



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104114243 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 22

(21) 申请号 201380009235. 0

(22) 申请日 2013. 02. 14

(30) 优先权数据

61/599993 2012. 02. 17 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 08. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/026133 2013. 02. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/123184 EN 2013. 08. 22

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 M. L. 罗宾 J. A. 克里兹佐 G. 洛

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

(51) Int. Cl.

A62D 1/00 (2006. 01)

C09K 5/04 (2006. 01)

C09K 3/30 (2006. 01)

C08J 9/14 (2006. 01)

A62D 1/02 (2006. 01)

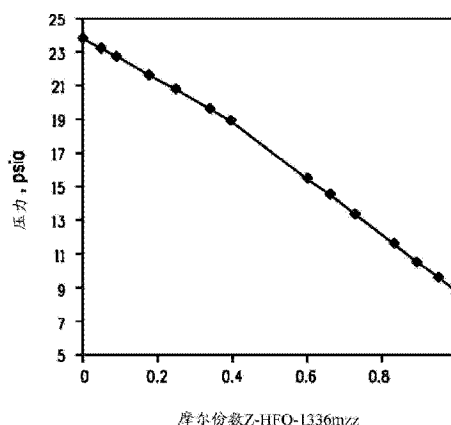
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的类共沸混合物及其用途

(57) 摘要

本发明公开了类共沸混合物。所述类共沸混合物为 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和 E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的混合物。本发明还公开了通过使用此类类共沸混合物作为发泡剂来制备热塑性或热固性泡沫的方法。本发明还公开了通过使用此类类共沸混合物来制冷的方法。本发明还公开了使用此类类共沸混合物作为溶剂的方法。本发明还公开了通过使用此类类共沸混合物来制备气溶胶产品的方法。本发明还公开了使用此类类共沸混合物作为热传递介质的方法。本发明还公开了通过使用此类类共沸混合物来灭火或抑燃的方法。本发明还公开了使用此类类共沸混合物作为电介质的方法。本发明还公开了泡沫形成混合物,所述泡沫形成混合物包含此类类共沸混合物和具有两个或更多个活性氢的含活性氢的化合物。



1. 类共沸组合物,所述类共沸组合物基本上由以下组成:
 - (a) Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯 ;和
 - (b) E-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯 ;其中所述 E-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯以与所述 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯形成类共沸组合的有效量存在。
2. 制备热塑性或热固性泡沫的方法,所述方法包括使用权利要求 1 所述的类共沸组合物作为发泡剂。
3. 制冷的方法,所述方法包括冷凝权利要求 1 所述的类共沸组合物,并且随后在待冷却的所述主体附近蒸发所述类共沸组合物。
4. 方法,所述方法包括使用权利要求 1 所述的类共沸组合物作为溶剂。
5. 制备气溶胶产品的方法,所述方法包括使用权利要求 1 所述的类共沸组合物作为推进剂。
6. 方法,所述方法包括使用权利要求 1 所述的类共沸组合物作为热传递介质。
7. 灭火或抑燃的方法,所述方法包括使用权利要求 1 所述的类共沸组合物作为灭火剂或抑燃剂。
8. 方法,所述方法包括使用权利要求 1 所述的类共沸组合物作为电介质。
9. 泡沫形成组合物,所述泡沫形成组合物包含:
 - (a) 权利要求 1 所述的类共沸组合物 ;和
 - (b) 具有两个或更多个活性氢的含活性氢的化合物。
10. 制备闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫的方法,所述方法包括 :使有效量的权利要求 9 所述的泡沫形成组合物与适宜的多异氰酸酯反应。
11. 闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫,所述闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫由有效量的权利要求 9 所述的泡沫形成组合物与适宜的多异氰酸酯的反应制得。

Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的类共沸组合物及其用途

技术领域

[0001] 本公开涉及 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和 E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的类共沸组合物。

背景技术

[0002] 在过去的几十年中,许多产业致力于寻找损耗臭氧的氯氟烃(CFC)和氢氯氟烃(HCFC)的替代物。CFC和HCFC已被用于范围广泛的应用中,包括它们用作气溶胶推进剂、制冷剂、清洁剂、热塑性和热固性泡沫的膨胀剂、热传递介质、气体电介质、灭火剂和阻燃剂、动力循环工作流体、聚合反应介质、颗粒移除流体、载液、抛光研磨剂、以及置换干燥剂。在寻求这些多功能化合物的替代物过程中,许多产业转向使用氢氟烃(HFC)。

[0003] HFC对同温层臭氧不具有破坏性,但是由于它们促进“温室效应”而受到关注,即它们促进全球变暖。由于它们会促进全球变暖,因此HFC已受到详细审查,并且它们的广泛应用将来也会受到限制。因此,需要对同温层臭氧不具有破坏性并且还具有低全球变暖潜势(GWP)的组合物。据信某些氢氟烯烃 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$, FC-1336mzz, HF0-1336mzz)满足这两个要求。

[0004] 基于多异氰酸酯的闭孔泡沫被广泛用于绝缘用途,例如用于建筑构造以及用于制造节能电气设备。在建筑工业中,聚氨酯/聚异氰脲酸酯规格板材由于其隔热性能和承载能力而被用做屋顶材料和覆面材料。模浇和喷雾聚氨酯泡沫被广泛用于多种应用中,包括使屋顶隔热、使大型设备诸如储罐隔热、使设备诸如冷藏机和冷冻机隔热、使冷藏卡车和机械冷藏列车隔热等等。

[0005] 所有这些各种类型的聚氨酯/聚异氰脲酸酯泡沫的制造需要发泡剂来进行。绝热泡沫依赖于使用卤代烃发泡剂,不仅可使聚合物发泡,而且主要是由于它们具有低蒸气热导率(非常重要的隔热值特征)。

发明内容

[0006] 本公开提供了基本上由(a)Z-HF0-1336mzz和(b)E-HF0-1336mzz组成的组合物;其中所述E-HF0-1336mzz与Z-HF0-1336mzz形成类共沸混合物的有效量存在。

附图说明

[0007] 图1:图1为约20.0℃温度下Z-HF0-1336mzz和E-HF0-1336mzz的类共沸组合物的图示。

具体实施方式

[0008] 在许多应用中,期望使用单一的纯组分或共沸或类共沸混合物。例如,当发泡剂组合物(还被称为泡沫膨胀剂或泡沫膨胀组合物)不是单一的纯组分或共沸或类共沸混

合物时,所述组合物在其应用于成泡过程期间会发生变化。这种组成变化会不利地影响处理,或者在应用中导致性能变差。同样,在制冷应用中,制冷剂通常在操作期间经由轴密封件、软管连接、焊接接头和接折线中的裂缝而流失。此外,所述制冷剂可在制冷设备的维护过程期间,被释放到大气中。如果所述制冷剂不是单一的纯组分或共沸或类共沸组合物,则当从制冷设备渗漏或排放到大气中时,所述制冷剂组成会变化。制冷剂组成的变化会导致制冷剂变得易燃,或导致具有较差的制冷性能。因此,在这些和其它应用中需要使用共沸或类共沸混合物,例如包含 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(Z-CF₃CH=CHCF₃, Z-FC-1336mzz, Z-HFO-1336mzz)和 E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(E-CF₃CH=CHCF₃, E-FC-1336mzz, E-HFO-1336mzz)的共沸或类共沸混合物。

[0009] 在提出下述实施例详情之前,先定义或阐明一些术语。

[0010] HFO-1336mzz 可作为两种构型异构体 E 或 Z 中的一种存在。如本文所用, HFO-1336mzz 是指异构体 Z-HFO-1336mzz 或 E-HFO-1336mzz, 以及此类异构体的任何组合或混合物。

[0011] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其他变型均旨在涵盖非排他性的包括。例如,包括要素列表的工艺、方法、制品或设备不必仅限于那些要素,而是可以包括未明确列出的或该工艺、方法、制品或设备所固有的其它要素。此外,除非有相反的明确说明,“或”是指包含性的“或”,而不是指排他性的“或”。例如,以下中任一者均满足条件 A 或 B:A 是真的(或存在的)且 B 是假的(或不存在的)、A 是假的(或不存在的)且 B 是真的(或存在的)、以及 A 和 B 都是真的(或存在的)。

[0012] 同样,使用“一个”或“一种”来描述本文所描述的要素和组分。这样做仅是为了方便并且对本发明的范围给出一般含义。该描述应被理解为包括一个或至少一个,并且除非明显地另有所指,单数还包括复数。

[0013] 除非另有定义,本文所用的所有技术和科学术语的含义均与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的一样。如发生矛盾,以本说明书及其包括的定义为准。尽管与本文所述的那些方法和材料的类似者或等同者均可用于本发明实施例的实践或检验,但合适的方法和材料是如下文所述的那些。此外,材料、方法和例子仅是例证性的,并且不旨在进行限制。

[0014] 当数量、浓度或其它数值或参数以范围、优选范围或优选上限数值和/或优选下限数值的列表形式给出时,它应理解为具体地公开由任何范围上限或优选数值和任何范围下限或优选数值的任何一对所构成的所有范围,而不管所述范围是否被单独地公开。凡在本文中给出某一数值范围之处,该范围都意在包括其端点,以及位于该范围内的所有整数和分数,除非另行指出。

[0015] Z-HFO-1336mzz 是已知化合物,并且可通过用林德乐催化剂和氢气选择性氢化六氟-2-丁炔来制得,如美国专利公布 2008-0269532 中所公开的。

[0016] E-HFO-1336mzz 也是已知的化合物,并能通过 1,2-氯-1,1,4,4,4-五氟丁烷与干燥的 KF 在蒸馏过的环丁砜中反应制得,如公开于美国专利 5,463,150 中。

[0017] Z-HFO-1336mzz 和 E-HFO-1336mzz 的类共沸组合物

[0018] 本申请包括基本上由 (a) Z-HFO-1336mzz 和 (b) E-HFO-1336mzz 组成的组合物;其中所述 E-HFO-1336mzz 以与 Z-HFO-1336mzz 形成类共沸混合物的有效量存在。

[0019] 有效量是指当与 Z-HF0-1336mzz 组合时导致形成类共沸混合物的 E-HF0-1336mzz 的量。该定义包括每种组分的量,所述量可根据施加在所述组合物上的压力而变化,前提条件是所述类共沸组合物在不同的压力下持续存在,但却具有可能不同的沸点。因此,有效量包括在不同于本文所述的温度或压力下形成类共沸组合物的本发明的组合物中每种组分的量,诸如以重量百分比或摩尔百分比表示的量。

[0020] 如本领域所认识到的,共沸组合物是两种或更多种不同组分的混合物,当在给定压力下为液体形式时,所述混合物将在基本上恒定的温度下沸腾,所述温度可以高于或低于单独组分的沸腾温度,并且将提供基本上与经历沸腾的整个液体组成相同的蒸气组成。(参见例如 M.F.Doherty 和 M.F.Malone 的“Conceptual Design of Distillation Systems”, McGraw-Hill (New York), 2001, 185-186, 351-359)。

[0021] 因此,共沸组合物的基本特征是:在给定压力下,液体组合物的沸点是固定的,并且沸腾组合物上方的蒸气组成基本上就是整个沸腾液体组合物的组成(即,未发生液体组合物组分的分馏)。本领域还认识到,当共沸组合物在不同压力下经历沸腾时,共沸组合物中每种组分的沸点和重量百分比均可变化。因此,特征在于在特定压力下具有固定的沸点的共沸组合物可从以下几方面进行定义:存在于组分之间的独特关系、或所述组分的组成范围、或所述组合物中每种组分的精确重量百分比。

[0022] 对于本发明的目的而言,类共沸组合物是指行为类似共沸组合物的组合物(即沸腾或蒸发时具有恒沸特性或无分馏趋势)。因此,在沸腾或蒸发期间,如果蒸气和液体组成发生一些变化,则也仅发生最小程度或可忽略程度的变化。这与非类共沸组合物形成对比,在所述非类共沸组合物中,蒸气和液体组成在沸腾或蒸发期间发生显著程度的变化。

[0023] 此外,类共沸组合物表现出几乎无压差的露点压和泡点压。也就是说,给定温度下,露点压和泡点压的差值是很小的值。在本发明中,露点压和泡点压的差值小于或等于 5% (基于泡点压) 的组合物被认为是类共沸的。

[0024] 本领域认识到,当体系的相对挥发度接近 1.0 时,所述体系被定义为形成共沸或类共沸组合物。相对挥发度是组分 1 的挥发度与组分 2 的挥发度的比率。蒸气态的组分与液态的组分的摩尔份数的比率为所述组分的挥发度。

[0025] 可使用被称为 PTx 方法的方法来测定任何两种化合物的相对挥发度。可等温或等压测定汽-液平衡 (VLE),从而测定相对挥发度。等温方法需要测定已知组成的混合物在恒定温度下的总压力。在该方法中,测定两种化合物的不同组合物在恒定的温度下在已知体积的单元中的总绝对压力。等压方法需要测定已知组成的混合物在恒定压力下的温度。在此方法中,测定在恒定压力下含有两种化合物的不同组合物在已知体积的单元中的温度。PTx 方法的使用更详细地描述于由 Harold R. Null 撰写的“Phase Equilibrium in Process Design” (Wiley-Interscience Publisher, 1970 年) 第 124 至 126 页中。

[0026] 通过使用活度系数方程模型诸如非随机两液体 (Non-Random, Two-Liquid) (NRTL) 方程来表示液相非理想因素,可将这些量度转换成 PTx 单元中平衡蒸气和液体组成。活度系数方程诸如 NRTL 方程的应用更详细地描述于由 Reid、Prausnitz 和 Poling 撰写、由 McGraw Hill 公布的“The Properties of Gases and Liquids”第 4 版第 241 至 387 页,以及由 Stanley M. Walas 撰写、由 Butterworth Publishers 公布的“Phase Equilibria in Chemical Engineering”(1985 年) 第 165 至 244 页中。不受任何理论或解释的束缚,据信

NRTL 方程与 PTx 单元数据一起可足以预测本发明 Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz 组合物的相对挥发度,因而可预测这些混合物在多级分离设备诸如蒸馏塔中的行为。

[0027] 通过实验发现, Z-HFO-1336mzz 和 E-HFO-1336mzz 形成类共沸混合物。

[0028] 使用上述的 PTx 方法来测定该二元对的相对挥发度。测定各种二元混合物在恒定的温度下在已知体积的 PTx 单元中的压力。然后使用 NRTL 方程将这些量度还原成所述单元中的平衡蒸气和液体组成。

[0029] Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz 混合物在 PTx 单元中的所测压力与组成的关系曲线示于图 1 中,其以图形方式示出了在约 20.0°C 和约 22 至约 24psia 范围内的压力下形成基本上由 1-10 摩尔% Z-HFO-1336mzz 和 99-90 摩尔% E-HFO-1336mzz 组成的类共沸混合物,并且还示出在约 20.0°C 和约 9 至约 10psia 范围内的压力下形成基本上由 96-99 摩尔% Z-HFO-1336mzz 和 4-1 摩尔% E-HFO-1336mzz 组成的类共沸混合物。

[0030] 根据计算,基本上由 1-28 摩尔% Z-HFO-1336mzz 和 99-72 摩尔% E-HFO-1336mzz 组成的类共沸混合物在约 -40°C 至约 120°C 范围内的温度下形成(即超出该温度范围,所述混合物在特定温度下的露点压力与泡点压力之差小于或等于 5% (基于泡点压力))。此外,基本上由 85-99 摩尔% Z-HFO-1336mzz 和 15-1 摩尔% E-HFO-1336mzz 组成的类共沸混合物在约 -40°C 至约 120°C 范围内的温度下形成(即超出该温度范围,所述混合物在特定温度下的露点压力与泡点压力之差小于或等于 5% (基于泡点压力))。

[0031] 类共沸混合物的一些实施列于表 1 中。

[0032] 表 1:类共沸混合物

[0033]

组分	T(°C)	摩尔百分比范围
Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz	-40	1-6/99-94 和 98-99/2-1
Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz	-20	1-7/99-93 和 97-99/3-1
Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz	0	1-9/99-91 和 97-99/3-1
Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz	20	1-10/99-90 和 96-99/4-1
Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz	40	1-12/99-88 和 95-99/5-1
Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz	60	1-15/99-85 和 94-99/6-1
Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz	80	1-17/99-83 和 92-99/8-1
Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz	100	1-22/99-78 和 90-99/10-1
Z-HFO-1336mzz/E-HFO-1336mzz	120	1-28/99-72 和 85-99/15-1

[0034] 本发明的类共沸混合物可由任何便利的方法来制成,包括混合或组合所需的量。在本发明的一个实施例中,通过称量所需的组分量,然后将它们合并适当的容器中来制备类共沸混合物。

[0035] Z-HFO-1336mzz 和 E-HFO-1336mzz 类共沸组合物的应用

[0036] 本发明的类共沸组合物可用于范围广泛的应用中,包括将它们用作气溶胶推进剂、制冷剂、溶剂、清洁剂、热塑性和热固性泡沫的发泡剂(泡沫膨胀剂)、热传递介质、气体电介质、灭火剂和抑燃剂、动力循环工作流体、聚合反应介质、颗粒移除流体、载液、抛光研磨剂、以及置换干燥剂。

[0037] 本发明的一个实施例提供了用于制备热塑性或热固性泡沫的方法。所述方法包括使用类共沸组合物作为发泡剂,其中所述类共沸组合物基本上由 Z-HFO-1336mzz 和 E-HFO-1336mzz 组成。

[0038] 本发明的另一个实施例提供了用于制冷的方法。所述方法包括冷凝类共沸组合物,然后在待冷却主体的附近蒸发所述类共沸组合物,其中所述类共沸组合物基本上由 Z-HFO-1336mzz 和 E-HFO-1336mzz 组成。

[0039] 本发明的另一个实施例提供了使用类共沸组合物作为溶剂的方法,其中所述类共沸组合物基本上由 Z-HFO-1336mzz 和 E-HFO-1336mzz 组成。

[0040] 本发明的另一个实施例提供了制备气溶胶产品的方法。所述方法包括使用类共沸组合物作为推进剂,其中所述类共沸组合物基本上由 Z-HFO-1336mzz 和 E-HFO-1336mzz 组成。

[0041] 本发明的另一个实施例提供了使用类共沸组合物作为热传递介质的方法,其中所述类共沸组合物基本上由 Z-HFO-1336mzz 和 E-HFO-1336mzz 组成。

[0042] 本发明的另一个实施例提供了用于灭火或阻燃的方法。所述方法包括使用类共沸组合物作为灭火剂或抑燃剂,其中所述类共沸组合物基本上由 Z-HFO-1336mzz 和 E-HFO-1336mzz 组成。

[0043] 本发明的另一个实施例提供了使用类共沸组合物作为电介质的方法,其中所述类共沸组合物基本上由 Z-HFO-1336mzz 和 E-HFO-1336mzz 组成。

[0044] 包含 Z-HFO-1336mzz 和 E-HFO-1336mzz 类共沸组合物的泡沫形成组合物

[0045] 本申请还包括泡沫形成组合物,所述组合物包含:(a)如本公开中所述的 Z-HFO-1336mzz 和 E-HFO-1336mzz 的类共沸组合物;和(b)具有两个或更多个活性氢的含活性氢的化合物。

[0046] Z-HFO-1336mzz 和 E-HFO-1336mzz 的类共沸组合物可用于制备聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫的发泡剂。通常,使 Z-HFO-1336mzz 和 E-HFO-1336mzz 在与泡沫形成组合物中其它组分混合之前混合。作为另外一种选择,可使一种与部分或所有其它组分混合,然后混入另一种。例如,可使 Z-HFO-1336mzz 首先与泡沫形成组合物中的其它组分混合,然后加入 E-HFO-1336mzz。

[0047] 本公开的含活性氢化合物可包括具有两个或更多个包含与异氰酸酯基团反应的活性氢原子的基团的化合物,如美国专利公开 4,394,491 中描述的。此类化合物例子具有至少两个羟基每分子,并且更具体地讲包括多元醇,诸如聚醚或聚酯多元醇。此类多元醇例子是当量为约 50 至约 700,一般为约 70 至约 300,更典型为约 90 至约 270 并且带有至少 2 个羟基,一般 3 至 8 个此类基团的那些。

[0048] 适宜多元醇的例子包括聚酯多元醇,诸如芳族聚酯多元醇,例如由废聚对苯二甲酸乙二酯(PET)与二醇诸如二甘醇酯交换制得的那些,或由邻苯二甲酸酐与二醇反应制得

的那些。所得聚酯多元醇还可与乙烯-和/或环氧丙烷-反应形成包含额外的内部亚烷基氧基的扩展聚酯多元醇。

[0049] 适宜多元醇的例子还包括聚醚多元醇,诸如聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、具有末端羟基的混合聚环氧乙烷-环氧丙烷等等。其它适宜多元醇可由环氧乙烷和/或环氧丙烷与引发剂的反应制得,所述引发剂具有2至16个,一般3至8个例如甘油、季戊四醇和碳水化合物诸如山梨醇、葡萄糖、蔗糖等多羟基化合物中存在的羟基。适宜的聚醚多元醇还包括基于脂肪族胺或芳族胺的多元醇。

[0050] 本申请还包括制备闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫的方法,所述方法包括:使有效量的本公开泡沫形成组合物与适宜的多异氰酸酯反应。

[0051] 通常,在与适宜多异氰酸酯反应之前,使上文所述含活性氢的化合物以及任选的其它添加剂与发泡剂混合,以形成泡沫形成组合物。此类泡沫形成组合物通常在本领域被称为异氰酸酯反应预混物或B端组合物。本发明的泡沫形成组合物可以对本领域技术人员而言便捷的任何方式制得,包括简单称量所需量的每种组分,之后在适当的容器中,在适宜的温度和压力下将它们混合。

[0052] 当制备基于多异氰酸酯的泡沫时,多异氰酸酯反应物与含活性氢化合物的比例通常被选择成使得异氰酸酯基团当量与活性氢基团当量的比率(即泡沫指数)为约0.9至约10,并且在大多数情况下为约1至约4。

[0053] 虽然可在本发明方法中使用任何适宜的多异氰酸酯,但是可用于制备基于多异氰酸酯的泡沫的适宜多异氰酸酯例子包括至少一种芳族多异氰酸酯、脂族多异氰酸酯和脂环族多异氰酸酯等等。这些化合物的代表性成员包括二异氰酸酯,诸如间苯二异氰酸酯或对苯二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、环己烷-1,6-二异氰酸酯、环丁烷-1,4-二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、甲基环己烷二异氰酸酯(和异构体)、萘-1,5-二异氰酸酯、1-甲基苯基-2,4-苯基二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、4,4'-联苯二异氰酸酯和3,3'-二甲氧基-4,4'-联苯二异氰酸酯以及3,3'-二甲基二苯基丙烷-4,4'-二异氰酸酯;三异氰酸酯,诸如甲苯-2,4,6-三异氰酸酯,和多异氰酸酯诸如4,4'-二甲基二苯基甲烷-2,2,5,5'-四异氰酸酯,以及各种不同的多亚甲基多苯基多异氰酸酯,它们的混合物等等。

[0054] 在本发明的实践中,还可使用粗制多异氰酸酯,诸如通过将包含甲苯二胺的混合物光气化获得的粗制甲苯二异氰酸酯,或通过将粗制二苯基甲烷二胺光气化获得的粗制二苯基甲烷二异氰酸酯。此类化合物的具体例子包括亚甲基桥联的多苯基多异氰酸酯,这应归于它们交联聚氨酯的能力。

[0055] 在制备基于多异氰酸酯的泡沫中,通常期望使用微量添加剂。其中这些添加剂包括本领域熟知的下列一种或多种成员:催化剂、表面活性剂、阻燃剂、防腐剂、着色剂、抗氧化剂、增强剂、填料、抗静电剂等等。

[0056] 根据所述组合物,可使用表面活性剂以在固化时稳定发泡反应混合物。此类表面活性剂一般包含液体或固体有机硅氧烷化合物。所述表面活性剂的用量应足以稳定发泡反应混合物,防止塌缩,并且防止形成不均匀的大孔隙。在本发明的一个实施例中,使用按所有发泡成分(即发泡剂+含活性氢化合物+多异氰酸酯+添加剂)总重量计约0.1%至约5%的表面活性剂。在本发明的另一个实施例中,使用按所有发泡成分总重量计约1.5%至

约 3% 的表面活性剂。

[0057] 还可使用一种或多种用于含活性氢化合物例如多元醇与多异氰酸酯反应的催化剂。虽然可使用任何适宜的聚氨酯催化剂,但是具体的催化剂包括叔胺化合物和有机金属化合物。示例性的此类催化剂公开于例如美国专利公开 5,164,419 中,其公开内容以引用方式并入本文。例如,本文还可任选使用用于多异氰酸酯三聚反应的催化剂,诸如碱金属醇盐、碱金属羧酸盐、或季铵化合物。以可测定程度增加多异氰酸酯反应速率的量使用此类催化剂。催化剂的典型量按所有发泡成分总重量计为约 0.1% 至约 5%。

[0058] 在用于制备多异氰酸酯基泡沫的方法中,使含活性氢化合物(例如多元醇)、多异氰酸酯以及其它组分接触,充分混合,并且使其膨胀并且固化成泡沫状聚合物。混合设备不是关键性的,并且可使用各种常规类型的搅拌头和喷雾设备。常规设备是指常规用于制备基于异氰酸酯的泡沫的设备、器具和方法,其中使用常规的基于异氰酸酯的泡沫发泡剂,诸如三氯氟甲烷(CCl_3F , CFC-11)。此类常规设备论述于:H. Boden 等人的 Polyurethane Handbook(G. Oertel 编辑,Hanser Publishers,New York,1985) 第 4 章;H. Grunbauer 等人的题目为“Fine Celled CFC-Free Rigid Foam-New Machinery with Low Boiling Blowing Agents”的论文(公布于 1992 年 10 月 21 日-10 月 24 日“Proceedings of the SPI 34th Annual Technical/Marketing Conference”(New Orleans,Louisiana)的“Polyurethanes 92”中);以及 1991 年 9 月 24 日至 26 日 Proceedings of the SPI/ISOPA(Acropolis,Nice,France)在“Polyurethanes World Congress 1991”中公布的 M. Taverna 等人题目为“Soluble or Insoluble Alternative Blowing Agents? Processing Technologies for Both Alternatives,Presented by the Equipment Manufacturer”的论文中。

[0059] 在本发明的一个实施例中,在使多异氰酸酯与含活性氢组分反应之前制备某些原料的预混物。例如,通常有用的是,除多异氰酸酯以外,将多元醇、发泡剂、表面活性剂、催化剂以及其它发泡成分共混,然后使此共混物与多异氰酸酯接触。作为另外一种选择,将所有发泡成分单独引入到混合区域中,在所述混合区域使多异氰酸酯与多元醇接触。还可使所有或部分多元醇与多异氰酸酯预反应以形成预聚物。

[0060] 本发明的组合物和方法适于制备所有类型的膨胀聚氨酯泡沫,包括例如自成皮、RIM 且挠性的泡沫,具体地讲在喷雾式绝热中用作现场模浇设备泡沫,或用作刚性绝热规格板材和层压体的刚性闭孔聚合物泡沫。

[0061] 本申请还包括由有效量的本公开泡沫形成组合物与适宜的多异氰酸酯反应制得的闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫。

[0062] 实例

[0063] 本文所描述的概念将在下列实例中进一步描述,所述实例不限制权利要求中描述的本发明的范围。

[0064] **VORANOL[®] 490** 为得自 Dow Chemical Co 的以蔗糖 / 甘油为起始的聚醚多元醇。

[0065] **VORANOL[®] 391** 为得自 Dow Chemical Co 的以甲苯二胺(o-TDA)为起始的芳族聚醚多元醇。

[0066] **STEPANPOL[®] PS2502A** 为得自 Stepan Co 的聚酯多元醇。

[0067] NIAK Silicone L-6900 为购自 Momentive Performance Materials 的表面活性剂,所述表面活性剂包含 60-90% 的硅氧烷聚亚烷基氧化物共聚物和 10-30% 的聚环氧烷。

[0068] POLYCAT[®] 8 为得自 Air Products Inc 的 N,N- 二甲基环己胺。

[0069] POLYCAT[®] 5 为得自 Air Products Inc 的五甲基二亚乙基三胺。

[0070] CURITHANE[®] 52 为得自 Air Products Inc 的 2- 甲基 (n- 甲基氨基 b- 乙酸钠壬基苯酚)。

[0071] PAPI 27 为得自 Dow Chemical Co 的多亚甲基多苯基异氰酸酯。

[0072] 实例 1

[0073] 在实例 1 中,使用 3 重量% E-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯和 97 重量% Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯的类共沸发泡剂组合物,制备聚氨酯泡沫。泡沫形成组合物示于表 2 中。所得泡沫的 k- 因子和其它性能示于表 3 中。所述泡沫表现出良好的尺寸稳定性和泡孔结构,并且具有 1.7pcf (磅 / 立方英尺) 的密度。

[0074] 所谓“乳稠时间”是指从含活性氢化合物与多异氰酸酯混合开始直到泡沫开始出现并且混合物颜色开始变化时结束的时间段。

[0075] “发泡时间”是指从含活性氢化合物与多异氰酸酯混合开始直到停止发泡时结束的时间段。

[0076] 所谓“不粘时间”是指从含活性氢化合物与多异氰酸酯混合开始直到泡沫表面不再发粘时结束的时间段。

[0077] “初始 k- 因子”旨在涉及聚合物泡沫的热导率,所述热导率在泡沫形成约 1 天并且变得无粘性后,在 75° F 平均温度下测得。

[0078] 发泡剂 Z-HFO-1336mzz 和 E-HFO-1336mzz 预混形成类共沸混合物,所述混合物包含 3 重量% 的 E-HFO-1336mzz 和 97 重量% 的 Z-HFO-1336mzz。

[0079] 用手将多元醇、表面活性剂、催化剂和上文制得的发泡剂混合物 (3 重量% E-HFO-1336mzz 和 97 重量% Z-HFO-1336mzz) 预混,然后与多异氰酸酯混合。每种组分的量以按所述多元醇总重量计的重量份 (pbw) 形式示于表 2 中。将所得混合物倒入到 8" × 8" × 2.5" 纸箱中以形成聚氨酯泡沫。

[0080] 表 2: 聚氨酯制剂

[0081]

组分	数量 (pbw)
VORANOL [®] 490	40
VORANOL [®] 391	35
STEPANPOL [®] PS2502A	25
NIAX Silicone L-6900	6.0
POLYCAT [®] 8	3.0
POLYCAT [®] 5	0.38
CURITHANE [®] 52	0.50
水	1.7
发泡剂组合物	42.1
Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯	40.79
E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯	1.26
PAPI 27	148
泡沫指数	1.2

[0082] 表 3 : 聚氨酯泡沫特性

[0083]

乳稠时间 (秒)	9
发泡时间 (秒)	65
不粘时间 (秒)	75
泡沫密度 (磅每立方英尺)	1.7
初始 k- 因子 (Btu · in/ft ² · h · ° F)	0.136

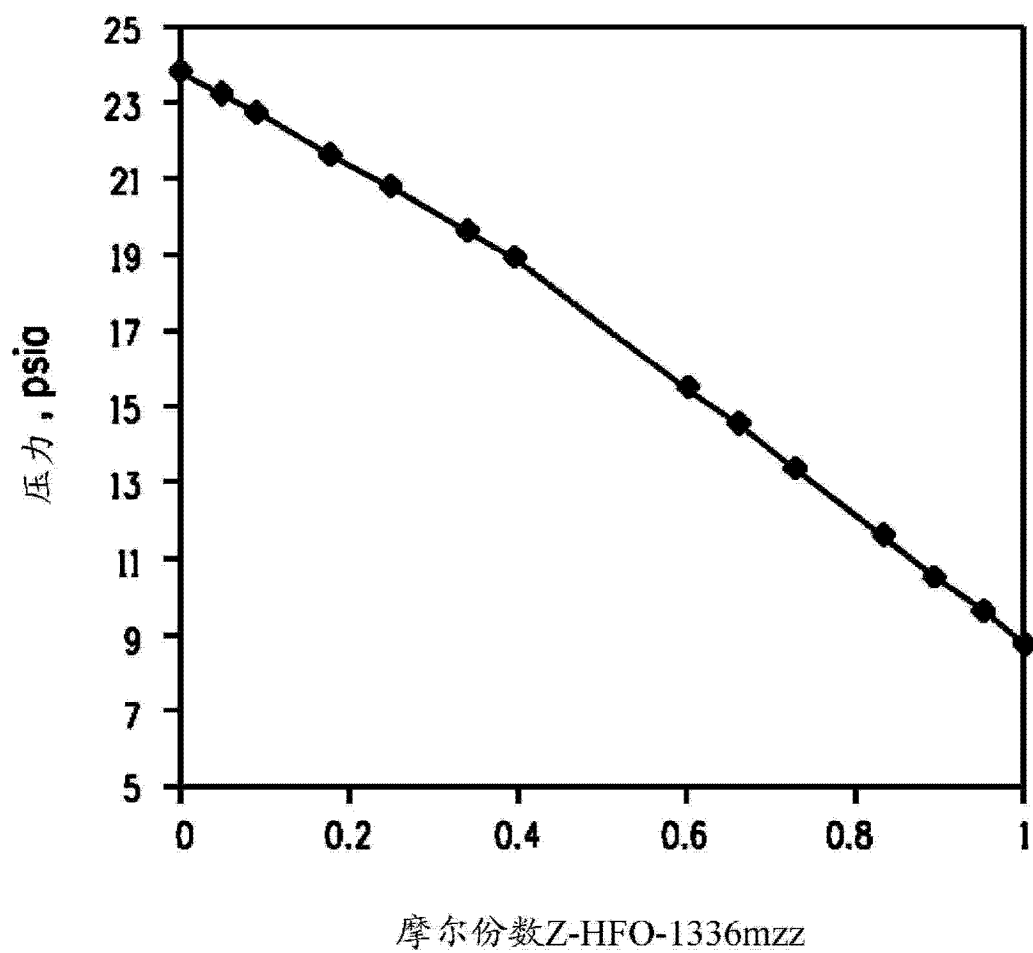


图 1