



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104271650 B

(45)授权公告日 2018.07.20

(21)申请号 201280069212.4

(22)申请日 2012.09.21

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104271650 A

(43)申请公布日 2015.01.07

(30)优先权数据
61/569061 2011.12.09 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.08.07

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2012/081740 2012.09.21

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/082963 EN 2013.06.13

(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 凌耀强 秦桑路
卢彬 潘榕伟

(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 杨思捷

(51)Int.Cl.
C08J 9/14(2006.01)
C08G 18/00(2006.01)

(56)对比文件
W0 2011019528 A2,2011.02.17,
CN 101925644 A,2010.12.22,

审查员 段丽斌

权利要求书2页 说明书22页 附图8页

(54)发明名称

含有HCFO或HFO发泡剂的泡沫和由含有HCFO
或HFO发泡剂的泡沫制成的制品

(57)摘要

提供了绝热泡沫,其包含具有许多闭孔的热
聚合物和包含在许多所述闭孔中的气体组合物,
所述气体组合物包含反式-1-氯-3,3,3-三氟丙
烯和选自环戊烷、异戊烷、正戊烷和其中两种或
更多种的组合的第二组分,以及其现场浇注泡沫
板和绝热制品。还提供了用于形成聚氨酯或聚异
氰脲酸酯现场浇注泡沫板的多元醇预混物,其包
含发泡剂组合物,该发泡剂组合物包含反式-1-
氯-3,3,3-三氟丙烯和选自环戊烷、异戊烷、正戊
烷和其中两种或更多种的组合的第二组分。

1. 现场浇注热固性泡沫板在冷藏用途中的应用,所述热固性泡沫包括发泡剂组合,该发泡剂组合包含25-50摩尔%的环戊烷和50-75摩尔%的反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯。

2. 根据权利要求1所述的应用,其中所述发泡剂组合包含35-50摩尔%的环戊烷和65-75摩尔%的反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯。

3. 根据权利要求1所述的应用,其中所述泡沫在低于55°F的温度下具有不大于0.14 BTU·in/ft²·h·°F的K-因子。

4. 根据权利要求2所述的应用,其中所述泡沫在低于55°F的温度下具有不大于0.14 BTU·in/ft²·h·°F的K-因子。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的应用,其中所述发泡剂组合进一步包含异戊烷。

6. 根据权利要求1-4中任一项所述的应用,其中所述发泡剂组合还包含一种或多种附加发泡剂,其选自水、产生CO₂和/或CO的有机酸、烃、醚、酯、醇、醛、酮、或它们的组合。

7. 根据权利要求1-4中任一项所述的应用,其中所述发泡剂组合还包含一种或多种附加发泡剂,其选自五氟丁烷、五氟丙烷、六氟丙烷、七氟丙烷、或它们的组合。

8. 根据权利要求1-4中任一项所述的应用,其中所述发泡剂组合还包含一种或多种附加发泡剂,其选自反式-1,2二氯乙烯、1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷、1,1-二氯-1-氟乙烷、1,1,1,2-四氟乙烷、1,1,2,2-四氟乙烷、1-氯-1,1-二氟乙烷、1,1,1,3,3-五氟丁烷、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷、三氯氟甲烷、二氯二氟甲烷、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,1,1,2,3,3-六氟丙烷、1,1-二氟乙烷、1,1,1,3,3-五氟丙烷、1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯、或它们的组合。

9. 根据权利要求1-4中任一项所述的应用,其中所述发泡剂组合还包含一种或多种附加发泡剂,其选自卤代醚、二氯氟甲烷、丁烷、或它们的组合。

10. 根据权利要求1-4中任一项所述的应用,其中所述发泡剂组合还包含一种或多种附加发泡剂,其选自甲缩醛、甲酸甲酯、二氟甲烷、异丁烷、或它们的组合。

11. 根据权利要求1-4中任一项所述的应用,其中所述发泡剂组合由反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯、环戊烷和任选的异戊烷组成。

12. 根据权利要求1-4中任一项所述的应用,其中所述发泡剂组合具有不大于500的全球变暖潜势。

13. 根据权利要求1-4中任一项所述的应用,其中所述发泡剂组合具有不大于150的全球变暖潜势。

14. 根据权利要求1-4中任一项所述的应用,其中所述发泡剂组合具有不大于0.05的臭氧消耗潜势。

15. 根据权利要求1-4中任一项所述的应用,其中所述发泡剂组合具有不大于0.02的臭氧消耗潜势。

16. 根据权利要求1-4中任一项所述的应用,其中所述发泡剂组合具有为0的臭氧消耗潜势。

17. 根据权利要求3所述的应用,其中所述发泡剂组合具有不大于500的全球变暖潜势和不大于0.05的臭氧消耗潜势。

18. 根据权利要求3所述的应用,其中所述发泡剂组合由反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯、环戊烷和任选的异戊烷组成,且所述发泡剂组合具有不大于500的全球变暖潜势和不大于0.05的臭氧消耗潜势。

19. 根据权利要求1-4、17或18中任一项所述的应用,其中所述泡沫的密度为0.5磅/立方英尺至60磅/立方英尺。

20. 根据权利要求1-4、17或18中任一项所述的应用,其中所述冷藏用途为步入式冷却器、工业冷却器、标准集装箱或用于运输冷材料的容器。

21. 根据权利要求1-4、17或18中任一项所述的应用,其中所述冷藏用途为步入式冷冻器、商业制冷或工业冷冻器。

22. 根据权利要求1-4、17或18中任一项所述的应用,其中所述泡沫为聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫。

23. 用于使制品温度保持在低于室温下的冷藏装置,其包含绝热现场浇注板泡沫,该泡沫包含具有多个闭孔的热固性聚合物和包含在多个所述闭孔中的发泡剂组合物,其中所述发泡剂组合物如权利要求1-18中任一项所限定,其中所述泡沫在20°F下老化28天后的K-值不大于 $0.15 \text{ BTU} \cdot \text{in} / \text{ft}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{F}$ 。

24. 根据权利要求23所述的冷藏装置,其中这类装置为步入式冷却器、工业冷却器、标准集装箱或用于运输冷材料的容器。

25. 根据权利要求23所述的冷藏装置,其中这类装置为步入式冷冻器、商业制冷或工业冷冻器。

含有HCF0或HF0发泡剂的泡沫和由含有HCF0或HF0发泡剂的泡沫制成的制品

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2011年12月9日提交的美国临时申请序号No. 61/569,061的优先权，其内容全文经此引用并入本文。

发明领域

[0003] 本发明涉及发泡剂、泡沫、由泡沫制成的制品及其制备方法，特别涉及聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫及其制备和使用方法。

[0004] 发明背景

[0005] 被称作低密度硬质至半硬质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。此类泡沫还用作用于减震和安全用途的所谓整皮泡沫(integral skin foam)，如方向盘和其它汽车或航空舱部件、鞋底、游乐园安全带(amusement park restraints)等。许多硬质至半硬质聚氨酯泡沫的大规模商业成功中的一个重要因素是此类泡沫的提供良好性质平衡的能力，包括性能、环境和安全性质。通常，硬质聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫应提供优异绝热、优异耐火性和在合理低的密度下的优异结构性质。

[0006] 如已知，发泡剂用于形成此类泡沫所需的多孔结构。由于它们的易用性等因素，通常使用某些液体氟烃(fluorocarbon)发泡剂。某些氟烃不仅能凭借它们的挥发性充当发泡剂，还包封或截留在该泡沫的闭孔结构中并通常是硬质聚氨酯泡沫的热导率性质的主要成因。在形成泡沫后，与制成的泡沫相关联的k-系数衡量该泡沫抵抗透过该泡沫材料传热的能力。随着k-系数降低，表明该材料更抗传热，因此是用于绝热用途的更好的泡沫。因此，产生较低k-系数泡沫的材料通常合意和有利。

[0007] 近年来，对气候变化的关心驱使开发符合臭氧消耗和气候变化规章的要求的新一代氟烃化合物。两种这样的氟烃是反式-1,3,3,3-四氟丙烯(1234ze(E))和反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯(1233zd(E))。Honeywell International以注册商标SOLSTICE®，包括以商品名SOLSTICE® GBA(含有反式-1,3,3,3-四氟丙烯(1234ze(E)))和以商品名SOLSTICE® LBA(含有反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯)出售产品。

[0008] 概述

[0009] 在某些非限制性方面中，本发明涉及绝热泡沫，其包含具有许多闭孔的热固性聚合物和包含在许多所述闭孔中的气体组合物，所述气体组合物包含大于大约25摩尔%并小于大约95摩尔%的反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯和大于5摩尔%并小于大约75摩尔%的选自环戊烷、异戊烷、正戊烷和其中两种或更多种的组合的第二组分。申请人已经发现，通过在仔细选择的浓度范围内选择此类第二组分作为助发泡剂，可以出乎意料地实现某些重要的优点。这些优点包括发泡剂组合物的降低的成本，同时出乎意料地保持，或在一些情况下出乎意料地改进该发泡剂/泡沫的一种或多种性能性质，包括热导率、泡沫稳定性和/或稳定性。

[0010] 在某些优选实施方案中，使用包含大于大约25摩尔%至小于大约95摩尔%的反式-

1-氯-3,3,3-三氟丙烯和大于大约5摩尔%至小于大约75摩尔%的第二组分的发泡剂,更优选在某些实施方案中使用包含大于大约25摩尔%至小于大约75摩尔%的反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯和大于大约25摩尔%至小于大约75摩尔%的第二组分的发泡剂实现这些出乎意料的优点。在更优选实施方案中,使用包含大于大约25摩尔%至小于大约65摩尔%的反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯和大于大约35摩尔%至小于大约75摩尔%的第二组分,或在某些优选实施方案中大于大约25摩尔%至小于大约50摩尔%的反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯和大于大约50摩尔%至小于大约75摩尔%的第二组分的发泡剂实现这些出乎意料的优点。

[0011] 除非本文中另行明确指示,反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯和第二组分的摩尔百分比基于所述反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯和所述第二组分的总量。在某些优选方面中,该绝热泡沫具有在20°F下老化28天后不大于大约0.15或在某些实施方案中在20°F下老化28天后不大于大约0.13的K值。在某些优选方面中,第二组分以小于大约60摩尔%的量,或在更优选实施方案中以小于大约50摩尔%的量存在。

[0012] 在另一些非限制性但在某些情况中优选的实施方案中,第二组分包含正戊烷,其可以以大于大约50摩尔%至小于大约75摩尔%的量提供。此类泡沫在某些方面中具有在20°F下老化28天后不大于大约0.14的K值或在某些实施方案中在40°F下老化28天后不大于大约0.14的K值。

[0013] 在再进一步但在某些情况中优选的方面中,该泡沫的第二组分包含异戊烷或基本由异戊烷构成。此类泡沫在某些方面中具有在40°F下老化28天后不大于大约0.15的K值。

[0014] 在再进一步但在某些情况中优选的方面中,该泡沫的第二组分包含异戊烷或基本由环戊烷构成。这种组分可以以大约50摩尔%或更低,或在某些优选实施方案中大约5摩尔%至大约50摩尔%环戊烷和大约50摩尔%至大约95摩尔%反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯的量提供。在更优选的实施方案中,环戊烷以大约25摩尔%至大约50摩尔%的量提供,且反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯以大约50摩尔%至大约75摩尔%的量提供,或在再更优选的实施方案中,环戊烷以大约35摩尔%至大约50摩尔%的量提供,且反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯以大约50摩尔%至大约75摩尔%的量提供。此类泡沫在某些方面中具有在20°F下老化28天后不大于大约0.13的K值或在55°F下老化28天后不大于大约0.14的K值。

[0015] 本发明还涉及包括任何一种或多种本发明的泡沫组合物的现场浇注(pour-in-place)泡沫板。但是,在某些优选方面中,该现场浇注泡沫包含反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯和环戊烷的共混物,特别但非排他地,环戊烷以大约5摩尔%至大约75摩尔%的量提供且反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯以大约25摩尔%至大约95摩尔%的量提供,在更优选的实施方案中,环戊烷以大约5摩尔%至大约50摩尔%的量提供且反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯以大约50摩尔%至大约95摩尔%的量提供,在再更优选的实施方案中,环戊烷以大约25摩尔%至大约75摩尔%的量提供且反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯以大约25摩尔%至大约75摩尔%的量提供,在再更优选的实施方案中,环戊烷以大约25摩尔%至大约50摩尔%环戊烷的量提供且反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯以大约50摩尔%至大约75摩尔%的量提供,在再更优选的实施方案中,环戊烷以大约35摩尔%至大约50摩尔%环戊烷的量提供且反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯以大约50摩尔%至大约65摩尔%的量提供。

[0016] 本发明还涉及包含本文中提供的任何泡沫的绝热制品。

[0017] 在进一步方面中,本发明涉及用于形成聚氨酯或聚异氰脲酸酯现场浇注泡沫板的

多元醇预混物,其包括本发明的发泡剂组合物。在某些这样的实施方案中,该预混组合物包括发泡剂,所述发泡剂包含大于大约25摩尔%并小于大约75摩尔%的反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯和大于25摩尔%并小于大约75摩尔%的选自环戊烷、异戊烷、正戊烷和其中两种或更多种的组合的第二组分。该多元醇组分在优选实施方案中以该预混物的大约60重量%至大约95重量%的量存在,且本发明的发泡剂组合物以大约1重量%至大约30重量%的量存在于该预混物中。

[0018] 该发泡剂组合物除反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯或第二组分外还可包括一种或多种附加发泡剂,其可选自水、产生CO₂和/或CO的有机酸、烃;醚、卤代醚;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);1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze);1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯(HFO-1336mzzm);丁烷;异丁烷;及其组合。

[0019] 该预混物中所用的附加试剂可包括,但不限于,有机硅表面活性剂、非有机硅表面活性剂、金属催化剂、胺催化剂、阻燃剂及其组合。

[0020] 上述实施方案不一定限制本发明。为此,本发明包括下文提供的附加和所有替代实施方案,包括明确论述的那些和技术人员基于本文中提供的公开内容和/或数据容易看出的那些。

[0021] 附图简述

[0022] 图1图解使用发泡剂1233zd(Solstice LBA)、245fa、环戊烷或141b的泡沫的初始热导率。

[0023] 图2图解使用发泡剂1233zd(Solstice LBA)、245fa、环戊烷或141b的泡沫在老化3个月后的热导率。

[0024] 图3图解使用1233zd(Solstice LBA)和环戊烷的各种共混物的泡沫的初始热导率 - 从大约5°F至大约45°F测试。

[0025] 图4图解使用1233zd(Solstice LBA)和环戊烷的各种共混物的泡沫在老化3个月后的热导率 - 从大约5°F至大约45°F测试。

[0026] 图5图解使用1233zd(Solstice LBA)和异戊烷的各种共混物的泡沫的初始热导率 - 从大约20°F至大约110°F测试。

[0027] 图6图解使用1233zd(Solstice LBA)和异戊烷的各种共混物的泡沫在老化28天后的热导率 - 从大约20°F至大约110°F测试。

[0028] 图7图解使用1233zd(Solstice LBA)和正戊烷的各种共混物的泡沫的初始热导率 - 从大约20°F至大约110°F测试。

[0029] 图8图解使用1233zd(Solstice LBA)和正戊烷的各种共混物的泡沫在老化28天后的热导率 - 从大约20°F至大约110°F测试。

[0030] 图9图解使用1233zd(Solstice LBA)和环戊烷的各种共混物的泡沫的初始热导率

- 从大约20°F至大约110°F测试。

[0031] 图10图解使用1233zd(Solstice LBA)和环戊烷的各种共混物的泡沫在老化28天后的热导率 - 从大约20°F至大约110°F测试。

[0032] 图11图解使用各种1233zd(Solstice LBA)/烃共混物的泡沫的对比压缩强度。

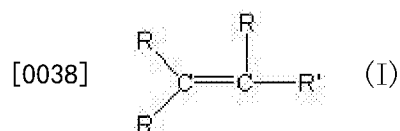
[0033] 图12图解使用各种1233zd(Solstice LBA)/烃共混物的泡沫在老化28天后的对比尺寸稳定性。

[0034] 发明详述

[0035] 本组合物通常可以为发泡剂组合物、可发泡组合物或所得泡沫的形式。在每种情况中,本发明需要至少一种如本文所述的氟代烯化合物和任选但优选一种或多种如下文更详细描述附加组分。

[0036] 在某些实施方案中,本发明涉及除1234zd(E)或1233zd(E)外还包含至少一种含有2至6,优选3至5碳原子,更优选3至4碳原子和在某些实施方案中最优选3个碳原子和至少一个碳-碳双键的附加氟代烯的发泡剂组合物。本发明的氟代烯化合物如果含有至少一个氢,在本文中为方便起见有时被称作氢氟-烯烃或“HF0”。尽管本发明的HF0预计可能含有两个碳-碳双键,但此类化合物目前不被视为优选。对于还含有至少一个氯原子的HF0,在本文中有时使用名称HFCO。

[0037] 在进一步方面中,HF0或HFCO化合物包含一种或多种根据下式I的化合物:



[0039] 其中各R独立地为Cl、F、Br、I或H

[0040] R' 是 $(CR_2)_nY$,

[0041] Y是CRF₂

[0042] 且n是0、1、2或3,优选0或1,但是在该化合物中通常优选不存在Br,或在该化合物中存在Br时,在该化合物中没有氢。

[0043] 在高度优选的实施方案中,Y是CF₃,n是0或1(最优选0)且至少一个剩余R是F或Cl,优选没有R是Br,或当存在Br时,在该化合物中没有氢。在某些情况中优选在式I中没有R是Br。

[0044] 申请人相信,一般而言,上文规定的式I的化合物通常有效并可用于根据本文所含的教导的发泡剂组合物。但是,申请人已经令人惊讶地和出乎意料地发现,如下文更详细论述的具有根据上式的结构的某些化合物与另一些此类化合物相比表现出非常合意的低毒性。在进一步方面中,式I的某些化合物与另一些此类化合物和/或现有发泡剂相比在广泛的一系列条件下具有非常合意的物理性质和/或热导率/绝热性。

[0045] 在某些优选实施方案中,本发明的化合物包含C₃或C₄ HF0或HF0,优选C₃ HF0或HF0,更优选根据式I的化合物,其中Y是CF₃,n是0,不饱和末端碳上的至少一个R是H,且至少一个剩余R是F或Cl。HFCO-1233是这种优选HCF0化合物的一个实例,四氟丙烯,特别是HF0-1234是这种优选HF0化合物的一个实例。

[0046] 术语“HFCO-1233”在本文中用于表示所有的三氟单氯丙烯。在三氟单氯丙烯中包括顺式-和反式-1,1,1-三氟-3,氯丙烯(HFCO-1233zd或1233zd)。术语“HFCO-1233zd”或

“1233zd”在本文中类属性地表示1,1,1-三氟-3,氯-丙烯,无论其是顺式还是反式形式。术语“顺式HFCO-1233zd”和“反式HFCO-1233zd”在本文中分别用于描述1,1,1-三氟,3-氯丙烯的顺式-和反式-形式。术语“HFCO-1233zd”因此在其范围内包括顺式HFCO-1233zd(也称作1233zd(Z))、反式HFCO-1233zd(也称作1233(E))和这些的所有组合和混合物。

[0047] 术语“HF0-1234”包括HF0-1234yf、(顺式)HF0-1234ze和(反式)HF0-1234ze, HF0-1234ze通常优选,且反式HF0-1234ze在某些实施方案中非常优选。尽管(顺式)HF0-1234ze和(反式)HF0-1234ze的性质在至少一些方面中不同,这些化合物各自预计适用于(独自或与其它化合物,包括其立体异构体一起)本文所述的各用途、方法和系统。例如,(反式)HF0-1234ze由于其相对较低的沸点(-19℃)而优选用于某些系统,而沸点为+9℃的(顺式)HF0-1234ze在另一些用途中是优选的。当然,顺式-和反式-异构体的组合有可能可接受和/或在许多实施方案中是优选的。相应地,要理解的是,术语“HF0-1234ze”和1,3,3,3-四氟丙烯指代两种立体异构体,这一术语的应用旨在表明除非另行指示,顺式-和反式-形式各自适用和/或可用于指定用途。

[0048] 在某些优选形式中,本发明的组合物具有不大于大约1000,更优选不大于大约500,再更优选不大于大约150的全球变暖潜势(GWP)。在某些实施方案中,本组合物的GWP不大于大约100,再更优选不大于大约75。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。

[0049] 在某些优选形式中,本组合物还优选具有不大于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。

[0050] 在本发明的某些特定但非限制性的方面中,申请人已经认识到当1233zd(优选其反式形式1233zd(E))或1234ze(优选其反式形式1234ze(E))与一种或多种如本文所述的第二组分结合并用作绝热泡沫,包括制板泡沫或现场浇注制板泡沫用途中的发泡剂/夹气(contained gas)时存在意外和惊人的优点。本文中提供的一个特定优点在于,该泡沫和由其形成的制品具有与现有泡沫相当或更优的物理品质,但提供低得多的GWP。另一优点在于,与由现有发泡剂形成的泡沫相比,在更广泛的一系列环境条件(例如温度和湿度)下,此类泡沫保持,并在一些实施方案中表现出改进的性质,包括热性质(例如热导率和绝热性),并在泡沫老化时令人惊讶地保持这些性质,可以在提供非常有利的发泡剂成本优势的同时出乎意料地实现这些优点。

[0051] 如本领域技术人员已知,聚氨酯泡沫广泛用作几种类型的制品中的芯绝热材料。之前,聚氨酯泡沫的一些最常用的发泡剂包括HFC-245fa、HFC-134a和烃。发展中国家在大多数聚氨酯泡沫市场中常使用这些化合物。随着在发达国家出现低全球变暖潜势倡议和在发展中国家逐渐淘汰HCFC,全世界越来越需要和想要低全球变暖潜势(LGWP)发泡剂。

[0052] 申请人在本文中阐明,本发明的一个优点在于,包括本发明的发泡剂(单独或与一种或多种常用的其它助发泡剂结合)的所得泡沫产品具有改进的泡沫特性,并令人惊讶地导致在广泛的一系列温度条件内和在泡沫老化时改进的可燃性和热导率。如本文中的数据

证实,在保温板泡沫用途或现场浇注泡沫板中,本发明的1233zd/第二组分发泡剂在优选实施方案中能够实现与用现有发泡剂形成的泡沫相当的物理性质(例如自由发泡密度(free rise density)、芯密度等),这使它们是现有泡沫配方内合适的直接替代品(drop-in replacement)。根据本发明的优选方面形成的泡沫在本文中也表明惊人和意外地在一开始时和在老化3个月后具有比仅用245fa或C5烃形成的泡沫优异的绝热性质。它们也令人惊讶地表明具有比单独的141b优异的可燃性。因此,根据本发明形成的泡沫表现出许多比用几种现有发泡剂形成的泡沫改进的性质。

[0053] 关于以环戊烷为第二组分,已经令人惊讶地发现本发明的优选发泡剂导致与单独使用环戊烷制成的泡沫相比在一开始时和特别在泡沫老化后改进的可燃性和热稳定性。更特别地,与50摩尔%或更少的环戊烷,在某些优选实施方案中大约5摩尔%至大约50摩尔%环戊烷,在更优选实施方案中大约25摩尔%至大约50摩尔%环戊烷,在再更优选的实施方案中大约35摩尔%至大约50摩尔%环戊烷共混的1233zd惊人和意外地表现出与单独的1233zd类似的热导率和/或在低于55°F温度以下测量时小于0.14的K-值。这使其有利地用于广泛的一系列冷藏用途,如冷却器和冷冻器,并意外地提供在非常有利且明显更低的泡沫生产成本下实现有利的热导率和/或其它性质的能力。使用此类共混发泡剂的冷藏用途的实例包括,但不限于,步入式冷却器和冷冻器、商业制冷、工业冷却器和冷冻器、iso-container或用于运输冷材料的任何容器,或希望冷藏或使制品温度保持在低于室温的任何类似用途。

[0054] 本发明的1233zd/环戊烷共混物还被发现意外地赋予所得泡沫优异的物理性质。在严格条件(例如等于或高于90°F的温度和等于或高于70°F/95%相对湿度)下老化的泡沫中,发现1233zd/环戊烷共混物保持与仅使用1233zd的泡沫类似的尺寸稳定性。这在以低于大约50摩尔%和在某些优选实施方案中大约5摩尔%至大约50摩尔%环戊烷的量提供环戊烷的实施方案中特别如此。

[0055] 申请人在下文中进一步证实,已经惊人和意外地发现将HCF0-1233zd添加到包括异戊烷或正戊烷的发泡剂共混物中导致所得泡沫与单独使用异戊烷或正戊烷制成的泡沫相比在一开始时和在老化后改进的可燃性和热导率。与75摩尔%或更少的异戊烷或正戊烷,在某些优选实施方案中5摩尔%至大约75摩尔%的异戊烷或正戊烷,在进一步实施方案中25摩尔%至大约75摩尔%的异戊烷或正戊烷、35摩尔%至大约75摩尔%的异戊烷或正戊烷或50摩尔%至大约75摩尔%的异戊烷或正戊烷共混的1233zd特别表明在宽温度范围(20°F至大约110°F)内赋予所得泡沫改进的物理和热性质(例如小于0.15的K-值)。与75摩尔%至大约50摩尔%正戊烷共混的1233zd还惊人和意外地表现出与单独的1233zd类似的热导率和/或在低于55°F下测量时小于0.14的K-值。这使其有利地用于广泛的一系列冷藏用途,如冷却器和冷冻器,并意外地提供在非常有利且明显更低的泡沫生产成本下实现有利的热导率和/或其它性质的能力。使用此类共混发泡剂的冷藏用途的实例包括,但不限于,步入式冷却器和冷冻器、商业制冷、工业冷却器和冷冻器、iso-container或用于运输冷材料的任何容器,或希望冷藏或使制品温度保持低于室温的任何类似用途。

[0056] 本发明的1233zd/异戊烷和1233zd/正戊烷共混物还被发现意外地赋予所得泡沫优异的物理性质。在严格条件(例如等于或高于90°F的温度和等于或高于70°F/95%相对湿度)下老化的泡沫中,发现这些共混物中的一些保持与仅使用1233zd的泡沫类似的尺寸稳定性。这在以低于大约75摩尔%和在某些优选实施方案中大约5摩尔%至大约75摩尔%异戊烷

或正戊烷的量提供异戊烷或正戊烷的实施方案中特别如此。特别发现1233zd/异戊烷共混物在以低于50摩尔%(和在某些优选实施方案中大约5摩尔%至大约50摩尔%)提供异戊烷且该泡沫在70 °C/95% R.H下老化28天时表现出与单独的1233zd类似的尺寸稳定性。在以低于75摩尔%和低于50摩尔%提供正戊烷时,对1233zd/正戊烷共混物观察到类似结果。

[0057] 因此,本发明涉及1233zd或1234ze,但在某些优选方面中为HCF0-1233zd (E) 作为多元醇预混物和泡沫中,特别是可用作制板泡沫的预混物和泡沫中的发泡剂的用途。除上述那些外,可根据特定用途的需要添加的其它助发泡剂的非排他名单包括,但不限于,水、产生CO₂和/或CO的有机酸、烃;醚、卤代醚;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);1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯 (HF0-1336mzzm - 包括其顺式或“Z”异构体);丁烷;异丁烷;或其组合。

[0058] 本发明组分的发泡剂优选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%的量存在于多元醇预混组合物中。这样的量产生含有气体的泡沫泡孔结构,所述气体以主要重量比例包含根据本发明的1233zd (E) 和第二组分的组合,在某些优选实施方案中基本由根据本发明的1233zd (E) 和第二组分的组合构成,在另一些优选实施方案中由根据本发明的1233zd (E) 和第二组分的组合构成。

[0059] 一般而言,所得泡沫泡孔结构中的气体含量取决于该共混物中所用的发泡剂的组分量,该发泡剂中1233zd (E) 和第二组分的相对百分比优选基本相当于该泡沫最初形成时泡孔中所含的气体的相对百分比。

[0060] 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、含酚醛的多元醇;含葡萄糖的多元醇;含山梨糖醇的多元醇;含甲基葡萄糖苷的多元醇;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。

[0061] 在某些实施方案中,该多元醇预混组合物还可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辅助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。

[0062] 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(gas entrapment)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的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,它们的内容经此引用并入本文。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。

[0063] 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。优选但非限制性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,其以多元醇预混组合物重量的大约0.05重量%至大约3.0重量%,优选大约0.05重量%至大约2.5重量%,更优选大约0.1重量%至大约2.0重量%的量存在于该多元醇预混组合物中。

[0064] 该多元醇预混组合物还可包括一种或多种催化剂,特别是胺催化剂和/或金属催化剂。胺催化剂可包括,但不限于,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 -苄基乙基)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 -苄基乙基)胺;或其组合。

[0065] 可用的伯胺催化剂非排他地包括:三苄基甲基胺和1,1-二乙基-正丙基胺。

[0066] 其它可用的胺包括吗啉、咪唑、含醚化合物等。这些包括

[0067] 二吗啉并二乙基醚

[0068] N-乙基吗啉

[0069] N-甲基吗啉

[0070] 双(二甲基氨基乙基)醚

[0071] 咪唑

[0072] 正甲基咪唑

[0073] 1,2-二甲基咪唑

[0074] 二吗啉并二甲基醚

[0075] N,N,N',N',N'',N'''-五甲基二亚乙基三胺

[0076] N,N,N',N',N'',N'''-五乙基二亚乙基三胺

[0077] N,N,N',N',N'',N'''-五甲基二亚丙基三胺

[0078] 双(二乙基氨基乙基)醚

[0079] 双(二甲基氨基丙基)醚。

[0080] 在使用胺催化剂时,其以多元醇预混组合物重量的大约0.05重量%至大约3.0重

量%,优选大约0.05重量%至大约2.5重量%,更优选大约0.1重量%至大约2.0重量%的量存在于该多元醇预混组合物中。

[0081] 催化剂还可包括一种金属催化剂或金属催化剂的组合,例如但不限于有机金属催化剂。术语有机金属催化剂是指并在其广义中旨在涵盖预形成的有机金属络合物和包含金属羧酸盐和/或脘的组合物(包括物理组合、混合物和/或共混物)。在优选实施方案中,本发明的催化剂包含:(a) 选自锌、锂、钠、镁、钡、钾、钙、铋、镉、铝、铅、锡或铈、钛、镧、钒、铌、钽、碲、钼、钨、铈的一种或多种金属;(b) 与脘化合物的络合物和/或组合物;和/或(c) 与脂族化合物、芳族化合物和/或聚合羧酸酯的络合物和/或组合物。

[0082] 在用于某些实施方案的脘化合物中优选的是含有催化脘基的那些,特别是具有杂环的那些(连接基优选是—N—C—N—),例如咪唑啉、咪唑、四氢嘧啶、二氢嘧啶或嘧啶环。或者,可以使用无环脘和胍。一种优选的催化剂络合物/组合物包含锌(II)、己酸甲酯、己酸乙酯或己酸丙酯,和咪唑(优选低级烷基咪唑,如甲基咪唑)。这样的催化剂可包括Zn(1-甲基咪唑)₂(2-乙基己酸盐)₂(Zn(1-methylimidazole)₂(2-ethylhexanoate)₂)以及二-乙二醇,优选作为该催化剂的溶剂。为此,一种示例性的催化剂包括,但不限于,King Industries of Norwalk, Connecticut以商品名K-Kat XK-614出售的催化剂。另一些催化剂包括Air Products, Inc以商品名Dabco K 15和/或Dabco MB 20出售的那些。

[0083] 当使用一种金属催化剂或金属催化剂的组合时,这种催化剂以多元醇预混组合物重量的大约0.5重量%至大约10重量%,或优选大约1.0重量%至大约8.0重量%的量存在于该多元醇预混组合物中。

[0084] 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和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,如任选阻燃剂、水、着色剂或其它添加剂来制备聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫。这些泡沫可以是硬质、软质或半硬质的,并可具有闭孔结构、开孔结构或开孔和闭孔的混合。

[0085] 在许多应用中在预混制剂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,将泡沫配制剂预混成两种组分。异氰酸酯和任选其它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或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、厚块、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。

[0086] 可通过使有机多异氰酸酯和上述多元醇预混组合物反应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。

[0087] 代表性的有机多异氰酸酯符合下式:

[0088] $R(NCO)_z$

[0089] 其中R是多价有机基团——其是脂族基团、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''-三苯基甲烷三异氰酸酯、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,如亚二甲苯基二异氰酸酯;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(lysine diisocyanate methylester)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、邻联二茴香胺二异氰酸酯、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)甲烷(bis(4-isocyanatophenyl)methane)、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化学计量比的量使用。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。

[0090] 在聚异氰脲酸酯泡沫的制备中,为了将该共混物与过量A组分一起转化成聚异氰脲酸酯-聚氨酯泡沫,使用三聚催化剂。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。

[0091] 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共混物中,但如果使用,可作为独立化学料流添加。甲酸也用于通过与异氰酸酯反应产生二氧化碳并任选添加到“B”组分中。

[0092] 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共混物中。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、钼桔红和有机颜料,如对位红(para reds)、联苯胺黄、甲苯胺红、调色剂和酞菁。

[0093] 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。这些泡沫可以是硬质、软质或半硬质泡沫并可具有闭孔结构、开孔结构或开孔和闭孔的混合。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、缝隙填充、工艺品和装饰、和减震。

[0094] 在许多用途中,本发明的泡沫可用于建筑物(例如建筑围护结构)或需要能量管理和/或隔绝其外侧上的温度波动的任何构造的保温。这样的结构包括本领域中已知的任何标准结构,包括但不限于由粘土、木材、石头、金属、塑料、水泥等制成的那些,包括但不限于住宅、办公楼或需要能量效率和保温的其它住宅结构、商业结构或其它结构。

[0095] 在本发明的一个非限制性方面中,可提供根据上述实施方案的双组分或更多组分的可发泡组合物。双组分体系的组分,常被称作A方(A-side)和B方(B-side),可通过单独的线路传送到混合头,如高压冲击型混合器或低压机械型混合器中。在使用多于两种组分的那些用途中,这些组分通过单独的线路传送到混合头,如高压冲击型混合器或低压机械型混合头中。第一、第二和任选附加组分在混合头中相交并通过高压组分流的直接撞击或通过低压组分流的机械混合而互相混合。由于组分在混合头内处于压力下,发泡剂不会汽化。但是,随着该混合物离开混合头并进入大气压,随着发生多异氰酸酯和多元醇的反应(以形成聚氨酯或聚异氰脲酸酯),发泡剂汽化。在由释气生成的气泡聚结并逸出之前,交联和分子量捕获这些气泡并形成提供绝热功能的泡孔。

[0096] 此类泡沫在某些实施方案中可以在间断或连续法中制造。在间断法中,在模具或其它合适的装置中制造单独的板或其它部件。在连续法中,将可发泡混合物分配到移动的传送带上并允许在板的上和下表面(facers)之间膨胀。典型的面包括铝箔、屋顶毡、铝、钢、碎料板、胶合板、FRP或其它类似材料。在某些优选实施方案中,本发明的泡沫可用于建筑围护结构,如住宅、商业建筑物等的保温。在另一些实施方案中,本发明的泡沫可充当平屋顶或斜屋顶的屋顶保温材料、充当住宅、商业、政府和工业建筑物中的墙、天花板和地板。在再一些实施方案中,该泡沫板可用于冷库建筑、步入式冷却器和冷冻器、隔热运输容器,如轨道车、货车和 iso containers等的保温并为其提供结构。

[0097] 下列非限制性实施例用于例证本发明。

实施例

[0098] 实施例1 - 1233zd和1234ze性质

[0099] 下表1和表2列出与其它常用发泡剂相比较的1233zd (E) 和1234ze (E) 的性质。注意到1233zd (E) 表现出与245fa类似的某些关键的物理性质,如沸点和可燃性和与环戊烷或365mfc相比的某些优点。

[0100] 1233zd (E) 的<7的GWP比目前使用的HFC低两个量级以上,并比EU F-Gas Regulation中的当前限制低超出1个量级。1234ze (E) 具有与134a类似的性质。类似于1233zd (E),1234ze (E) 的<6的GWP比134a低超出两个量级,并在EU F-Gas Regulation限值内。

[0101]

表 1. 液体发泡剂性质					
性质	1233zd(E)	245fa	C-C5	365mfc	141b
分子量	130	134	70	148	117
沸点					
℃	19.0	15.3	49.3	40.2	32.0
°F	66.2	59.5	120.7	104.4	89.6
闪点					
℃	无	无	-7.0	-27.0	无
°F	无	无	19.0	-16.6	无
LFL/UFL (在空气中的 Vol%)	无	无	1.5-8.7	3.6-13.3	7.6-17.7
GWP, 100yr ¹	7	1030	11 ²	794	725
VOC	Pending Exempt	否	是	否	否
PEL ³	300	300	600	1000	500

[0102] 1. 2007 Technical Summary. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group 1 to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. (如果没有注明)

[0103] 2. 公认的值

[0104] 3. 如果没有注明,制造商的文献

[0105]

表 2. 气体发泡剂性质				
性质	1234ze(E)	134a	22	142b
分子量	114	102	86.5	100.5
沸点				
℃	-19.0	-26.3	-40.8	-9.8
°F	-2.2	-15.3	-41.4	14.4
闪点				
℃	无	无	无	无
°F	无	无	无	无
LFL/UFL (在空气中的 Vol%)	无	无	无	8.0-15.4
GWP, 100yr ¹	6	1430	1810	2310
PEL ²	1000	1000	1000	1000

[0106] 1. 2007 Technical Summary. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group 1 to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. (如果没有注明)

[0107] 2. 如果没有注明, 制造商的文献。

[0108] 实施例2 - 制板泡沫用途 - 1233zd

[0109] 使用已知用于制造保温金属板 (IMP) 的配方, 对照 245fa、环戊烷和 141b 比较 1233zd (E) 的热和物理性质。除单组分研究外, 还使用 1233zd (E) / 环戊烷共混物的各种组合制造泡沫并进行评估。

[0110] A. 通用配方

[0111] 使用各种发泡剂的通用配方的组成列在表 3 中。所用的通用聚氨酯泡沫配方发展到产生大约 1.9 lb/ft³ 的自由发泡密度以及大约 20% overpack。对于通过手动混合法在表 4 中给出的加工条件下制备的所有泡沫, 所得密度为 2.2 lb/ft³ 至 2.3 lb/ft³。将该共混泡沫浇注到在 104°F 的模具中并在脱模前使其固化 15 分钟。所有物理性质和热导率试验在泡沫制成后至少 24 小时进行。注意这一实验是作为使用工业中存在的常见参数测定发泡剂可行性的“直接”替换研究设计的。所用的通用配方并非针对 1233zd (E) 优化的, 表明使用优化配方的实际现场结果可能明显更好。

[0112]

表 3. 评估的间断制板泡沫的通用配方				
组分	1233zd(E)	245fa	C-C5	141b
聚醚多元醇	65.0	65.0	65.0	65.0
聚酯多元醇	35.0	35.0	35.0	35.0
催化剂	2.0	2.0	2.0	2.0
表面活性剂	1.5	1.5	1.5	1.5
阻燃剂	22.0	22.0	22.0	22.0
水	2.0	2.0	2.0	2.0
发泡剂	23.3	24.0	12.5	20.9
异氰酸酯, 指数 = 110	143.6	143.6	143.6	143.6
表 4. 手动混合法 - 制备参数和条件				
参数	条件			
组分温度				
多元醇预混物	68°F/20°C			
异氰酸酯	68°F/20°C			
搅拌				
速度	5000 RPM			
持续时间	5 秒			
模具尺寸	4"x12"x12" / 10cm x 30cm x 30cm			
模具温度	104°F/40°C			

[0113]

表 5. 使用各种发泡剂和发泡剂共混物的泡沫的密度					
物理性质	1233zd(E)	245fa	C-C5	141b	
自由发泡密度, kg/m ³	29.3	28.3	29.7	29.8	
芯密度, kg/m ³	37.6	36.7	37.1	37.2	
1233zd(E) / 环戊烷摩尔%比					
物理性质	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
自由发泡密度, kg/m ³	29.3	29.3	28.6	27.3	29.7
芯密度, kg/m ³	37.6	37.4	37.4	38.0	37.7
表 6A. 使用各种发泡剂的泡沫反应性和性质					
泡沫反应性	1233zd(E)	245fa	C-C5	141b	
凝胶时间, sec	55	55	52	52	
表干时间, sec	100	100	95	95	
尺寸稳定性, ΔVol % ¹	1233zd(E)	245fa	C-C5	141b	
-29°C, 老化 28 天	-1.21	-1.75	-1.13	-1.61	
90°C, 老化 28 天	3.14	3.86	7.67	9.62	
70°C/95%RH, 老化 28 天	3.83	3.98	6.42	14.96	
压缩强度 ¹	1233zd(E)	245fa	C-C5	141b	
平行, kPa	277.5	284.5	249.9	268.0	
垂直, kPa	187.5	198.5	165.2	190.7	

[0114] ¹ 根据ASTM D-2126-04和ASTM D-161评估泡沫的尺寸稳定性和压缩强度。

[0115] 聚氨酯泡沫的自由发泡密度和芯密度报道在表5中并显示基本相同的结果。在表6A中提供物理和热性质的比较,用1233zd (E) 制成的泡沫与用245fa制成的那些相比表现出优异的反应性和物理性质。它们还表现出比用环戊烷或141b制成的那些明显更好的在高温下的尺寸稳定性和比用环戊烷制成的那些明显更高的压缩强度。

[0116] 图1和图2分别显示含各种发泡剂的泡沫的初始和老化3个月的热导率。含1233zd (E) 的泡沫提供更好的绝热值,在所有评估的平均温度4℃、13℃、24℃和43℃下比含245fa的那些低大约4%的初始热导率。在室温下老化3个月后又注意到类似现象,但 λ (lambda) 的差异更大。

[0117] 这表明用1233zd (E) 制成的泡沫比用其它发泡剂制成的泡沫更好地保持它们的绝热值。尽管含141b的泡沫在较高温度下看起来具有比含1233zd (E) 的那些好的绝热值,但该趋势在大约7℃和更低温度(这落在现场浇注用途,如步入式冷冻器和冷藏的运行温度范围内)下开始表现出相反的行为。此外,在老化3个月后,含1233zd (E) 的泡沫在所有评估温度下都表现出比所有发泡剂,包括141b明显更好的绝热值。无论评估的温度和老化持续时间如何,用环戊烷制成的泡沫的热导率在所有受试样品中是最高的。

[0118] 同样重要的是指出,当评估的温度低于大约24℃时,用环戊烷制成的泡沫的热导率开始趋平,以降低其在冷藏用途,如相应地需要在4℃和13℃下具有优异绝热值的泡沫的冷却器和冷冻器中的效力。

[0119] B. 1233zd (E) /环戊烷共混物

[0120] 使用间断制板泡沫的通用配方评估各种1233zd (E) /环戊烷共混物的性能。类似地,报道泡沫反应性和物理性质,如尺寸稳定性, 压缩强度和热性质。

[0121]

表 6B. 使用 1233zd(E)/环戊烷共混物的泡沫反应性和性质					
	1233zd(E)/环戊烷摩尔%比				
物理性质	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
凝胶时间, sec	55	54	53	52	52
表干时间, sec	100	99	95	85	100
尺寸稳定性, $\Delta Vol \%^1$	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
-29℃, 老化 28 天	-1.21	-1.15	-1.53	-2.15	-1.13
90℃, 老化 28 天	3.14	4.66	5.03	3.44	7.67
70℃/95%RH, 老化 28 天	3.83	3.40	5.93	5.58	6.42
压缩强度 ²	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
平行, kPa	277.5	275.8	241.6	247.0	249.9
垂直, kPa	187.5	180.0	171.4	195.8	165.2

[0122] ¹ 根据ASTM D-2126-04评估泡沫的尺寸稳定性

[0123] ² 根据ASTM D-1621评估泡沫的压缩强度。

[0124] 参照表6B,与仅含环戊烷的泡沫相比时,将1233zd (E) 与环戊烷共混看起来增强各种物理性质。例如,在高温条件,如90℃和70℃/95%RH下,随着该共混物中的1233zd (E) 浓度提高,尺寸稳定性改进。同样重要的是强调,含75/25摩尔% 1233zd (E) /环戊烷的泡沫提供

与仅用1233zd (E) 发泡的泡沫几乎相同的泡沫反应性和类似的优异物理性质。但是,环戊烷和1233zd (E) 的混合物被认为可燃,这可能在加工中需要防爆设备。

[0125] 根据图3,随着共混物中的环戊烷百分比提高,泡沫的绝热值变差,但该趋势不是线性的。最多50摩尔%的环戊烷与1233zd (E) 的共混在评估的所有温度下没有表现出对初始热导率的显著影响。这特别有益于现场浇注用途,其正寻找具有优异的热性质和可接受的发泡剂成本的平衡的泡沫。如图4中所示,使用等于或高于75摩尔%环戊烷的组合物的泡沫的老化热导率看起来具有比其它泡沫更明显的平台效应。尽管某些1233zd (E) /环戊烷共混物能提供配制的灵活性,但仅含纯1233zd (E) 的泡沫在初始和老化绝热值方面仍然最好。还注意到1233zd (E) 泡沫比评估的任何共混物更好地保持它们的k-值。

[0126] 实施例3 - 使用1233ZD共混物的间断制板泡沫评估

[0127] 在下列实验中,使用Edge-Sweets高压发泡机用表7中给出的加工条件制备所有泡沫。通过头部的冲击机制混合多元醇预混物和异氰酸酯,同时将该混合物注入预热至 120°F至125°F的模具并在脱模前使其在130°F炉中固化20分钟。所有物理性质和热导率试验在泡沫制成后至少24小时进行。

[0128]

表 7. 间断制板泡沫制备参数和条件	
参数	条件
机械压力	2000psi / 13.8 MPa
泡沫输出	
流量输出	15lb/min / 6.8kg/min
多元醇温度	70°F/21°C
异氰酸酯温度	70°F/21°C
注射时间	3.0 - 3.2 秒
模具尺寸	24" x 12" x 2" / 30.5cm x 15.3cm x 5.1cm
模具温度	120°F/48.9°C

[0129] 含有1233zd (E) 和在美国容易获得的组分的通用聚氨酯泡沫配方列在表8中。这种通用配方发展到产生大约1.9 lb/ft³的自由发泡密度以及大约20% overpack。制成的泡沫的密度为2.2 lb/ft³至2.3 lb/ft³。计算各发泡剂共混物的量以使配方中的发泡剂总摩尔数不变。这一实验被认为是测定发泡剂共混物的可行性的“直接”替换研究。该配方并未针对此研究中所用的任何特定发泡剂优化。

[0130]

表 8. 评估的间断制板泡沫的通用配方	
组分	
聚醚多元醇	65.0
聚酯多元醇	35.0
催化剂	2.0
表面活性剂	1.5
阻燃剂	22.0
水	2.0
1233zd(E)	23.2
异氰酸酯指数 = 110	143.6

[0131] 当在表9中比较用发泡剂或发泡剂共混物制成的聚氨酯泡沫的自由发泡密度和芯密度时,它们在彼此的10%范围内。由于所有泡沫具有微不足道的密度差异,它们的物理、热性质的比较被认为有效。

[0132]

表 9. 使用各种发泡剂共混物的泡沫的密度					
1233zd(E)/异戊烷摩尔%比					
物理性质	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
自由发泡密度, lb/ft ³	1.87	1.90	1.88	1.86	1.81
自由发泡密度, kg/m ³	29.95	30.44	30.11	29.79	28.99
芯密度, lb/ft ³	2.21	2.13	2.02	2.11	2.07
芯密度, kg/m ³	35.40	34.12	32.36	33.80	33.16
1233zd(E)/正戊烷摩尔%比					
物理性质	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
自由发泡密度, lb/ft ³	1.87	1.92	1.86	1.84	1.86
自由发泡密度, kg/m ³	29.95	30.76	29.79	29.47	29.79
芯密度, lb/ft ³	2.21	2.29	2.11	2.28	2.19
芯密度, kg/m ³	35.40	36.68	33.80	36.52	35.08
1233zd(E)/环戊烷摩尔%比					
物理性质	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
自由发泡密度, lb/ft ³	1.87	1.80	1.91	1.88	1.95
自由发泡密度, kg/m ³	29.95	28.83	30.60	30.11	31.24
芯密度, lb/ft ³	2.21	2.28	2.22	2.31	2.24
芯密度, kg/m ³	35.40	36.52	34.92	37.00	35.88

[0133] 图5至10显示以各种1233zd(E)/烃共混物作为发泡剂的泡沫的初始和老化28天的热导率,下面在表10-11中提供这些图所用的数据点。在五种不同的平均温度20°F、40°F、55°F、70°F和110°F下评估这些泡沫的热导率。通常,与以任何1233zd(E)和烃共混物或纯烃作为发泡剂的泡沫相比,用1233zd(E)制成泡沫提供最佳绝热值,即最低热导率。不同于将1233zd(E)与异戊烷和正戊烷共混,1233zd(E)与环戊烷以75/25摩尔%共混看起来在从20°F

至110°F的所有评估的温度下提供与纯1233zd (E) 几乎相当的k-系数。含50/50摩尔%1233zd (E) /环戊烷共混物的泡沫在高于50°F下测量时提供与仅纯1233zd (E) 类似的热导率。由于冷藏用途,如冷却器和冷冻器通常需要分别在20°F和55°F下具有优异绝热值的泡沫,该50/50摩尔%1233zd (E) /环戊烷共混物仅适用于冷却器用途,而75/25摩尔%1233zd (E) /环戊烷共混物有利于冷冻器和冷却器用途。

[0134] 不同于与环戊烷的共混物,1233zd (E) 和异戊烷或正戊烷共混物没有表现出类似现象。尽管随着该共混物中的1233zd (E) 比率提高,热导率降低,即绝热值提高,但泡沫的热导率变化与1233zd (E) 浓度的变化成比例。对于含1233zd (E) 和异戊烷共混物的泡沫,这种行为看起来更明显。

[0135] 在老化28天后,含1233zd (E) 的泡沫在所有评估温度下表现出比含烃或其它发泡剂共混物的泡沫明显更好的绝热值。通常,随着评估的温度降低,泡沫的热导率降低。含有任何评估的烃的泡沫的热导率表现出比含有1233zd (E) /烃共混物的那些泡沫更明显的平台效应。在异戊烷和正戊烷的情况下,当平均温度降至低于55°F时,含这些烃的泡沫的热导率实际提高,即绝热值降低。这一行为明显降低这些泡沫在冷藏用途,如分别需要在20°F和55°F下具有优异绝热值的泡沫的冷却器和冷冻器中的效力。但是,通过添加各种量的1233zd (E),这种不合意的行为显著减小并最终消除。例如,仅25摩尔% 1233zd (E) 与75摩尔%异戊烷的结合消除提出的不合意行为,而对于正戊烷和环戊烷,获得热导率与温度之间的线性关系分别需要大约50摩尔%和75摩尔% 1233zd (E)。重要的是指出,与1233zd (E) 和另外两种烃的共混物相比,1233zd (E) /环戊烷共混物仍提供最佳绝热值。

[0136]

表 10

以 Btu.in/ft².hr.°F 计的初始热导率数据

1233zd/异戊烷（摩尔%）	20°F	40°F	55°F	75°F	110°F
100/0	0.1160	0.1233	0.1299	0.1392	0.1549
75/25	0.1201	0.1274	0.1342	0.1435	0.1596
50/50	0.1253	0.1333	0.1408	0.1510	0.1636
25/75	0.1311	0.1380	0.1453	0.1557	0.1685
0/100	0.1424	0.1458	0.1508	0.1607	0.1790
1233zd/正戊烷（摩尔%）	20°F	40°F	55°F	75°F	110°F
100/0	0.1160	0.1233	0.1299	0.1392	0.1549
75/25	0.1216	0.1281	0.1345	0.1438	0.1580
50/50	0.1277	0.1343	0.1412	0.1513	0.1690
25/75	0.1311	0.1352	0.1403	0.1488	0.1654
0/100	0.1486	0.1501	0.1526	0.1598	0.1777
1233zd/环戊烷（摩尔%）	20°F	40°F	55°F	75°F	110°F
100/0	0.1160	0.1233	0.1299	0.1392	0.1549
75/25	0.1170	0.1253	0.1317	0.1407	0.1577
50/50	0.1218	0.1268	0.1327	0.1417	0.1593
25/75	0.1257	0.1308	0.1360	0.1441	0.1620
0/100	0.1341	0.1392	0.1420	0.1501	0.1667

[0137]

表 11

以 Btu.in/ft².hr.°F 计的 28 天热导率数据

1233zd/ 异戊烷 (摩尔%)	20°F	40°F	55°F	75°F	110°F
100/0	0.1215	0.1278	0.134	0.1425	0.1595
75/25	0.1339	0.1421	0.1491	0.1590	0.1755
50/50	0.139	0.1466	0.1542	0.1648	0.1826
25/75	0.1466	0.1512	0.1585	0.1693	0.188
0/100	0.1612	0.1589	0.1634	0.1745	0.1955
1233zd/ 正戊烷 (摩尔%)	20°F	40°F	55°F	75°F	110°F
100/0	0.1215	0.1278	0.134	0.1425	0.1595
75/25	0.1293	0.1360	0.1428	0.1520	0.1641
50/50	0.1399	0.1453	0.1525	0.1627	0.1755
25/75	0.1438	0.1456	0.1504	0.1605	0.1782
0/100	0.1694	0.1643	0.1646	0.1728	0.1869
1233zd/ 环戊烷 (摩尔%)	20°F	40°F	55°F	75°F	110°F
100/0	0.1215	0.1278	0.1340	0.1425	0.1595
75/25	0.1296	0.1342	0.1402	0.1493	0.1659
50/50	0.1300	0.1338	0.1392	0.1484	0.1659
25/75	0.1377	0.1392	0.1426	0.1502	0.168
0/100	0.1485	0.1486	0.1498	0.1551	0.1733

[0138] 含各种发泡剂共混物的泡沫的物理性质,如尺寸稳定性和压缩强度显示在表12中。根据ASTM D-2126-09在-29℃、90℃和70℃/95%相对湿度下老化28天后评估泡沫。此外,根据ASTM D-1621-10在平行和垂直方向上测试泡沫的压缩强度。如图11中所示,含1233zd(E)/烃共混物的泡沫表现出相当的垂直和平行压缩强度,其根据发泡剂组合为20psi至30psi。另一方面,如图12中所示,随着发泡剂共混物中1233zd(E)载量提高,泡沫在90℃和70℃/95%R.H.下的尺寸稳定性逐渐改进。含1233zd(E)的泡沫与含烃的那些相比时表现出好至少50%的在热环境中的尺寸稳定性。

[0139]

表 12. 含 1233zd(E)/烃发泡剂共混物的泡沫的性质					
1233zd(E)/异戊烷摩尔%比					
尺寸稳定性, $\Delta Vol\%$ ¹	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
-29℃, 老化 28 天	-0.73	-0.21	-0.29	-0.21	1.38
90℃, 老化 28 天	2.71	3.64	4.87	8.46	6.75
70℃/95%RH, 老化 28 天	6.21	6.27	12.48	13.94	24.48
压缩强度 ²	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
平行, psi	20.8	21.0	23.8	24.8	21.7
垂直, psi	18.7	18.2	19.6	17.5	19.7
1233zd(E)/正戊烷摩尔%比					
尺寸稳定性, $\Delta Vol\%$ ¹	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
-29℃, 老化 28 天	-0.73	-0.27	-0.61	-0.27	-0.55
90℃, 老化 28 天	2.71	4.83	5.71	4.68	4.38
70℃/95%RH, 老化 28 天	6.21	6.64	6.55	14.05	11.74
压缩强度 ²	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
平行, psi	20.8	23.3	20.1	23.9	19.4
垂直, psi	18.7	23.4	17.4	21.6	19.0
1233zd(E)/环戊烷摩尔%比					
尺寸稳定性, $\Delta Vol\%$ ¹	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
-29℃, 老化 28 天	-0.73	-0.40	-0.09	-0.32	0.29
90℃, 老化 28 天	2.71	2.47	5.28	4.60	8.54
70℃/95%RH, 老化 28 天	6.21	5.37	10.10	10.50	15.30
压缩强度 ²	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
平行, psi	20.8	30.1	30.3	25.8	27.8
垂直, psi	18.7	29.7	25.2	20.1	20.0

[0140] ¹根据ASTM D-2126-09评估泡沫的尺寸稳定性[0141] ² 根据ASTM D-1621-10评估泡沫的压缩强度。

[0142] 使用DIN 4102 B2试验方法评估所有泡沫的可燃性。为了通过DIN 4102-1: Class B2材料评估,在该试验的前15秒过程中,火焰高度不能超过位于着火点上方15厘米的计量器(gauge)。

[0143]

表 13. 泡沫样品在可燃性试验过程中测得的火焰高度					
1233zd(E)/异戊烷摩尔%比					
B2 试验评估 ¹	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
火焰高度, cm	10	11	12	12	17
1233zd(E)/正戊烷摩尔%比					
B2 试验评估 ¹	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
火焰高度, cm	10	12	12	14	19
1233zd(E)/环戊烷摩尔%比					
B2 试验评估 ¹	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
火焰高度, cm	10	11	12	13	15

[0144] ¹ 根据DIN 4102-1: Class B2 Materials评估泡沫的可燃性。

[0145] 根据表13,在与所评估的任何1233zd(E)/烃共混物比较时,含1233zd(E)的泡沫具有最佳阻燃性。对于含烃的泡沫,不同于含环戊烷的那些,含异戊烷和正戊烷的那些未通过B2评估要求。根据该数据,添加1233zd(E)改进了含异戊烷、正戊烷或环戊烷的泡沫的阻燃性。

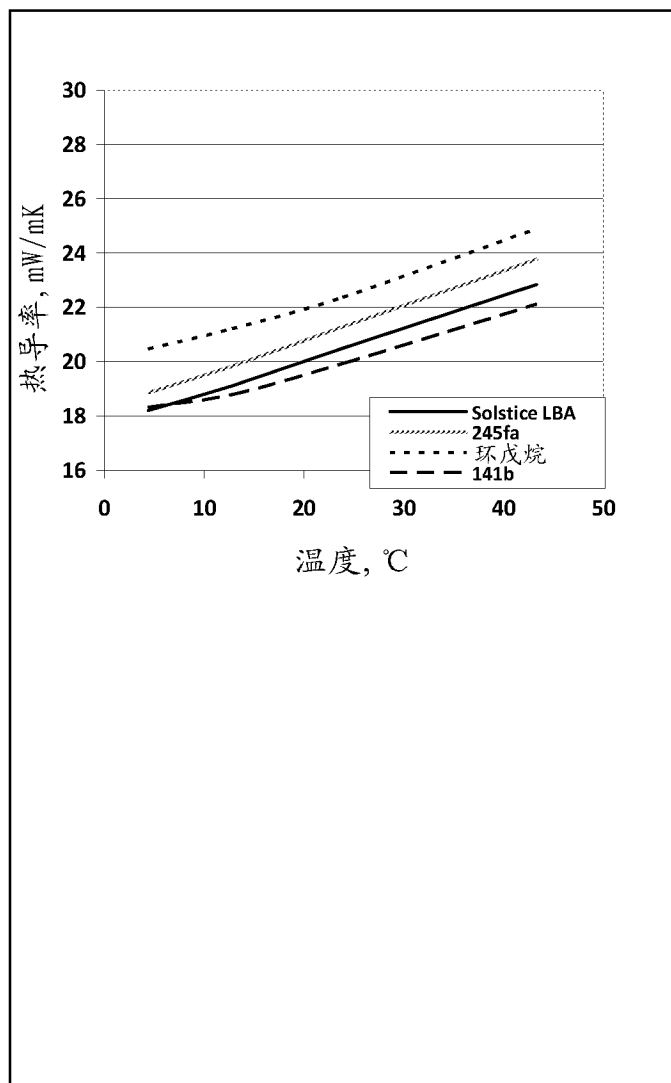


图 1

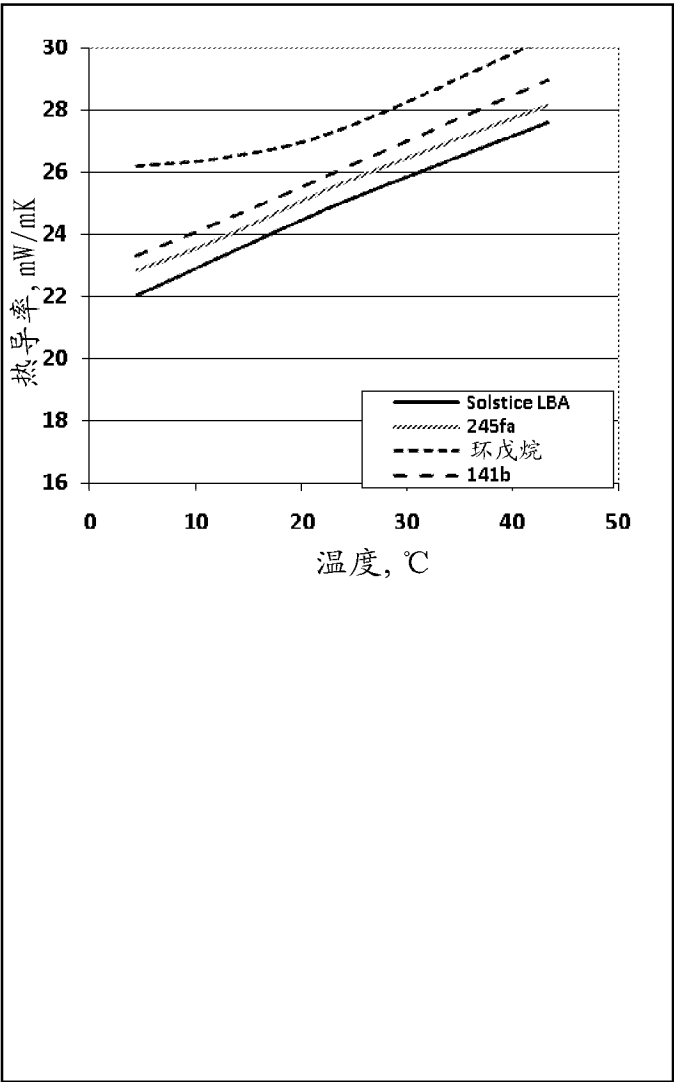


图 2

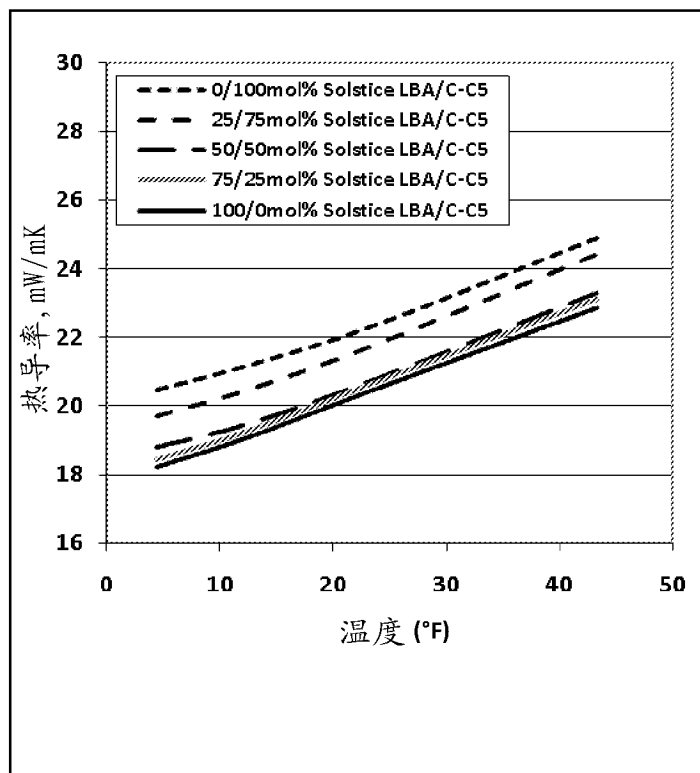


图 3

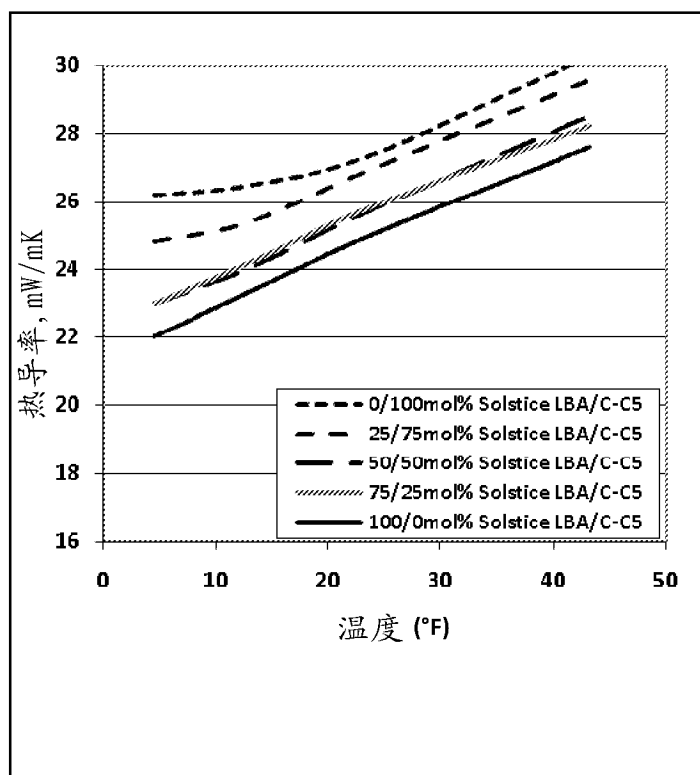


图 4

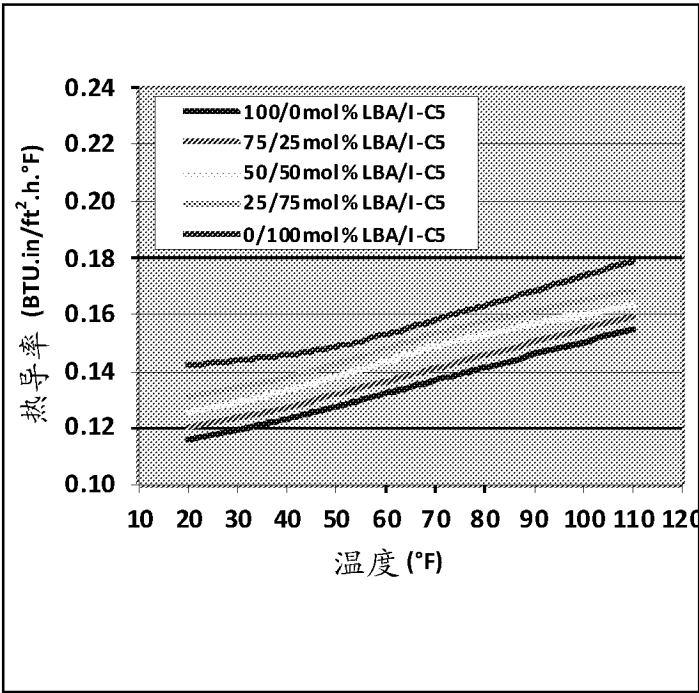


图 5

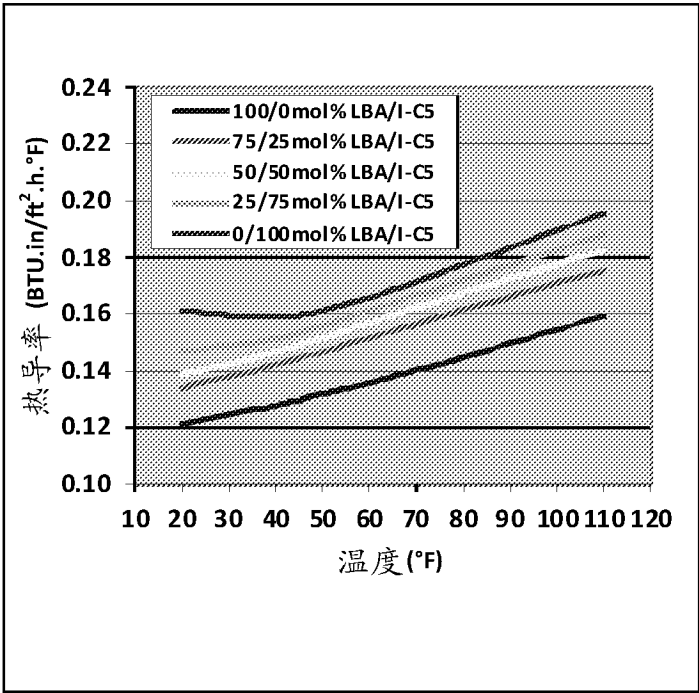


图 6

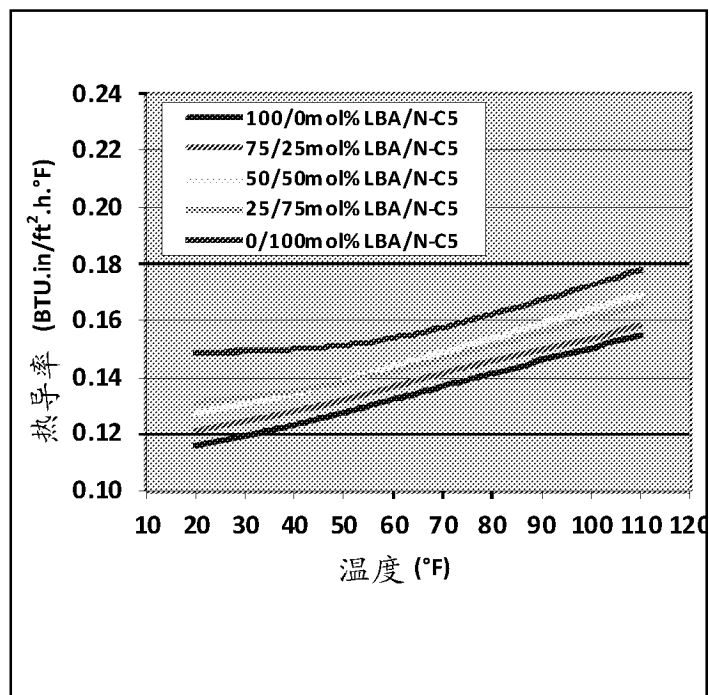


图 7

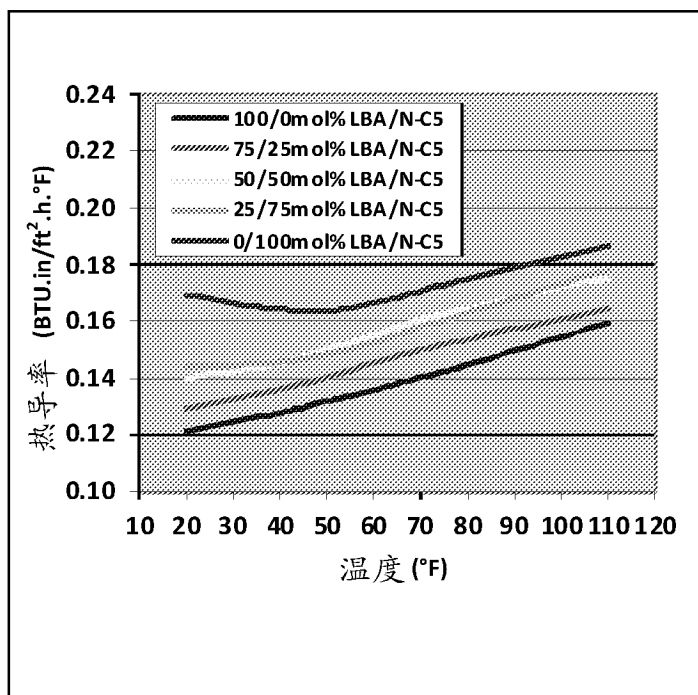


图 8

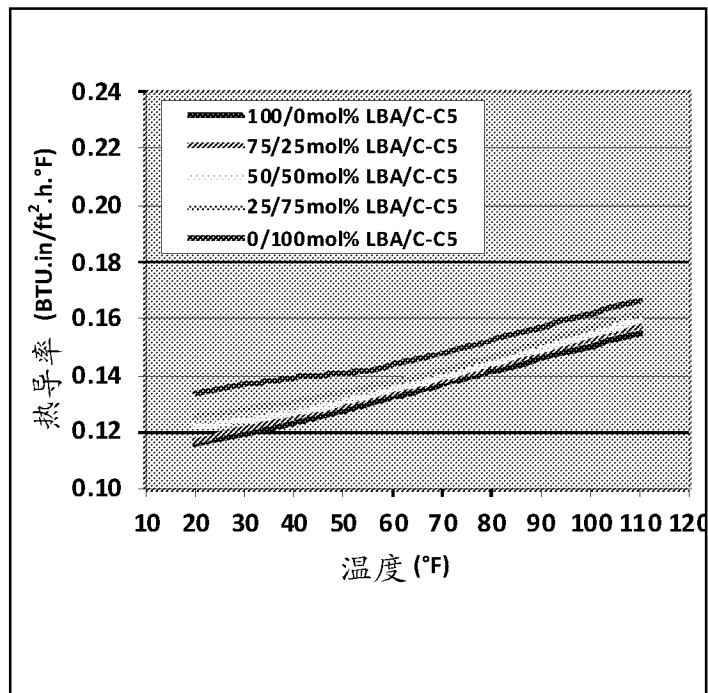


图 9

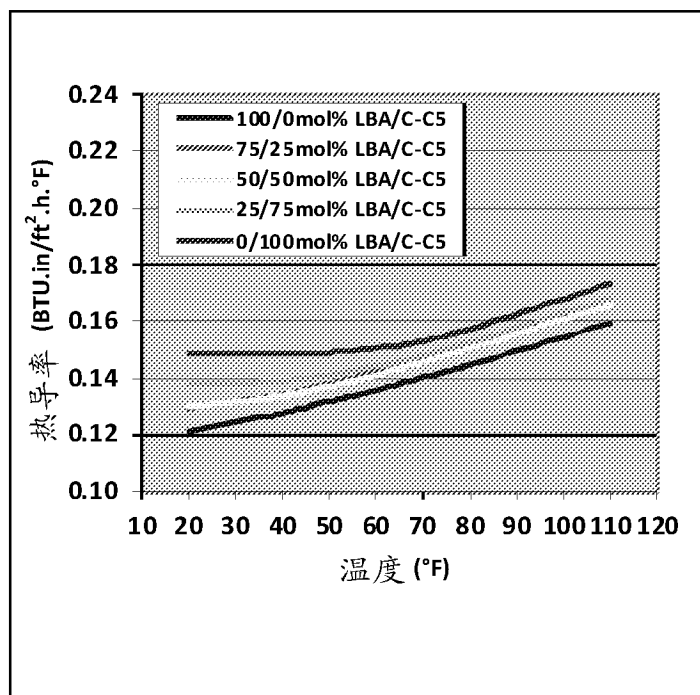


图 10

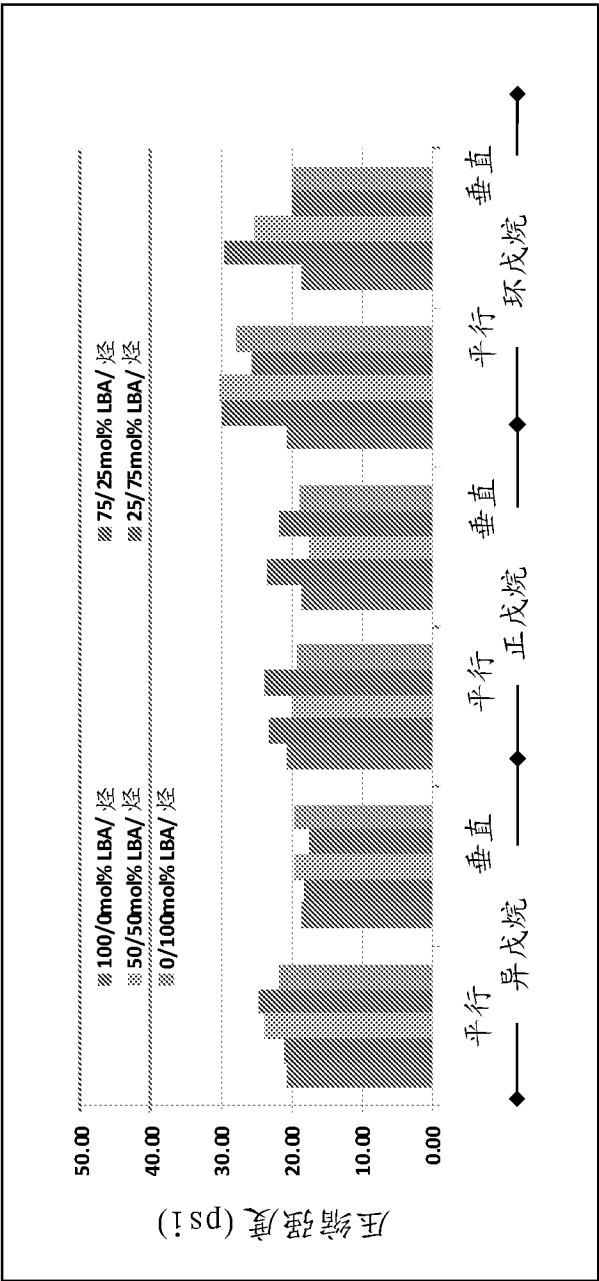


图 11

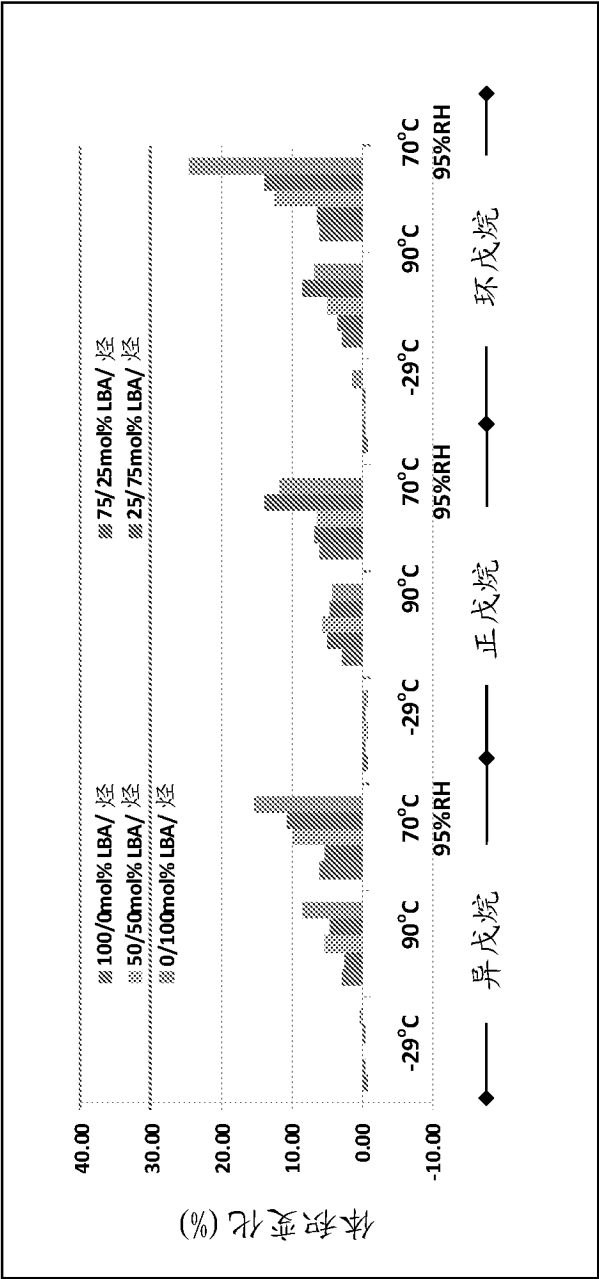


图 12