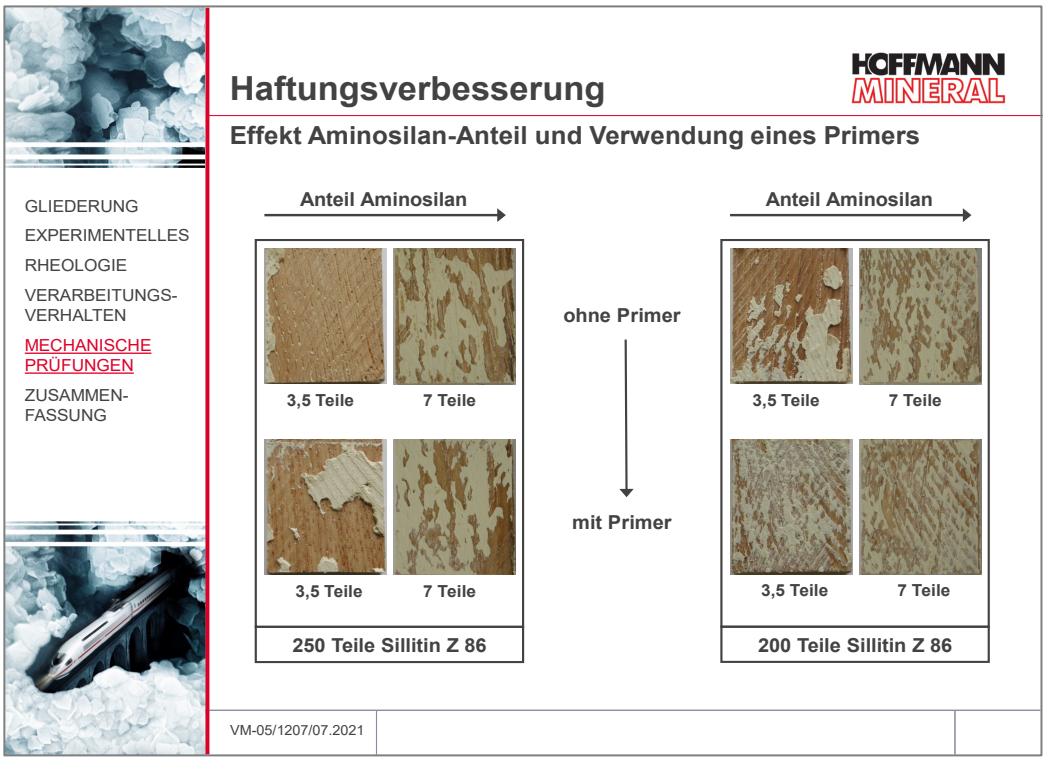
Die Reduzierung des Füllstoffanteils auf 200 Gewichtsteile verursacht nur eine relativ geringe Einbuße der Zugscherfestigkeit.



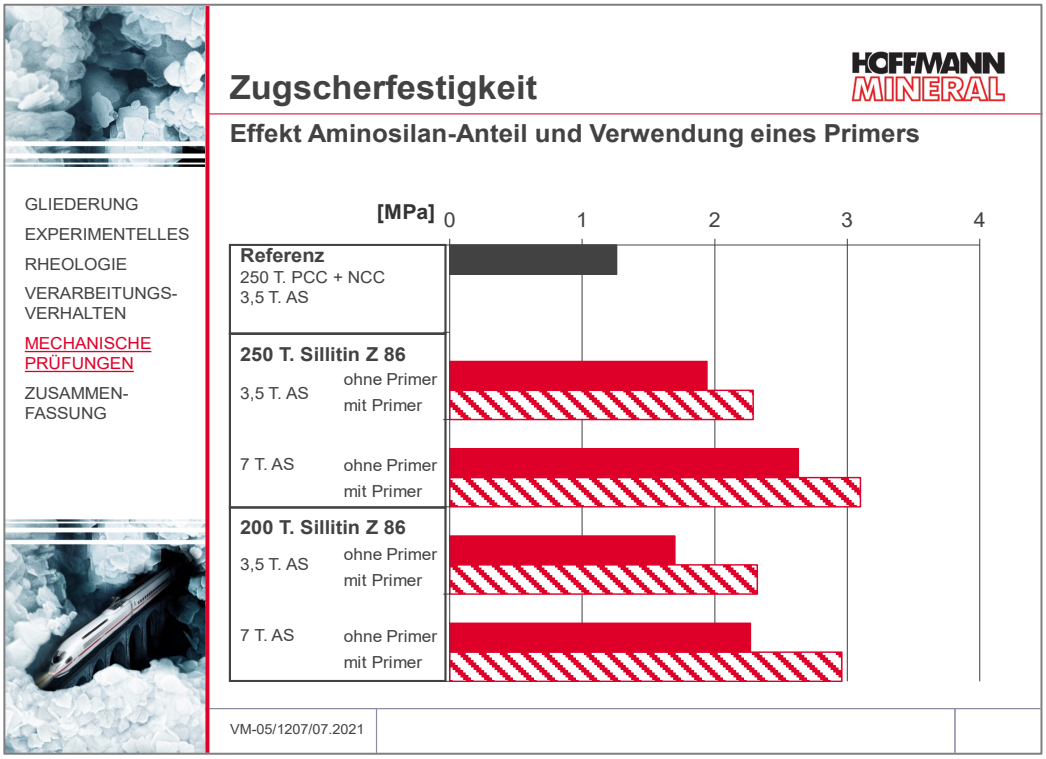
Zugscherversuch nach DIN 281

Nachdem das Niveau der Zugscherfestigkeit noch deutlich unter der im Zugversuch erreichten Zugfestigkeit lag, wurde zur Haftungsverbesserung ein Primer (Basis Polyacrylat und Methoxysilan) eingesetzt. Grundsätzliche Fragestellung war hierbei, welche Zugscherfestigkeit mit Neuburger Kieselerde bei optimaler Adhäsion erreichbar ist.

Die Grafik zeigt für beide Füllstoffdosierungen den Effekt auf das Adhäsionsverhalten durch die Erhöhung des Haftvermittleranteils Aminosilan und bei Verwendung eines Primers.



Die besten Ergebnisse für die Zugscherfestigkeit werden mit erhöhtem Haftvermittleranteil in Kombination mit dem Primer erzielt. [4]



[4] *Primer finden auch bei der Holz- auf Holzverklebung in bestimmten Bereichen durchaus Anwendung (z.B. im Bootsbau bei der Verklebung von Yachtdecks).*

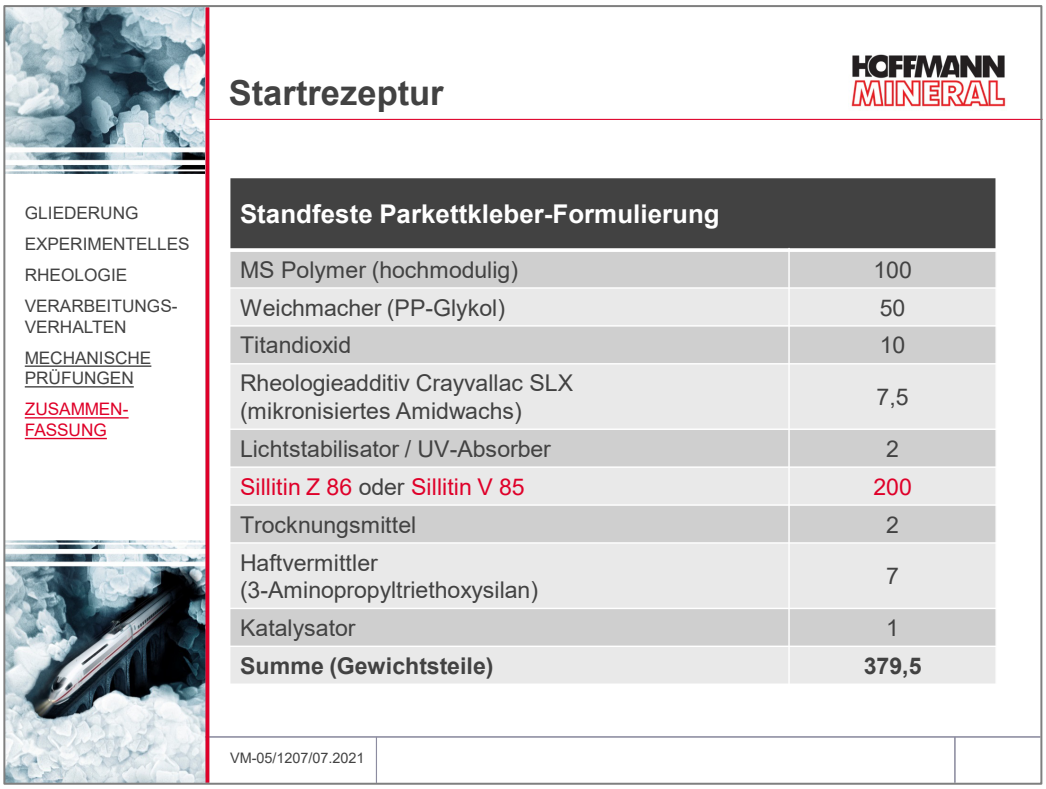
4 Zusammenfassung

Neuburger Kieselerde bietet gegenüber den geprüften Calciumcarbonaten:

- helle Farbtöne können mit Sillitin Z 89 bzw. Sillitin V 88 dargestellt werden
- keine Änderung der Lagerstabilität (6 Monate bei Raumtemperatur)
- Viskosität zwischen gefälltem und natürlichem Calciumcarbonat
- keine Fließgrenze, frei einstellbar über den Anteil an Rheologieadditiv
- höhere Härte
- **höhere Zugfestigkeit**
- **höhere Zugscherfestigkeit mit Potential zu noch höheren Werten**

5 Empfehlung und Startrezeptur

- Sillitin V 85 (für möglichst niedrigviskose Formulierungen) oder Sillitin Z 86, empfohlene Dosierung 200 Gewichtsteile
- die Standfestigkeit der Formulierung lässt sich über den Anteil an Rheologieadditiv einstellen, vorzugsweise 5-10 Gewichtsteile für standfeste Rezepturen
- für gute Haftung ist ein Aminosilananteil von 3,5 bis 7 Teilen nötig
- die Verwendung von Primern ermöglicht eine weitere Haftungsoptimierung und somit noch höhere Zugscherfestigkeiten



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.