



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103154105 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201180049962. 0

C08J 9/14(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 08. 16

C08K 5/02(2006. 01)

B01F 17/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/374, 978 2010. 08. 18 US

13/210, 188 2011. 08. 15 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 04. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/047855 2011. 08. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/024259 EN 2012. 02. 23

(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 M. C. 博丹 M. 罗斯

D. J. 威廉斯 C. P. 吉特耶

(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 9/04(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101652413 A, 2010. 02. 17, 说明书第 1-7 页.

CN 101652413 A, 2010. 02. 17, 说明书第 1-7 页.

审查员 张旋

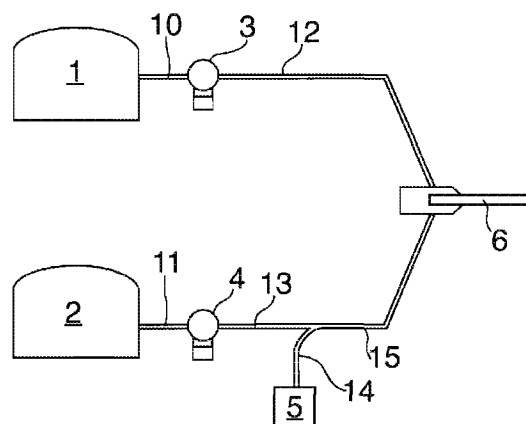
权利要求书1页 说明书10页 附图10页

(54) 发明名称

发泡剂、可发泡组合物和泡沫材料

(57) 摘要

泡沫形成方法, 包括:(a) 提供较高压力的包含第一反应性组分的至少第一液体;(b) 将包含 1, 3, 3, 3- 四氟丙烯(HFO-1234ze) 和 / 或 HFCO-1233zd 的液体发泡剂组合物引入所述较高压力的物流中, 以制备较高压力的包含所发泡剂的第二物流; 和(c) 将所述第三物流的至少一部分与第四物流混合以制备混合的反应性物流, 所述第四物流包含可与所述第一组分反应的组分。



1. 泡沫形成方法,包括:(a)提供包含第一反应性组分的第一较高压力的液体物流,所述第一反应性组分包含至少一种多元醇;(b)将至少液体发泡剂组合物引入所述较高压力的物流中,以制备较高压力的包含所述发泡剂的第二物流,所述液体发泡剂组合物包含1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze);以及(c)将所述第二物流的至少一部分与第三物流混合以制备混合的反应性物流,所述第三物流包含能与所述第一组分反应的组分,其中所述发泡剂在不位于引入位置或其下游的静态混合机或混合装置的情况下引入所述第一高压物流中。

2. 权利要求1的方法,其中所述发泡剂进一步包含助发泡剂。

3. 权利要求1的方法,其中所述发泡剂进一步包含选自水、1-氯-3,3,3-三氟丙烯(HFCO-1233zd)、1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)、1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)、1-氟-1,1-二氯乙烷(HCFC-141b)、顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和其中任意两种或更多种的组合的助发泡剂。

4. 权利要求1的方法,其中所述HFO-1234ze是反式-HFO-1234ze。

5. 权利要求4的方法,其中所述发泡剂进一步包含选自1-氯-3,3,3-三氟丙烯(HFCO-1233zd)、1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)、1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)、1-氟-1,1-二氯乙烷(HCFC-141b)、顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和其中任意两种或更多种的组合的助发泡剂。

6. 权利要求1的方法,其中所述发泡剂进一步包含1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)。

7. 权利要求1的方法,其中所述发泡剂进一步包含1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯。

8. 权利要求1的方法,其中所述第一液体物流包含选自以下的至少一种辅助剂:助发泡剂、助溶剂、表面活性剂、聚合物改性剂、着色剂、染料、溶解增强剂、流变改性剂、增塑剂、阻燃剂、可燃性抑制剂、抗菌剂、粘度降低改性剂、填充剂、蒸汽压改性剂、成核剂、催化剂、多元醇、异氰酸酯、稳定剂和其中两种或更多种的任意组合。

9. 泡沫形成方法,包括:(a)提供包含第一反应性组分的第一较高压力的液体物流,所述第一反应性组分包含至少一种多元醇;(b)将至少液体发泡剂组合物引入所述较高压力的物流中,以制备较高压力的包含所述发泡剂的第二物流,所述液体发泡剂组合物包含1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze);以及(c)将所述第二物流的至少一部分与第三物流混合以制备混合的反应性物流,所述第三物流包含能与所述第一组分反应的组分,其中以所述多元醇的总重量计,所述发泡剂以1wt%至5wt%的量提供。

10. 泡沫形成方法,包括:(a)提供包含第一反应性组分的第一较高压力的液体物流,所述第一反应性组分包含至少一种多元醇;(b)将至少液体发泡剂组合物溶解于所述较高压力的物流中,以制备较高压力的包含所述发泡剂的第二物流,所述液体发泡剂组合物包含1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze);以及(c)将所述第二物流的至少一部分与第三物流混合以制备混合的反应性物流,所述第三物流包含能与所述第一组分反应的组分,其中所述发泡剂在无需位于引入位置或其下游的静态混合机或混合装置的情况下溶解于所述第一高压物流中。

发泡剂、可发泡组合物和泡沫材料

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求享有 2010 年 8 月 18 日申请的美国临时申请号 61/374,978 的优先权权益,其通过引用方式并入本文。

发明领域

[0003] 本发明涉及具有作为发泡剂、可发泡组合物和泡沫(材料)的用途的组合物、方法和体系,包括用于形成聚合物泡沫的组合物、体系和方法。

[0004] 发明背景

[0005] 发泡剂广泛用于制备泡沫产品。在某些典型的设置中,在压力下提供发泡剂和反应性基础聚合物或聚合物前体,然后喷射、通过模具挤出或在较低压力下膨胀到模具中。

[0006] 反应性化学泡沫组合物(例如可固化的聚氨酯泡沫)是目前公知的且用于众多不同应用中。可固化的泡沫组合物通常包括两部分体系,在聚氨酯泡沫的情形中,组合物的一部分包含异氰酸酯组分(“A”方面或部分),另一部分包含多元醇组分(“B”方面或部分)。常见的情形是化学发泡剂、物理发泡剂、固化剂、催化剂或促进剂以及其他改性添加剂可以引入到所述组分部分之一或两者中。

[0007] 多元醇和异氰酸酯组分的混合必须在适合的流量比下进行且必须在足够的冲击混合条件下混合以得到最终可接受的产品。过去,特别是在构造用于制冷装置、集装箱等的热绝缘容器的精确领域中,使用静态混合设备分配泡沫组分,然后从喷嘴中喷出。使用多于一种发泡剂调节用于特定应用的泡沫的性质有时是期望的或有利的。

[0008] 在典型的喷涂泡沫应用中,制剂的“A”和“B”方面各自提供在单独的桶或容器中使得反应性组分保持分开直到准备好在喷射设备中混合。为了方便、安全和成本的原因,这些容器或桶各自将内容物保持在较低的压力下是常见的和期望的。然后,在即将混合并将从喷嘴或喷枪中喷出之前,将这些桶的内容物各自从容器中取出并用泵增压到适于发泡反应的更高的压力。

[0009] 然而,将反应性组分储存并提供在较低压力下的要求和需要导致的一种限制是辅助剂(包括特别是发泡剂)不能作为“A”或“B”部分中任一部分的组分提供在这类储存桶或容器中,除非这种辅助剂能够在所述储存桶或容器伴随的较低压力下保持完全混溶和/或位于溶液中。因此,迄今已知在将反应性组分提高到喷枪或喷嘴的操作压力之后,在预期使用位置将较低沸点的发泡剂单独引入“A”或“B”部分的反应性组分中。然而,由于这类之前使用的发泡剂(例如 HFC-134a)的特殊特性,必须且通常在注射位置的下游且在 A/B 部分混合装置的上游包括单独的混合装置(例如静态混合机、冲击混合机等)。迄今已经使用了这类单独的混合设备以确保在喷射装置的喷嘴或尖端处存在发泡剂和反应性组分的较均匀的混合物。依照现有实践,未能提供这类混合装置通常会由于离开喷射装置的尖端或喷嘴的材料的不均匀特性而产生不可接受的泡沫。因此为了确保单独添加的发泡剂与合并的多元醇和/或异氰酸酯组分的适当的均匀合并,这种混合机的引入被认为是必须的。由于迄今单独添加到多元醇和/或异氰酸酯物流中的液态发泡剂的溶解/混溶性质,需要这种

另外的混合机。尽管这种设置通常是成功的,但是它存在增加用于形成和分配泡沫的系统的成本和复杂性的缺点。进一步地,申请人意识到在加压的多元醇和 / 或异氰酸酯物流中使用具有高溶解 / 混溶程度的液体发泡剂是非常有利的,在需要使用单独的混合机的那些情形中尤其如此。

[0010] 硬质聚氨酯泡沫优选用于热绝缘。对于该应用,它们可以发泡成模制品(例如面板)。还可以用喷涂泡沫填充所有类型的中空空间,在这种情形中,一旦形成,所述泡沫优选还充当结构元件且优选具有一些载荷性质。进一步可以将硬质聚氨酯泡沫喷射在管状支撑体上。

[0011] 形成的硬质泡沫的质量和性质在很大程度上取决于所用发泡剂的结构和化学组成。由于某些可疑的环境问题(包括迄今用于发泡剂应用中的一些组合物的使用相伴随的较高的全球变暖潜势和 / 或臭氧消耗潜势),越来越期望使用具有较低或甚至零臭氧消耗潜势的流体(例如氢氟烃(“HFC”)。因此,期望使用不含大量的臭氧消耗性氯氟烃(“CFC”)或氢氯氟烃(“HCFC”)的流体。进一步地,一些 HFC 流体可能具有相伴随的较高的全球变暖潜势,因此期望使用具有尽可能低的全球变暖潜势同时在使用性质中保持所需性能的氢氟烃或其他氟化流体。

[0012] 因此可接受的替代发泡剂应当努力实现组合性质。例如,这种发泡剂应当通过具有较低的臭氧消耗潜势和全球变暖潜势而满足环境标准,且其优选具有较低或零含量的与烟雾产生相关的挥发性有机化合物。其还应当具有较低的吸入毒性,且对于使用和暴露是较安全的。优选地,该发泡剂是化学稳定和不可燃的。

[0013] 发泡剂的沸点和蒸汽压应当与目前使用的卤代发泡剂类似,使得目前的泡沫制造设备可以继续使用而不需要昂贵的改装。为此原因,发泡剂在聚合物中的溶解度也应当至少与目前使用的发泡剂的溶解度一样高。对于包括聚合物泡沫作为绝缘材料的应用,发泡剂应当具有较低的热导率,具有适意的闭孔尺寸和形状且具有较低的透过该发泡闭孔聚合物基质的渗透性。具有较高蒸汽压的发泡剂通常也将具有较高的扩散速率,这可能存在加工问题并影响性质(例如渗透性)。

[0014] 申请人还认识到如下发泡剂(尤其是用于喷涂泡沫中的发泡剂)能够实现的主要优点,该发泡剂具有溶解度性质,该溶解度性质提供了某些重要的加工优点和 / 或在所制备的泡沫的特性中的优点,特别是在高压下添加到反应性物流中时;以及在注射位置处或其下游不需要混合设备。

[0015] 因此申请人认识到需要提供上述有利性质和 / 或避免一个或多个上述缺点的组合物(特别是发泡剂)、可发泡组合物、发泡制品和泡沫形成方法和体系。

[0016] 附图简述

[0017] 图 1 是显示本发明的一种实施方案的工艺流程示意图。

[0018] 图 2-9 是实施例结果的图示。

[0019] 发明概述

[0020] 本发明的一个方面提供了泡沫形成方法,包括:(a) 提供处于较高压力的第一反应性液相流体,该流体至少包含第一反应性组分;(b) 将包含 1, 3, 3, 3- 四氟丙烯(HFO-1234ze)、1- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯(HFCO-1233zd) 或它们的组合的液体发泡剂组合物引入该较高压力的第一流体中,以制备包含该发泡剂的流体;和(c) 将包含该发泡剂的所

述流体的至少一部分与包含可与所述第一组分反应的组分的流体混合以制备混合的反应性物流体。

[0021] 本文所用的术语“较高压力”仅表示流体或流体物流的压力高于大气压。本文针对多股流体和物流联合使用的术语“较高压力”和“较低压力”用于在相对意义上表示两种流体和物流的相对压力。

[0022] 本文所用的术语“基础聚合物”表示可反应生成具有适当物理性质的聚合物的任何聚合物或材料,所述物理性质适于在聚合物泡沫制备中所用的喷射、挤出或模制工艺中导致生成包含发泡剂的孔穴 (cell)。

[0023] 本文所用的术语“液体发泡剂”表示在将其注入到包含反应性组分的较高压力的物流时所处的条件下该发泡剂的相态。然而,应当理解该“液体发泡剂”在离开喷嘴或离开喷枪尖端并暴露于较低的和 / 或环境温度和压力条件下时优选改变相态并变成气态。申请人认识到在某些实施方案中,从形成泡沫状(即在喷射到垂直表面上时不流动或滴落)泡沫材料的角度而言,在形成泡沫的工艺中在该位置处的这种变化可以是非常有利的,这在很多应用中可以是重要且有利的优点。

[0024] 优选实施方案的描述

[0025] 本发明的优选方面涉及形成泡沫(优选通过喷射形成泡沫)的方法,包括:(a)提供处于约第一压力的包含第一反应性组分的第一流体,优选在桶或容器中,优选为液相;(b)提高所述第一流体的至少一部分的压力,该第一流体优选为从所述第一桶或容器中取出的液体物流的形式,优选通过用泵加压,以制备包含第一反应性组分的较高压力的第二物流;以及(c)将包含 1, 3, 3, 3- 四氟丙烯(HFO-1234ze) (优选反式 -1, 3, 3, 3- 四氟丙烯(反式 HFO-1234ze))和 / 或 1- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯(HFCO-1233zd) (优选反式 -1- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯(反式 HFCO-1233zd))的液体发泡剂组合物引入所述较高压力的第二物流中,以制备处于较高压力且包含所述发泡剂的第三物流或流体;以及(d)将所述第三物流的至少一部分与包含可与所述第一组分反应的组分的第四物流混合以制备混合的反应性物流或流体。如上所述,申请人发现依照本发明发泡剂的性质能够在该发泡剂形成包含第一反应性组分和该发泡剂的非常均匀的液体组合物的方面提供预料不到的优越结果。申请人开发成果的一个优点是产生了具有非常合宜的性质(包括热绝缘性能、密度特征和泡沫质量)的泡沫,甚至不用在引入该发泡剂的位置或其下游使用静态或其他类型的混合机。依照某些优选实施方案,通过简单地将液体发泡剂注入包含反应性物流的管道中来将本发明发泡剂引入较高压力的反应性物流中。

[0026] 尽管预期本发明发泡剂组合物可以引入(优选作为第三物流加入)到任一高压物流中,但在某些实施方案中优选将该发泡剂组合物引入(优选通过注入而不用相关的额外的混合机)到喷涂泡沫聚氨酯体系的多元醇组分或 B 部分中。进一步地,预期本发明发泡剂的添加量相对于高压多元醇物流的重量可以在较宽的浓度范围内。然而,在某些优选的实施方案中,以多元醇组分的总重量计(包括以该多元醇一起包括在较低压力的桶中的任何其他发泡剂或其他辅助剂),本发明发泡剂的含量为约 1wt% 至约 30wt%,在某些实施方案中更优选含量为约 1 至约 15wt%。在某些非常优选的实施方案中,以多元醇组分的总重量计(同样包括其中包含的任何其他助发泡剂或辅助剂),本发明发泡剂的含量为约 1wt% 至约 5wt%。

[0027] 为了举例说明而不必构成限制的目的,图 1 示意性地示例了依照本发明方法、设备和体系方面的一种实施方案。依照该实施方案,提供了较低压力的第一容器或桶 1 和较低压力的第二容器或桶 2。依照某些优选的实施方案,这些桶各自是容易运输的,使得能够将其移动到进行发泡操作的地点或位置。这些桶各自包含形成泡沫所需的将被引入喷射设备 6 (其可以是喷枪等) 中的分开的反应性组分。在优选实施方案中,喷枪 6 包括混合装置(未示出),例如静态混合机、高压混合机或冲击混合机。在典型的聚氨酯发泡系统中,例如,桶 1 包含异氰酸酯组分或 A 部分(其包括在该部分中通常使用的辅助剂),桶 2 包含多元醇组分或 B 部分(其包括在该部分中通常使用的辅助剂)。为了成本、方便性和安全的目的,这些桶各自优选保持较低的压力。管线 10 和 11 分别连接到桶 1 和 2 用于取出其中的内容物并将这些物流分别引入泵 3 和 4。这些泵的输出物流 12 和 13 处于比相应的物流 10 和 11 更高的压力,该压力选择为适于与所用的特定泡沫材料和设备结合使用。依照优选实施方案,将本发明发泡剂从加压罐 5 中或从将发泡剂组合物增压到适于注入管线 13 中的压力的泵(未示出)中引入管线 13 中。然后将管线 15 中包含的合并物流与管线 12 中的物流一起引入喷枪 6 中,在其中使它混合,然后将经混合的内容物从喷枪喷嘴或尖端喷出以形成依照本发明的泡沫或泡沫体。尽管不认为在此时是优选的,但申请人预期在某些实施方案中,可以或有利地将本发明发泡剂组合物引入管线 12 中和 / 或直接引入喷枪 6 中。

[0028] 进一步地,申请人发现包括另外的或辅助的助发泡剂的本发明发泡剂表现出依照本发明的有利性质和特征。例如,在某些实施方案中,除了 HF0-1234ze 和 / 或 HFC0-1233zd 外,本发明发泡剂还包含一种或多种液体助发泡剂,包括水和 / 或 HFC 和 / 或 HF0 和 / 或 HFC0 发泡剂,例如 1, 1, 1, 3, 3- 五氟丙烷(HFC-245fa)、1, 1, 1, 3, 3- 五氟丁烷(HFC-365mfc)、1- 氟 -1, 1- 二氯乙烷(HCFC-141b)、顺式 -1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯和其中任意两种或更多种的组合。

[0029] 尽管预期了 HF0-1234ze 和 / 或 HFC0-1233zd 和依照本发明的各助发泡剂的含量能够在宽范围内变化,但在某些优选的实施方案中, HF0-1234ze 和 / 或 HFC0-1233zd 与其他液体助发泡剂总量的重量比为约 1 : 0.01 至约 1 : 0.6, 在某些实施方案中, 优选重量比为约 1 : 0.03 至约 1 : 0.5。尽管预期上述比例将适用于所有液体助发泡剂,但是非常优选地约 1 : 0.01 至约 1 : 0.6、更优选约 1 : 0.03 至约 1 : 0.5 的比例适用于以下各助发泡剂: 1, 1, 1, 3, 3- 五氟丙烷(HFC-245fa)、1, 1, 1, 3, 3- 五氟丁烷(HFC-365mfc)、1- 氟 -1, 1- 二氯乙烷(HCFC-141b)、顺式 -1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯和其中任意两种或更多种的组合。

[0030] 申请人发现本发明发泡剂组合物由于能够满足发泡剂的很多或所有前述期望的性质,且同时提供在用于形成构成泡沫壁和结构的聚合物材料的一种或多种反应性组分中的优良的溶解度,在某些情形中为预料不到地改善的溶解度,而具有实质的优点。事实上,本发明发泡剂的溶解度在很多聚氨酯制剂的反应性多元醇组分中是如此预料不到地优秀,使得它允许使用在发泡剂注入位置或其下游无需包含(优选在某些情形中不含)静态混合机或混合装置的喷涂装置。如本领域技术人员可以认识到地,如果不是所有也有很多目前使用的喷枪和用于泡沫喷射的相关设备都包括在线混合装置(例如静态混合机)以确保可发泡组合物的反应性组分,以及与用于这类反应性组分的相应储存桶或容器中包含的任何辅助剂一起的适当和充分的混合。由于本发明发泡剂在很多反应性组分中(特别是在基于聚氨酯的可发泡组合物中所用的多元醇组分中)都具有高溶解度水平,因此可以在泡沫分

配装置中使用或不使用额外的静态混合机的情况下都能够得到具有优越的且非常期望的性质的泡沫。本领域技术人员将认识到由于工艺的灵活性而能够实现的优点,这种灵活性允许将液体发泡剂作为单独的发泡剂或作为辅助发泡剂引入其他反应性材料(例如多元醇和异氰酸酯组分)已经混合的位置的下游。这种设置例如具有提供以下能力的优点:该能力有利地将本发明发泡剂以较高的压力和液态形式引入发泡装置(优选喷射发泡装置)中,而不需要在液体发泡剂引入位置处或在其下游和用于混合反应性组分的混合装置上游的位置处设置混合装置。

[0031] 依照本发明使用的 HF0-1234ze 可以仅作为顺式-HF0-1234ze 或反式-HF0-1234ze 提供。可选择地, HF0-1234ze 是顺式-和反式-HF0-1234ze 的混合物,在本发明的范围内其可以任意比例提供。在某些实施方案中优选使用反式-HF0-1234ze。

[0032] 依照本发明使用的 HFC0-1233zd 可以仅作为顺式-HFC0-1233zd 或反式-HFC0-1233zd 提供。可选择地, HFC0-1233zd 是顺式-和反式-HFC0-1233zd 的混合物,在本发明的范围内其可以任意比例提供。在某些实施方案中优选使用反式-HFC0-1233zd。

[0033] 参考本文包含的教导,预期本领域技术人员能够确定 HF0-1234ze 和/或 HFC0-1233zd 与待使用的助发泡剂(例如 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷(HFC-245fa)、1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷(HFC-365mfc)、1-氟-1, 1-二氯乙烷(HCFC-141b)、顺式-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯和其中任意两种或更多种的组合)的相对用量以提供实现本文论述的一个或多个前述优点的有效量。在一种实施方案中,本发明的可发泡组合物包含约 99 至约 50wt% 的 HF0-1234ze 和/或 HFC0-1233zd 和约 50 至约 1wt% 的液体助发泡剂,优选包含选自 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷(HFC-245fa)、1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷(HFC-365mfc)、1-氟-1, 1-二氯乙烷(HCFC-141b)、顺式-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯和其中任意两种或更多种的组合的助发泡剂。在另一实施方案中,该共混物包含约 90 至约 99wt% 的 HF0-1234ze 和/或 HFC0-1233zd 和约 1 至约 10wt% 的液体助发泡剂,包括前述助发泡剂中的一种或多种。在另一实施方案中,该共混物包含约 90 至约 95wt% 的 HF0-1234ze 和/或 HFC0-1233zd 和约 5 至约 10wt% 的液体助发泡剂,包括前述助发泡剂中的一种或多种。

[0034] 取决于目标用途,本发明发泡剂组合物还可以包含一种或多种辅助剂或其他组分。辅助剂可以包括但不限于以下:助发泡剂、助溶剂、表面活性剂、聚合物改性剂、着色剂、染料、溶解增强剂、流变改性剂、增塑剂、阻燃剂、可燃性抑制剂、抗菌剂、粘度降低改性剂、填料、蒸汽压改性剂、成核剂、催化剂、多元醇、异氰酸酯、稳定剂和其中两种或更多种的任意组合。

[0035] 在某些实施方案中,特别是在可发泡组合物的情形中,辅助剂至少是助发泡剂,其可以是一种或多种氟代烯烃、氟代烷烃、氢氟烯烃、氢氟烃、氢氯氟烃、酯、醚、醇或烃。

[0036] 尽管在优选实施方案中本发明涉及热固性泡沫,但可以认识到本发明的可发泡组合物可结合热固性或热塑性泡沫使用。结合热固性泡沫的实施方案中,优选热固性泡沫组分选自能够形成聚氨酯泡沫、聚异氰脲酸酯泡沫、酚醛泡沫和其中两种或更多种的组分。

[0037] 本发明发泡剂适用于形成众多可发泡组合物和/或热固性或热塑性泡沫。如本领域中通常理解的那样,所述泡沫优选包括多个聚合物孔穴(polymeric cells)。尽管在某些优选实施方案中本发明涉及喷涂泡沫,但预期本发明发泡剂可有利地结合其他类型的泡沫使用。进一步地,所述泡沫可以是块、厚片、层压件、硬质泡沫、闭孔泡沫、软质泡沫等形式。

然而,在优选实施方案中,所述泡沫是喷涂泡沫、电器泡沫(例如制冷器泡沫、冷冻机泡沫、热水器泡沫等)等。在进一步的实施方案中,所述泡沫可以是灌注泡沫,例如不连续或连续的面板泡沫或隔热的运输容器泡沫。

实施例

[0038] 实施例 1- 发泡剂性质

[0039] 通常期望发泡剂具有某些基本的环境和毒物学性质。下表 1 中提供了关于某些发泡剂的某些物理性质的信息概述。本文所用的术语 HBA-2 是代号,表示反式 -HCF0-1233zd。

[0040]

表 1. 发泡剂性质对比

性质	1234ze(E)	134a	化合物 HBA-2	环戊烷	245fa
分子量	114	102	<134	72	134
沸点(°C)	-19	-26	245fa<T _{bp} <141b	49.3	15.3
闪点(°C)	无	无	无	-7 / 19.4	无
	(在~23°C时)				
LFL/UFL (Vol%- 空气)	无	无	无	1.5-8.7	无
	(在~23°C时)				
GWP (100 年)	6	1430*	<15	<15	1030*

[0041] *2007 技术摘要。气候变化 2007 :自然科学基础。政府间气候变化专门委员会第四次评估报告第一工作组报告。

[0042] 反式 HF0-1234ze 和 HFC0-1233zd 的最初试验阶段表明毒物学性质是可接受的,且数据表明对于 1234ze (E) 或 HBA-2 作为发泡剂的商业应用毒性不是问题。

[0043] 喷涂泡沫多元醇共混物的蒸汽压受到很多因素的影响,例如一种或多种多元醇的类型、所用的表面活性剂和发泡剂以及各自的浓度。因为多元醇在很多情形中是喷涂泡沫多元醇共混物的主要组分,因此在评估一种组合物是否适合用作新型发泡剂时,发泡剂的浓度和温度对多元醇溶液的蒸汽压的影响是重要步骤。申请人进行了试验以测定反式 -HF0-1234ze 和反式 -HFC0-1233zd 在多种市售多元醇制剂中的蒸汽压。申请人已测得在约 10wt% 的浓度下,在多种市售多元醇中 HBA-2 表现出在 43°C 的蒸汽压低于使常规桶膨胀所需的压力水平(69kPa)。这有可能允许将 SPF 体系的蒸汽压降低到低于 245fa 目前显示出的水平。以下图表提供了该试验的结果。

[0044] 对比例 1A

[0045] 使用 HCFC-12、HCFC-22、HFC-245fa 和 HFC-134a 各自作为图 1 中一般性例示的类型的第三物流添加系统中的液化发泡剂,只是在将各发泡剂注入加压多元醇物流的位置处或其附近包括混合装置。在低压多元醇容器中包括约 6wt% 的 HFC-245fa 发泡剂。所用的工艺条件与下表 2 中报导的那些相同。基本均匀的混合物进入喷射装置并生成可接受的泡沫。

[0046] 对比例 1B

[0047] 使用 HFC-12、HFC-22、HFC-134a 各自作为图 1 中一般性例示的类型的第三物流添加系统中的液化发泡剂。在将各发泡剂注入加压多元醇物流的位置处或其附近不包括混合

装置。在低压多元醇容器中包括约 6wt% 的 HFC-245fa 发泡剂。所用的工艺条件与下表 2 中报导的那些相同。实质上不均匀的混合物进入喷射装置,在喷枪期间出现多元醇和发泡剂块的交替,生成不可接受的泡沫。

[0048] 对比例 1C

[0049] 使用常规喷涂泡沫装置产生第一组数据,其中在依照图 1 中所示的示意性的一般设置中在低压多元醇容器中包括约 6wt% 的 HFC-245fa 发泡剂,只是在体系中不添加辅助发泡剂。用于试验的工艺条件总结于下表 2 中在“245fa”标题下。

[0050] 实施例 2

[0051] 使用与针对对比例 2A 描述的相同的常规喷涂泡沫装置产生第二组数据,在低压多元醇容器中使用相同的约 6wt% 的 HFC-245fa 发泡剂。然而,此外,通过注射泵将约 10wt% 的包含反式-HFO-1234ze 的发泡剂(以高压多元醇组分物流的重量计)添加到高压多元醇物流中,然后将合并物流引入喷射装置中,不使用中间混合装置。基本均匀的混合物进入喷射装置,并生成可接受的泡沫。用于试验的工艺条件总结于下表 2 中在“1234ze/245fa”标题下。

[0052]

表 2. 喷涂泡沫设备和所用的加工参数		
设备	设置	
	245fa	1234ze/245fa
配量装置	Gusmer H2000	Gusmer H2000
软管长度, m (ft)	9.1	9.1
加工温度, °C (°F)		
软管	38-43	38-43
异氰酸酯	38-43	38-43
多元醇	24-38	24-38
压力, 巴(psi)		
静态/动态		
异氰酸酯	10.5/10.5	10.5/10.5
多元醇	10.5/10.5	10.5/10.5
辅助泵	-	85%
喷枪	GX7	
	模块#1 PCD 70	

[0053] 该试验的结果表明 1234ze (E) 容易溶解在高压多元醇物流中且在不使用中间混合装置的情况下能够通过喷枪很好地加工。泡沫表面光滑。因为 245fa 体系具有即刻的乳白时间,采用 245fa 和 245fa/1234ze (E) 体系的反应性类似。GCMS 证实了两种发泡剂的存在。总发泡剂浓度在两种泡沫中近似相当。下表 3 总结了制备的泡沫的密度。初始 λ 值呈现在图表 5 中。初始 λ 值表明 245fa/1234ze (E) 泡沫与 245fa 泡沫具有相当的或略微更好的 λ 值。245fa 体系中所用的制剂催化设计用于液体发泡剂。当该体系与 245fa/1234ze 共混物一起使用时,结果是与泡沫喷射过程中通常看到的相比发泡剂的损失更高。因此,泡沫密度没有显著降低。借助制剂的改进可以降低发泡反应期间的短时排放损失。

[0054]

表 3. 245fa 泡沫与 1234ze(E)&245fa 泡沫的对比分析

试验	数据	
	245fa	1234ze/245fa
密度, kg/m ³	34	35.2

[0055] 实施例 3

[0056] 评估 HFC0-1233zd 的工业加工的喷涂泡沫样品的长期老化性能、在泡沫基质中的溶解度以及作为与 245fa 的共混物的使用。在喷涂泡沫工业中,通常考虑老化 6 个月的 λ 值。下表 4 包含了该长期老化研究中所用制剂的概述。制备用于该研究的泡沫是在表 5 中给出的加工条件下喷射。图表 7 中的数据表明以同等速率老化的 HBA-2 和 245fa 泡沫和通过工业设备喷射的 HBA-2 泡沫仍显示出比测试的 245fa 泡沫更好的老化 λ 值。

[0057]

表 4. 用于评估 HBA-2 的通用喷涂泡沫多元醇预混物

	高水含量	
发泡剂	HFC-245fa	HBA-2
组分/	浓度, phpp	
聚醚多元醇共混物	50	50
聚酯多元醇	43.8	43.8
其他多元醇	6.2	6.2
硅酮表面活性剂	1.25	1.25
胺催化剂	2	2
金属催化剂	0.02	0.02
阻燃剂	12.5	12.5
水	1.5	1.5
发泡剂	16.3	等摩尔
异氰酸酯		
指数-110	141.8	141.8

[0058]

表 5. 喷涂泡沫设备和所用的加工参数

设备	设置	
	HFC-245fa	HBA-2
配量装置	Gusmer H2000	Gusmer H2000
软管长度, m (ft)	9.1	9.1
加工温度, °C (°F)		
软管	38-43	54
异氰酸酯	38-43	54
多元醇	24-38	54
压力, 巴 (psi)		
静态/动态		
异氰酸酯	13.8/13.8	14.5/13.8
多元醇	13.8/13.8	13.8/13.8
喷枪	GX7 模块#1 PCD 70	

[0059] 使用允许估算泡沫中发泡剂总量和发泡剂在整个泡沫中的分布的分析工序。这包括由总孔穴气体量估算泡沫孔穴中的发泡剂含量,和计算泡沫基质中发泡剂的理论水平。表 6 总结了制备供分析的泡沫所用的制剂和加工条件。泡沫是通过手工混合制备的。表 7 中的数据表明 HBA-2 显示出与对 245fa 所见类似的在整个泡沫中的发泡剂分布。

[0060]

表 6. 用于评估 HBA-2 的通用喷涂泡沫多元醇预混物		
发泡剂 组分/	245fa	HBA-2
	浓度, phpp	
聚醚多元醇共混物	50	50
聚酯多元醇	43.8	43.8
其他多元醇	6.2	6.2
硅酮表面活性剂	1.25	1.25
胺催化剂	2	2
阻燃剂	12.5	12.5
水	1.5	1.5
发泡剂	16.3	等摩尔
异氰酸酯		
指数-110	141.8	141.8
加工温度	多元醇 10℃/异氰酸酯 24℃	

[0061]

表 7. 发泡剂在泡沫上的分布		
分布	245fa	HBA-2
	发泡剂在整个泡沫中的相对比例	
总发泡剂	1	1
孔穴气体	0.3	0.3
其余	0.7	0.7

[0062] 通常在过渡期间使用发泡剂的共混物。这样允许利用新材料的优点而没有完全过渡通常伴随的成本和制剂优化冲击。在 245fa 的情形中,较低的沸点已证实有时在较热的气候中给运输系统造成困难。在本文中,将 245fa 共混物和 245fa 与 HBA-2 的 50/50 摩尔 % 共混物进行了比较。优点是所用发泡剂的蒸汽压和 GWP 降低。供对比用的制剂包含在表 8 中。制备了手工混合的泡沫。

[0063] 图表 8 中呈现了三种预混物的蒸汽压。245fa 含量降低 50% 在 54℃ 提供了 8% 的蒸汽压降低,同时提供了 50% 的泡沫制剂 GWP 降低。由于试验工序的限制,在 43℃ 未检测到蒸汽压的降低。

[0064]

表 8. 用于评估 245fa/HBA-2 共混物的通用喷涂泡沫多元醇预混物		
发泡剂 组分/	245fa	245/HBA-2
	浓度, phpp	
聚醚多元醇共混物	50	50
聚酯多元醇	43.8	43.8
其他多元醇	6.2	6.2
硅酮表面活性剂	1.25	1.25
胺催化剂	2	2
阻燃剂	12.5	12.5
水	1.5	1.5
发泡剂	16.3	等摩尔
异氰酸酯		
指数-110	141.8	141.8
加工温度	多元醇 10℃/异氰酸酯 24℃	

[0065] 上述试验的泡沫质量结果呈现在表 9 和图 9 中。

[0066]

表 9. 245fa 与 245fa/HBA-2 的 50/50 共混物的泡沫性质比较		
	245fa	245fa/HBA-2
泡沫反应性		
乳白时间, sec	13	15
胶凝时间, sec	26	28
表干时间, sec	34	38
密度, kg/m ³	35.7	36.3

[0067] 试验表明 245fa/HBA-2 的发泡剂共混物提供了与测试的 245fa 泡沫类似的性质。

λ 值和密度略高。重要的是注意到该数据表明了 HBA-2 在目标制剂中用于替代 245fa。

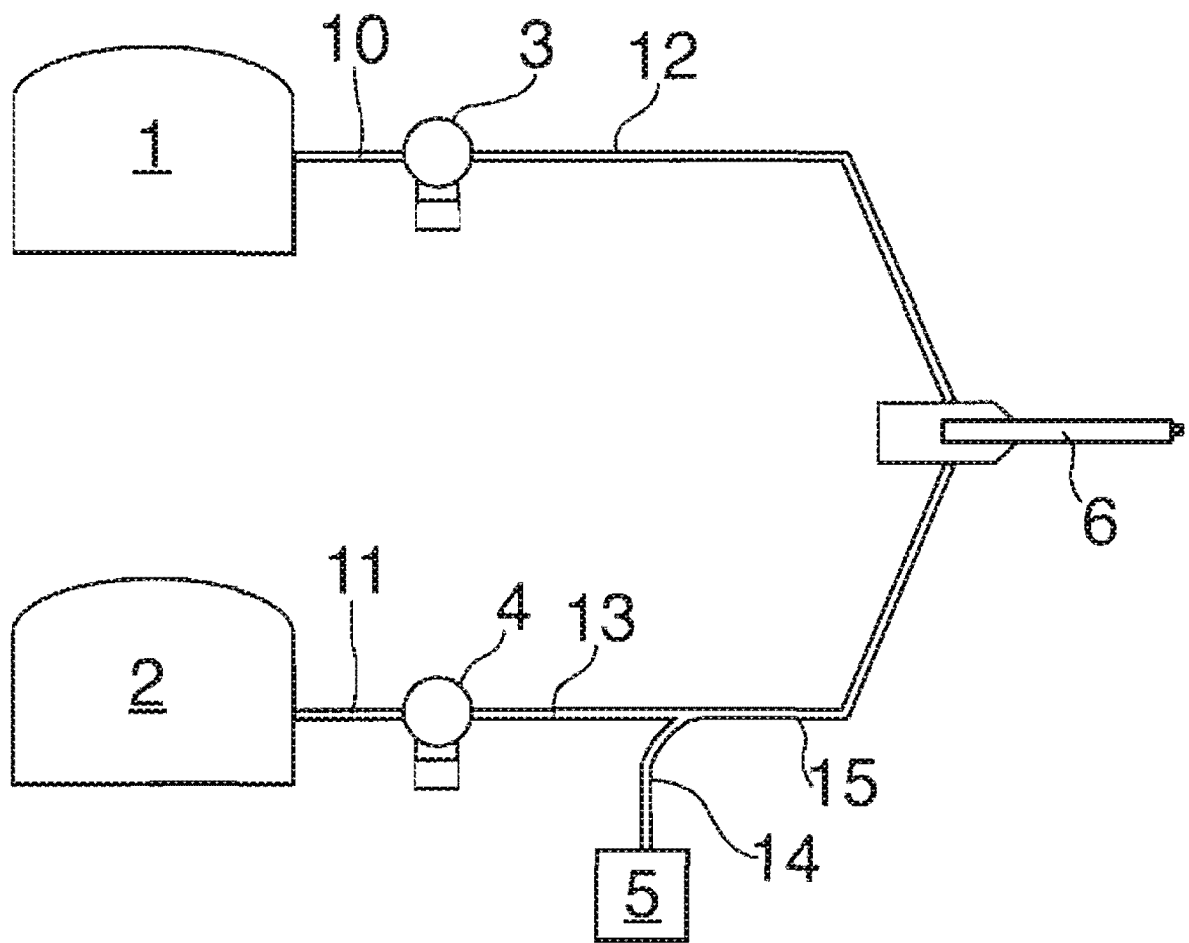
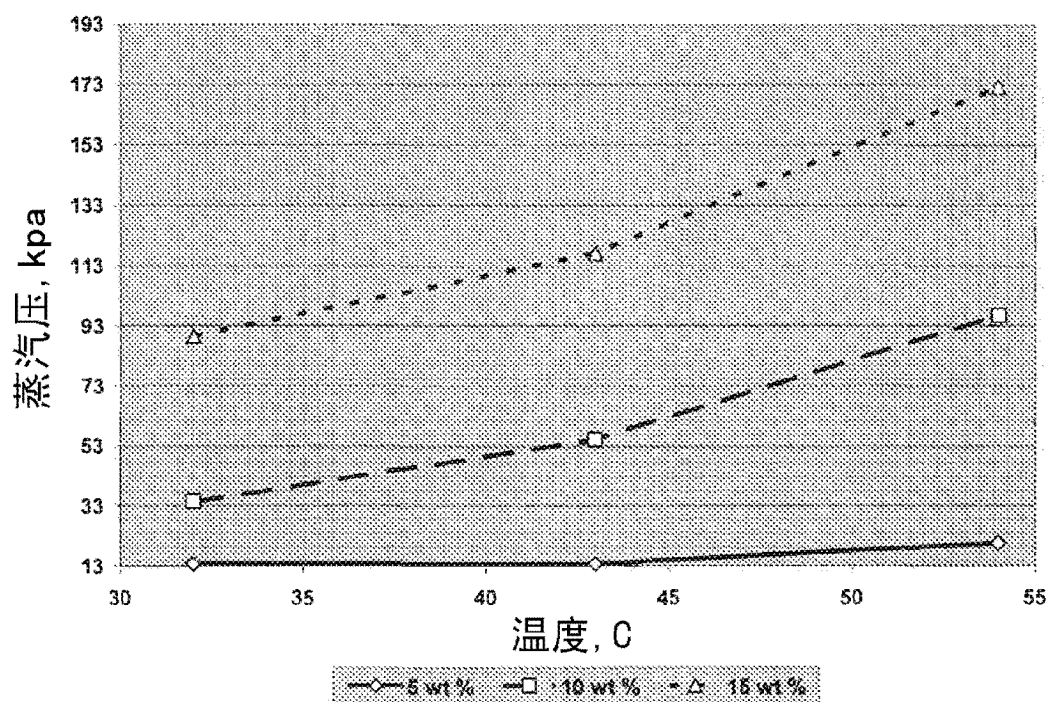


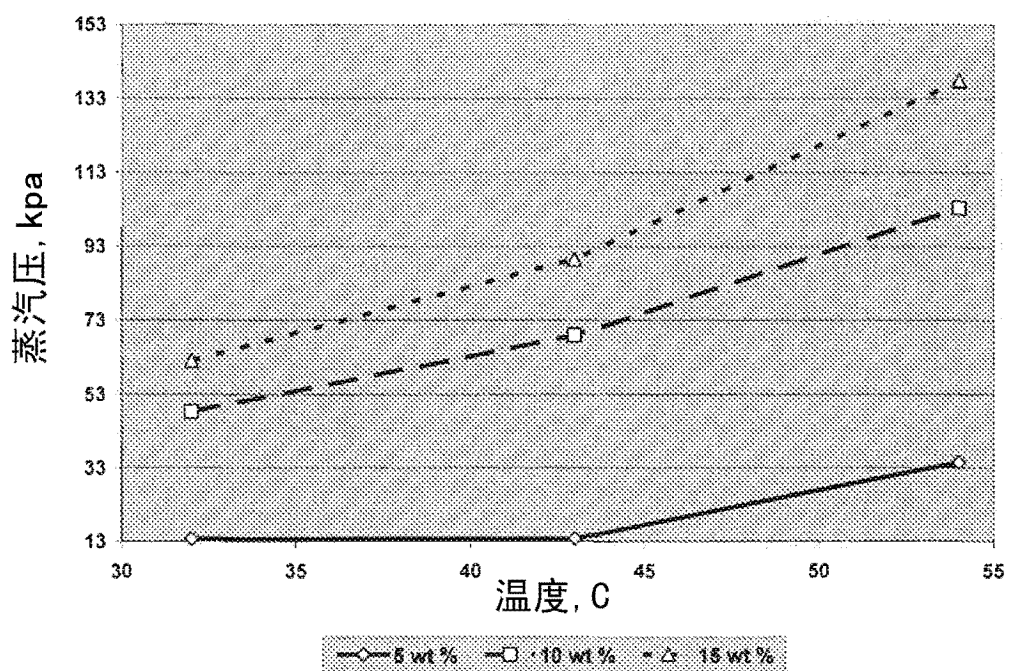
图 1



图表 1. 在 30-54°C 下 HBA-2 在 Voranol^a 470X 中的蒸汽压

^aDow Chemical Company 的商标

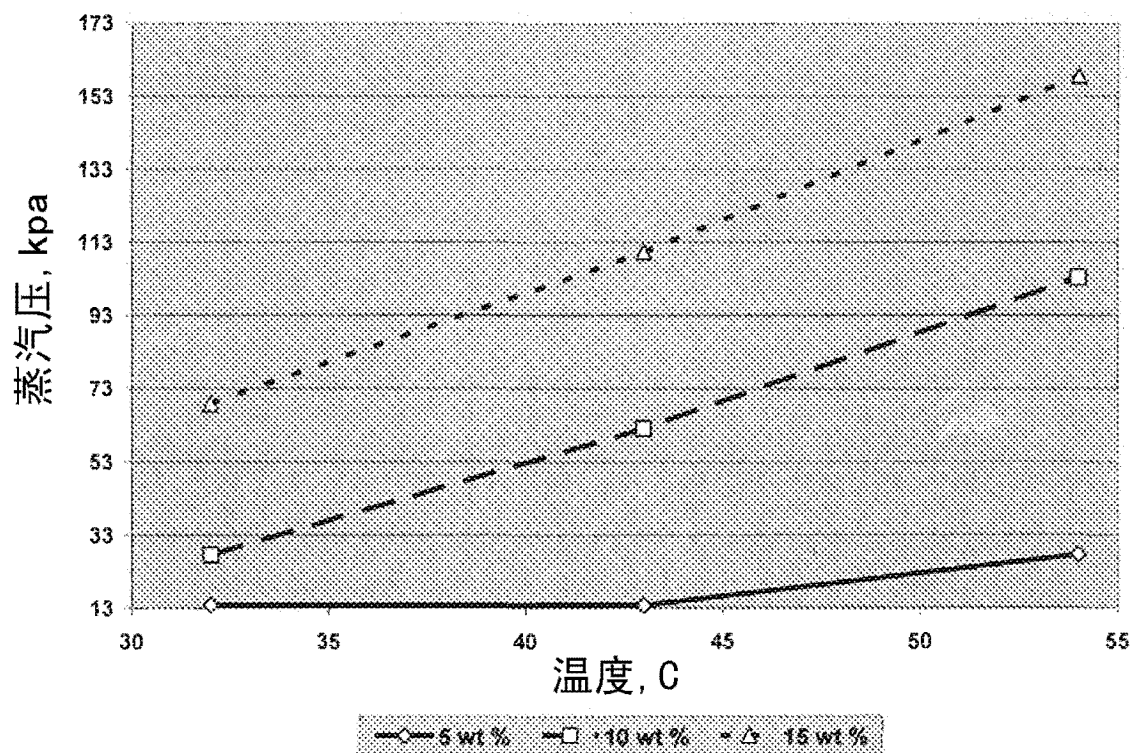
图 2



图表 2. 在 30-54°C 下 HBA-2 在 Jeffol^b A630 中的蒸汽压

^bHuntsman Corporation 的商标

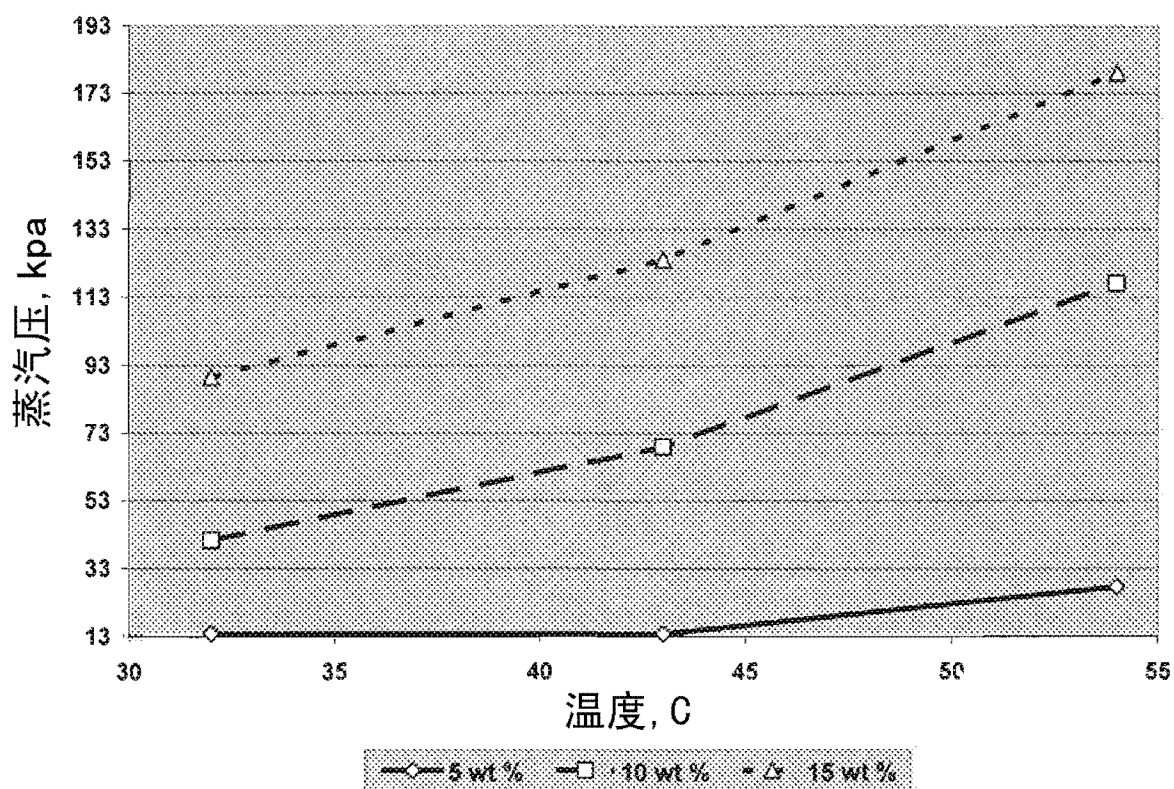
图 3



图表 3. 在 30-54°C 下 HBA-2 在 Stepanol[®] 2352 中的蒸汽压

[®]Stepan Company 的商标

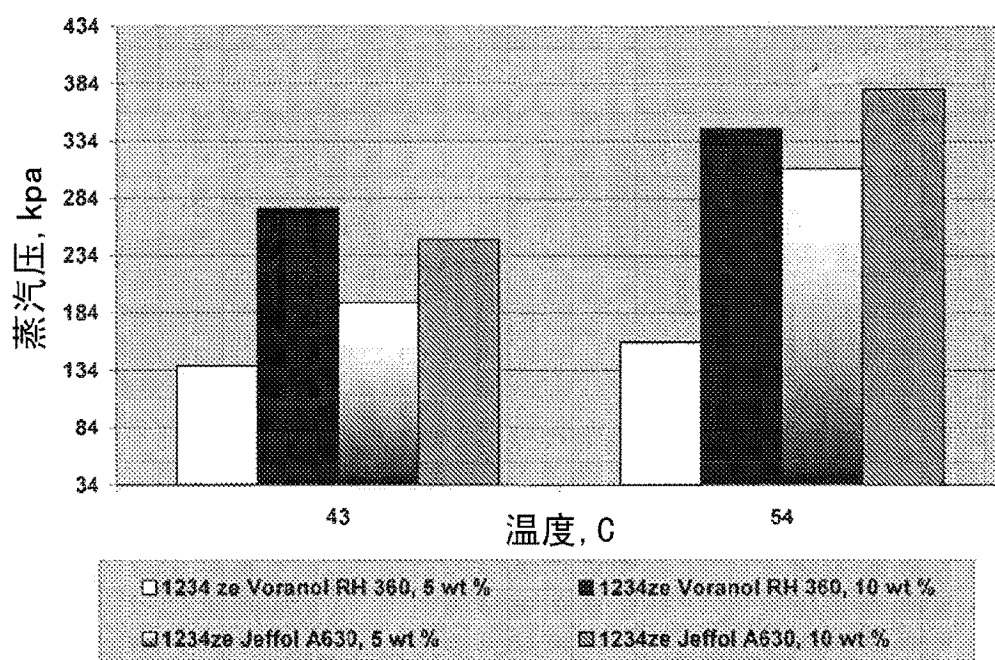
图 4



图表 4. 在 30-54°C 下 HBA-2 在 Stepanol[®] 2541 中的蒸汽压

[®]Stepan Company 的商标

图 5

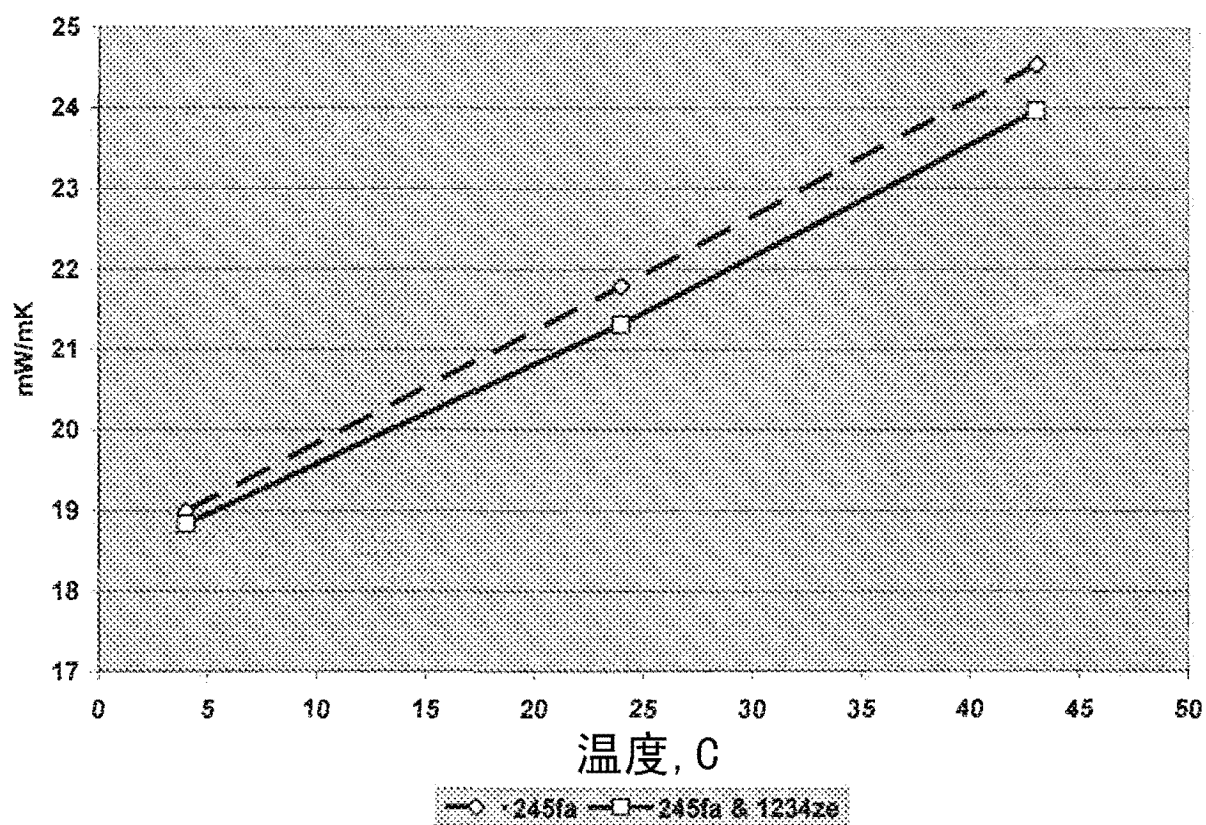


图表 5. 在 43-54°C 下 1234ze (E) 在 Voranol^a RH 360 和 Jeffol^b A630 中的蒸汽压

^aDow Chemical Company 的商标

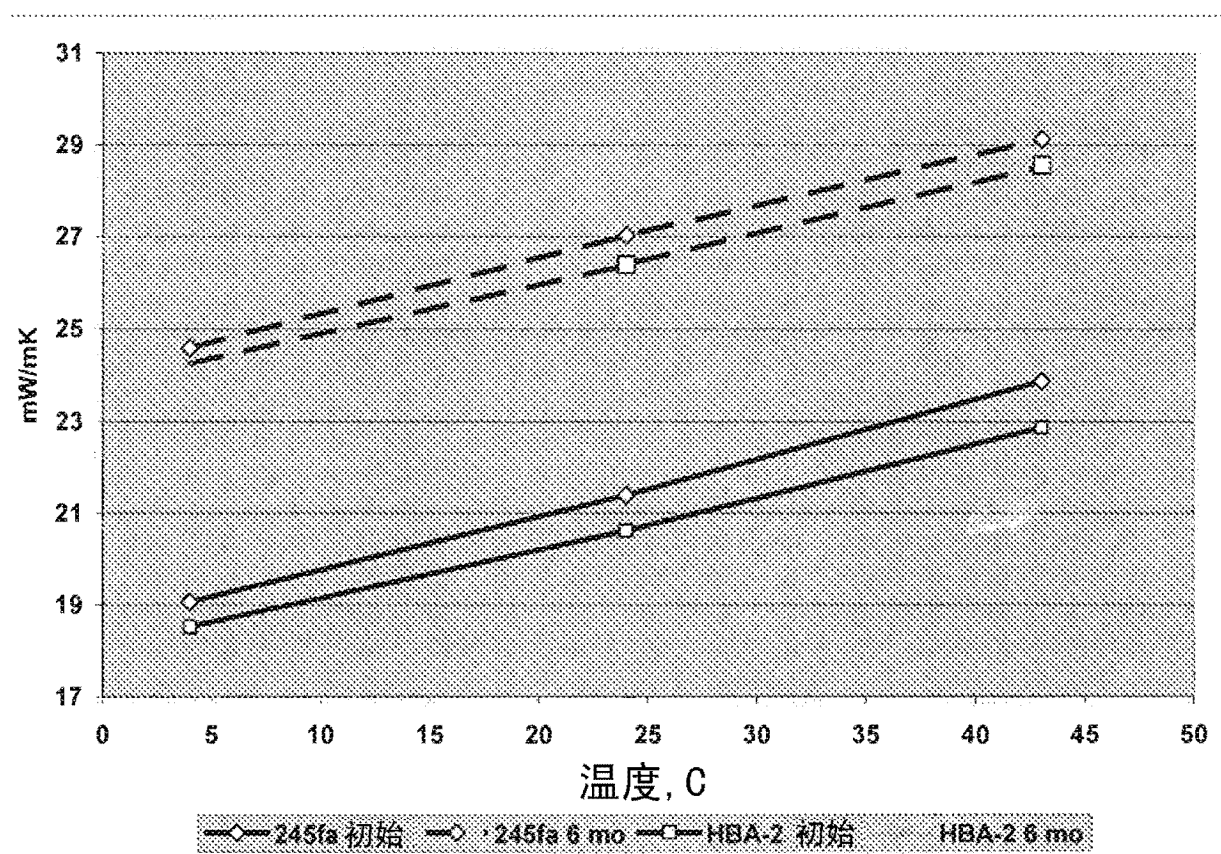
^bHuntsman Corporation 的商标

图 6



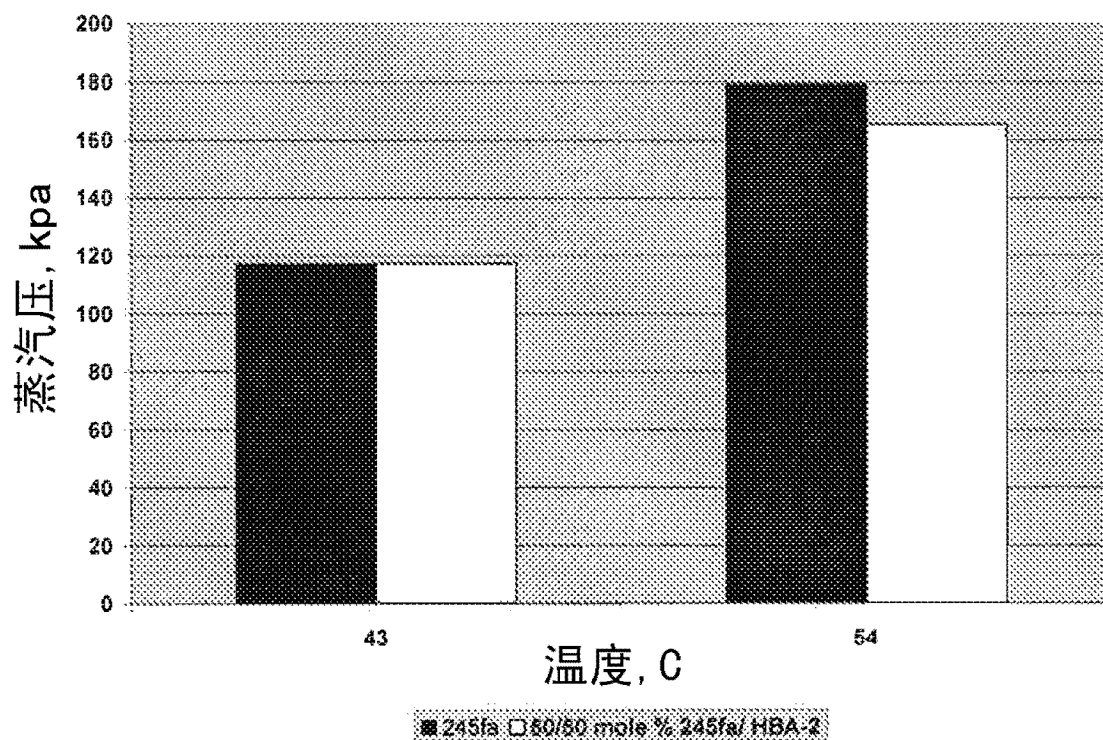
图表 6. 245fa 与 245fa&1234ze (E) 共混物的初始 λ 值比较

图 7



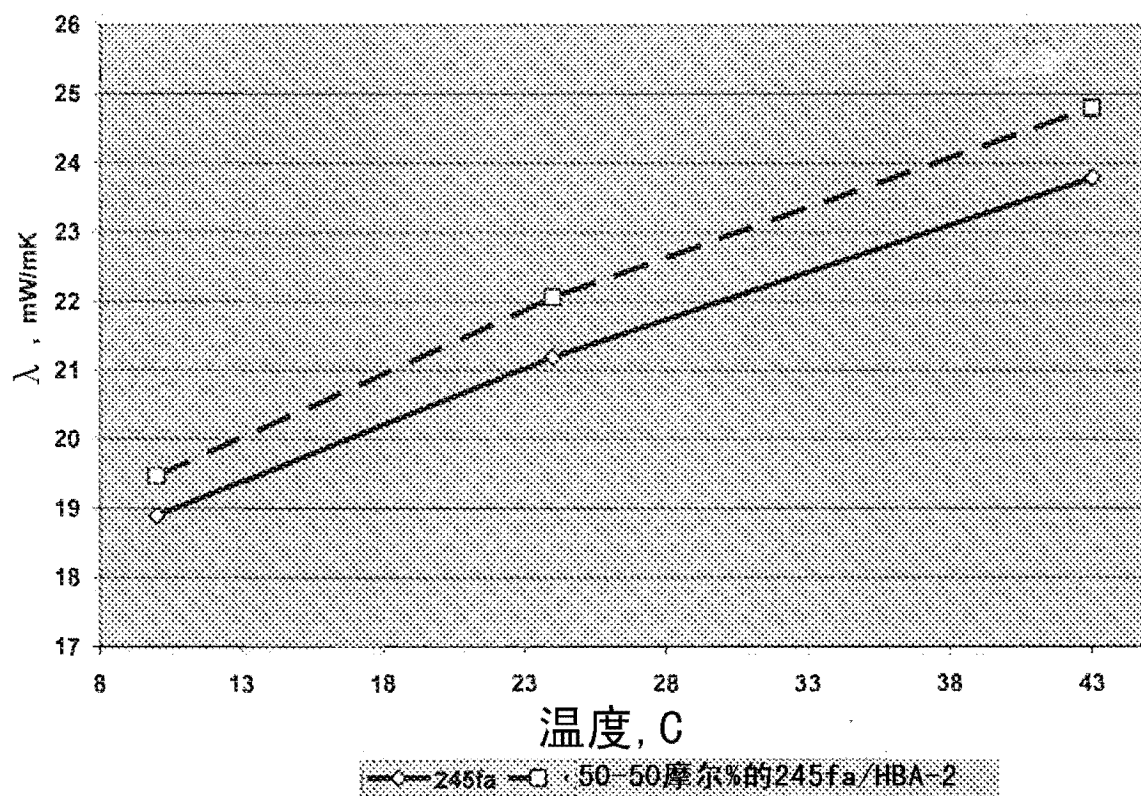
图表 7. 245fa 和 HBA-2 的老化 6 个月的 R 值比较

图 8



图表 8. 245fa 与 245fa/HBA-2 的 50/50 摩尔共混物的蒸汽压比较

图 9



图表 9. 245fa 与 245fa/HBA-2 的 50/50 摩尔共混物的 λ 值比较

图 10