



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102597035 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201080043263. 0

C08G 18/40 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 07. 26

C08J 9/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/228, 748 2009. 07. 27 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 03. 23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/043191 2010. 07. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02011/014441 EN 2011. 02. 03

(71) 申请人 阿科玛股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 L·阿巴斯 J·S·柯斯塔 B·B·陈

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 顾敏

(51) Int. Cl.

C08G 18/00 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

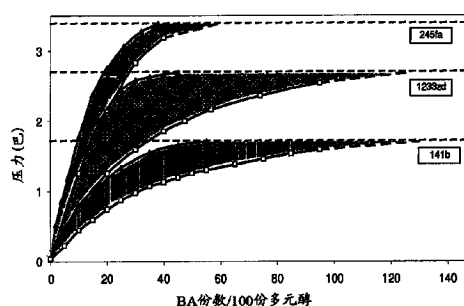
(54) 发明名称

用于聚氨酯泡沫中的 HCFO-1233zd 和多元醇共混物的组合物

(57) 摘要

将 HCFO-1233zd 聚氨酯泡沫发泡剂与多元醇共混物混合, 该多元醇共混物由至少一种聚醚型多元醇和至少一种聚酯型多元醇组成。该组合在生产聚氨酯、热固性泡沫中是有用的。聚氨酯泡沫在应用, 例如在器具、以及住宅建筑和商业建筑物的隔热中是有用的。

具有聚醚型多元醇和聚酯型多元醇的E-HFO-1233zd,
HFC245fa和HCFC141b的蒸汽压力



1. 一种包括 HCF0-1233zd 和多元醇共混物的组合物,该多元醇共混物包括至少一种聚酯型多元醇和至少一种聚醚型多元醇,其中聚酯型多元醇与聚醚型多元醇的比率是在 1 : 99 和 99 : 1 之间。

2. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述聚醚型多元醇选自下组,该组由以下各项组成:甘油基聚醚型多元醇、胺基聚醚型多元醇、蔗糖基聚醚型多元醇、Mannich 基聚醚型多元醇、山梨糖醇基聚醚型多元醇、生物基聚醚型多元醇和 BiOH 多元醇。

3. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述聚酯型多元醇选自下组,该组由以下各项组成:芳香族聚酯多元醇类和脂肪族聚酯多元醇类。

4. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述 HCF0-1233zd 包括约 90wt% 的或更多的反式立体异构体。

5. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述 HCF0-1233zd 包括约 97wt% 的或更多的反式立体异构体。

6. 如权利要求 1 所述的组合物,进一步包括一种选自下组的另外的发泡剂,该组由以下各项组成:氢氟烷类、氢氟烯烃类、氢氯氟烯烃类和它们的混合物。

7. 一种热固性可发泡组合物,包括一种聚酯型多元醇、聚醚型多元醇和三氟一氯戊烷。

8. 如权利要求 7 所述的热固性可发泡组合物,其中所述三氟一氯戊烷是 HCF0-1233zd。

9. 如权利要求 8 所述的热固性可发泡组合物,其中所述 HCF0-1233zd 为约 90wt% 的或更多的反式立体异构体。

10. 如权利要求 8 所述的热固性可发泡组合物,其中所述 HCF0-1233zd 为约 97wt% 的或更多的反式立体异构体。

11. 如权利要求 8 所述的热固性泡沫组合物,进一步包括一种选自下组的另外的发泡剂,该组由以下各项组成:氢氟烷类、氢氟烯烃类、氢氯氟烯烃类和它们的混合物。

用于聚氨酯泡沫中的 HCF0-1233zd 和多元醇共混物的组合 物

发明领域

[0001] 本发明涉及用于热固性泡沫的多元醇和发泡剂共混物。更具体地,本发明涉及单独的或者在与一种或多种多元醇的发泡剂组合中的 HCF0-1233zd(三氟一氯戊烷) 的共混物,该组合用于制造热固性泡沫中。

[0002] 发明背景

[0003] 用于臭氧层保护的蒙特利尔议定书命令逐步淘汰氯氟碳类 (CFC) 的使用。对臭氧层更“友好”的材料,例如氢氟烷 (HFC) 取代了氯氟碳类。后者的化合物已证明是温室气体,引起了全球变暖并且受关于气候变化的京都议定书所管辖。所出现的替代材料,氢氟丙烯类,表明是环境可接受的,即具有零臭氧消耗潜势 (ODP) 以及可接受的低全球变暖潜势 (GWP)。

[0004] 当前,用于热固性泡沫的发泡剂包括具有相对高的全球变暖潜势的 HFC-134a、HFC-245fa、HFC-365mfc、HFC-141a,以及烃类 (例如可燃的并且具有低能量效率的戊烷异构体类)。因此,正在寻找新的可替代的发泡剂。卤化的氢烯烃类物质 (例如氢氟丙烯类和 / 或氢氯氟丙烯类) 作为 HFC 的代替物已产生了兴趣。这些材料在低层大气中的固有的化学不稳定性提供了所希望的低的全球变暖潜势以及零或接近零的臭氧消耗潜势。

[0005] 本发明的目的是提供用于生产热固性泡沫的 HCF0-1233 和多元醇的新颖的组合物,以及由此制成的热固性泡沫,这些泡沫提供了独特的特性来满足低的或零臭氧消耗潜势、更低的全球变暖潜势的需要,并且表现出低的毒性。

[0006] 附图简要说明

[0007] 图 1 是蒸汽压力对按重量计每 100 份多元醇中发泡剂份数的图。

[0008] 发明详细说明

[0009] 本发明指向混入多元醇共混物中的 HCF0-1233zd(作为一种聚氨酯泡沫发泡剂), 这些多元醇共混物由至少一种聚醚型多元醇和至少一种聚酯型多元醇组成。聚醚型多元醇和聚酯型多元醇的共混物与 HCF0-1233zd 发泡剂可以在从 1 : 99 和 99 : 1 的比率中变化。HCF0-1233zd 是优选地占主导的 HCF0-1233zd 反式异构体。发现了本发明的组合能提供发泡剂在多元醇混合物中的良好的溶解度,该多元醇混合物在生产聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫中是有用的。

[0010] 优选本发明的 HCF0-1233zd 发泡剂组分的主要部分是反式异构体。在 AMES 测试中发现该反式异构体展现出比顺式异构体显著更低的遗传毒性。1233zd 的反式异构体与顺式异构体的一个优选的比率是顺式异构体小于该组合的重量的约 30%, 并且优选该顺式异构体小于约 10%。最优选的比率是顺式异构体小于约 3%。

[0011] 聚醚型多元醇和聚酯型多元醇的共混物与 HCF0-1233zd 发泡剂的优选的组合生产了具有所希望水平的隔热值的泡沫。HCF0-1233zd 以不同的聚醚型多元醇和聚酯型多元醇的比率并且对照 HCFC141b 和 HFC245fa 进行评估。本领域的技术人员已知 HFC245fa 在多元醇中较难溶,同时 HCFC141b 远远更易溶 ;HCF0-1233zd 的溶解度落在 HFC245fa 和

HCFC141b 之间。出人意料地发现 HCF0-1233zd 允许聚醚型多元醇进而聚酯型多元醇的显著更宽的选择窗口,这对于多元醇共混物的安全处理、运输和储存、以及生成泡沫的使用是必需的。

[0012] 本发明的聚醚型多元醇可以包括甘油基聚醚型多元醇(例如 CarpolGP-700、GP-725、GP-4000、GP-4520);胺基聚醚型多元醇(例如 CarpolTEAP-265 和 EDAP-770、Jeffol AD-310);蔗糖基聚醚型多元醇(例如 Jeffol SD-360、SG-361、和 SD-522、Voranol 490、Carpol SPA-357);曼尼希(Mannich)基聚醚型多元醇(例如 Jeffol R-425X 和 R-470X);山梨糖醇基聚醚型多元醇(例如 S-490),生物基聚醚型多元醇(例如 RENUVA 系列、BiOH 多元醇和 JEFFADD)。

[0013] 本发明的聚酯型多元醇可以包括芳香族聚酯多元醇(例如 Terate 2541 和 3510、Stepanol PS-2352、Terol TR-925),以及脂肪族聚酯多元醇。根据本发明的典型组合包括 HCF0-1233zd 发泡剂,以及一种或多种聚酯型多元醇与一种或多种聚醚型多元醇的多元醇组合,其中这一种或多种聚酯型多元醇与一种或多种聚醚型多元醇的比率是在 1 : 99 和 99 : 1 之间。

[0014] 考虑了在本发明的某些实施方案中,作为一种发泡剂存在 HCF0-1233zd 发泡剂而不存在任何实质量的另外组分。然而,一种或多种任选的并不在上述本发明的组合的范围内的化合物或组分包括在本发明的组合中。这样的任选的另外化合物包括,但并不局限于,还起到发泡剂(为了方便而不是通过限制在下文称为共发泡剂)、表面活性剂、聚合物改性剂、增韧剂、着色剂、染料、溶解度增强剂、流变改性剂、增塑剂、燃烧抑制剂、抗细菌剂、降黏改性剂、填充剂、蒸汽压力改性剂、成核剂、催化剂作用的化合物以及类似物。在某些优选的实施方案中,分散剂、细胞稳定剂、表面活性剂、和其他添加剂也可以结合到本发明的组合中。

[0015] 本发明的组合物在本领域的普通技术人员已知的聚氨酯(PUR)和聚异氰酸酯(PIR)泡沫应用中(包括但不限于喷雾、器具、热水锅炉、入口门、车库门、面板、板材、等)是有用的。特别是,本发明的组合在其中发泡剂被预共混到多元醇混合物中的 PUR 和 PIR 泡沫应用(例如喷雾泡沫应用)中是有用的。

[0016] 实例

[0017] 溶解度实验

[0018] 在由具有磁性搅拌、压力传感器和温度传感器的压力容器组成的一台实验装置中,评估在聚氨酯材料中的泡沫发泡剂的蒸汽压力。该容器内的温度控制在 0.1℃ 内并且压力控制在 0.1% 内。

[0019] 向该压力容器(体积约 100ml)中加入 50g 的多元醇。然后将该容器置于真空下以除去空气。监控金属圆柱体中的压力变化以确保没有泄漏。通过使用特别设计的气体注射器将发泡剂引入该容器。通过测量注射器在引入前后的重量检验所加入的发泡剂的量。容器的温度保持在 50℃(高于正在测试的发泡剂的沸点),并且振动器的速度保持在 300rpm。该发泡剂的蒸汽压力被记录为时间的一个函数。为了使系统达到平衡,允许足够的时间。在达到平衡以后,溶解在多元醇中的发泡剂的量被计算为所添加的存在于多元醇中的发泡剂与在容器的气相中存在的发泡剂之间的差。

[0020] 然后将另一小量的发泡剂添加到容器中。将该步骤重复若干次,直至在容器中的

压力等于在这一温度下该发泡剂的液-气平衡蒸气压（在低于该发泡剂的临界温度的温度下的最大可得压力）。

[0021] 图 1 示出了具有两种不同的多元醇（聚醚型多元醇和聚酯型多元醇）的 E-HCF0-1233zd、245fa 和 141b 的蒸汽压力。对于每一发泡剂，蒸汽压力的增加取决于多元醇的性质。在亲和力高时（例如聚醚型多元醇），蒸汽压力将随发泡剂浓度逐渐增加；相反，在亲和力低时，蒸汽压力在发泡剂浓度更低时增加更快（例如聚酯型多元醇）。

[0022] 对于使用聚醚型多元醇和聚酯型多元醇的组合的一种多元醇组合物而言，因此蒸汽压力将在两条曲线之间的区域中的某处。该图示出了具有与 E-HCF0-1233zd 的聚醚型多元醇和聚酯型多元醇的溶解度曲线在 HFC245fa 和 HCFC141b 的溶解度曲线之间，表明了 E-HCF0-1233zd 显示出与当前发泡剂可比的溶解度。图 2 还示出在这些曲线之间的区域（阴影），E-HCF0-1233zd 的阴影显著大于 HCFC141b 和 HFC245fa 的阴影。这表明了显著更宽的 E-HCF0-1233zd 的溶解度范围，这在设计含有聚醚型多元醇和聚酯型多元醇的组合物的泡沫系统时，允许增强的柔性。

具有聚醚型多元醇和聚酯型多元醇的E-HFO-1233zd、
HFC245fa和HCFC141b的蒸汽压力

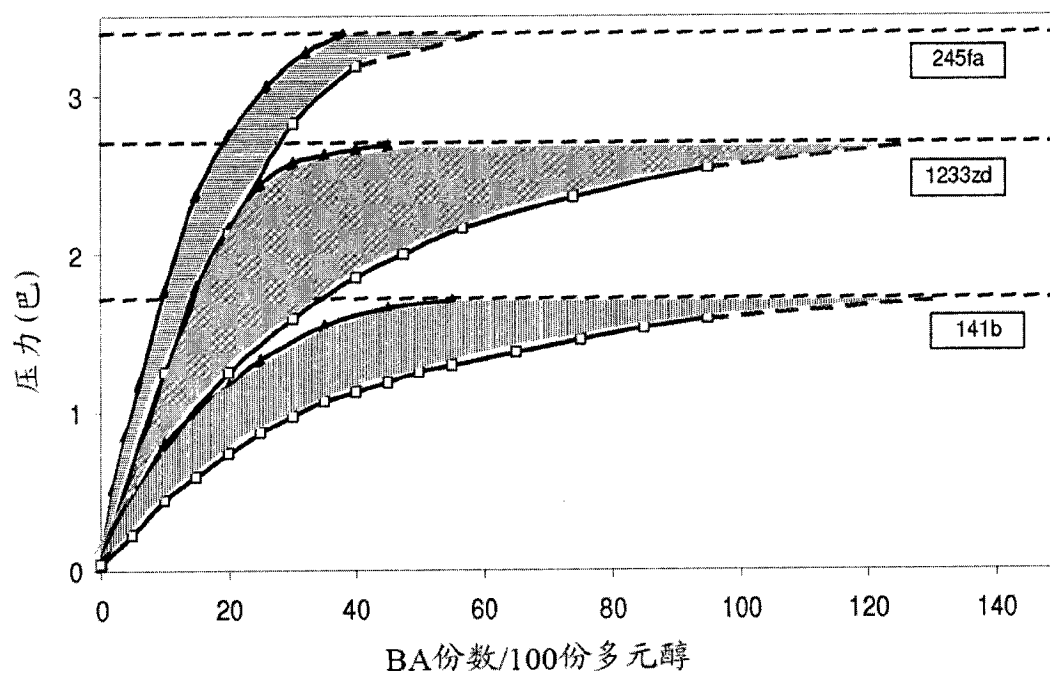


图 1