

基于烷氧基化埃科™ 表面活性剂的新型低VOC多功能涂料添加剂

A photograph of two men painting a wall. One man in a blue shirt is in the foreground, holding a long-handled roller. Another man in a light blue shirt is in the background, using a brush. The wall is white and partially painted. The background is a solid blue color.

表面活性剂未来峰会，2022年5月24日，巴塞罗那
Francois Simal, ExxonMobil - ETC

ExxonMobil

水性油漆/涂料添加剂:

- 聚合物分散体: 粘合剂
- 颜料
- 填充剂



添加剂:

成膜助剂: 醚类、酯类

乙二醇: 开放时间、冻融稳定性

大气环境挥发性有机物(VOC)来源!

分散剂

润湿剂

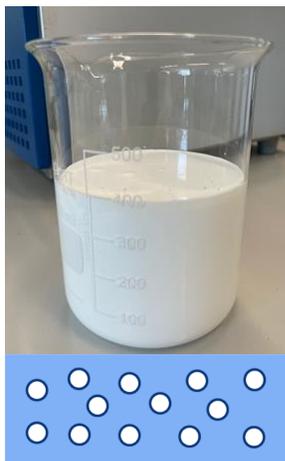
增稠剂

消泡剂

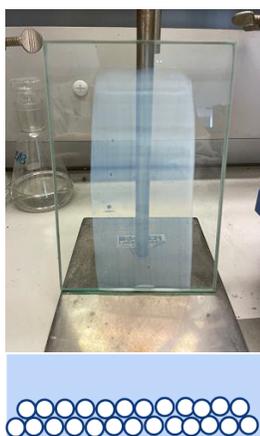
杀菌剂

...

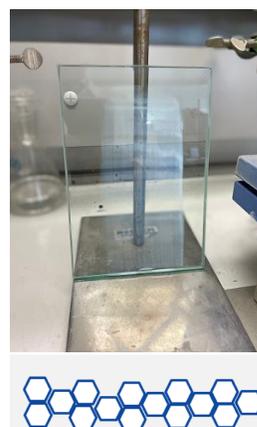
聚合物分散体中的成膜-成膜助剂



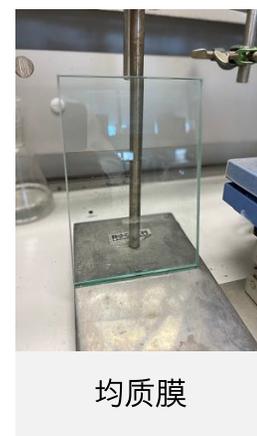
在水中的聚合物颗粒



水分流失-紧密排列

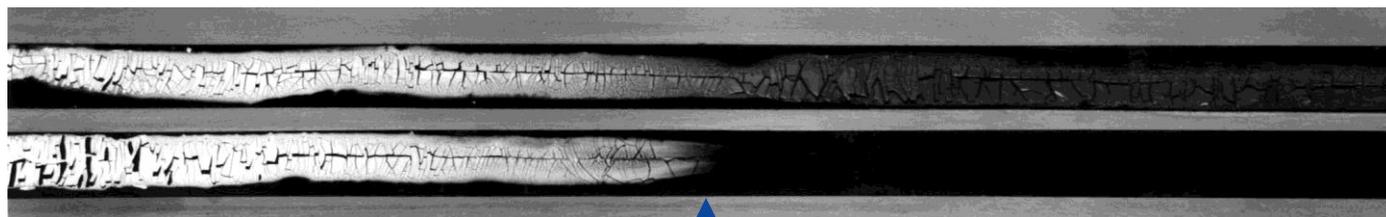


温度 > 最低成膜温度 > 蜂巢状



温度 > 玻璃化转变温度 - 扩散与融合

最低成膜温度 (MFFT)



-10 °C

浑浊

清透

+10 °C

- 成膜助剂用于降低最低成膜温度
- 良好的成膜性可确保最佳的外观和机械性能

低VOC涂料



随着人们对环境问题的日益关注以及装饰涂料管理导则的实施，涂料生产商们为产品中的最低VOC含量竞争激烈。

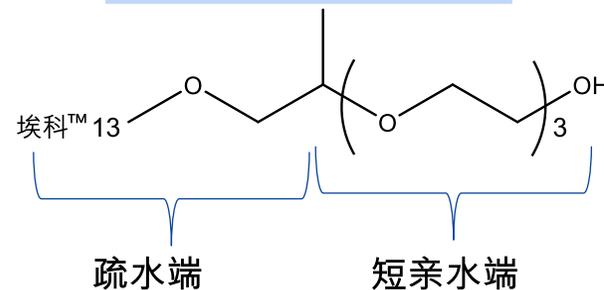
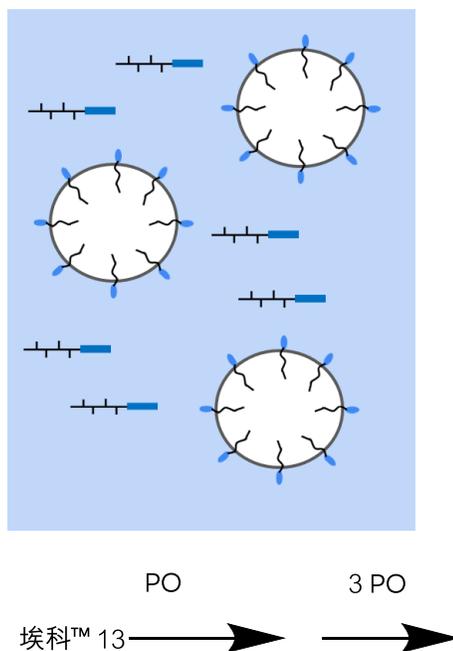
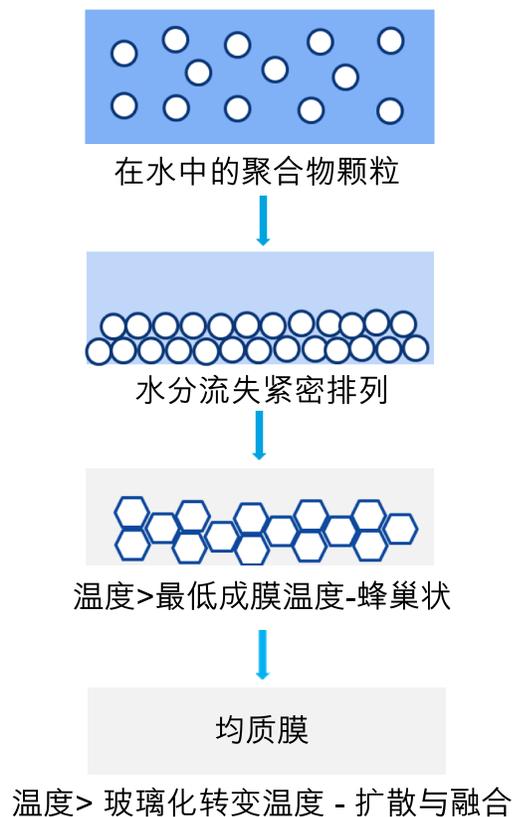
描述	缩写	沸点范围 (°C)	化合物示例
挥发性有机化合物	VOCs	< 250	甲苯、2-丙醇、埃科™ 8-11 ...

涂料VOC含量最高限值

产品类别	EU Phase I (g/l) 1.1.2007	EU Phase II (g/l) 1.1.2010	Ecolabel (g/l)	新Ecolabel (g/l)
室内亚光墙壁和天花板	75	40	15	10
矿物基材外墙	75	30	40	25

半挥发性有机化合物	S-VOC	> 250到400°C	Texanol™、埃科™13, ...
-----------	-------	-------------	---------------------

埃科™ 烷氧基化物：用于低VOC涂料的多功能添加剂



HLB = 6.8

- 成膜助剂：相容性和颗粒熔解（成膜）
- 表面活性剂：稳定性更好、沸点高、气味低、聚合物/豁免REACH法规
- 多功能添加剂

添加剂对乙烯基分散体的影响

特性	乙烯基聚合物分散体	埃科™ 13-PO-3EO 4 wt%	成膜助剂基准 4 wt%
沸点(°C)	不适用	425*	374
MFFT (°C)	10	6	5
硬度(s, 28 d)	22	8	9
冻/融	不良	良好	不良
储存稳定性 (粘度损失率)	28	16	21.5
电解质(Al ³⁺)	稳定	稳定	稳定
水渍测试	4 (24小时)	4-5 (24小时)	1 (24小时)



水渍5



水渍3

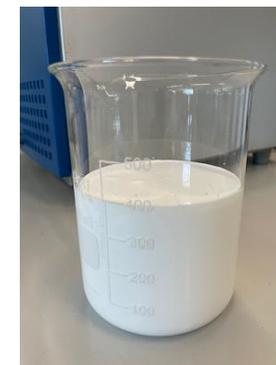


水渍1



- ✓ 烷氧化埃科™ 为非s-VOC
- ✓ MFFT降至约5°C → 烷氧化埃科™ 作为成膜助剂
- ✓ 对薄膜硬度无负面影响
- ✓ 使用烷氧化埃科™ 后观察到冻/融稳定性有所改善
- ✓ 储存稳定性 (50°C下储存2周) : 粘度稳定
- ✓ 耐水白性: 烷氧化埃科™ >> 成膜助剂基准

添加剂对苯乙烯/丙烯酸分散体的影响



特性	SA聚合物分散体	埃科™ 13-PO-3EO 8 wt%	成膜助剂 基准 8 wt%
沸点(°C)	不适用	425*	374
MFFT (°C)	20	6	2
硬度(s, 28 d)	38	4	3
冻/融	不良	不良	不良
储存稳定性 (粘度损失率)	5.5	3.0	23.5
电解质(Al ³⁺)	不稳定	稳定	不稳定
水渍测试	5 (24小时)	3-4 (24小时)	3-4 (24小时)

- ✓ MFFT降至约5°C → 烷氧基化埃科 作为成膜助剂
- ✓ 储存稳定性 (50°C下储存2周) : 粘度稳定
- ✓ 使用烷氧基化埃科™后观察到电解质稳定性有所提高
- ✓ 耐水白性: 烷氧基化埃科™ 约等于成膜助剂基准



水渍5

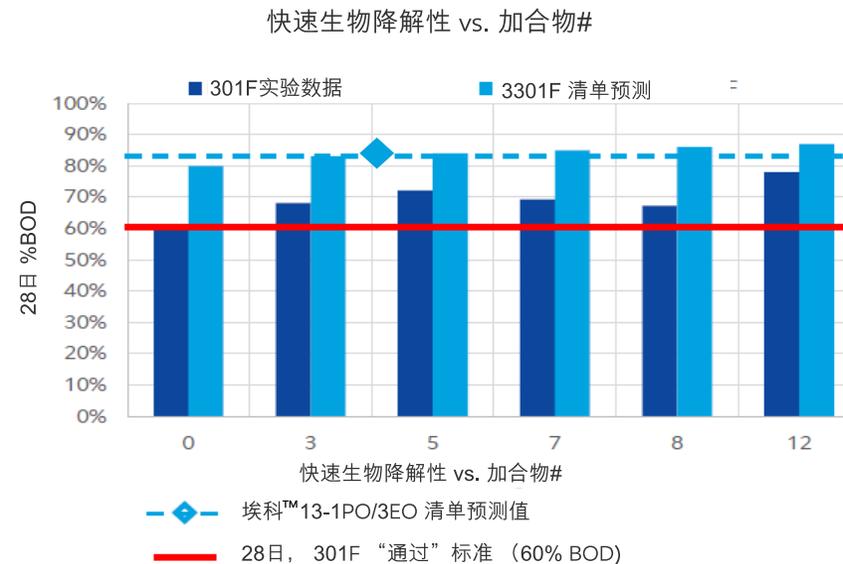
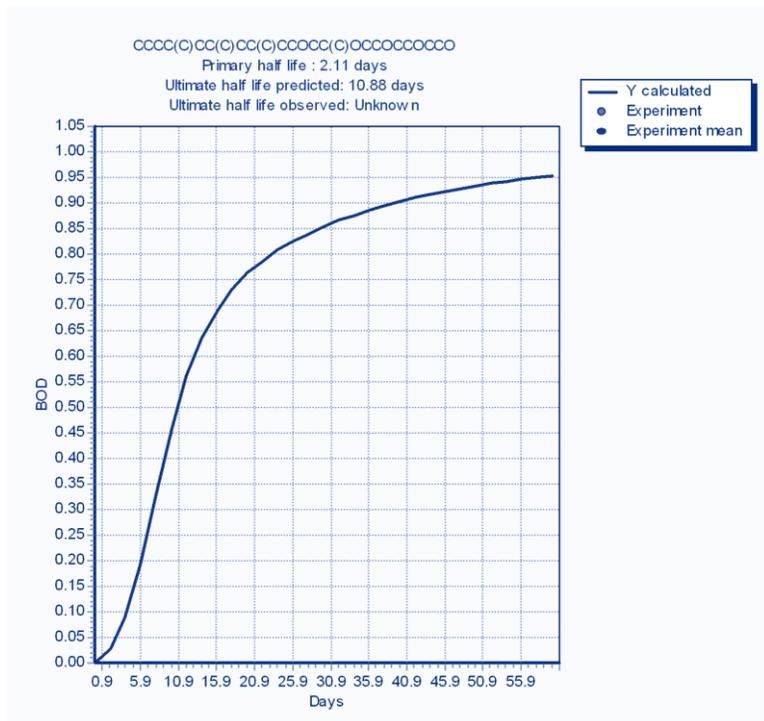


水渍3



水渍1

烷氧化埃科™ 的生物降解性预测及观测值



- 采用Catalogic模型预测埃科 PO-EO结构具有快速生物降解性。
- 预测支化PO结构的空位阻最小（有限的实验数据）。
- 从快速降解性角度看无明显风险提示模型结果与实验数据吻合良好
- 趋势（更高的EO = 稍好的生物降解性）以及总体降解性水平是一致的，但模型有所偏移（高出约15%）。
- Catalogic 模型301F预测烷氧化埃科 13在28天后的生物降解性为84%。

添加剂通用性 – 汉森溶解度参数 (HSP)

汉森溶解度参数：用来评估一种材料是否会溶解于另一种材料并形成溶液的预测性方法

"相似相溶"概念 - 类似的相互作用

每种材料都有三个汉森参数：

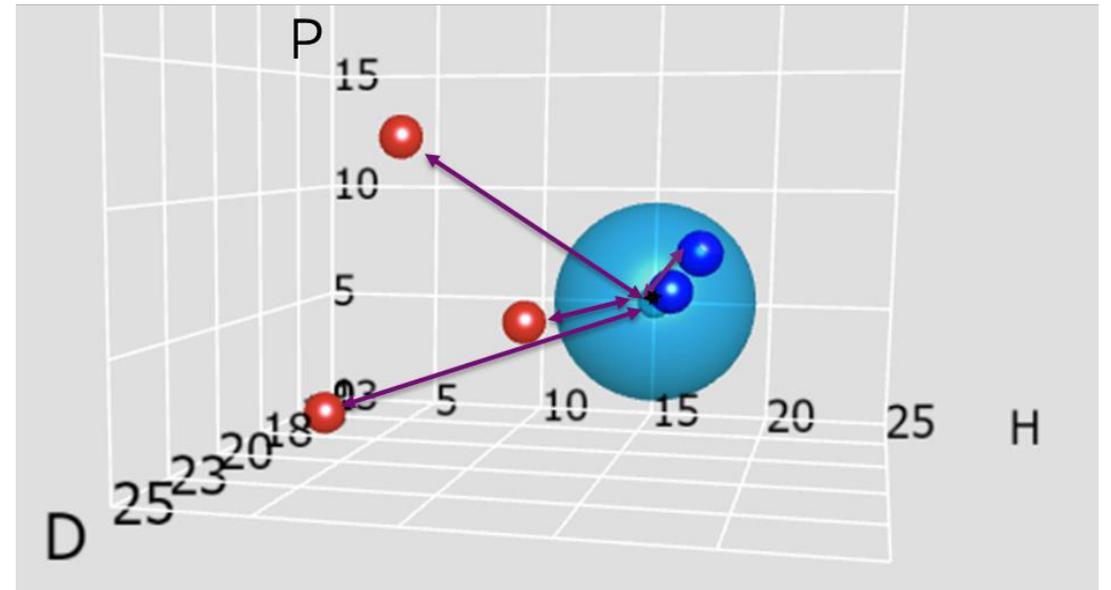
- 分子间分散力产生的能量 (δD) - δ 非极性
- 分子间的偶极分子间力产生的能量 (δP) - δ 极性
- 分子间氢键产生的能量 (δH) - δH 键合

2组中心 HSP (D, P, H) 之间的距离为：

$$Ra = \sqrt{4(\delta D_1 - \delta D_2)^2 + (\delta P_1 - \delta P_2)^2 + (\delta H_1 - \delta H_2)^2}$$

距离越近，匹配度越高，用以下符号表示：↔

三维—汉森空间

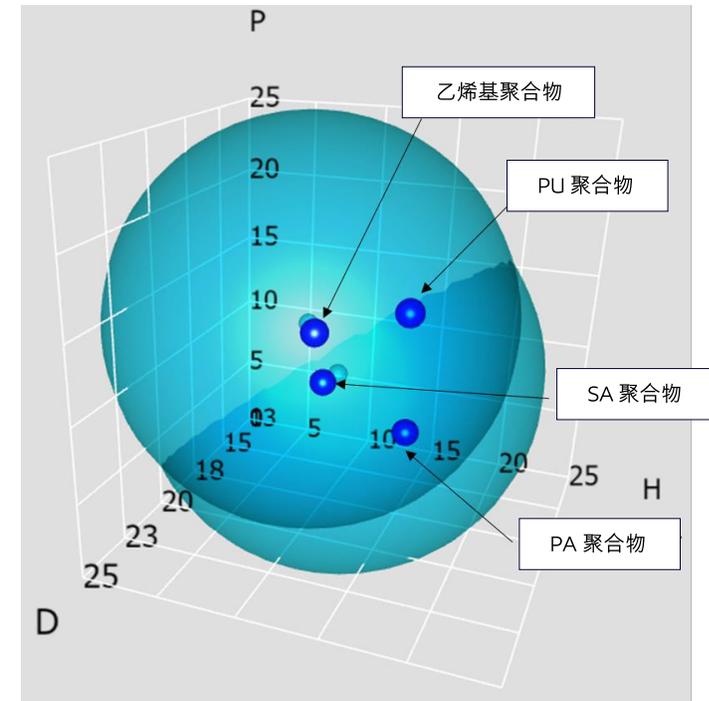
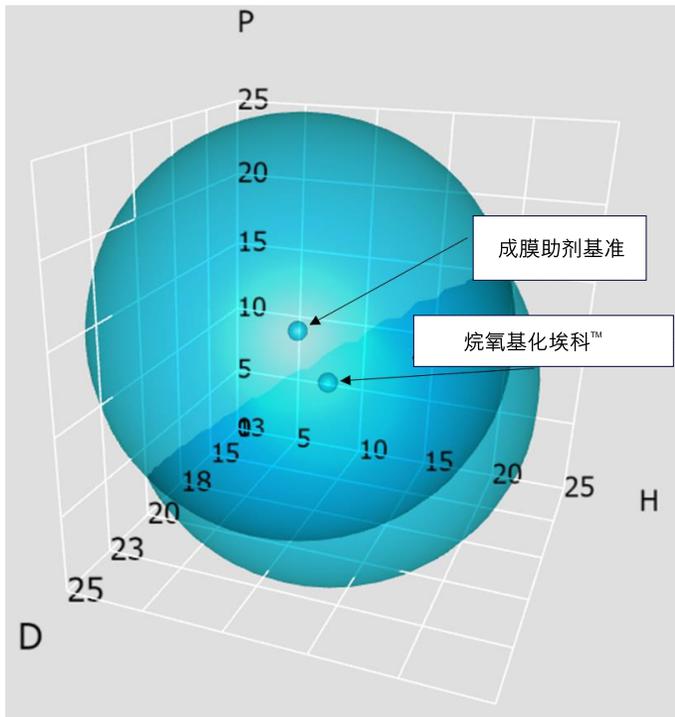


添加剂通用性 – 汉森溶解度参数 (HSP)

特性	δ 非极性	δ 极性	δ H键合
烷氧基化埃科™	16.4	8.5	9.9
成膜助剂基准	16.0	11.5	7.4

相对能量距离 (RED) : $RED = \frac{Ra}{Radius}$

最佳值为 $RED < 1$ - 用不同类型的聚合物表示



结论

- 烷氧基化埃科™的初步测试结果令人鼓舞:
 - ✓ 低粘度、无VOC、无味
 - ✓ REACH法规豁免（聚合物）
 - ✓ 可充当成膜助剂
 - ✓ 提高了分散稳定性（耐冻融和耐电解质）
 - ✓ 预测具有良好的生物降解性
 - ✓ 高效、多功能
- 烷氧基化埃科™是适用于涂料、粘合剂和密封剂（CASE）的非VOC多功能添加剂

致谢

- Bernard Leroy和Levi Salaets - 埃克森美孚 - ETC
- Cecilia Fabris - 埃克森美孚 - ETC - ESEM
- Craig W. Davis - 埃克森美孚 - EMBSI
- Beverley Fricker和Sander Van Loon - VLCI

谢 谢

- 联系方式:
- francois.simal@exxonmobil.com - 技术
- bram.plessers@exxonmobil.com - 销售

ExxonMobil

©2022 埃克森美孚。在使用者有权披露和分发本文件的范围内，使用者可以转发、分发和/或复印本版权文件，但必须毫无改动并保持其完整性，包括所有的页眉、脚注、免责声明及其它信息。使用者不可将本文件全文或部分复制到任何网站。ExxonMobil不保证典型（或其他）值的准确性。本文件包含的所有数据是基于代表性样品的分析，而不是实际运送的产品。本文档中的信息仅与指定的产品或材料相关，而不与任何其他产品或材料结合使用。我们的信息基于收集之日被认为可靠的数据，但是，我们并不明示或暗示地陈述、担保或以其它方式保证此信息或所描述产品、材料或工艺的适销性、适宜于某一特定用途、不侵犯专利权、适用性、准确性、可靠性或完整性。用户对有关材料或产品的任何使用以及在其感兴趣区域内的任何过程的所有决定负全部责任。我们明确声明将不对由于任何人使用或依赖本文件所含任何信息而导致的或与此相关的直接或间接遭受或者产生的任何损失、损害或伤害承担责任。本文件不应视作我们对任何产品或工艺的认可，并且我们明确否认任何相反的含意。“我们”、“我们的”、“埃克森美孚产品解决方案”和“埃克森美孚”等词语均为方便起见而使用，可能包括埃克森美孚产品解决方案公司、埃克森美孚公司或其直接或间接管理的任何附属公司中的任何一家或多家。埃克森美孚（ExxonMobil），埃克森美孚的徽标（ExxonMobil logo）及连接的“X”设计和在本文件中使用的任何其他产品或服务名称，除非另有标明，否则均为埃克森美孚的商标。

成膜助剂-其他关键特性

- 良好的聚结效率和多功能性
- 极低的气味
- 多功能添加剂
- ...

