



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102906142 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201180020879. 0

代理人 邹雪梅 李炳爱

(22) 申请日 2011. 04. 27

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08G 18/12(2006. 01)

61/328668 2010. 04. 28 US

C08G 18/48(2006. 01)

C08G 18/76(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08J 9/14(2006. 01)

2012. 10. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/US2011/034065 2011. 04. 27

CN 101646724 A, 2010. 02. 10,

JP H05179043 A, 1993. 07. 20,

(87) PCT国际申请的公布数据

WO 2009014965 A1, 2009. 01. 29,

W02011/137151 EN 2011. 11. 03

WO 2009073487 A1, 2009. 06. 11,

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

审查员 陈涛

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 J. A. 克雷佐 G. 洛

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

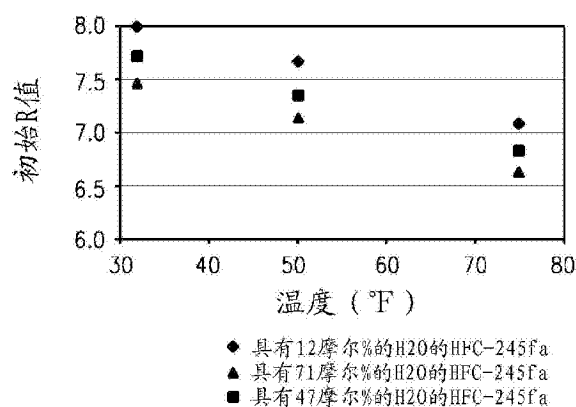
权利要求书1页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

包含氢卤代烯烃和水的泡沫膨胀剂组合物以及它们在聚氨酯和聚异氰脲酸酯聚合物泡沫的制备中的用途

(57) 摘要

本发明公开了泡沫膨胀剂组合物,其包含水和式 $\text{CF}_3\text{CX}=\text{CHY}$ 的氢卤代烯烃,其中 X 选自 H、Cl 和 F,并且 Y 选自 H、Cl、F、 CF_3 和 CF_2CF_3 。还公开了泡沫形成组合物,其包含本公开的泡沫膨胀剂组合物和具有两个或更多个活性氢的含活性氢化合物。还公开了由有效量的本公开的泡沫形成组合物与适宜多异氰酸酯的反应制备的闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫。还公开了用于生产闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫的方法。所述方法涉及使有效量的本公开的泡沫形成组合物与适宜的多异氰酸酯反应。还公开了使用本公开的闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫的方法。所述方法涉及在不超过氢卤代烯烃的约标准沸点的温度下使用此类聚合物泡沫,所述氢卤代烯烃被用于此类聚合物泡沫的制备中。



1. 泡沫膨胀剂组合物, 包含 :
 - (a) 式 $\text{CF}_3\text{CX}=\text{CHY}$ 的氢卤代烯烃, 其中 X 选自 H、Cl 和 F, 并且 Y 选自 H、Cl、F、 CF_3 和 CF_2CF_3 ; 和
 - (b) 水,其中在所述泡沫膨胀剂组合物中水的量为至少 71 摩尔 %, 其中所述氢卤代烯烃为 $\text{Z}-\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 。
2. 泡沫形成组合物, 包含 :
 - (a) 权利要求 1 的泡沫膨胀剂组合物 ; 和
 - (b) 具有两个或更多个活性氢的含活性氢化合物。
3. 权利要求 2 的泡沫形成组合物, 其中所述含活性氢化合物为多元醇。
4. 权利要求 3 的泡沫形成组合物, 其中所述含活性氢化合物为聚醚多元醇。
5. 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 2 的泡沫形成组合物与适宜多异氰酸酯的反应制得。
6. 权利要求 5 的闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫, 其中在 23.9°C 下, 所述聚合物泡沫具有大于 $6.0 \text{ ft}^2\text{-hr-}^\circ\text{F /BTU-in}$ 的初始 R 值。
7. 闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫的使用方法, 包括在不超过所述氢卤代烯烃的标准沸点的温度下使用权利要求 5 的闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫。
8. 用于生产闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫的方法, 包括 : 使有效量的权利要求 2 的泡沫形成组合物与适宜的多异氰酸酯反应。

包含氢卤代烯烃和水的泡沫膨胀剂组合物以及它们在聚氨酯和聚异氰脲酸酯聚合物泡沫的制备中的用途

发明领域

[0001] 本文的公开涉及泡沫膨胀剂以及它们在聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫的制备中的用途。更具体地,本文的公开涉及包含氢卤代烯烃和水的泡沫膨胀剂组合物、包含此类泡沫膨胀剂组合物的泡沫形成组合物、使用此类泡沫形成组合物的聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫的制备以及如此制备的聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 基于闭孔聚氨酯和聚异氰脲酸酯聚合物的泡沫被广泛用于隔热用途,例如用于建筑构造以及用于节能电气设备的制造。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。浇铸和喷雾的聚氨酯泡沫被广泛用于多种应用,包括隔热屋顶、隔热大型建筑物(诸如储罐)、隔热电器(诸如冷藏机和冷冻机)、隔热冷藏车和机动有轨车等。闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫的隔热性能主要由孔内气体的热导率决定。在业内,聚合物泡沫的隔热性能以 R 值表示。

[0004] 对于它们的制造,所有这些不同类型的聚氨酯/聚异氰脲酸酯泡沫需要泡沫膨胀剂(也被称为发泡剂)。隔热泡沫依赖于卤代烃泡沫膨胀剂的使用,不仅是由于它们可使聚合物发泡,而且主要是由于它们的低蒸汽热导率,而低蒸汽热导率是非常重要的隔热值表征。例如,氢氟碳(HFC)已被用作泡沫膨胀剂来用于聚氨酯泡沫。用于此应用中的 HFC 实例是 HFC-245fa(1,1,1,3,3-五氟丙烷)。然而,HFC 由于它们有助于“温室效应”即它们有助于全球变暖而令人担忧。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。

[0005] 烃已被提议作为泡沫膨胀剂。然而,这些化合物易燃,并且许多是光化学活性的,因此促使产生地面臭氧(即烟雾)。此类化合物通常被称为挥发性有机化合物(VOC)并且受环境法的制约。

[0006] 泡沫膨胀剂的沸点能够影响所得的聚合物泡沫的隔热性能。高沸点的泡沫膨胀剂会在孔中冷凝并在低温下丧失其隔热效果。一般地,具有较高沸点的泡沫膨胀剂在低温下冷凝更严重并导致聚合物泡沫在低温应用下更差的隔热性能(即,更低的 R 值)。

[0007] Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯在 25°C 下具有 10.7mW/mK 的蒸气热导率和 33°C 的标准沸点。

[0008] 1,1,1,3,3-五氟丙烷在 25°C 下具有 12.7mW/mK 的蒸气热导率和 15°C 的标准沸点。

[0009] 二氧化碳在 25°C 下具有 16.5mW/mK 的蒸气热导率。

[0010] 日本专利 05179043 公开了并且试图使用 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯作为泡沫膨胀剂来用于聚氨酯泡沫。

[0011] 发明概述

[0012] 本公开提供了泡沫膨胀剂组合物,所述组合物包含 (a) 式 $\text{CF}_3\text{CX}=\text{CHY}$ 的氢卤代烯烃,其中 X 选自 H、Cl 和 F,并且 Y 选自 H、Cl、F、 CF_3 和 CF_2CF_3 ;和 (b) 水。

[0013] 本公开还提供了泡沫形成组合物,所述组合物包含本公开的泡沫膨胀剂组合物和

具有两个或更多个活性氢的含活性氢化合物。

[0014] 本公开还提供了由有效量的本公开的泡沫形成组合物与适宜多异氰酸酯的反应制备的闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫。

[0015] 本公开的内容还提供了用于生产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的泡沫形成组合物与适宜的多异氰酸酯反应。

[0016] 本公开还提供了使用本公开的闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫的方法。所述方法包括在不超过氢卤代烯烃的约标准沸点的温度下使用此类聚合物泡沫,所述氢卤代烯烃被用于此类聚合物泡沫的制备中。

[0017] 附图简述

[0018] 图 1 为在不同的温度下,在 HFC-245fa 泡沫膨胀剂组合物中水含量的效果对所得泡沫初始 R 值的图示。

[0019] 图 2 为在不同的温度下,在 Z-F0-1336mzz 泡沫膨胀剂组合物中水含量的效果对所得的泡沫初始 R 值的图示。

[0020] 图 3 为在不同的温度下,介于 HFC-245fa 和 Z-F0-1336mzz 之间的、关于在泡沫膨胀剂组合物中 12 摩尔%水含量的效果对所得的泡沫初始 R 值的相比较的图示。

[0021] 图 4 为在不同的温度下,介于 HFC-245fa 和 Z-F0-1336mzz 之间的、关于在泡沫膨胀剂组合物中 47 摩尔%水含量的效果对所得的泡沫初始 R 值的相比较的图示。

[0022] 图 5 为在不同的温度下,介于 HFC-245fa 和 Z-F0-1336mzz 之间的、关于在泡沫膨胀剂组合物中 71 摩尔%水含量的效果与所得的泡沫的初始 R 值相比较的图示。

[0023] 发明详述

[0024] 以上综述和以下发明详述仅出于示例性和说明性目的而不是对本发明进行限制,本发明受所附权利要求的限定。根据以下发明详述和权利要求,任何一个或多个实施方案的其他特征和有益效果将显而易见。

[0025] 在一些情况下,在聚氨酯和聚异氰脲酸酯聚合物泡沫的制备中,水可存在于泡沫膨胀剂组合物中。在所述方法期间,水与多异氰酸酯反应以形成用作附加的泡沫膨胀剂的二氧化碳(CO₂)。由于二氧化碳具有高的蒸气热导率,在泡沫膨胀剂组合物中存在的水一般负面地影响所得的聚合物泡沫的隔热性能。通过实验令人惊讶地发现,在包含 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(Z-CF₃CH=CHCF₃、Z-FC-1336mzz、Z-F0-1336mzz)的泡沫膨胀剂组合物中水的存在改善所得的聚合物泡沫的隔热性能(即,R 值)。

[0026] 如上文所述,本公开提供了泡沫膨胀剂组合物,所述组合物包含(a)式 CF₃CX=CHY 的氢卤代烯烃,其中 X 选自 H、Cl 和 F,并且 Y 选自 H、Cl、F、CF₃和 CF₂CF₃;和(b)水。

[0027] 式 CF₃CX=CHY 的一些氢卤代烯烃,如 CF₃CH=CHF、CF₃CH=CHCF₃、CF₃CH=CHCF₂CF₃和 CF₃CH=CHCl 可以不同的构型异构体或立体异构体存在。当未指定具体的异构体时,本公开旨在包括所有单一构型的异构体、单一的立体异构体、或它们的任何组合。例如,CF₃CH=CHCF₃旨在表示 E-异构体、Z-异构体或两种异构体以任何比率的任何组合物或混合物。

[0028] 如本文所用的式 CF₃CX=CHY 的氢卤代烯烃可商购获得或可通过本领域已知的方法制备。例如,CF₃CH=CHF 为已知的化合物,并且其制备方法已公开于例如美国专利公开公布 2005-0020862-A1 中,据此全文以引用方式并入。又如,CF₃CH=CHCF₃为已知的化合

物,并且其制备方法已公开于例如美国专利公开公布 2009-0012335-A1 中,据此全文以引用方式并入。又如, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ 为已知的化合物,并且其制备方法已公开于例如 PCT 公开 W02008/057513 中,据此全文以引用方式并入。又如, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ 为已知的化合物,并且其制备方法已公开于例如美国专利公开 5777184 中,据此全文以引用方式并入。又如, $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ 为已知的化合物,其购自位于 Alachua, FL. 的 SynQuest Laboratories, Inc.。又如, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 为已知的化合物,并且其制备方法已公开于例如 PCT 公开 W02008/030440 中,据此全文以引用方式并入。

[0029] 在本发明的一些实施方案中,本文所用的氢卤代烯烃选自 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 。

[0030] 在本发明的一些实施方案中,本文所用的氢卤代烯烃为 $\text{Z-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$, 并且泡沫膨胀剂组合物包含 $\text{Z-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 和水。在本发明的一些实施方案中,泡沫膨胀剂组合物包含 $\text{Z-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 和水,其中在所述泡沫膨胀剂组合物中,水的量为至少 12 摩尔%。在本发明的一些实施方案中,泡沫膨胀剂组合物包含 $\text{Z-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 和水,其中在所述泡沫膨胀剂组合物中,水的量为至少 30 摩尔%。在本发明的一些实施方案中,泡沫膨胀剂组合物包含 $\text{Z-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 和水,其中在所述泡沫膨胀剂组合物中,水的量为至少 47 摩尔%。在本发明的一些实施方案中,泡沫膨胀剂组合物包含 $\text{Z-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 和水,其中在所述泡沫膨胀剂组合物中,水的量为至少 71 摩尔%。

[0031] $\text{Z-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 为已知的化合物,并且其制备方法已公开于例如美国专利公开公布 2008-0269532-A1 中,据此全文以引用方式并入。

[0032] 本公开的泡沫膨胀剂组合物可以任何对本领域技术人员而言便捷的方式制得,包括简单称量所需要的每种组分,之后在适当的容器中,在适宜的温度和压力下将它们混合。

[0033] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其它变型均旨在涵盖非排他性的包括。例如,包括要素列表的方法、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方法、方法、制品或设备所固有的其它要素。此外,除非另有相反的说明,“或”是指包含性的或而不是指排他性的或。例如,以下任何一种情况均满足条件 A 或 B : A 是真实的 (或存在的) 且 B 是虚假的 (或不存在的), A 是虚假的 (或不存在的) 且 B 是真实的 (或存在的),以及 A 和 B 都是真实的 (或存在的)。

[0034] 同样,使用“一个”或“一种”描述本文所描述的要素和组分。这样做仅仅是为了方便,并且对本发明的范围提供一般性的意义。该描述应理解为包括一个或至少一个,并且除非明显地另有所指,单数也包括复数。

[0035] 除非另外定义,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。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方案的实践或检验,但合适的方法和材料是如下文所述的那些。除非引用具体段落,本文提及的所有出版物、专利申请、专利以及其它参考文献全文均以引用方式并入本文。如发生矛盾,以本说明书及其包括的定义为准。此外,材料、方法和实施例仅是例证性的,并且不旨在进行限制。

[0036] 本公开还提供了泡沫形成组合物,所述组合物包含 (a) 如本公开所述的泡沫膨胀剂组合物,所述组合物包含式 $\text{CF}_3\text{CX}=\text{CHY}$ 的氢卤代烯烃和水,和 (b) 具有两个或更多个活性氢的含活性氢化合物。

[0037] 在本发明的一些实施方案中,泡沫形成组合物包含 (a) 含如本公开所述的 $Z-CF_3CH=CHCF_3$ 和水的泡沫膨胀剂组合物,和 (b) 具有两个或更多个活性氢的含活性氢化合物。在本发明的一些实施方案中,这些活性氢为羟基的形式。

[0038] 本公开的含活性氢化合物可包括具有两个或更多个与异氰酸酯基团反应的包含活性氢原子的基团的化合物,诸如美国专利公开 4,394,491 中描述的那些;所述文献以引用方式并入。此类化合物实例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。此类多元醇实例是当量为约 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。

[0039] 适宜多元醇的实例包括聚酯多元醇,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。

[0040] 适宜多元醇的实例还包括聚醚多元醇,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。

[0041] 本公开的泡沫形成组合物可以任何对本领域技术人员而言便捷的方式制得,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。

[0042] 本公开还提供了用于生产闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫的方法,所述方法包括使本公开的有效量的泡沫形成组合物与适宜的多异氰酸酯反应。在本发明的一些实施方案中,在用于生产上文闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫方法中的泡沫形成组合物中的氢卤代烯烃为 $Z-CF_3CH=CHCF_3$ 。

[0043] 所谓“有效量的泡沫形成组合物”是指泡沫形成组合物的量,所述量与适宜的多异氰酸酯反应时导致闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫。

[0044] 所谓“适宜的多异氰酸酯”是指能够与本公开的泡沫形成组合物反应形成闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫的多异氰酸酯。

[0045] 通常,在与适宜的多异氰酸酯反应之前,将含活性氢化合物和任选的其它添加剂与泡沫膨胀剂组合物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。

[0046] 当制备聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物的泡沫时,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。

[0047] 虽然可在本发明方法中使用任何适宜的多异氰酸酯,但是可用于制备聚氨酯或聚异氰脲酸酯的泡沫的适宜的多异氰酸酯实例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。这些化合物的表示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。

[0048] 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。此类化合物的具体实例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。

[0049] 经常期望在制备聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫中使用微量的添加剂。其中这些添加剂包括选自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。

[0050] 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方案中,基于所有泡沫形成成分(即,泡沫膨胀剂组合物+含活性氢化合物+多异氰酸酯+添加剂)的总重量计,使用了按重量计约0.1%至约5%的表面活性剂。在本发明的另一个实施方案中,基于所有泡沫形成成分的总重量计,使用了按重量计约1.5%至约3%的表面活性剂。

[0051] 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。催化剂的典型量基于所有发泡成分的总重量计为按重量计约0.1%至约5%。

[0052] 在本发明用于制备聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫的方法中,接触含活性氢化合物(如,多元醇)、多异氰酸酯、泡沫膨胀剂组合物和其它组分,彻底混合,并允许膨胀并固化成多孔的聚合物。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聚氨酯和聚异氰脲酸酯聚合物泡沫的制备中的设备、器具和方法,其中使用常规的泡沫膨胀剂,如三氯氟甲烷(CCl_3F 、CFC-11)。此类常规的设备论述于:H.Boden等人的“Polyurethane Handbook”第4章(由G.Oertel编辑,Hanser Publishers, New York,1985年);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M.Taverna等人题目为“Soluble or Insoluble Alternative Blowing Agents? Processing Technologies for Both Alternatives, Presented by the Equipment Manufacturer”,公布于1991年9月24-26日的Polyurethanes World Congress 1991,得自Proceedings of the SPI/ISOPA(Acropolis, Nice, France)的论文中。这些公开内容据此以引用方式并入。

[0053] 在本发明的一些实施方案中,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,将一种或多种多元醇、泡沫膨胀剂

组合物、一种或多种表面活性剂、一种或多种催化剂以及其它发泡成分共混,然后使该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。

[0054] 本发明的组合物和方法适于生产所有类型的膨胀聚氨酯和聚异氰脲酸酯聚合物泡沫,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,或用作刚性绝热板材和层压体的刚性闭孔聚合物泡沫。

[0055] 本公开还提供了由有效量的本公开的泡沫形成组合物与适宜多异氰酸酯的反应制备的闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫。在本发明的一些实施方案中,在用于制备上文的此类闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫中的泡沫形成组合物中的氢卤代烯烃为 $Z\text{-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 。在本发明的一些实施方案中,上文制备的此类闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫在约 23.9°C 下,具有初始大于 $6.0\text{ft}^2\text{-hr-}^\circ\text{F /BTU-in}$ 的 R 值。

[0056] 用于冷藏机、冷冻机、冷藏拖车、小型冷库等的闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫经受低温。在这些应用中,泡沫膨胀剂会在孔中冷凝并丧失其隔热效果。一般地,使用低沸点泡沫膨胀剂来制造用于低温应用的泡沫是有益的。通过实验令人惊讶地发现,在泡沫膨胀剂包含 $Z\text{-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 的组合物中水的存在可升高所得的闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫的 R 值超过由 1,1,1,3,3- 五氟丙烷在相同条件下制造的泡沫的 R 值。

[0057] 所谓“标准沸点”是指液体在其蒸气压等于一个大气压时的沸腾温度。

[0058] 本公开还提供了方法,所述方法包括在不用于制备此类闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫中的泡沫形成组合物中的氢卤代烯烃约标准沸点的温度下使用本公开的闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫。在本发明的一些实施方案中,上文所用的氢卤代烯烃为 $Z\text{-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$,并且在用于制备上文闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫中的泡沫膨胀剂组合物中,水的量为至少 47 摩尔%。

[0059] 在本发明的一些实施方案中,由包含 $Z\text{-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 和在此类泡沫膨胀剂组合物中至少 47 摩尔%的水的泡沫膨胀剂组合物制成的闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫在不超过约 23.9°C (75°F) 的温度下使用。在本发明的一些实施方案中,此类闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫在不超过约 10°C (50°F) 的温度下使用。在本发明的一些实施方案中,此类闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫在不超过约 0°C (32°F) 的温度下使用。

[0060] 上文已描述了许多方面和实施方案,并仅为示例性的而非限制性的。在阅读完本说明书后,技术人员应认识到,在不脱离本发明范围的情况下,其他方面和实施方案也是可能的。

实施例

[0061] 本文所描述的概念将在下列实施例中进一步描述,所述实施例不限制权利要求中描述的本发明的范围。

[0062] 用于下列实施例中的多元醇 A 为蔗糖 / 甘油起始的聚醚多元醇 (Voranol 490),购自位于 Midland, MI, 49641-1206 的 Dow Chemicals Inc.。在 25°C 下多元醇 A 具有约 500 厘泊的粘度。在多元醇 A 中羟基的含量等于约 490mg KOH/g 多元醇 A。

[0063] 用于下列实施例中的多元醇 B 为甘油起始的聚醚多元醇 (VORANOL 270), 购自位于 Midland, MI, 49641-1206 的 Dow Chemicals Inc.。在 25℃ 下多元醇 B 具有约 238 厘泊的粘度。在多元醇 B 中羟基的含量等于约 238mg KOH/g 多元醇 B。

[0064] 用于下列实施例中的硅型表面活性剂为聚硅氧烷 (Dabco DC-5357), 购自位于 7201Hamilton Blvd, Allentown PA 18195 的 Air Products Inc.。

[0065] 用于下列实施例中的胺催化剂 A (Polycat 8) 为 N, N- 二甲基环己胺, 购自位于 7201Hamilton Blvd, Allentown PA 18195 的 Air Products Inc.。

[0066] 用于下列实施例中的胺催化剂 B (Polycat 5) 为五甲基二亚乙基三胺, 购自位于 7201Hamilton Blvd, Allentown PA 18195 的 Air Products Inc.。

[0067] 用于下列实施例中的助催化剂 (Curithane 52) 为 2- 甲基 (n- 甲基氨基 b- 乙酸钠壬基酚), 购自位于 7201Hamilton Blvd, Allentown PA 18195 的 Air Products Inc.。

[0068] 用于下列实施例中的多亚甲基多苯基异氰酸酯 (PAPI 27), 购自位于 Midland, MI, 49641-1206 的 Dow Chemicals, Inc.。

[0069] 初始 R 值涉及所述聚合物的泡沫隔热值 (耐热性)。使用 LaserComp Fox 304Thermal Conductivity Meter 在 32 °F、50 °F 和 75 °F 的平均温度下, 泡沫制得后的 24 之内测量。R 值单位为 $\text{ft}^2\text{-hr-}^\circ\text{F/BTU-in}$ 。

[0070] 实施例 1 (比较)

[0071] 用手在室温和大气压下预混合多元醇、表面活性剂、催化剂、水和 HFC-245fa, 然后与多亚甲基多苯基异氰酸酯混合。将所得混合物倒入到 8" × 8" × 2.5" 纸箱中以形成聚氨酯泡沫。所述泡沫显示出均匀的孔结构。泡沫的配方和性能示于下表 1 中。在该实施例中, 0.5pbw (重量份) 的水被用于配方中。总共 0.234 摩尔的水和 HFC-245fa 被用于配方中。在泡沫膨胀剂组合物 (HFC-245fa 和水) 中, 水的量为 12 摩尔%。

[0072] 表 1

[0073]

组分	数量 (pbw)
多元醇 A	80
多元醇 B	20
硅类表面活性剂	2.0
胺催化剂 A	3.0
胺催化剂 B	0.38
助催化剂	1.0
水	0.5
HFC-245fa	27.6

多亚甲基多苯基异氰酸酯	125
泡沫指数	1.1
泡沫密度 (磅每立方英尺)	2.0
在 32 °F 下初始 R 值 (ft ² -hr-°F /BTU-in)	8.0
在 50 °F 下初始 R 值 (ft ² -hr-°F /BTU-in)	7.7
在 75 °F 下初始 R 值 (ft ² -hr-°F /BTU-in)	7.1

[0074] 实施例 2 (比较)

[0075] 用手在室温和大气压下预混合多元醇、表面活性剂、催化剂、水和 HFC-245fa, 然后与多亚甲基多苯基异氰酸酯混合。将所得混合物倒入到 8" × 8" × 2.5" 纸箱中以形成聚氨酯泡沫。所述泡沫显示出均匀的孔结构。泡沫的配方和性能示于下表 2 中。在该实施例中, 2pbw 的水被用于配方中。总共 0.234 摩尔的水和 HFC-245fa 被用于配方中。在泡沫膨胀剂组合物 (HFC-245fa 和水) 中, 水的量为 47 摩尔%。

[0076] 表 2

[0077]

组分	数量 (pbw)
多元醇 A	80
多元醇 B	20
硅类表面活性剂	2.0
胺催化剂 A	3.0
胺催化剂 B	0.38
助催化剂	1.0
水	2.0
HFC-245fa	16.5
多亚甲基多苯基异氰酸酯	150
泡沫指数	1.1
泡沫密度 (磅每立方英尺)	2.0
在 32 °F 下初始 R 值 (ft ² -hr-°F /BTU-in)	7.7

在 50 °F 下初始 R 值 (ft ² -hr- °F /BTU-in)	7.4
在 75 °F 下初始 R 值 (ft ² -hr- °F /BTU-in)	6.9

[0078] 实施例 3(比较实施例)

[0079] 用手在室温和大气压下预混合多元醇、表面活性剂、催化剂、水和 HFC-245fa, 然后与多亚甲基多苯基异氰酸酯混合。将所得混合物倒入到 8" × 8" × 2.5" 纸箱中以形成聚氨酯泡沫。所述泡沫显示出均匀的孔结构。泡沫的配方和性能示于下表 3 中。在该实施例中, 3pbw 的水被用于配方中。总共 0.234 摩尔的水和 HFC-245fa 被用于配方中。在泡沫膨胀剂组合物 (HFC-245fa 和水) 中, 水的量为 71 摩尔%。

[0080] 表 3

[0081]

组分	数量 (pbw)
多元醇 A	80
多元醇 B	20
硅类表面活性剂	2.0
胺催化剂 A	3.0
胺催化剂 B	0.38
助催化剂	1.0
水	3.0
HFC-245fa	9.0
多亚甲基多苯基异氰酸酯	166
泡沫指数	1.1
泡沫密度 (磅每立方英尺)	2.0
在 32 °F 下初始 R 值 (ft ² -hr- °F /BTU-in)	7.5
在 50 °F 下初始 R 值 (ft ² -hr- °F /BTU-in)	7.2
在 75 °F 下初始 R 值 (ft ² -hr- °F /BTU-in)	6.7

[0082] 实施例 4

[0083] 用手在室温和大气压下预混合多元醇、表面活性剂、催化剂、水和 Z-F0-1336mzz, 然后与多亚甲基多苯基异氰酸酯混合。将所得混合物倒入到 8" × 8" × 2.5" 纸箱中以形

成聚氨酯泡沫。所述泡沫显示出均匀的孔结构。泡沫的配方和性能示于下表 4 中。在该实施例中,0.5pbw 的水被用于配方中。总共 0.234 摩尔的水和 Z-F0-1336mzz 被用于配方中。在泡沫膨胀剂组合物(Z-F0-1336mzz 和水)中,水的量为 12 摩尔%。

[0084] 表 4

[0085]

组分	数量 (pbw)
多元醇 A	80
多元醇 B	20
硅类表面活性剂	2.0
胺催化剂 A	3.0
胺催化剂 B	0.38
助催化剂	1.0
水	0.5
Z-F0-1336mzz	33.8
多亚甲基多苯基异氰酸酯	125
泡沫指数	1.1
泡沫密度(磅每立方英尺)	2.0
在 32 °F 下初始 R 值 (ft ² -hr-°F /BTU-in)	6.4
在 50 °F 下初始 R 值 (ft ² -hr-°F /BTU-in)	6.5
在 75 °F 下初始 R 值 (ft ² -hr-°F /BTU-in)	6.3

[0086] 实施例 5

[0087] 用手在室温和大气压下预混合多元醇、表面活性剂、催化剂、水和 Z-F0-1336mzz, 然后与多亚甲基多苯基异氰酸酯混合。将所得混合物倒入到 8" × 8" × 2.5" 纸箱中以形成聚氨酯泡沫。所述泡沫显示出均匀的孔结构。泡沫的配方和性能示于下表 5 中。在该实施例中,2pbw 的水被用于配方中。总共 0.234 摩尔的水和 Z-F0-1336mzz 被用于配方中。在泡沫膨胀剂组合物(Z-F0-1336mzz 和水)中,水的量为 47 摩尔%。

[0088] 表 5

[0089]

组分	数量 (pbw)
----	----------

多元醇 A	80
多元醇 B	20
硅类表面活性剂	2.0
胺催化剂 A	3.0
胺催化剂 B	0.38
助催化剂	1.0
水	2.0
Z-F0-1336mzz	20.2
多亚甲基多苯基异氰酸酯	150
泡沫指数	1.1
泡沫密度 (磅每立方英尺)	2.1
在 32 °F 下初始 R 值 (ft ² -hr-°F /BTU-in)	7.8
在 50 °F 下初始 R 值 (ft ² -hr-°F /BTU-in)	7.6
在 75 °F 下初始 R 值 (ft ² -hr-°F /BTU-in)	7.1

[0090] 实施例 6

[0091] 用手在室温和大气压下预混合多元醇、表面活性剂、催化剂、水和 Z-F0-1336mzz，然后与多亚甲基多苯基异氰酸酯混合。将所得混合物倒入到 8" × 8" × 2.5" 纸箱中以形成聚氨酯泡沫。所述泡沫显示出均匀的孔结构。泡沫的配方和性能示于下表 6 中。在该实施例中，3pbw 的水被用于配方中。总共 0.234 摩尔的水和 Z-F0-1336mzz 被用于配方中。在泡沫膨胀剂组合物 (Z-F0-1336mzz 和水) 中，水的量为 71 摩尔%。

[0092] 表 6

[0093]

组分	数量 (pbw)
多元醇 A	80
多元醇 B	20
硅类表面活性剂	2.0
胺催化剂 A	3.0

胺催化剂 B	0.38
助催化剂	1.0
水	3.0
Z-F0-1336mzz	11.0
多亚甲基多苯基异氰酸酯	166
泡沫指数	1.1
泡沫密度（磅每立方英尺）	1.9
在 32 °F 下初始 R 值 (ft ² -hr- °F /BTU-in)	7.8
在 50 °F 下初始 R 值 (ft ² -hr- °F /BTU-in)	7.5
在 75 °F 下初始 R 值 (ft ² -hr- °F /BTU-in)	6.7

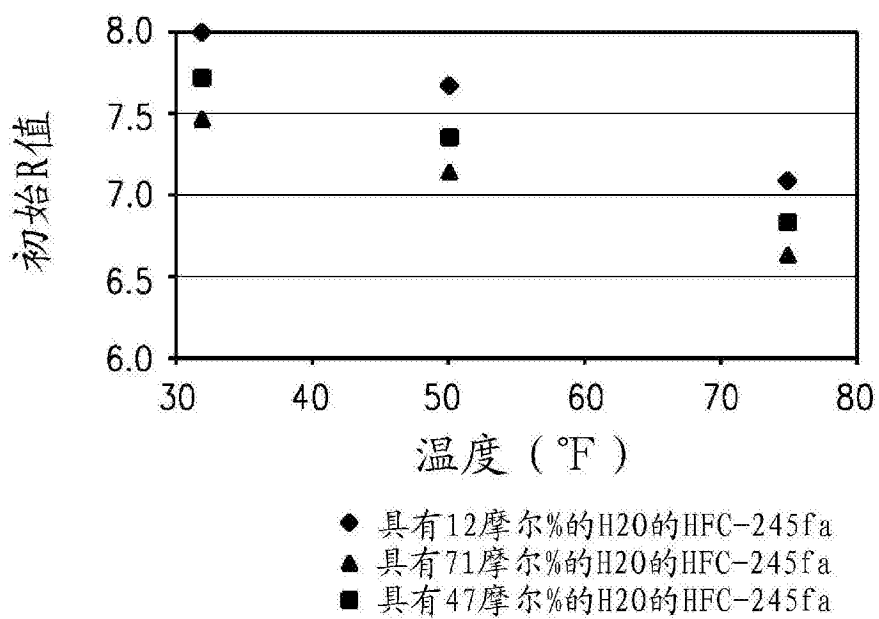


图 1

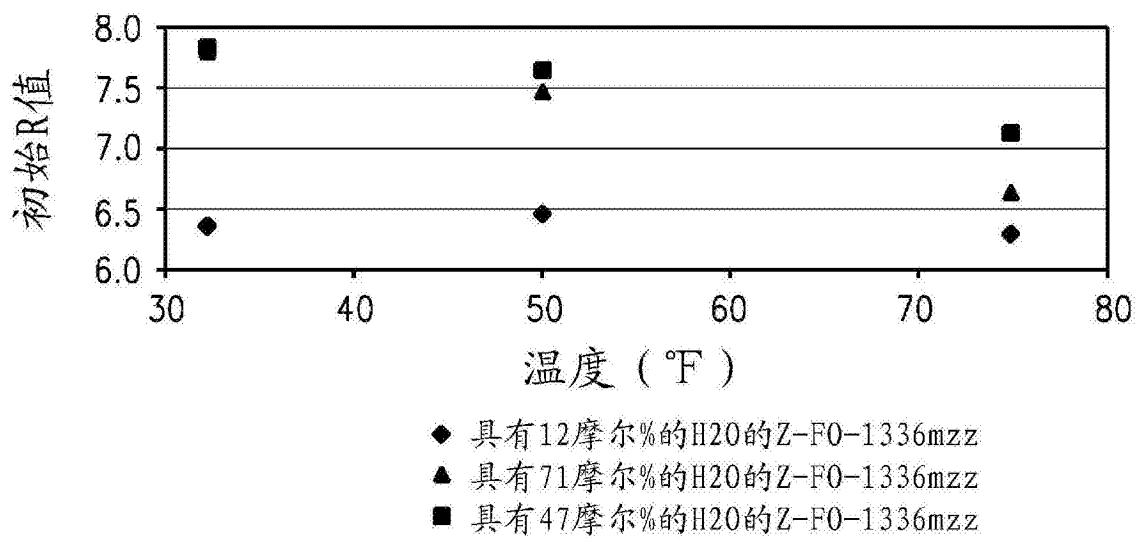


图 2

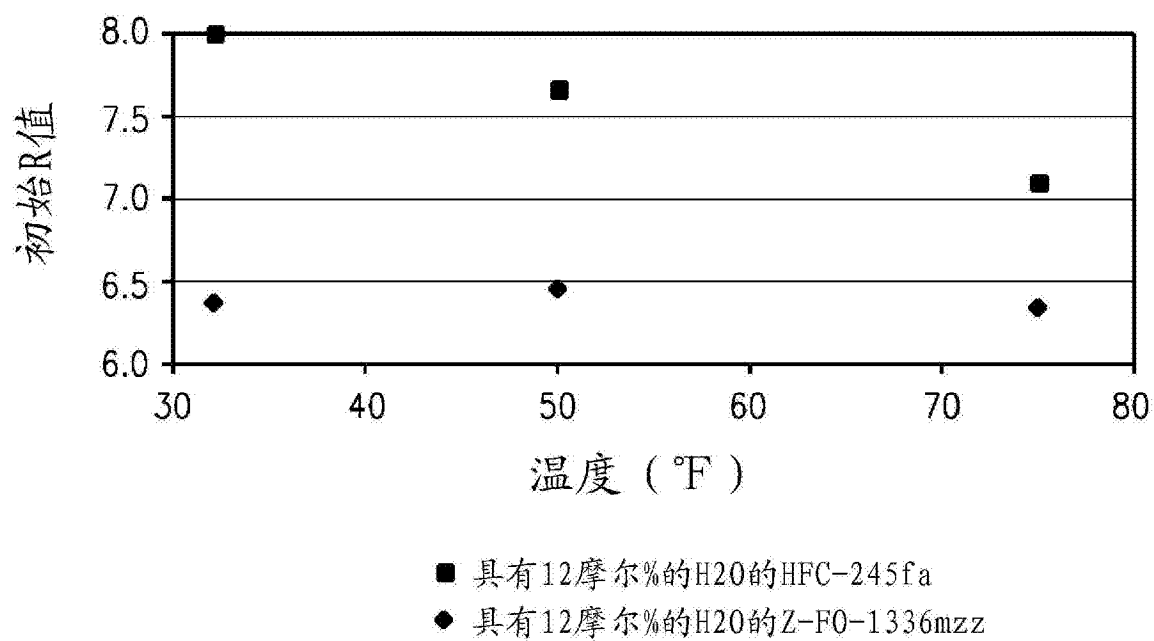


图 3

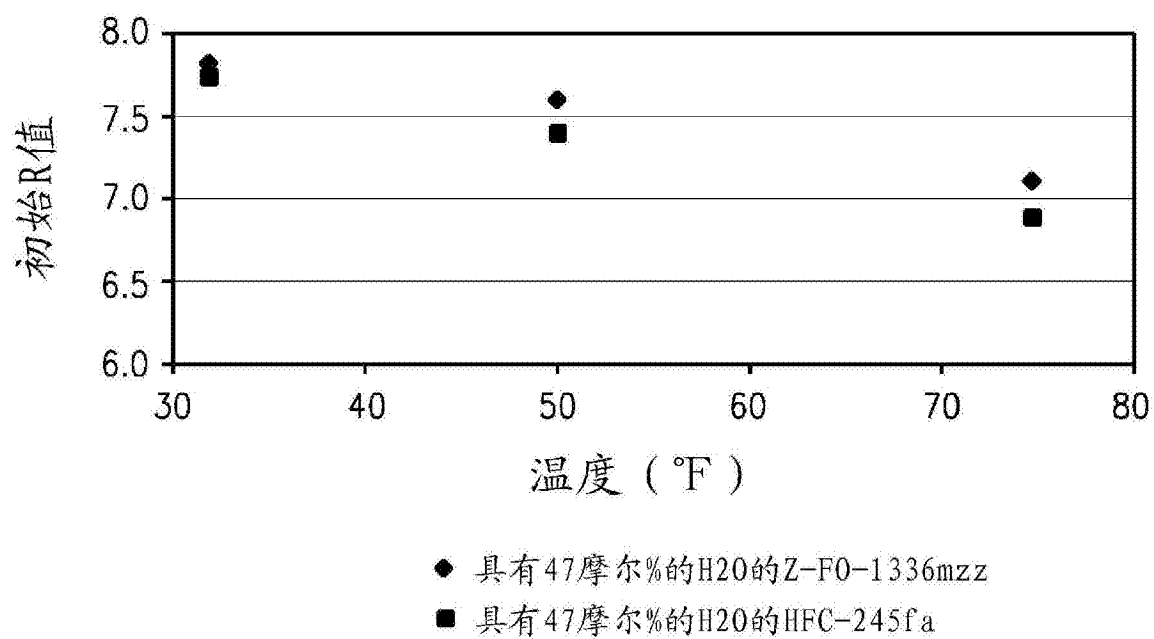


图 4

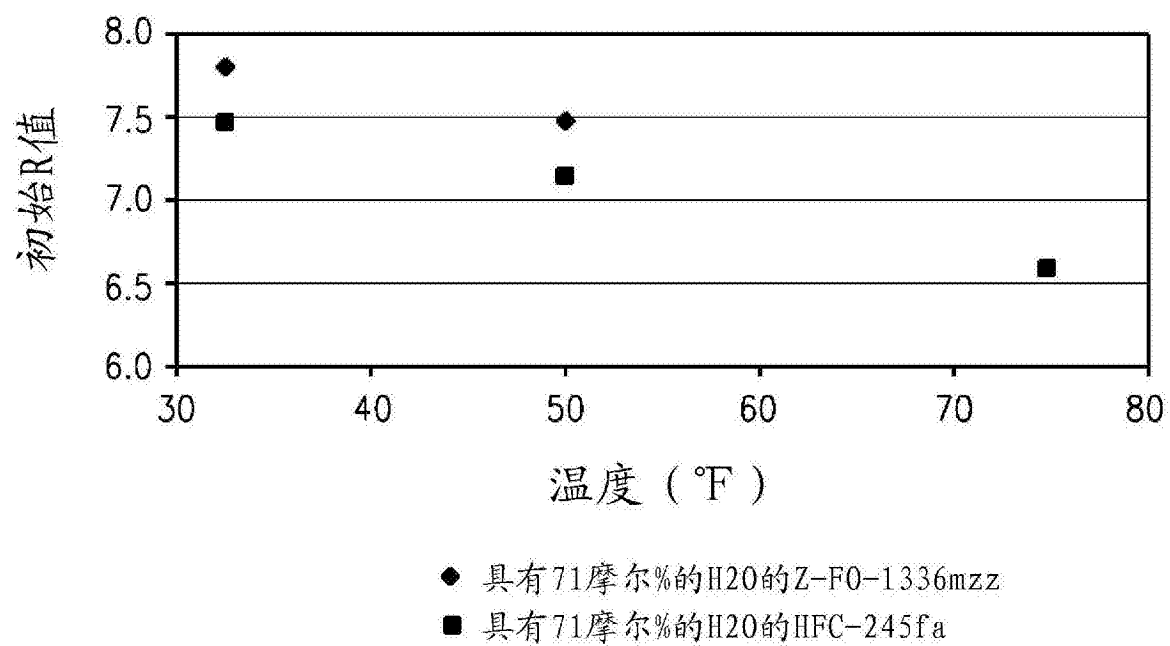


图 5