Netz- und Dispergieradditive für reaktive Kleb- und Dichtstoffe

Wenn der Füllstoffanteil steigen soll

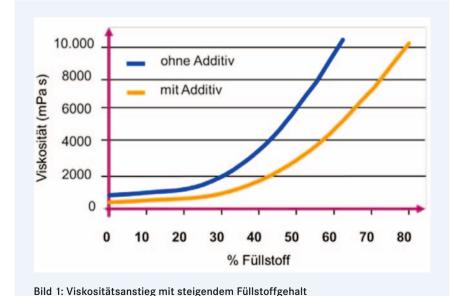
Netz- und Dispergieradditive dienen dazu, entweder die Viskosität zu senken oder den Füllstoffanteil anzuheben – und dies bei konstanter Viskosität. Bei Einsatz funktionaler Füllstoffe eröffnen sich ferner neue Formulierungsmöglichkeiten, die zu besseren technischen Eigenschaften führen können. Durch speziell aufgebaute Netz- und Dispergieradditive lassen sich darüber hinaus Phänomene wie die Phasenseparation oder die Sedimentation vermeiden.

JAN LENZ

Reaktivklebstoffe und reaktive Dichtungsmassen umfassen eine große Vielzahl von unterschiedlichen chemischen Klassen. Die wichtigsten davon sind sicherlich Epoxide, Polyurethane, Acrylate, Silikone und silanterminierte Polymere. Die Anwendungsgebiete dieser reaktiven

Kleb- und Dichtstoffe sind ebenfalls sehr vielfältig und reichen vom Fahrzeugbau über den Baubereich bis hin zur Elektronik.

Neben all diesen unterschiedlichen Chemieklassen und diversen Anwendungsmöglichkeiten besitzen die reaktiven Kleb- und Dichtstoffe häufig eine Gemeinsamkeit: Sie enthalten fast immer einen anorganischen Füllstoff. Dabei kann es sich um klassische Füllstoffe wie Calciumcarbonat oder Siliziumdioxid in Form von Quartzmehl oder pyrogene Kieselsäure handeln. Es stehen aber auch Füllstoffe zur Verfügung, die eine zusätzliche funktionale Aufgabe erfüllen: Aluminiumhydroxid als Flammschutzmittel, Metallpulver für die thermische Leitfähigkeit oder Ruße sind Beispiele. All diese Füllstoffe müssen zunächst in einem ersten Schritt dispergiert werden. Der zweite Schritt ist dann die ausreichende Stabilisierung der Partikel, sodass keine Reagglomeration oder Sedimentation zu befürchten sind.



Warum Netz- und Dispergieradditive?

Bei vielen Formulierungen besteht der Wunsch, einen möglichst hohen Anteil des Füllstoffs in das System einzubringen, um eine bestimmte technische Eigenschaft wie den Flammschutz oder die thermische Leitfähigkeit weiter zu optimieren. Leider führen große Mengen an Füllstoff auch zu sehr hohen Viskositäten. Bei einer gewünschten Zugabemenge des Füllstoffs kann die Viskosität des Systems so stark ansteigen, dass es nicht mehr zu verarbeiten ist.

Der Einsatz von Netz- und Dispergieradditiven schafft hier Abhilfe. Durch ihr Einsatz lässt sich eine deutlich niedrigere Viskosität erreichen (Bild 1). Dieser Einfluss auf die Viskosität ermöglicht es, technisch verbesserte Rezepturen zu entwickeln. Es sind bei gleicher Viskosität höhere Füllgrade möglich, die einen besseren Flammschutz oder bessere mechanische Eigenschaften bewirken. Liegt der Fokus bei der Entwicklung auf dem Preis, dann sind hier ebenfalls Vorteile erreichbar.

Das Phänomen der Phasenseparation oder Füllstoffsedimentation tritt regelmäßig bei gefüllten Systemen auf. Dies führt zu Problemen bei der Lagerstabilität oder der Kunde muss das Gebinde vor Gebrauch noch einmal aufrühren. Auch in diesem Fall führt die richtige Auswahl an Netz- und Dispergieradditiven zu einem perfekt stabilisierten Klebstoffsystem ohne Separation oder Sedimentation.

Wirkungsweisen im Vergleich

Je nach Wirkungsweise können Netzund Dispergieradditive in verschiedene Gruppen eingeteilt werden. Mit deflockulierenden Netz- und Dispergieradditiven ist zum Beispiel eine deutliche Reduktion der Viskosität erreichbar. Diese Additive besitzen meist eine lineare Struktur und auf der einen Seite des Moleküls eine Ankergruppe, die auf die Füllstoffoberfläche aufzieht. Die andere Seite des Additivs sollte verträglich mit dem Bindemittel sein. Für die meisten anorganischen Füllstoffe im Klebund Dichtstoffbereich eignen sich saure Haftgruppen sehr gut. Carbonsäureoder Phosphorsäuregruppen empfehlen sich bestens für basische Füllstoffe wie Calciumcarbonat oder Aluminiumhydroxid. Bei dem bindemittelverträglichen Teil existiert eine große Auswahl an Alkylketten, Polyurethanen, Polyethern oder Polyestern.

Die Haftgruppe des Additivs zieht auf die Oberfläche der Füllstoffpartikel

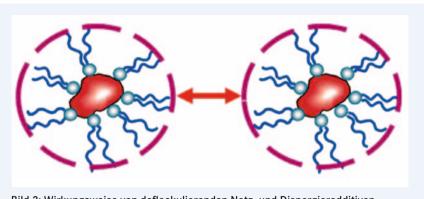


Bild 2: Wirkungsweise von deflockulierenden Netz- und Dispergieradditiven

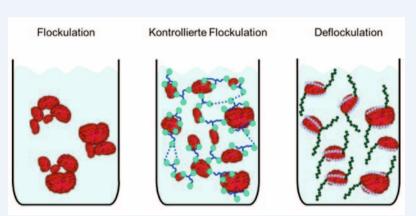


Bild 3: Unterschiedliche Wirkungsweise von Netz- und Dispergieradditiven

PUR Rezeptur	Control	Mit Additiv
Rizinusöl	32,5	32,5
Entschäumer	0,3	0,3
Netz- und Dispergieradditiv	-	0,65
5 μm CaCO ₃	65	65
Zeolith	2,5	2,5
Netz- und Dispergieradditiv bezogen auf Füllstoff	-	1 %

Tabelle 1: Rezepturbeispiel Polyurethanklebstoff

auf und der bindemittelverträgliche Rest richtet sich ins Bindemittel aus. Durch sterische Kräfte werden somit die Füllstoffpartikel auf Abstand gehalten, sodass sie nicht miteinander wechselwirken können (Bild 2). Die Viskosität des Systems sinkt deutlich. Bei den kontrolliert flockulierenden Netz- und Dispergieradditiven sieht die Struktur der Additive deutlich anders aus. Die Additive weisen nicht nur eine füllstoffaffine Gruppe auf, sondern sind multifunktional aufgebaut. Dies ermöglicht es den Additiven, eine Netzwerkstruktur untereinander aufzubauen und darüber die Partikel zu stabilisieren (Bild 3). Die

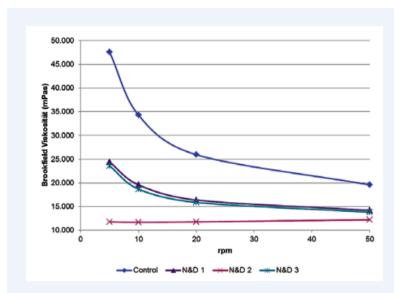


Bild 4: Viskositätssenkung durch deflockulierende Netz- und Dispergieradditive

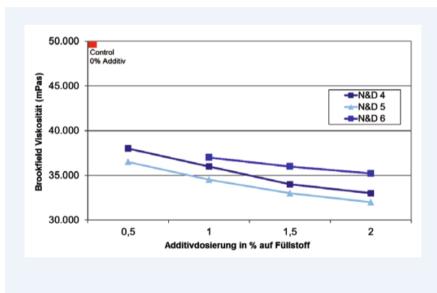


Bild 5: Viskositätsreduktion in Abhängigkeit von der Additivdosierung

Netzwerkstruktur verhindert die Phasenseparation und Sedimentation.

Reduktion der Viskosität

Die im Folgenden aufgeführten Beispiele zeigen, in welchem Umfang die Viskosität eines gefüllten Kleb- oder Dichtstoffs durch den Einsatz von Netz- und Dispergieradditiven reduziert werden kann.

Beim ersten Beispiel eines 2K-Polyurethanklebstoffs basiert die Polyol-

komponente auf einem Rizinusöl, welches zu 65 Prozent mit 5 µm Calciumcarbonat gefüllt ist. Die Rezepturdetails sind in Tabelle 1 aufgeführt. Bei der Viskositätskurve "Control" in Bild 4 wurde keinerlei Netz- und Dispergieradditiv verwendet. Die Kurve zeigt ein scherverdünnendes Verhalten. Die Viskositätskurven mit Netz- und Dispergieradditiven liegen bei deutlich niedrigeren Viskositäten. Die Viskosität bei 20 U/min

am Brookfield wird in diesem Fall halbiert!

Aus dem Verlauf der Viskositätskurven ist ebenfalls zu erkennen, dass bestimmte Additive das Viskositätsniveau senken und keinen Einfluss auf den grundsätzlichen Viskositätsverlauf nehmen. Das scherverdünnende Verhalten bleibt erhalten. Andere Netz- und Dispergieradditive erzeugen eher ein newtonisches Fließverhalten und wirken damit gerade im niedrigen Scherbereich deutlich anders als ohne Additiv. Vorteile können sich dadurch in der Handhabung beim Pumpen und beim Verlauf ergeben. Jedoch ist gerade bei niedrigen Absolutviskositäten darauf zu achten, dass es zu keinem Sedimentationsproblem kommt.

Durch den Einsatz von Netz- und Dispergieradditiven ist eine Viskositätsreduktion von 40 Prozent keine Seltenheit, unabhängig von der Art des Füllstoffs. Bei niedrigen Füllstoffgehalten ist die Viskositätserhöhung durch den eingebrachten Füllstoff überschaubar und kann daher auch nicht dramatisch durch die Additive beeinflusst werden. Je höher jedoch der Füllstoffgehalt ist, desto größere reduzierende Effekte ergeben sich bei Verwendung des Additivs.

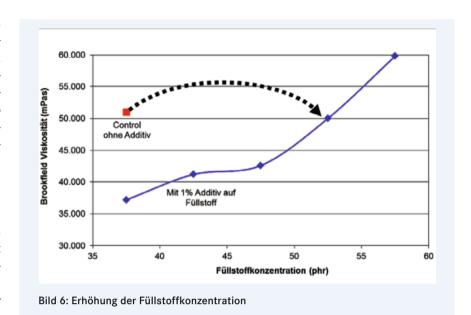
Die Zugabemenge von 0,5 bis 1 Prozent Netz- und Dispergieradditiv, bezogen auf die Füllstoffmenge, erlaubt eine gute Orientierung als Start für die meisten Füllstoffe mit > 2 µm Partikelgröße. Bei feinteiligeren Partikeln mit einer größeren spezifischen Oberfläche bedarf es einer höheren Dosierung des Additivs, um die Oberfläche entsprechend zu belegen. Das Additiv sollte stets vor Zugabe des Füllstoffs homogen in dem System verteilt werden.

Beim zweiten Beispiel handelt es sich um einen heißhärtenden Bisphenol A Epoxidklebstoff. Für eine flammgeschützte Ausstattung des Systems wird ein sehr feinteiliges Aluminiumtrihydroxid (ATH) verwendet. Der Füllgrad liegt bei 37,5 phr.

Aus Bild 5 lässt sich ablesen, dass die Viskosität um etwa 35 Prozent reduziert werden konnte. Da es sich um ein sehr feinteiliges ATH handelt, ist mit höherer Additivdosierung eine stärke Viskositätsreduktion verbunden. Oberhalb von 2 Prozent Additivdosierung ist jedoch mit keiner weiteren deutlichen Viskositätsreduktion zu rechnen.

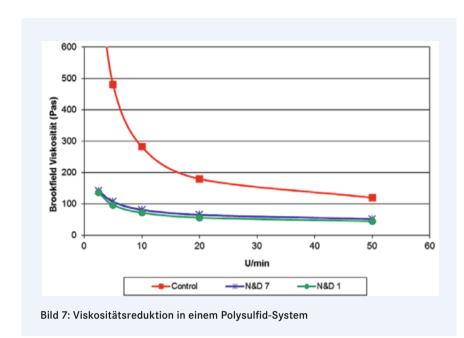
Höherer Füllstoffanteil bei gleicher Viskosität

Wie zuvor erwähnt, besteht häufig das Interesse einen höheren Füllstoffgehalt ins System zu bringen, um gezielt technische Eigenschaften zu verbessern. Antwort auf die Frage "Wie viel mehr an Füllstoff kann ich bei gleicher Viskosität hinzufügen?" gibt das Bild 6. In diesem Fall geht es um einen heißhärtenden Epoxidklebstoff, der mit 37,5 phr ATH gefüllt war und keinerlei Netz- und Dispergieradditiv enthielt. Es wurde mit 1 Prozent Additiv - bezogen auf Füllstoff - gearbeitet und dann Schritt für Schritt der Füllstoffgehalt erhöht - mit dem Ziel, die Ausgangsviskosität ohne Additiv zu erreichen.



Polysulfid Rezeptur	Control	Mit Additiv
Thiokol Polymer	100	100
Benzoat-Weichmacher	80	80
Netz- und Dispergieradditiv	-	2
2 μm CaCO ₃	200	200
Netz- und Dispergieradditiv bezogen auf Füllstoff	-	1 Prozent

Tabelle 2: Rezepturbeispiel Polysulfid



Die Untersuchungen ergaben, dass etwa 40 Prozent mehr ATH Füllstoff zugegeben werden kann, ohne dass sich die Viskosität ändert. Dieser Vorteil lässt auch für andere Systems und Füllstoffe nutzen, um auf diese Weise technische Eigenschaften wie z.B. die thermische Leitfähigkeit bei Klebstoffen mit Metallpulvern weiter zu optimieren.

Viskositätsreduktion bei Dichtstoffen

Aus dem Dichtstoffbereich ist in Bild 7 die Viskositätskurve eines Polysulfid-

Ohne Additiv

Mit kontrolliert flockulierendem Additiv (1 % auf Füllstoff)

Bild 8: Füllstoffstabilisierung durch kontrollierte Flockulation

Systems dargestellt. Polysulfid dient vornehmlich als Dichtungsmasse in Isolierglasscheiben oder als selbstnivellierende Dichtungsmasse im Baubereich. Das Basispolymer besteht aus einem Thiokol-Polymer, Benzoatweichmacher und etwa 50 Prozent eines 2 μm Calciumcarbonat-Füllstoffs.

Die Viskositäten der Proben mit Netz- und Dispergieradditiven liegt auch hier deutlich niedriger als ohne. Besonders für gefüllte, selbstnivellierende Polysulfidmassen ist diese Reduktion der Viskosität von Interesse und bietet mehr Flexibilität in der Formulierung.

Was tun bei Phasenseparation?

Neben der Reduktion der Viskosität ist die Vermeidung einer Phasensepartion oder das Verhindern eines Bodensatzes ein weiteres Einsatzgebiet für Netz- und Dispergieradditive. Dabei kommen die kontrolliert flockulierenden Netz- und Dispergieradditive zum Einsatz. Durch ihre multifunktionalen Ankergruppen ziehen sie zum einen auf den Füllstoff auf und bilden zum anderen ein dreidimensionales Netzwerk untereinander aus. Dieses Netzwerk stabilisiert die Füllstoffpartikel und verhindert Separation und Bodensatz.

Bild 8 zeigt die Polyolseite eines 2K-PUR-Klebstoffs mit und ohne Additiv im optischen Vergleich. Durch die hohe Dichte der gängigen Füllstoffe neigen diese zum Absetzen während der Lagerung.

Besonders in großen Gebinden, wie z.B. Fässer oder Container, ist eine Phasensepartion an der Oberfläche ungewünscht. Ein Bodensatz aus Füllstoffsedimenten lässt sich nur sehr schwierig wieder homogen aufzurühren. Häufig existiert dazu beim Endkunden kein geeignetes Equipment.

Stabilisierende Alternative in Pulverform

Zur Füllstoffstabilisierung eignen sich neben den flüssigen Netz- und Dispergieradditiven auch pulverförmige Schichtsilikate. Durch unterschiedliche Ladungen an den Ecken und auf den Plättchen des Schichtsilikats bildet sich eine Kartenhaus-Struktur aus, die für eine Stabilisierung des Systems sorgt und somit die Sedimentation von Füllstoffpartikeln verhindert (Bild 9).

Die Schichtsilikate erhöhen die Viskosität bei sehr niedrigen Scherraten. Diese Struktur bricht bereits bei geringer Scherung ein, sodass eine sehr niedrige Applikationsviskosität erreicht wird. Die flüssigen Netz- und Dispergieradditive müssen stets abgestimmt werden mit den vorhandenen Füllstoffpartikeln und dem Bindemittelsystem. Bei den Schichtsilikaten hat man einen etwas universelleren Ansatz, da lediglich die Dosierung angepasst werden muss, um die Füllstoffpartikel in der Schwebe zu halten.

Fazit

Netz- und Dispergieradditive ermöglichen es, bei der Herstellung reaktiver Klebstoffe und Dichtungsmassen neue Formulierungswege zu gehen. Die Limitierung des Füllstoffgehalts, bedingt durch den Viskositätsanstieg, kann deutlich verschoben und flexibler ge-

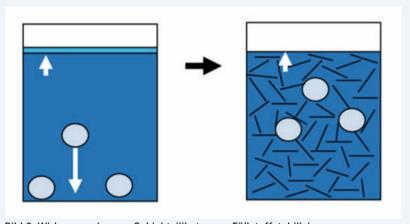


Bild 9: Wirkungsweise von Schichtsilikaten zur Füllstoffstabilisierung

staltet werden. Dadurch sind besonders bei Einsatz funktionaler Füllstoffe wie ATH für Flammschutzeigenschaften oder Metallpulver für thermische Leitfähigkeiten neue Formulierungen möglich. Dank Verwendung deflockulierender Netz- und Dispergieradditive erreicht man eine niedrigere Viskosität in gefüllten Systemen, was dem Formulierer deutlich mehr Freiheiten schafft.

Die kontrolliert flockulierenden Netz- und Dispergieradditive werden dagegen eingesetzt, um Separation und Bodensatzbildung zu vermeiden. Alternativ können hier ebenfalls Schichtsilikate genutzt werden, die zur Stabilisierung ein gezieltes Rheologieprofil ausbilden, das während der Applikation trotzdem ein sehr niedriges Viskositätsniveau zeigt.

Autor

Jan Lenz (Tel:+49 281-670 28087, Jan.Lenz@altana.com) ist bei der Byk-Chemie GmbH in Wesel als Global Application Manager Adhesives & Sealants tätig.