



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102575045 B

(45)授权公告日 2016.11.09

(21)申请号 201080045617.5

(22)申请日 2010.08.02

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 102575045 A

(43)申请公布日 2012.07.11

(30)优先权数据

61/232836 2009.08.11 US

12/847381 2010.07.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2012.04.10

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/044064 2010.08.02

(87)PCT国际申请的公布数据

W02011/019528 EN 2011.02.17

(73)专利权人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 D.J.威廉斯 C.P.吉特雷

M.范德皮伊

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 赵苏林 艾尼瓦尔

(51)Int.Cl.

C08J 9/14(2006.01)

C08G 18/18(2006.01)

C08L 75/04(2006.01)

C08L 23/28(2006.01)

C08G 101/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 101014680 A, 2007.08.08, 实施例4.

US 2007/0100009 A1, 2007.05.03, 说明书
62-77段.

审查员 程星光

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

含有卤代烯烃发泡剂的泡沫和可发泡组合
物

(57)摘要

本发明提供泡沫形成方法,其包括:(a)制备包含至少一种氢卤烯烃的可发泡体系;和(b)确保(i)基本不存在所述氢氟烯烃和含胺催化剂之间的长期引发分解的接触;或(ii)在该体系中在防止表面活性剂长期暴露在长期分解反应环境中的条件下可提供有效量的表面活性剂;或(iii)(i)和(ii)的组合。还公开了相关方法、可发泡体系和泡沫。优选实施方案提供聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫及其制备方法,包括闭孔的聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫及其制备方法。优选泡沫以精细均匀泡孔结构和几乎或完全没有泡沫坍塌为特征。该泡沫优选包含氢卤烯烃发泡剂、多元醇、有机硅表面活性剂、催化剂的组合的多元醇预混组合物制成并进一步以基本不含添加水为特征。

1. 泡沫形成方法, 包括:

(a) 制备包含至少一种含反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯的氢卤烯烃和催化有效量的含胺催化剂的可发泡体系, 其中所述反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯与所述含胺催化剂是分解反应性的, 所述可发泡体系包含含多异氰酸酯的A方和含对所述多异氰酸酯是反应性的多元醇的B方, 所述A方和/或B方包含所述反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯;

(b) 在环境温度条件下将至少所述可发泡体系的所述A方和/或B方储存至少两个月的储存期; 和

(c) 确保在所述储存期期间基本不存在所述反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯和所述含胺催化剂之间的长期引发分解的接触; 以及

(d) 在所述储存期之后通过组合所述A方和所述B方来形成泡沫。

2. 权利要求1的方法, 其中所述B方包含所述反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯并且其中所述确保步骤包括确保所述B方充分不存在极性溶剂, 以确保在环境温度条件下储存2至6个月 after 在所述反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯和所述胺之间没有显著分解反应。

3. 权利要求2的方法, 其中所述极性溶剂是水。

4. 泡沫形成方法, 包括: (a) 提供包含A方和B方的可发泡体系, 其中B方包含催化有效量的含胺催化剂和至少一种包含反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯的氢卤烯烃发泡剂, 该反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯通常与所述含胺催化剂是分解反应性的; (b) 确保所述A方含有有效量的表面活性剂, 任选含硅表面活性剂, 以确保在该泡沫中形成绝热有效泡孔; (c) 在环境温度条件下将至少所述可发泡体系的所述B方储存至少两个月的储存期; 和(d) 在所述储存期之后通过组合所述A方和所述B方来形成泡沫。

5. 权利要求4的泡沫形成方法, 其中所述B方是储存稳定的, 还包括将所述可发泡体系储存至少3-6个月的时间。

6. 权利要求4的泡沫形成方法, 其中所述B方不含水。

7. 权利要求4的泡沫形成方法, 其中所述B方含有不多于1重量%的水。

8. 权利要求4的泡沫形成方法, 其中在所述A方、所述B方或两者中包括非水的气体发生助发泡剂。

9. 权利要求8的泡沫形成方法, 其中所述气体发生助发泡剂包含甲酸。

含有卤代烯烃发泡剂的泡沫和可发泡组合物

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2009年8月11日提交的美国临时专利申请序号61/232,836的权益,其经此引用并入本文。

[0003] 发明背景。

发明领域

[0004] 本发明涉及泡沫及其制备方法,特别涉及聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫及其制备方法。

[0005] 相关技术描述

[0006] 被称作低密度刚性至半刚性聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫的泡沫类型可用于多种绝缘用途,包括屋顶系统、建筑板、建筑围护保温、喷施泡沫、单组分和双组分泡沫、冰箱和冷冻机的保温、和用于减震和安全用途的所谓自结皮泡沫体(integral skin foam),如方向盘和其它汽车或航空舱部件、鞋底和游乐场限制器(amusement park restraint)。许多刚性至半刚性聚氨酯泡沫的大规模商业成功中的一个重要因素是这种泡沫的提供良好性质平衡的能力。通常,刚性聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫已知提供优异绝热、优异耐火性能和在合理低的密度下的优异结构性质。自结皮泡沫已知产生坚固耐用的外皮和多孔缓冲芯。

[0007] 如已知,发泡剂用于形成这种泡沫所需的多孔结构。由于它们的易用性和产生具有优异机械和绝热性质的泡沫的能力,通常使用液体碳氟化合物发泡剂。碳氟化合物不仅凭借它们的挥发性充当发泡剂,还包封或截留在刚性泡沫的闭孔结构中并通常是刚性聚氨酯泡沫的低热导率性质的主要成因。碳氟化合物作为绝缘泡沫用途中的优选商业膨胀或发泡剂的用途部分基于与制成的泡沫相关联的所得k-系数。k-系数提供泡沫抵抗透过该泡沫材料传热的能力的量度。随着k-系数降低,表明该材料更抗传热,因此是用于绝缘用途的更好的泡沫。因此,产生较低k-系数泡沫的材料是合意和有利的。

[0008] 通过使一种或多种多异氰酸酯与一种或多种多元醇在一种或多种发泡剂、一种或多种催化剂和一种或多种表面活性剂存在下反应来制造刚性或半刚性聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫是本领域中已知的。水常用作此类体系中的发泡剂。已用的其它发泡剂包括烃、碳氟化合物、氯碳化合物、氯氟烃、氢氯氟烃、卤代烃、醚、酯、醛、醇、酮、有机酸或气体,最通常CO₂发生材料。在多异氰酸酯与多元醇反应时生成热,这种热倾向于使该液体混合物中所含的发泡剂挥发,由此在发泡反应进行时在其中形成气泡。在气体发生材料的情况下,通过热分解或与用于制造该聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫的一种或多种成分反应生成气态物类。随着聚合反应进行,该液体混合物变成多孔固体,在形成泡孔(cell)时将发泡剂截留在泡孔中。

[0009] 表面活性剂在可发泡组合物中的用途是有助于确保形成有益于良好绝热性质的多孔结构。表面活性剂倾向于在液体可发泡混合物固化时将发泡剂留在泡沫内并由此助于形成更小更规则的泡孔。如果在发泡组合物中不使用表面活性剂,气泡倾向于简单穿过该液体混合物而不形成泡沫或形成具有不合意的大的不规则泡孔的泡沫。

[0010] 除上文提到的重要性能特征外,可发泡组合物中所用的发泡剂具有低全球变暖潜势变得越来越重要。之前的申请阐述使用氢卤烯烃(hydrohaloolefin, HF0)作为合意的发泡剂,特别是反式-1,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234ze(E))和反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCF0-1233zd(E))。在美国专利7,230,146和7,189,884中公开了反式-1,3,3,3-四氟丙烯的制造方法。在美国专利6,844,475和6,403,847中公开了反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯的制造方法。

[0011] 在许多应用中在预混配方中提供聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫的组分是方便的。最通常,将泡沫配方预混成两种组分。多异氰酸酯和任选异氰酸酯相容原材料,包括但不限于某些发泡剂和非反应性表面活性剂,构成第一组分,常称作“A”组分或“A方(A side)”。多元醇或多元醇混合物、一种或多种表面活性剂、一种或多种催化剂、一种或多种发泡剂和其它任选组分,包括但不限于阻燃剂、着色剂、增容剂和增溶剂,构成第二组分,常称作“B”组分或“B方(B side)”。相应地,通过将A方和B方组分合在一起——对小制品而言通过手动混合并优选通过机械混合技术,容易制备聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫,以形成块、厚板(slab)、层合材料、现场浇注板和其它物品、喷施泡沫、泡沫体等。任选地,可以将其它成分,如阻燃剂、着色剂、辅助发泡剂和其它多元醇添加至混合头或反应位点。但是,最方便地,它们都合并到一个B组分中。

[0012] 发明概述

[0013] 尽管上文提到的氢卤烯烃在用作发泡剂时具有许多有利特征和特性,但申请人已经认识到利用某些这样的氢卤烯烃的某些泡沫体系存在可能严重的缺点。更特别地,申请人已经发现,在使用氢氟烯烃,特别是某些氢氟烯烃如HF0-1234ze(E)和HFC0-1233zd(E)作为发泡剂的可发泡体系的长期稳定性和因此贮存寿命方面可能出现問題。

[0014] 如上提到,将发泡剂、催化剂和表面活性剂一起置于可发泡体系的B方中是此前常见的。申请人已经发现,氢氟烯烃,特别包括HF0-1234ze(E)和HFC0-1233zd(E)在某些条件下在某些催化剂,特别包括许多B方配方中常用的含胺催化剂存在下可随时间经过分解或反应至有害程度。申请人已经发现,可发生有害分解的一种这样的条件是在该组合物中以此类发泡剂体系中此前常用的量存在水时。

[0015] 因此,申请人已经认识到,在某些情况和/或体系中,特别是在存在水或另一极性溶剂作为该体系或发泡剂组合物中的添加剂存在时,该组合物的长期稳定性显著降低并降至非常有害的程度。尽管申请人无意必定受工作理论约束,但据信,在以典型助发泡剂量存在水时分解反应速率显著提高。相应地,例如大于B方组合物的大约1重量%的量的添加水的存在倾向于极大加剧由氢氟烯烃和催化剂有效量的含胺催化剂的一起存在产生的稳定性问题。

[0016] 此外,申请人还已经发现,氢卤烯烃和胺之间的上述相互作用对此类组合物中存在的表面活性剂,特别包括含硅表面活性剂的性能产生负面效果。尽管申请人无意受任何特定工作理论约束,但据信,该分解反应产生氟离子作为副产物且表面活性剂化合物,特别是硅-表面活性剂化合物暴露在此类氟离子下随时间经过造成该表面活性剂的分子量下降,这又不利地影响该表面活性剂的促进适当泡孔形成的能力。

[0017] 根据本发明的一个方面,因此,申请人已开发出泡沫形成方法,其包括:(a)制备包含至少一种氢卤烯烃的可发泡体系;(b)确保(i)基本不存在所述氢氟烯烃和含胺催化剂之

间的长期引发分解的接触;(ii)在该体系中在防止表面活性剂长期暴露在长期分解反应环境中的条件下可提供有效量的表面活性剂;或(iii)(i)和(ii)的组合。

[0018] 本文所用的术语“长期引发分解的接触”是指至少数天,在许多优选实施方案中数周或甚至数月的时期,在此期间氢卤烯烃和含胺催化剂在相同组合物中处于允许分解反应进行至显著程度的条件下。

[0019] 本文所用的术语“有效量的表面活性剂”是指,对特定表面活性剂和特定可发泡体系而言,有效地明显助于形成规则的绝热有效泡孔的量的表面活性剂。

[0020] 本文所用的术语“长期暴露”是指在储存环境中正常发生的这样的暴露。为了比较,例如,在双组分体系的A方和B方的混合过程中正常发生的表面活性剂暴露在氢卤烯烃和含胺催化剂中不构成“长期暴露”。另一方面,组合物储存至少数天,优选至少数周,更优选至少数月构成“长期暴露”。

[0021] 申请人认为,根据本文中公开的公开内容,无需过度实验,用于实施本发明的确保步骤的许多特定要素、特征和手段是本领域技术人员显而易见和可利用的,所有这样的特定要素、特征和手段在本发明的宽范围内。例如,申请人已开发出本发明的确保步骤的若干实施方案,各实施方案适合单独或与本文中公开的一个或多个其它实施方案和/或与另一些实施方案,包括尚未开发的那些联合使用。本方法的一种这样的优选实施方案包括:提供包含A方和B方类型的发泡体系的可发泡体系,其中B方包含催化有效量的含胺催化剂和至少一种通常可与所述含胺催化剂发生分解反应的氢卤烯烃;和确保所述B方充分不存在(sufficient absence)极性溶剂,优选充分不存在水,以确保在长期暴露后,包括在环境温度条件下储存优选大约两个月后,更优选大约三个月后,再更优选大约六个月后在氢氟烯烃和胺之间没有显著分解反应。在某些实施方案中,优选确保B方组合物包含氢卤烯烃,特别是分解反应性氢氟烯烃,如反式-1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze(E))和反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFO-1233zd(E))和催化有效量的含胺催化剂,和不多于大约1重量%的水,更优选不多于0.75重量%的水,再更优选不多于0.5重量%的水。

[0022] 在另一些方面中,本方法包括:提供包含A方和B方类型的发泡体系的可发泡体系,其中B方包含催化有效量的含胺催化剂和至少一种通常可与所述含胺催化剂发生分解反应的氢卤烯烃;和确保所述A方含有有效量的表面活性剂,优选含硅表面活性剂,以确保在该泡沫中形成绝热有效泡孔。在这些实施方案中,在该可发泡体系的B方中可以存在水,尽管不一定优选。但是,在优选实施方案中,所述有效量的表面活性剂包含在A方中并且在B方组合物中没有大量的水,优选不大于大约1重量%水,更优选不多于0.75重量%水,再更优选不多于0.5重量%水。

[0023] 在本发明的另一些方面中,该方法包括使用与含有含胺催化剂的料流分开和在优选实施方案中与该发泡体系的A方和B方都分开的料流至少将含氢卤烯烃的那部分发泡剂引入该发泡反应。在本发明的另一些方面中,该方法包括使用与该发泡体系的A方和B方分开的料流至少将那部分含胺催化剂引入该发泡反应。在本发明的另一些方面中,该方法包括使用与含有氢氟烯烃和含胺催化剂的任何料流分开和优选在某些实施方案中与该发泡体系的A方和B方都分开的料流将至少有效量的含硅表面活性剂引入该发泡反应。

[0024] 尽管本领域技术人员容易修改各上述实施方案以实现本发明的目的,但申请人相信,避免水作为助发泡剂添加到多元醇预混物或“B”方组分中的实施方案既能延长含有氢

卤烯烃,例如但不限于HF0-1234ze(E)和HFC0-1233zd(E)的此类多元醇预混物的贮存寿命,又能在几乎或完全不对现有发泡体系作出额外改变的情况下实施。因此,这些实施方案通常优选,尤其是因为这些实施方案即使在多元醇掺合物已老化数周或数月后也能制造优质泡沫。

[0025] 本发明还提供包含至少第一组合物和第二组合物和储存所述第一组合物和与其分隔开的所述第二组合物的装置(means for storing said first composition separate from said second composition)的可发泡体系,所述第一组合物包含至少一种多元醇,所述第二组合物包含至少一种可与所述多元醇反应的异氰酸酯,所述体系进一步包含分解反应性氢卤烃和含胺催化剂,它们各自独立地包含在所述第一组合物、所述第二组合物或这两种组合物中,条件是如果所述反应性氢卤烃和所述含胺催化剂各自的大部分包含在相同组合物中,则该组合物不含显著量的极性溶剂,再更优选不含显著量的水。

[0026] 在本发明的可发泡体系的另一实施方案中,该体系包含至少第一组合物和第二组合物和储存所述第一组合物和与其分隔开的所述第二组合物的装置,所述第一组合物包含至少一种多元醇,所述第二组合物包含至少一种可与所述多元醇反应的异氰酸酯,所述体系进一步包含分解反应性氢卤烃、含胺催化剂和含有机硅的表面活性剂,它们各自独立地包含在所述第一组合物、所述第二组合物或这两种组合物中,条件是如果所述反应性氢卤烃和所述含胺催化剂各自的大部分包含在相同组合物中,则含有所述显著量的这两种所述组分的组合物(i)也不含多于大约1重量%极性溶剂,再更优选不含显著量的水;和/或(ii)也不含显著量的所述有机硅表面活性剂。在高度优选的实施方案中,该含有机硅的表面活性剂包含在不包括任何显著量的氢卤烃和所述含胺催化剂的组合物中。

[0027] 在另一些方面中,本发明涉及由本发明的方法制成的刚性至半刚性聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫,该泡沫优选以精细均匀泡孔结构和几乎或完全没有泡沫坍塌为特征。优选泡沫用有机多异氰酸酯和多元醇预混组合物制成,该组合物包含优选含氢卤烯烃的发泡剂、多元醇、有机硅表面活性剂和含胺催化剂的组合并具有不大于大约1重量%水,优选不多于0.75重量%水,更优选不多于0.5重量%水,最优选基本不含聚氨酯和/或聚异氰脲酸酯泡沫配方中常用的任何添加水。

[0028] 优选实施方案详述

[0029] 本发明的优选方面提供多元醇预混组合物,其包含发泡剂、一种或多种多元醇、一种或多种有机硅表面活性剂和催化剂的组合,其中该发泡剂包含氢卤烯烃和任选烃、碳氟化合物、氯碳化合物、氢氯氟烃、氢氟烃、卤代烃、醚、酯、醇、醛、酮、有机酸、气体发生材料或其组合,且其中该多元醇掺合物具有不大于大约1重量%水,优选不多于0.75重量%水,更优选不多于0.5重量%水,最优选基本不含任何添加水。本文所用的术语“基本不含水”是指不包括除作为其它原材料之一中的杂质的任何水外的任何水。

[0030] 本发明的另一优选实施方案提供制备聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫的方法,包括使有机多异氰酸酯与该多元醇预混组合物反应和任选添加水作为第三化学组分。

[0031] 本发明在某些方面中提供包含氢卤烯烃,优选包含HF0-1234ze(E)和HFC0-1233zd(E)中的至少一种、和任选烃、碳氟化合物、氯碳化合物、氯氟烃、卤代烃、醚、氟化醚、酯、醇、醛、酮、有机酸、气体发生材料(不包括水)或其组合的发泡剂。该氢卤烯烃优选包含至少一种卤化烯,如含有3至4个碳原子和至少一个碳-碳双键的氟代烯或氯氟烯

(chlorofluoroalkene)。优选的氢卤烯烃非排他地包括三氟丙烯、四氟丙烯如(HFO-1234)、五氟丙烯如(HFO-1225)、氯三氟丙烯如(HFO-1233)、氯二氟丙烯、氯三氟丙烯、氯四氟丙烯和这些的组合。本发明的化合物通常优选是四氟丙烯、五氟丙烯和氯三氟丙烯化合物,其中不饱和末端碳具有不多于一个F或Cl的取代基。包括1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze);1,1,3,3-四氟丙烯;1,2,3,3,3-五氟丙烯(HFO-1225ye)、1,1,1-三氟丙烯;1,2,3,3,3-五氟丙烯、1,1,1,3,3-五氟丙烯(HFO-1225zc)和1,1,2,3,3-五氟丙烯(HFO-1225yc);(Z)-1,1,1,2,3-五氟丙烯(HFO-1225yez);1-氯-3,3,3-三氟丙烯(HFCO-1233zd)或它们的组合,和这些各自的任何和所有立体异构体。

[0032] 优选氢卤烯烃具有不大于150,更优选不大于100,再更优选不大于75的全球变暖潜势(GWP)。本文所用的“GWP”如经此引用并入本文的“The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, the World Meteorological Association’s Global Ozone Research and Monitoring Project的报告”中所规定相对于二氧化碳并经100年期测量。优选氢卤烯烃还优选具有不大于0.05,更优选不大于0.02,再更优选大约0的臭氧消耗潜势(ODP)。本文所用的“ODP”如经此引用并入本文的“The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, the World Meteorological Association’s Global Ozone Research and Monitoring Project的报告”中所规定。

[0033] 优选的任选发泡剂非排他地包括水、产生CO₂和/或CO的有机酸、烃;醚、卤化醚;酯、醇、醛、酮、五氟丁烷;五氟丙烷;六氟丙烷;七氟丙烷;反式-1,2二氯乙烯;甲缩醛、甲酸甲酯;1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷(HCFC-124);1,1-二氯-1-氟乙烷(HCFC-141b);1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a);1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134);1-氯1,1-二氟乙烷(HCFC-142b);1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc);1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea);三氯氟甲烷(CFC-11);二氯二氟甲烷(CFC-12);二氯氟甲烷(HCFC-22);1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFC-236fa);1,1,1,2,3,3-六氟丙烷(HFC-236e);1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)、二氟甲烷(HFC-32);1,1-二氟乙烷(HFC-152a);1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa);丁烷;异丁烷;正戊烷;异戊烷;环戊烷或它们的组合。该发泡剂组分通常以多元醇预混组合物重量的大约1重量%至大约30重量%,优选大约3重量%至大约25重量%,更优选大约5重量%至大约25重量%的量存在于该多元醇预混组合物中。当氢卤烯烃和任选发泡剂都存在时,氢卤烯烃组分优选以发泡剂组分重量的大约5重量%至大约90重量%,优选大约7重量%至大约80重量%,更优选大约10重量%至大约70重量%的量存在于该发泡剂组分中;且所述任选发泡剂通常以发泡剂组分重量的大约95重量%至大约10重量%,优选大约93重量%至大约20重量%,更优选大约90重量%至大约30重量%的量存在于该发泡剂组分中。

[0034] 可包括多元醇混合物的多元醇组分可以是在制备聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫时以已知方式与异氰酸酯反应的任何多元醇。可用的多元醇包含下列一项或多项:含蔗糖的多元醇;酚、含苯酚甲醛的多元醇(phenol formaldehyde containing polyol);含葡萄糖的多元醇;含山梨糖醇的多元醇;含甲基葡糖苷的多元醇;芳族聚酯多元醇;甘油;乙二醇;二乙二醇;丙二醇;聚醚多元醇与乙烯基聚合物的接枝共聚物;聚醚多元醇与聚脲的共聚物;与一种或多种(b)缩合的一种或多种(a):(a)甘油、乙二醇、二乙二醇、三羟甲基丙烷、乙二胺、季戊四醇、大豆油、卵磷脂、妥尔油、棕榈油、蓖麻油;(b)环氧乙烷、环氧丙烷、环氧乙烷和环氧丙烷的混合物;或它们的组合。该多元醇组分优选以多元醇预混组合物重量的大

约60重量%至大约95重量%,优选大约65重量%至大约95重量%,更优选大约70重量%至大约90重量%的量存在于该多元醇预混组合物中。

[0035] 如上所述,该多元醇预混组合物优选还含有至少一种含有机硅的表面活性剂。该含有机硅的表面活性剂用于助于由该混合物形成泡沫,以及控制该泡沫的气泡的尺寸以获得具有所需泡孔结构的泡沫。优选需要其中具有尺寸均匀的小气泡或泡孔的泡沫,因为其具有最合意的物理性质,如压缩强度和热导率。提供具有在成形前或在泡沫膨胀过程中不坍塌的稳定泡孔的泡沫也是至关重要的。

[0036] 用于制备聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫的有机硅表面活性剂可以以本领域技术人员已知的许多商品名获得。这些材料可用于多种配方,允许均匀泡孔形成和最大夹气以获得极低密度泡沫结构。优选的有机硅表面活性剂包含聚硅氧烷聚氧化烯嵌段共聚物。可用于本发明的一些代表性的有机硅表面活性剂是Momentive's L-5130、L-5180、L-5340、L-5440、L-6100、L-6900、L-6980和L-6988;Air Products DC-193、DC-197、DC-5582和DC-5598;和来自Goldschmidt AG of Essen, Germany的B-8404、B-8407、B-8409和B-8462。在美国专利2,834,748;2,917,480;2,846,458和4,147,847中公开了另一些。该有机硅表面活性剂组分通常以多元醇预混组合物重量的大约0.5重量%至大约5.0重量%,优选大约1.0重量%至大约4.0重量%,更优选大约1.5重量%至大约3.0重量%的量存在于该多元醇预混组合物中。

[0037] 该多元醇预混组合物可任选含有非有机硅表面活性剂,如非有机硅非离子型表面活性剂。这些可包括氧乙基化烷基酚、氧乙基化脂肪醇、石蜡油、蓖麻油酯、蓖麻酸酯、土耳其红油、花生油、石蜡和脂肪醇。优选的非有机硅非离子型表面活性剂是可购自Air Products Corporation的LK-443。当使用非有机硅非离子型表面活性剂时,其通常以多元醇预混组合物重量的大约0.25重量%至大约3.0重量%,优选大约0.5重量%至大约2.5重量%,更优选大约0.75重量%至大约2.0重量%的量存在于该多元醇预混组合物中。

[0038] 本发明的多元醇预混组合物优选含有催化剂。可用的是伯胺、仲胺或叔胺。可用的叔胺催化剂非排他地包括N,N,N',N'',N''-五甲基二乙基三胺、N,N-二环己基甲基胺;N,N-乙基二异丙基胺;N,N-二甲基环己基胺;N,N-二甲基异丙基胺;N-甲基-N-异丙基苄基胺;N-甲基-N-环戊基苄基胺;N-异丙基-N-仲丁基-三氟乙基胺;N,N-二乙基-(α -苯基乙基)胺、N,N,N-三-正丙基胺或其组合。可用的仲胺催化剂非排他地包括二环己基胺;叔丁基异丙基胺;二-叔丁基胺;环己基-叔丁基胺;二-仲丁基胺、二环戊基胺;二-(α -三氟甲基乙基)胺;二-(α -苯基乙基)胺;或其组合。可用的伯胺催化剂非排他地包括:三苯基甲基胺和1,1-二乙基-正丙基胺。

[0039] 其它可用的胺包括吗啉、咪唑、含醚化合物等。这些包括

[0040] 二吗啉并二乙基醚

[0041] N-乙基吗啉

[0042] N-甲基吗啉

[0043] 双(二甲基氨基乙基)醚

[0044] 咪唑

[0045] 正甲基咪唑

[0046] 1,2-二甲基咪唑

[0047] 二吗啉并二甲基醚

[0048] N,N,N',N',N'',N''-五甲基二亚乙基三胺

[0049] N,N,N',N',N'',N''-五乙基二亚乙基三胺

[0050] N,N,N',N',N'',N''-五甲基二亚丙基三胺

[0051] 双(二乙基氨基乙基)醚

[0052] 双(二甲基氨基丙基)醚。

[0053] 使用本文所述的组合物制备聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫可遵循本领域中公知的下列任何方法,参见Saunders和Frisch, 第I和II卷,Polyurethanes Chemistry and technology, 1962, John Wiley and Sons, New York, N. Y.或Gum, Reese, Ulrich, Reaction Polymers, 1992, Oxford University Press, New York, N.Y.或Klempner and Sendjarevic, Polymeric Foams and Foam Technology, 2004, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, OH.通常,通过合并异氰酸酯、多元醇预混组合物和其它材料,如阻燃剂、着色剂或其它添加剂来制备聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫。这些泡沫可以是刚性、挠性或半刚性的,并可具有闭孔结构、开孔结构或开孔和闭孔的混合物。

[0054] 在许多应用中在预混配方中提供聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫的组分是方便的。最通常,将泡沫配方预混成两种组分。异氰酸酯和任选异氰酸酯相容原材料,包括但不限于发泡剂和某些有机硅表面活性剂,构成第一组分,常称作“A”组分。包括表面活性剂、催化剂、发泡剂和任选其它成分的多元醇混合物组合物构成第二组分,常称作“B”组分。在任何给定用途中,“B”组分并非含有所有上列组分,例如如果阻燃性不是所需泡沫性质,一些配方省略阻燃剂。相应地,通过将A和B方组分合在一起——对小制品而言通过手动混合并优选通过机械混合技术,容易制备聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫,以形成块、厚板、层合材料、现场浇注板和其它物品、喷施泡沫、泡沫体等。任选地,其它成分,如阻燃剂、着色剂、辅助发泡剂、水和甚至其它多元醇可作为料流添加至混合头或反应点。但是,最方便地,除水外,它们都合并到如上所述的一个B组分中。

[0055] 可以通过使有机多异氰酸酯和上述多元醇预混组合物反应来形成适用于形成聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫的可发泡组合物。在聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫合成中可以使用任何有机多异氰酸酯,包括脂族和芳族多异氰酸酯。合适的有机多异氰酸酯包括聚氨酯化学领域中公知的脂族、脂环族、芳脂族、芳族和杂环异氰酸酯。例如在美国专利4,868,224; 3,401,190; 3,454,606; 3,277,138; 3,492,330; 3,001,973; 3,394,164; 3,124,605; 和3,201,372中描述了这些。优选的一类是芳族多异氰酸酯。

[0056] 代表性的有机多异氰酸酯符合下式:

[0057] $R(NCO)_z$

[0058] 其中R是多价有机基团——脂族基团、芳烷基、芳族基团或其混合物,且z是符合R的化合价的整数并且是至少2。本文考虑的有机多异氰酸酯的代表包括例如芳族二异氰酸酯,如2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯的混合物、粗制甲苯二异氰酸酯、亚甲基二苯基二异氰酸酯、粗制亚甲基二苯基二异氰酸酯等;芳族三异氰酸酯,如4,4',4''-三苯甲烷三异氰酸酯、2,4,6-甲苯三异氰酸酯;芳族四异氰酸酯,如4,4'-二甲基二苯基甲烷-2,2',5',5'-四异氰酸酯等;芳烷基多异氰酸酯,如苯二亚甲基二异氰酸酯;脂族多异氰酸酯,如六亚甲基-1,6-二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯甲酯等;和它们

的混合物。其它有机多异氰酸酯包括多亚甲基多苯基异氰酸酯、氢化亚甲基二苯基异氰酸酯、间-亚苯基二异氰酸酯、亚萘基-1,5-二异氰酸酯、1-甲氧基亚苯基-2,4-二异氰酸酯、4,4'-亚联苯基二异氰酸酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-联苯二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯和3,3'-二甲基二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯；典型的脂族多异氰酸酯是亚烷基二异氰酸酯，如三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯和六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)等；典型的芳族多异氰酸酯包括间和对亚苯基二异氰酸酯、多亚甲基多苯基异氰酸酯、2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯、邻联茴香胺二异氰酸酯、邻联甲苯异氰酸酯(bitoylene isocyanate)、亚萘基1,4-二异氰酸酯、双(4-异氰酸根合苯基)亚甲基、双(2-甲基-4-异氰酸根合苯基)甲烷等。优选的多异氰酸酯是多亚甲基多苯基异氰酸酯，特别是含有大约30至大约85重量%亚甲基双(苯基异氰酸酯)的混合物，该混合物的其余部分包含官能度高于2的多亚甲基多苯基多异氰酸酯。通过本领域中已知的常规方法制备这些多异氰酸酯。在本发明中，多异氰酸酯和多元醇以产生大约0.9至大约5.0的NCO/OH化学计量比的量实用。在本发明中，NCO/OH当量比优选为大约1.0或更大和大约3.0或更小，理想范围是大约1.1至大约2.5。尤其合适的有机多异氰酸酯包括多亚甲基多苯基异氰酸酯、亚甲基双(苯基异氰酸酯)、甲苯二异氰酸酯或其组合。

[0059] 在聚异氰脲酸酯泡沫的制备中，三聚催化剂用于将该掺合物与过量A组分一起转变成聚异氰脲酸酯-聚氨酯泡沫。所用三聚催化剂可以是本领域技术人员已知的任何催化剂，包括但不限于，甘氨酸盐、叔胺三聚催化剂、季铵羧酸盐和碱金属羧酸盐和各种类型催化剂的混合物。这些类别内的优选物类是乙酸钾、辛酸钾和N-(2-羟基-5-壬基苯酚)甲基-N-甲基甘氨酸盐。

[0060] 也可以优选以反应物的不多于大约20重量%的量并入常规阻燃剂。任选阻燃剂包括三(2-氯乙基)磷酸酯、三(2-氯丙基)磷酸酯、三(2,3-二溴丙基)磷酸酯、三(1,3-二氯丙基)磷酸酯、三(2-氯异丙基)磷酸酯、磷酸三甲苯酯、三(2,2-二氯异丙基)磷酸酯、N,N-双(2-羟乙基)氨基甲基磷酸二乙酯、甲基磷酸二甲酯、三(2,3-二溴丙基)磷酸酯、三(1,3-二氯丙基)磷酸酯和四-(2-氯乙基)亚乙基二磷酸酯、磷酸三乙酯、磷酸二铵、各种卤代芳族化合物、氧化锑、三水合铝、聚氯乙烯、三聚氰胺等。其它任选成分可包括0至大约7%水，其与异氰酸酯化学反应以产生二氧化碳。这种二氧化碳充当辅助发泡剂。在本发明的情况下，水不能添加到多元醇掺合物中，但如果使用，可以作为独立化学料流添加。甲酸也用于通过与异氰酸酯反应来产生二氧化碳并任选添加到“B”组分中。

[0061] 除之前描述的成分外，在泡沫制备中可包括其它成分，如染料、填料、颜料等。分散剂和泡孔稳定剂可并入本掺合物中。本文所用的常规填料包括例如硅酸铝、硅酸钙、硅酸镁、碳酸钙、硫酸钡、硫酸钙、玻璃纤维、炭黑和二氧化硅。如果使用，填料通常以按重量计每100份多元醇大约5份至100份的量存在。本文中可用的颜料可以是任何常规颜料，如二氧化钛、氧化锌、氧化铁、氧化锑、铬绿、铬黄、铁蓝赭石(iron blue siennas)、钼铬橙(molybdate orange)和有机颜料，如对位红(para reds)、联苯胺黄(benzidine yellow)、甲苯胺红(toluidine red)、调色剂和酞菁。

[0062] 制成的聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫的密度可以为大约0.5磅/立方英尺至大约60磅/立方英尺，优选大约1.0至20.0磅/立方英尺，最优选大约1.5至6.0磅/立方英尺不等。所得密度取决于在A和/或B组分中存在或在制备泡沫时添加多少本发明中公开的发泡剂或发

泡剂混合物+辅助发泡剂,如水或其它助发泡剂的量。这些泡沫可以是刚性、挠性或半刚性泡沫并可具有闭孔结构、开孔结构或开孔和闭孔的混合物。这些泡沫用于各种公知用途,包括但不限于绝热、缓冲、浮选、包装、粘合剂、填隙、工艺品和装饰、和减震。

[0063] 下列非限制性实施例用于例证本发明。

[0064] 实施例1(对比例)

[0065] 多元醇(B组分)配方由100重量份多元醇掺合物、1.5重量份Niax L6900有机硅表面活性剂、1.5重量份水、4.0重量份N,N-二环己基甲基胺(Air Products and Chemicals作为Polycat 12出售)催化剂和8重量份反式-1,3,3,3-四氟丙烯发泡剂构成。总B组分组合物在新制成并与120.0重量份Lupranate M20S聚合异氰酸酯合并时产生具有精细和规则泡孔结构的优质泡沫。泡沫反应性对于现场浇注泡沫是典型的。总B方组合物(115.0份)随后在130 °F下老化336小时,随后与120.0份M20S聚合异氰酸酯合并以制造泡沫。该泡沫的外观极差,存在显著泡孔坍塌。在老化过程中注意到多元醇预混物的显著黄化。

[0066] 实施例2(泡沫试验)

[0067] 多元醇(B组分)配方由100重量份多元醇掺合物、1.5重量份Niax L6900有机硅表面活性剂、0.0重量份水、2.0重量份N,N-二环己基甲基胺(Air Products and Chemicals作为Polycat 12出售)催化剂和8重量份反式-1,3,3,3-四氟丙烯发泡剂构成。总B组分组合物在新制成并与120.0重量份Lupranate M20S聚合异氰酸酯合并时产生具有精细和规则泡孔结构的优质泡沫。泡沫反应性对于现场浇注泡沫是典型的。总B方组合物(114.75份)随后在130 °F下老化336小时,随后与120.0份M20S聚合异氰酸酯合并以制造泡沫。该泡沫的外观优异,没有泡孔坍塌迹象。在老化过程中仅注意到多元醇预混物的轻微黄化。该泡沫表现出可接受的k-值。本文所用的k-值是指在1小时内透过1平方英尺1英寸厚均匀材料传导的热能传递速率,其中垂直横跨该材料的两个表面存在1华氏度差异。

[0068] 实施例3(对比例)

[0069] 多元醇(B组分)配方由100重量份多元醇掺合物、1.5重量份Niax L6900有机硅表面活性剂、1.5重量份水、1.2重量份N,N,N',N',N'',N''-五甲基二乙基三胺(Air Products and Chemicals作为Polycat 5出售)催化剂和8重量份反式-1-氯-3,3,3-四氟丙烯发泡剂构成。总B组分组合物在新制成并与120.0重量份Lupranate M20S聚合异氰酸酯合并时产生具有精细和规则泡孔结构的优质泡沫。泡沫反应性是现场浇注泡沫所典型的。总B方组合物(115.0份)随后在130 °F下老化336小时,随后与120.0份M20S聚合异氰酸酯合并以制造泡沫。该泡沫的外观极差,几乎100%泡孔坍塌。在老化过程中注意到多元醇预混物的显著黄化。

[0070] 实施例4(泡沫试验)

[0071] 多元醇(B组分)配方由100重量份多元醇掺合物、1.5重量份Niax L6900有机硅表面活性剂、0.0重量份水、1.2重量份N,N,N',N',N'',N''-五甲基二乙基三胺(Air Products and Chemicals作为Polycat 5出售)催化剂和8重量份反式-1,3,3,3-四氟丙烯发泡剂构成。总B组分组合物在新制成并与120.0重量份Lupranate M20S聚合异氰酸酯合并时产生具有精细和规则泡孔结构的优质泡沫。泡沫反应性是现场浇注泡沫所典型的。总B方组合物(114.75份)随后在130 °F下老化336小时,随后与120.0份M20S聚合异氰酸酯合并以制造泡沫。该泡沫的外观优异,只有适中的泡孔坍塌迹象。在老化过程中仅注意到多元醇预混物的

轻微黄化。