(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113242876 A
(43)申请公布日 2021.08.10

(21)申请号 201980084830.8
(22)申请日 2019.12.19
(30)优先权数据
62/784,020 2018.12.21 US
62/784,035 2018.12.21 US
62/784,041 2018.12.21 US
62/784,049 2018.12.21 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.06.18
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2019/067602 2019.12.19
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/132319 EN 2020.06.25
(71)申请人 霍尼韦尔国际公司
地址 美国新泽西州
(72)发明人 拉吉夫·拉特纳·辛格
赖安·J·赫尔斯 余斌
(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205
代理人 马爽 臧建明
(51)Int.Cl.
C08J 9/04(2006.01)
C08J 9/00(2006.01)
C08K 5/00(2006.01)
C08K 5/02(2006.01)
C08J 9/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书16页

(54)发明名称

包含1,2,2-三氟-1-三氟甲基环丁烷的发泡剂组合物及发泡方法

(57)摘要

本发明提供了一种发泡剂组合物,该发泡剂组合物包含发泡剂和成核剂。该成核剂包括1,2,2-三氟-1-三氟甲基环丁烷。该1,2,2-三氟-1-三氟甲基环丁烷以该发泡剂组合物的约0.5重量%至约7重量%的量存在于该发泡剂组合物中。

CN 113242876 A

1.一种发泡剂组合物,所述发泡剂组合物包含:

发泡剂;和

成核剂,所述成核剂包括1,2,2-三氟-1-三氟甲基环丁烷(TFMCB),所述TFMCB以所述发泡剂组合物的约0.5重量%至约7重量%的量存在于所述发泡剂组合物中。

2.根据权利要求1所述的发泡剂组合物,其中所述发泡剂包括HFC-152a、HFC-245fa、HFC-134、HFC-134a、HFC-365mfc、丙烷、丁烷、戊烷、环戊烷、己烷、HFO-1234ze(E)、HFO-1234yf、HFO-1336mzz(E)、HFO-1336mzz(Z)、HFO-1233zd(E)、HFO-1233zd(Z)、HFO-1224yd(E)、HFO-1224yd(Z)、C1-C4醇、反式-二氯乙烯(反式-DCE)、甲酸甲酯、C1-C4醛、C3-C4酮、C2-C4醚、二醚、水、CO2以及它们的组合。

3.根据权利要求2所述的发泡剂组合物,其中所述发泡剂包括环戊烷、HFC-245fa、R-1233zd(E)、HFO-1336mzz(Z)或它们的组合。

4.根据权利要求3所述的发泡剂组合物,其中所述发泡剂由环戊烷组成。

5.根据权利要求1所述的发泡剂组合物,还包含至少一种辅助剂,所述辅助剂选自: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、易燃性抑制剂、抗菌剂、降粘改性剂、填料、蒸气压力改性剂、催化剂以及这些中的任何两种或更多种的组合。

6.根据权利要求1所述的发泡剂组合物,其中所述TFMCB以所述发泡剂组合物的约1重量%至约7重量%的量存在于所述组合物中。

7.根据权利要求1所述的发泡剂组合物,其中所述TFMCB以所述发泡剂组合物的约2重量%至约6重量%的量存在于所述组合物中。

8.一种可发泡组合物,所述可发泡组合物包含:

泡沫形成剂;和

根据权利要求1至7中任一项所述的发泡剂组合物。

9.一种泡沫,所述泡沫包括:

多个聚合物泡孔;和

包含在所述泡孔的至少一个泡孔中的组合物,所述组合物包含:

发泡剂;和

成核剂,所述成核剂包括1,2,2-三氟-1-三氟甲基环丁烷(TFMCB),所述TFMCB以所述组合物的约0.1重量%至约3重量%的量存在于所述泡孔中。

10.根据权利要求9所述的泡沫,其中所述发泡剂包括HFC-152a、HFC-245fa、HFC-134、HFC-134a、HFC-365mfc、丙烷、丁烷、戊烷、环戊烷、己烷、HFO-1234ze(E)、HFO-1234yf、HFO-1336mzz(E)、HFO-1336mzz(Z)、HFO-1233zd(E)、HFO-1233zd(Z)、HFO-1224yd(E)、HFO-1224yd(Z)、C1-C4醇、反式-二氯乙烯(反式-DCE)、甲酸甲酯、C1-C4醛、C3-C4酮、C2-C4醚、二醚、水、CO2以及它们的组合。

包含1,2,2-三氟-1-三氟甲基环丁烷的发泡剂组合物及发泡方法

技术领域

[0001] 本公开涉及包含1,2,2-三氟-1-三氟甲基环丁烷(TFMCB)的发泡剂组合物、使用这些组合物发泡的方法以及包括这些组合物的泡沫。

背景技术

[0002] 氟碳流体具有可期望用于多种应用(包括用作发泡剂)和其他应用的特性。遗憾的是,据信在工业应用中使用某些氢氟烃"HFC"会导致全球变暖,因此限制了它们在当代的使用。然而,鉴定包含HFC的新的环境安全的组合物很复杂,这是由于使得它们可用于这些应用中的许多特性是不容易预测的。例如,希望发泡剂组合物不但具有可接受的环境特性,而且具有化学稳定性、低毒性或无毒性、低易燃性或无易燃性等等。还希望发泡剂在使用时具有极佳的性能,例如极佳的绝热特性和其他希望的泡沫特点。

[0003] 因此,工业界不断寻求新的基于HFC的混合物,作为正使用的组合物的可接受的且环境上更安全的替代品。

[0004] 用于制作常规发泡材料(诸如,例如热塑性材料和热固性材料)的方法和组合物早已为人们所知。这些方法和组合物通常利用化学和/或物理发泡剂来在聚合物基体中形成发泡结构。此类发泡剂包括,例如偶氮化合物、各种挥发性有机化合物(VOC)和氯氟烃(CFC)。化学发泡剂通常发生某种形式的化学变化,包括与形成聚合物基体(通常在预定温度/压力下)的材料的化学反应,该化学反应导致气体诸如氮气、二氧化碳或一氧化碳的释放。最常用的化学发泡剂之一是水。物理发泡剂通常溶解于聚合物或聚合物前体材料中,然后体积膨胀(再次在预定温度/压力下)促进发泡结构的形成。物理发泡剂经常与热塑性泡沫结合使用,但化学发泡剂也可代替或补充物理发泡剂与热塑性泡沫结合使用。例如,已知化学发泡剂与聚氯乙烯基泡沫的形成结合使用。通常化学发泡剂和/或物理发泡剂与热固性泡沫结合使用。当然,某些化合物和包含它们的组合物可能同时构成化学发泡剂和物理发泡剂。

[0005] 过去常见CFC在异氰酸酯基泡沫(诸如刚性或柔性的聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫)的制备中用作标准发泡剂。例如,CCl_3F(CFC-11)早已成为标准发泡剂。然而,由于这种材料释放到大气中会破坏平流层中的臭氧层,国际条约已禁止使用这种材料。因此,一般已不再常见纯CFC-11用作形成热固性泡沫(诸如异氰酸酯基泡沫和酚醛泡沫)的标准发泡剂。

[0006] CFC的问题导致含氢的氯氟烷烃(HCFC)的使用更加频繁。例如,$CHCl_2CF_3$(HCFC-123)、$CH_2ClCHClF$(HCFC-141b)在大气中的寿命相对较短。然而,虽然HCFC被认为是相对于CFC的环境友好的发泡剂,但是此类化合物仍包含一些氯,因此具有"臭氧损耗潜势"(称为"ODP")。由于其非零ODP,HCFC已被认定为最终不可使用。

[0007] 另一类已知的发泡剂为非氯化的、部分氢化的氟碳化合物(称为"HFC")。目前用作发泡剂的某些HFC具有至少一个潜在的严重问题,即它们一般具有较高的固有导热特性(即,较差的绝热性)。另一方面,使用某些更现代的HFC发泡剂,诸如$CF_3CH_2CF_2H$("HFC-

245fa")制作的泡沫,其绝热性得到改善,这部分由于HFC-245fa蒸气的低热导率,以及部分由于HFC-245fa赋予泡沫的细小的泡孔结构。HFC-245fa已广泛用于绝热应用,尤其是冷藏机、冷冻机、冷藏机/冷冻机和喷雾泡沫应用。然而,许多HFC流体都具有相对较高的全球变暖潜能值的缺点,所以希望使用具有尽可能低的全球变暖潜能值的氢氟烃或其他氟化流体,同时维持使用特性方面的期望性能。即使更现代的HFC(诸如HFC-245fa、HFC-134a、HFC-365mfc等等)也表现出比期望的全球变暖潜能值更高的全球变暖潜能值,尽管相对于其他HFC较低。因此,使用高全球变暖潜能值的HFC作为泡沫绝热(尤其是硬质泡沫绝热)中的发泡剂,使得HFC是商业的泡沫绝热中的发泡剂的不太理想的候选材料。

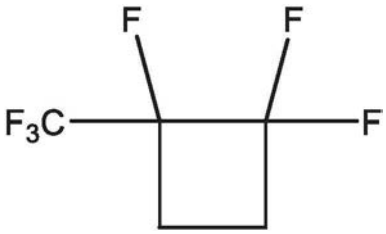
[0008] 因此,越来越需要新的化合物和组合物,它们是迄今为止在这些和其他应用中用作发泡剂的组合物的有吸引力的替代物。

[0009] 因此,申请人已认识到,需要提供有益特性和/或避免上述一个或多个缺点的组合物(尤其是发泡剂、可发泡组合物、发泡制品)以及用于形成泡沫的方法和系统。

发明内容

[0010] 申请人已发现,包含1,2,2-三氟-1-三氟甲基环丁烷(TFMCB)的发泡剂组合物、可发泡组合物、泡沫和/或发泡制品的方法、过程和使用可满足上述需求和其他需求。

[0011] 化合物1,2,2-三氟-1-三氟甲基环丁烷("TFMCB")具有以下化学结构:

[0012] 

[0013] 1,2,2-三氟-1-三氟甲基环丁烷("TFMCB")也可称为另外的名称,包括1,2,2-三氟-1-三氟甲基环丁烷、1-三氟甲基-1,2,2-三氟环丁烷、1,1,2-三氟-2-三氟甲基-环丁烷或六氟丙烯/乙烯环状二聚体。

[0014] TFMCB可通过任何适当的方法制造。合适的方法包括在US-A-9856193和US-A-10005705中列出的那些,这些专利全文据此以引用方式并入。

[0015] 建立了"全球变暖潜能值"(下文为"GWP")以允许比较不同气体的全球变暖影响。即,相对于排放的一吨二氧化碳,在给定时间段内排放的一吨气体将吸收多少能量的量度。GWP越大,给定气体在该时间段内相比于CO_2使地球变得越暖。通常用于GWP的时间段是100年。GWP提供了通用量度——允许分析员累加不同气体的排放估算值。参见政府间气候变化专门委员会(IPCC)的第5次评估报告(AR5),2014年。TFMCB具有根据大气寿命和辐射效率计算的44的GWP(程序参考:Hodnebrog、Etminan、Fuglestvedt、Marston、Myhre、Nielsen、Shine、Wallington的"卤代烃和相关化合物的全球变暖潜能值和辐射效率:综述",《地球物理学评论》,第51卷,2013年(Hodnebrog,Etminan,Fuglestvedt,Marston,Myhre,Nielsen,Shine,Wallington"Global Warming Potentials and Radiative Efficiencies ofHalocarbons and Related Compounds:A Comprehensive Review"Reviews of Geophysics,51,2013)。DOI:8755-1209/13/10.1002/rog.20013。TFMCB具有约44的GWP。

[0016] LC_{50}为化合物急性毒性的量度。化合物的急性吸入毒性可使用OECD化学品试验指

南第403条“急性吸入毒性”(2009年)(OECD Guideline for Testing of Chemicals No.403“Acute Inhalation Toxicity”(2009))、欧盟法规(EC)No.440/2008的方法B.2.(吸入)(Method B.2.(Inhalation)of Commission Regulation(EC)No.440/2008)中所述的方法来评估。TFMCB具有大于19.15mg/L的LC_{50}。

[0017] 在发泡剂组合物上下文中的不易燃是指被确定为不易燃的化合物或组合物。根据ASTM D3828确定,溶剂/发泡剂的闪点是指移除点火源后液体蒸气将继续燃烧的最低温度。根据NFPA 30:易燃和可燃液体规范(NFPA 30:Flammable and Combustible Liquid Code),将具有不低于100°F(37.8℃)的闪点的发泡剂归类为“不易燃”。

[0018] TFMCB可通过任何适当的方法制造。合适的方法包括在US-A-9,856,193和US-A-10,005,705中列出的那些,这些专利的全部公开内容据此以引用方式并入。

[0019] 1.发泡剂组合物

[0020] 本发明涉及包含1-三氟甲基-1,2,2-三氟环丁烷(TFMCB)的发泡剂组合物。

[0021] 发泡剂可包括发泡剂组合物的至少约7重量%,优选地至少约10重量%,更优选地至少约15重量%,更优选地至少约20重量%,更优选地至少约25重量%,更优选地至少约30重量%,更优选地至少约40重量%,更优选地至少约50重量%的量的TFMCB。

[0022] 另选地,发泡剂可基本上由TFMCB组成。另选地,发泡剂可由TFMCB组成。

[0023] 发泡剂组合物可包含上文列出的任何量的TFMCB与一种或多种共发泡剂的组合。

[0024] 一种或多种共发泡剂可选自HFC-152a、HFC-245fa、HFC-134、HFC-134a、HFC-365mfc、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、HFO-1234ze(E)、HFO-1234yf、HFO-1336mzz(E)、HFO-1336mzz(Z)、HFO-1233zd(E)、HFO-1233zd(Z)、HFO-1224yd(E)、HFO-1224yd(Z)、C1-C4醇、反式-二氯乙烯(反式-DCE)、甲酸甲酯、C1-C4醛、C3-C4酮、C2-C4醚、二醚、水、CO_2以及它们的组合。

[0025] 当本发明的发泡剂包括丁烷时,该丁烷可选自异丁烷和正丁烷。此类发泡剂尤其优选用于产生热塑性泡沫。

[0026] 当本发明的发泡剂包括戊烷时,该戊烷可选自异戊烷、正戊烷、新戊烷和/或环戊烷。优选地,戊烷为环戊烷。此类发泡剂尤其优选用于产生热固性泡沫。

[0027] 烃发泡剂(即丙烷、丁烷、戊烷、己烷)优选以总发泡剂组合物的约5重量%至约80重量%,并且甚至更优选以总发泡剂的约20重量%至约60重量%的量存在于发泡剂中。

[0028] 当本发明的发泡剂包括C1至C4醇时,该醇可选自甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇或叔丁醇。优选地,发泡剂包括总发泡剂的约5重量%至约40重量%,更优选地总发泡剂的约10重量%至约40重量%,并且甚至更优选地总发泡剂的约15重量%至约25重量%的量的醇。

[0029] 当本发明的发泡剂包括醚或二醚时,该醚可为二甲醚或二乙醚,并且该二醚可为二甲氧基甲烷或二乙氧基乙烷。优选地,发泡剂包括总发泡剂的约5重量%至约40重量%,更优选地总发泡剂的约10重量%至约40重量%,并且甚至更优选地总发泡剂的约15重量%至约25重量%的量的醚。

[0030] 当本发明的发泡剂包括C1-C4醛时,该醛可选自甲醛、乙醛、丙醛、丁醛和异丁醛。优选地,发泡剂包括总发泡剂的约5重量%至约40重量%,更优选地总发泡剂的约10重量%至约40重量%,并且甚至更优选地总发泡剂的约15重量%至约25重量%的量的醛。

[0031] 当本发明的发泡剂包括C3至C4酮时，该酮可选自丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮。优选地，发泡剂包括总发泡剂的约5重量％至约40重量％，更优选地总发泡剂的约10重量％至约40重量％，并且甚至更优选地总发泡剂的约15重量％至约25重量％的量的酮。

[0032] 当本发明的发泡剂包括水时，该发泡剂包括总发泡剂组合物的约5重量％至约50重量％，更优选地总发泡剂的约10重量％至约40重量％，并且甚至更优选地总发泡剂的约10重量％至约20重量％的量的H2O。

[0033] 当本发明的发泡剂包括甲酸甲酯时，该发泡剂包括总发泡剂组合物的约5重量％至约50重量％，更优选地总发泡剂的约10重量％至约40重量％，并且甚至更优选地总发泡剂的约10重量％至约20重量％的量的甲酸甲酯。

[0034] 当本发明的发泡剂包括反式-二氯乙烯时，该发泡剂包括总发泡剂组合物的约5重量％至约50重量％，更优选地总发泡剂的约10重量％至约40重量％，并且甚至更优选地总发泡剂的约10重量％至约20重量％的量的反式-二氯乙烯。

[0035] 当本发明的发泡剂包括甲缩醛时，该发泡剂包括总发泡剂组合物的约5重量％至约50重量％，更优选地总发泡剂的约10重量％至约40重量％，并且甚至更优选地总发泡剂的约10重量％至约20重量％的量的甲缩醛。

[0036] 当发泡剂包括CO2时，该发泡剂包括总发泡剂组合物的约5重量％至约60重量％，更优选地总发泡剂的约20重量％至约50重量％，并且甚至更优选地总发泡剂的约40重量％至约50重量％的量的CO2。

[0037] 当发泡剂包括HFC共发泡剂，诸如HFC-152a、HFC-245fa、HFC-134、HFC-134a或HFC-365mfc时，该HFC共发泡剂优选以总发泡剂组合物的约5重量％至约80重量％，更优选以总发泡剂的约10重量％至约75重量％，并且甚至更优选以总发泡剂的约25重量％至约75重量％，更优选以总发泡剂的约20重量％至约60重量％的量存在于组合物中。

[0038] 当发泡剂包括HFO共发泡剂，诸如HFO-1234ze(E)、HFO-1234yf、HFO-1336mzz(E)、HFO-1336mzz(Z)、HFO-1233zd(E)、HFO-1233zd(Z)、HFO-1224yd(E)、HFO-1224yd(Z)时，该HFO共发泡剂优选以总发泡剂组合物的约5重量％至约80重量％，更优选以总发泡剂的约10重量％至约75重量％，并且甚至更优选以总发泡剂的约25重量％至约75重量％，更优选以总发泡剂的约20重量％至约60重量％的量存在于组合物中。

[0039] 应当理解，发泡剂组合物可基本上由TFMCB和共发泡剂组成，或由TFMCB和共发泡剂组成。

[0040] 发泡剂组合物优选地可具有不大于约1000、更优选地不大于约500、更优选地不大于约150的GWP。

[0041] 已惊讶地发现TFMCB是不易燃的。因此，发泡剂组合物优选地为不易燃的。

[0042] 2.其它组分

[0043] 预期根据本公开的任何实施方案的发泡剂组合物可包含附加的组分。此类任选的附加的化合物包括，但不限于表面活性剂、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、易燃性抑制剂、抗菌剂、降粘改性剂、填料、蒸气压力改性剂、催化剂、分散剂、泡孔稳定剂、表面活性剂等等。

[0044] 任选地但优选地添加某些表面活性剂以作为泡孔稳定剂。一些代表性材料以DC-193、B-8404和L-5340的名称出售，它们一般为聚硅氧烷聚氧化烯嵌段共聚物，诸如美国专

利第2,834,748号、第2,917,480号和第2,846,458号中所公开的那些，这些专利中的每一篇均以引用方式并入。发泡剂混合物的其他任选的添加剂可包括阻燃剂，诸如三(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、磷酸氢二铵、各种卤代芳族化合物、氧化锑、三水合铝、聚氯乙烯等等。

[0045] 3.可发泡组合物

[0046] 本发明提供了可发泡组合物，该可发泡组合物包含本发明的发泡剂组合物和一种或多种能够形成泡沫的组分。

[0047] 如本文所用，术语“泡沫发泡剂”用于指能够形成泡沫结构，优选地一般为孔状的泡沫结构的组分或组分的组合。

[0048] 能够形成泡沫的一种或多种组分可为能够形成热固性泡沫的组合物。热固性泡沫的示例包括聚氨酯泡沫和聚异氰脲酸酯泡沫，以及酚醛泡沫。

[0049] 还应当理解，能够形成泡沫的一种或多种组分可为能够形成热塑性泡沫的组合物。因此，能够形成泡沫的一种或多种组分可为热塑性聚合物和/或树脂。热塑性泡沫的示例包括聚烯烃，诸如，例如式Ar-CHCH2中的一乙烯基芳族化合物，其中Ar为苯系物的芳族烃基，诸如聚苯乙烯(PS)。根据本发明的合适的聚烯烃树脂的其他示例包括各种乙烯树脂，各种乙烯树脂包括乙烯均聚物，诸如聚乙烯和乙烯共聚物、聚丙烯(PP)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。因此，热塑性泡沫可为聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)或聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)泡沫。

[0050] 当泡沫为热塑性泡沫时，可发泡组合物优选地为可挤出的组合物。因此，泡沫优选地为挤出的热塑性泡沫。更优选地，泡沫优选地为挤出的聚苯乙烯泡沫。

[0051] 在泡沫为酚醛泡沫的情况下，该泡沫可通过发泡和固化可发泡酚醛树脂组合物产生，该可发泡酚醛树脂组合物包含酚醛树脂、催化剂、任选的无机填料以及受权利要求书保护的本发明的发泡剂。

[0052] 4.泡沫

[0053] 本发明还涉及包括本发明的发泡剂组合物的闭孔泡沫。

[0054] 泡沫可为硬质泡沫、软质泡沫或自结皮泡沫。优选地，本发明涉及包括本发明的发泡剂组合物的闭孔硬质泡沫。

[0055] 本发明的泡沫可为块、厚板、层合物、面板(诸如原位浇注面板)、喷涂泡沫、泡沫等等

[0056] 申请人已发现，根据本发明的泡沫的一个优点是能够实现优异的热性能，诸如可通过K因子或λ来测量。

[0057] 但预期本发明的泡沫(尤其是本发明的热固性泡沫)可用于多种应用中，在某些优选的实施方案中，本发明包括根据本发明的器具泡沫，包括冷藏机泡沫、冷冻机泡沫、冷藏机/冷冻机泡沫、面板泡沫以及其他冷冻或低温制造应用。

[0058] 本发明的泡沫尤其提供用于器具、制冷、运输和建筑行业(例如作为建筑围护结构)。

[0059] 根据本发明的泡沫提供一种或多种优异的特征、特点和/或特性，除了与本发明的发泡剂相关联的低全球变暖潜能值之外，还包括：绝热效率(尤其对于热固性泡沫)、尺寸稳定性、压缩强度、绝热特性的老化。

[0060] 优选地，本发明的泡沫(并且尤其是热固性泡沫)在40°F下表现出不大于约0.14，更优选地不大于0.135，并且甚至更优选地不大于0.13的K因子(BTU in/hr ft^{2}°F)。此外，优选的是本发明的泡沫(并且尤其是热固性泡沫)在75°F下表现出不大于约0.16，更优选地不大于0.15，并且甚至更优选地不大于0.145的K因子(BTU in/hr ft^{2}°F)。

[0061] 相对于使用本发明范围之外的发泡剂产生的泡沫，本发明的泡沫可表现出改善的机械性能。例如，泡沫可具有比通过利用由环戊烷组成的发泡剂在基本上相同的条件下产生的泡沫更优异并且优选地至少高约10相对百分比，并且甚至更优选地至少高约15相对百分比的压缩强度。此外，泡沫可具有与在基本上相同的条件下(除了其中发泡剂由HFC-245fa组成)制作泡沫产生的压缩强度在商业基础上相当的压缩强度。泡沫可表现出至少约12.5％屈服的压缩强度(在平行和垂直方向上)，并且甚至更优选地在所述方向中的每一个方向上表现出至少约13％屈服的压缩强度。

[0062] 泡沫可为热固性泡沫或热塑性泡沫。热塑性泡沫优选地为聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)或聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。优选地，热塑性泡沫为挤出的热塑性泡沫。更具体地，该泡沫为挤出的聚苯乙烯泡沫。

[0063] 当泡沫为热塑性泡沫时，本发明的发泡剂优选地单独包括TFMCB或包括TFMCB与CO2、HFC-152a、HFC-245fa、HFC-134、HFC-134a、丁烷、异丁烷、HFO-1234ze(E)、HFO-1234yf、HFO-1336mzz(E)、HFO-1336mzz(Z)、HFO-1233zd(E)、HFO-1233zd(Z)、HFO-1224yd(E)、HFO-1224yd(Z)、乙醇、二甲醚、丙酮、甲酸甲酯和甲缩醛中的一者或多者的组合。

[0064] 热固性泡沫优选地为多异氰酸酯、聚氨酯或酚醛泡沫。

[0065] 当泡沫为热固性泡沫时，本发明的发泡剂优选地单独包括TFMCB或包括TFMCB与水、CO2、甲酸甲酯、甲缩醛、HFO-1234ze(E)、HFO-1234yf、HFO-1336mzz(E)、HFO-1336mzz(Z)、HFO-1233zd(E)、HFO-1233zd(Z)、HFO-1224yd(E)、HFO-1224yd(Z)、HFC-152a、甲酸、正戊烷、异戊烷、环戊烷、反式-1,2-二氯乙烯、HFC-245fa、HFC-365mfc、HFC-134a和HFC-134a中的一者或多者的组合。

[0066] 酚醛泡沫可为从醛和酚或酚基化合物的化学反应中获得的甲阶酚醛树脂。

[0067] 5.方法和系统

[0068] 预期所有目前已知的和可获得的用于形成泡沫的方法和系统均容易地适于结合本发明使用。例如，本发明的方法一般需要将根据本发明的发泡剂掺入可发泡组合物，然后优选地通过包括导致根据本发明的发泡剂体积膨胀的一个步骤或一系列步骤使组合物发泡。一般来讲，预期用于掺入发泡剂和用于发泡的目前使用的系统和装置可根据本发明容易地使用。事实上，据信本发明的一个优点是提供一般与现有发泡方法和系统相容的改善的发泡剂。

[0069] 因此，本领域的技术人员应当理解，本发明包括用于使所有类型的泡沫(包括热固性泡沫和热塑性泡沫)发泡的方法和系统。因此，本发明涉及在常规加工条件下结合常规发泡设备使用本发明的发泡剂。因此，本发明的方法包括母料型操作、共混型操作、第三料流发泡剂的添加和在泡棉头处发泡剂的添加。

[0070] 相对于热塑性泡沫，优选的方法一般包括将根据本发明的发泡剂引入到热塑性材料(优选地为热塑性聚合物)中，然后使热塑性材料经受能有效导致发泡的条件。

[0071] 例如，将发泡剂引入热塑性材料的步骤可包括将发泡剂引入到包含热塑性材料的

挤出机(例如螺杆挤出机)中,并且导致发泡的步骤可包括降低热塑性材料上的压力,从而导致发泡剂膨胀并且促进材料发泡。

[0072] 本领域的技术人员应当理解,特别是鉴于本文包含的公开内容,形成和/或添加到可发泡组合物中的本发明的发泡剂的顺序和方式一般不影响本发明的可操作性。例如,在可挤出泡沫的情况下,发泡剂的各种组分以及甚至可发泡组合物的组分在被引入到挤出设备中之前不可混合,或者甚至组分不可被添加到挤出设备中的相同的位置。此外,发泡剂可直接引入或作为预混物的一部分引入,然后该预混物将进一步被添加到可发泡组合物的其他部分中。

[0073] 因此,可能期望在挤出机中的第一位置处引入发泡剂的一种或多种组分,该第一位置在发泡剂的一种或多种其他组分的添加位置的上游,预期这些组分将在挤出机中结合在一起和/或以这种方式更有效地操作。然而,可优选提前将发泡剂的两种或更多种组分组合,并且将其一起引入到可发泡组合物中,可直接引入,也可作为随后被进一步添加到该可发泡组合物的其他部分中的预混物的一部分。

[0074] 本发明还涉及形成热固性泡沫,并且优选地为聚氨酯、聚异氰脲酸酯或酚醛泡沫的方法。该方法一般包括提供本发明的发泡剂组合物,将发泡剂组合物(直接或间接)添加到可发泡组合物中,并且使可发泡组合物在可有效形成泡沫或孔状的结构的条件下反应,如本领域所熟知的。可根据本发明使用本领域熟知的任何方法,诸如“聚氨酯化学与技术”,第I卷和第II卷,Saunders和Frisch,1962年,纽约州纽约市约翰威立出版有限公司(“Polyurethanes Chemistry and Technology,”Volumes I and II,Saunders and Frisch,1962,John Wiley and Sons,New York,NY)中所述的那些方法,该文献以引用方式并入本文。一般来讲,此类优选的方法包括通过组合异氰酸酯、多元醇或多元醇混合物、本发明的发泡剂组合物以及任选的其他材料(诸如催化剂、表面活性剂、阻燃剂、着色剂或其他添加剂)来制备热固性泡沫(例如,聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫)。

[0075] 在预混配方中提供用于聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫的组分是方便的。最典型地,将预混配方预混成两种组分。异氰酸酯和任选的某些表面活性剂构成第一组分,通常称为“A”组分。多元醇或多元醇混合物、任选的表面活性剂、催化剂、阻燃剂构成第二组分,通常称为“B”组分。发泡剂组合物可存在于A组分和/或B组分中。例如,如果发泡剂组合物包含两种发泡剂,则第一发泡剂可存在于A组分中,并且第二发泡剂可存在于B组分中。

[0076] 因此,聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫可容易地通过将A侧组分和B侧组分混合在一起以形成泡沫来制备,泡沫例如块、厚板、层合物、原位浇注面板和其他物品、喷涂泡沫、泡沫等等。混合可通过手动混合(例如,用于小型制备)或机器混合技术。

[0077] 本发明的方法和系统还包括形成包含根据本发明的发泡剂的单组分热固性泡沫,优选地为聚氨酯泡沫。发泡剂的一部分可包含在单组分泡沫的泡沫形成剂中,优选地溶解在容器内的压力下为液体的泡沫形成剂中,并且发泡剂的第二部分可以单独的气相存在。在此类系统中,包含/溶解的发泡剂在很大程度上用于导致泡沫膨胀,并且单独的气相用于赋予泡沫形成剂推动力。此类单组分系统通常并且优选地包装在容器中,诸如气溶胶型罐中,因此本发明的发泡剂优选地用于使泡沫膨胀和/或提供从包装中运输泡沫/可发泡材料的能量,并且优选地两者兼而有之。此类系统和方法可包括向包装中装入完全配制体系(优选地异氰酸酯/多元醇体系),并且将根据本发明的气体发泡剂掺入包装,该包装优选地为

气溶胶型罐。

[0078] 可根据本发明的泡沫形成实施方案使用或适用本领域熟知的任何方法，诸如“聚氨酯化学与技术”，第I卷和第II卷，Saunders和Frisch，1962年，纽约州纽约市约翰威立出版有限公司(“Polyurethanes Chemistry and Technology,”Volumes I and II,Saunders and Frisch,1962,John Wiley and Sons,New York,NY)中所述的那些方法，该文献以引用方式并入本文。

[0079] 6.TFMCB作为成核剂的用途

[0080] 本发明的另选特征涉及其中TFMCB可充当成核剂的发泡剂组合物。因此，本发明涉及发泡剂组合物、发泡组合物以及在泡沫的形成中使用TFMCB作为成核剂的泡沫。将TFMCB与TFMCB之外的发泡剂组合使用，该发泡剂诸如HFC-152a、HFC-245fa、HFC-134、HFC-134a、HFC-365mfc、丙烷、丁烷、戊烷、环戊烷、己烷、HFO-1234ze(E)、HFO-1234yf、HFO-1336mzz(E)、HFO-1336mzz(Z)、HFO-1233zd(E)、HFO-1233zd(Z)、HFO-1224yd(E)、HFO-1224yd(Z)、C1-C4醇、反式-二氯乙烯(反式-DCE)、甲酸甲酯、C1-C4醛、C3-C4酮、C2-C4醚、二醚、水、CO_2中的一者或多者以及它们的组合。

[0081] 例如，包含TFMCB作为成核剂的发泡剂组合物可包含低至约0.5重量％、约1重量％、约1.5重量％、约2重量％、约2.5重量％、约3重量％、或约3.5重量％，或高至约4重量％、约4.5重量％、约5重量％、约5.5重量％、约6重量％、约6.5重量％、或约7重量％的量的TFMCB，或前述值中的任两个之间的任何值，诸如约0.5重量％至约7重量％、约1重量％至约6.5重量％、约1.5重量％至约6重量％、约2重量％至约5.5重量％、约2.5重量％至约5重量％、约3重量％至约4.5重量％、约3.5重量％至约4重量％、约2重量％至约4重量％或约1重量％至约3.5重量％的量的TFMCB。优选地，包含TFMCB作为成核剂的发泡剂组合物包含约1重量％至约7重量％的TFMCB。更优选地，包含TFMCB作为成核剂的发泡剂组合物包含约2重量％至约6重量％的TFMCB。最优选地，包含TFMCB作为成核剂的发泡剂组合物包含约3重量％至约5重量％的TFMCB。

[0082] 已惊讶地发现，当TFMCB在发泡剂组合物中以7重量％或更低的浓度使用时，其作为成核剂起作用。当TFMCB用作成核剂时，所得泡沫显示出热导率降低。

[0083] 本发明还涉及TFMCB作为成核剂在形成热塑性泡沫中的用途。

[0084] 热塑性泡沫优选地为聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)或聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。优选地，热塑性泡沫为挤出的热塑性泡沫。更具体地，该泡沫为挤出的聚苯乙烯泡沫。

[0085] 当泡沫为热塑性泡沫时，本发明的发泡剂优选地包括CO2、HFC-152a、HFC-245fa、HFC-134、HFC-134a、丁烷、异丁烷、HFO-1234ze(E)、HFO-1234yf、HFO-1336mzz(E)、HFO-1336mzz(Z)、HFO-1233zd(E)、HFO-1233zd(Z)、HFO-1224yd(E)、HFO-1224yd(Z)、乙醇、二甲醚、丙酮、甲酸甲酯、环戊烷和甲缩醛中的一者或多者。

[0086] 本发明还涉及TFMCB作为成核剂在形成热固性泡沫中的用途。热固性泡沫优选地为多异氰酸酯、聚氨酯或酚醛泡沫。

[0087] 当泡沫为热固性泡沫时，本发明的发泡剂优选地包括水、CO2、甲酸甲酯、甲缩醛、HFO-1234ze(E)、HFO-1234yf、HFO-1336mzz(E)、HFO-1336mzz(Z)、HFO-1233zd(E)、HFO-1233zd(Z)、HFO-1224yd(E)、HFO-1224yd(Z)、HFC-152a、甲酸、正戊烷、异戊烷、环戊烷、反

式-1,2-二氯乙烯、HFC-245fa、HFC-365mfc、HFC-134a和HFC-134a中的一者或多者。

[0088] 例如,当TFMCB作为成核剂存在于发泡剂组合物中以产生泡沫时,其优选地以低至约0.1重量%、约0.2重量%、约0.3重量%、约0.4重量%、约0.6重量%、约0.8重量%、或约1重量%,或高至约1.2重量%、约1.4重量%、约1.6重量%、约1.8重量%、约2重量%、约2.5重量%或约3重量%的量存在于泡沫中,或以前述值中的任两个之间的任何值,诸如约0.1重量%至约3重量%、约0.2重量%至约2.5重量%、约0.3重量%至约2重量%、约0.4重量%至约1.8重量%、约0.6重量%至约1.6重量%、约0.8重量%至约1.4重量%、约1重量%至约1.2重量%、约0.1重量%至约1重量%、约1重量%至约2重量%或约1.2重量%至约2.5重量%的量存在于泡沫中。优选地,产生的泡沫包含约0.4重量%至约2.5重量%的TFMCB。更优选地,产生的泡沫包含约0.6重量%至约2重量%的TFMCB。最优选地,产生的泡沫包含约0.8重量%至约1.2重量%的TFMCB。所有重量%均按总泡沫重量计。

实施例

[0089] 实施例1

[0090] TFMCB对使用环戊烷吹制的聚氨酯泡沫的影响

[0091] 由以下组合物制备聚氨酯泡沫:Stepanpol PS 2352多元醇(100pphp)、Lupranate M 20聚合物异氰酸酯(173pphp)、NIAX Silicone L-6900表面活性剂(2pphp)、Dabco K15(2pphp)、Polycat 8(0.8pphp)、TCPP(15pphp)和水(0.8pphp)。研究了关于不同剂量的TFMCB对使用环戊烷(cP)吹制的聚氨酯泡沫的热导率的影响。表1示出包含TFMCB作为发泡剂和成核剂的组合物。

[0092] 允许多元醇预混物与异氰酸酯反应以产生聚氨酯泡沫。允许泡沫样品在切割之前先固化24小时。使用LaserComp FOX50热流计在12英寸×12英寸×1英寸样品上记录热导率值。

[0093] 表1

[0094] 用TFMCB和环戊烷(cP)吹制的聚氨酯泡沫的特性

[0095]

发泡剂/成核剂组合物				在指定温度下的热导率(mW/mK)		
环戊烷(pphp)	TFMCB(pphp)	TFMCB(重量%)	密度(pcf)	50℉	75℉	130℉
17.76	0	0	2.01	23.31	23.8	27.6
17.32	1.13	6.1	2.09	22.10	22.55	26.24
16.87	2.26	11.8	2.18	22.54	22.98	26.75
15.99	4.52	22.0	2.04	23.18	23.22	27.04
14.21	9.03	38.9	2.13	22.03	22.04	25.88

[0096] 如表1中所见,当TFMCB作为成核剂起作用且TFMCB低于约7重量%时,使用TFMCB和cP吹制的聚氨酯泡沫样品令人惊讶地显示出热导率下降。TFMCB高于约7重量%且替代了更高热导率的cP而更多地作为发泡剂起作用时,热导率增加。这种效应在所有温度下都存在,表明使用TFMCB作为成核剂的泡沫具有更好的绝热特性。

[0097] 实施例2

[0098] TFMCB对使用R-245fa吹制的聚氨酯泡沫的影响

[0099] 由以下组合物制备聚氨酯泡沫:Stepanpol PS 2352多元醇(100pphp)、Lupranate M 20聚合物异氰酸酯(173pphp)、NIAX Silicone L-6900表面活性剂(2pphp)、Dabco K15

(2pphp)、Polycat8(0.8pphp)、TCPP(15pphp)和水(0.8pphp)。研究了关于不同剂量的TFMCB对使用R245fa吹制的聚氨酯泡沫的热导率的影响。表2示出包含TFMCB作为发泡剂和成核剂的组合物。

[0100] 允许多元醇预混物与异氰酸酯反应以产生聚氨酯泡沫。允许泡沫样品在切割之前先固化24小时。使用LaserComp FOX50热流计在12英寸×12英寸×1英寸样品上记录热导率值。

[0101] 表2

[0102] 用TFMCB和R245fa吹制的聚氨酯泡沫的特性

[0103]

发泡剂/成核剂组合物				在指定温度下的热导率(mW/mK)		
R245fa (pphp)	TFMCB (pphp)	TFMCB (重量%)	密度(pcf)	50℉	75℉	130℉
34.00	0	0	2.03	19.3	21.07	25.14
32.30	2.26	6.5	2.13	18.95	20.55	24.72
30.60	4.52	12.9	2.08	19.79	21.06	23.95
27.20	9.03	24.9	2.31	20.27	21.14	24.17
23.80	13.55	36.3	2.17	20.27	21.12	24.59

[0104] 如表2中所见,当TFMCB作为成核剂起作用且TFMCB低于约7重量%时,使用TFMCB和R-245fa吹制的聚氨酯泡沫样品令人惊讶地显示出热导率下降。TFMCB高于约7重量%且替代了R-245fa而更多地作为发泡剂起作用时,热导率增加。由于相比于cP,R245fa的热导率较低,成核效应不像实施例2中那样显著。这种效应在50°F和75°F下存在,表明使用TFMCB作为成核剂的泡沫具有更好的绝热特性。

[0105] 实施例3

[0106] TFMCB对使用R-1233zd(E)(Solstice®LBA)吹制的聚氨酯泡沫的影响

[0107] 由以下组合物制备聚氨酯泡沫:Stepanpol PS 2352多元醇(100°p)、Lupranate M 20聚合物异氰酸酯(173pphp)、NIAX Silicone L-6900表面活性剂(2pphp)、Dabco K15(2pphp)、Polycat 8(0.8pphp)、TCPP(15pphp)和水(0.8pphp)。研究了关于不同剂量的TFMCB对使用R-1233zd(E)吹制的聚氨酯泡沫的热导率的影响。表3示出包含TFMCB作为发泡剂和成核剂的组合物。

[0108] 允许多元醇预混物与异氰酸酯反应以产生聚氨酯泡沫。允许泡沫样品在切割之前先固化24小时。使用LaserComp FOX50热流计在12英寸×12英寸×1英寸样品上记录热导率值。

[0109] 表3

[0110] 用TFMCB和R1233zd(E)吹制的聚氨酯泡沫的特性

[0111]

发泡剂/成核剂组合物				在指定温度下的热导率(mW/mK)		
R1233zd(E) (pphp)	TFMCB (pphp)	TFMCB (重量%)	密度(pcf)	50℉	75℉	130℉
33.00	0	0	2.01	18.85	20.42	24.22
32.18	1.13	3.4	2.09	19.08	20.65	24.46
31.35	2.26	6.7	2.18	18.48	19.89	23.60
29.70	4.52	13.2	2.04	18.66	19.95	23.70
26.40	9.04	25.5	2.13	19.41	20.39	23.95

[0112] 如表3中所见,当TFMCB作为成核剂起作用且TFMCB低于约7重量%时,使用TFMCB和

R-1233zd(E)吹制的聚氨酯泡沫样品仍显示出令人惊讶的热导率下降的效应。由于相比于cP,R-1233zd(E)的热导率较低,成核效应不像实施例2中那样显著。这种效应在所有温度下都存在,表明使用TFMCB作为成核剂的泡沫具有更好的绝热特性。

[0113] 实施例4

[0114] TFMCB对使用HFO-1336mzz(Z)吹制的聚氨酯泡沫的影响

[0115] 由以下组合物制备聚氨酯泡沫:Stepanpol PS 2352多元醇(100°p)、Lupranate M 20聚合物异氰酸酯(173pphp)、NIAX Silicone L-6900表面活性剂(2pphp)、Dabco K15(2pphp)、Polycat 8(0.8pphp)、TCPP(15pphp)和水(0.8pphp)。研究了关于不同剂量的TFMCB对使用HFO-1336mzz(Z)吹制的聚氨酯泡沫的热导率的影响。表4示出包含TFMCB作为发泡剂和成核剂的组合物。

[0116] 表4

[0117] 用TFMCB和HFO-1336mzz(Z)吹制的聚氨酯泡沫的特性

[0118]

发泡剂/成核剂组合物				在指定温度下的热导率（mW/mK）		
1336mzz(Z)）（pphp）	TFMCB（pphp）	TFMCB（重量%）	密度（pcf）	50℉	75℉	130℉
41.63	0	0	2.26	21.37	20.24	23.26
40.59	1.13	2.7	2.34	21.15	19.85	22.98
39.55	2.26	5.4	2.32	21.26	20.02	23.07
37.47	4.52	10.8	2.33	21.75	20.43	23.17
33.30	9.04	21.4	2.31	22.47	21.31	23.65

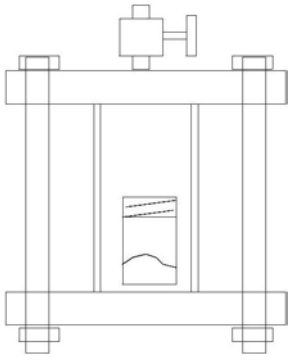
[0119] 如表4中所见,当TFMCB作为成核剂起作用且TFMCB低于约7重量%时,使用TFMCB和HFO-1336mzz(Z)吹制的聚氨酯泡沫样品仍显示出令人惊讶的热导率下降的效应。这种效应在所有温度下都存在,表明使用TFMCB作为成核剂的泡沫具有更好的绝热特性。

[0120] 实施例5

[0121] 该实施例示出了根据本发明的发泡剂组合物在产生聚苯乙烯泡沫中的用途。

[0122] 已经建立了测试装置和方案来帮助确定特定发泡剂和聚合物是否能够产生泡沫和泡沫的质量。将研磨的聚合物(Dow Polystyrene 685D)和发泡剂在贮器中结合。下面示出了贮器的草图。贮器体积为200cm^3,并且它由两个管道法兰和一段4英寸长且直径为2英寸的SCH 40不锈钢管制成。将贮器置于烘箱中,温度设定为约190°F至约285°F,优选地聚苯乙烯的温度设定为265°F,并且保持贮器位置直至达到温度平衡。

[0123]



[0124] 然后释放贮器中的压力,快速产生发泡的聚合物。发泡剂使聚合物在溶解于其中时将其塑化。上面的表1至表4中给出了使用该方法如此产生的泡沫的所得密度。数据显示,

根据本发明可获得泡沫聚苯乙烯。

[0125] 实施例6

[0126] 聚苯乙烯泡沫

[0127] 该实施例展示了TFMCB作为用于在双螺杆型挤出机中形成的聚苯乙烯泡沫的发泡剂的性能。应用于该实施例中的装置为具有以下特点的Leistritz双螺杆挤出机：

[0128] • 30mm同向旋转螺杆

[0129] • L:D比率＝40:1

[0130] 该挤出机被分成10个段，每个段代表4:1的L:D。将聚苯乙烯树脂引入到第一段中，将发泡剂引入到第六段中，同时挤出物离开第十段。挤出机主要作为熔融/混合挤出机进行操作。将后续的冷却挤出机串联连接，其设计特点为：

[0131] • Leistritz双螺杆挤出机

[0132] • 40mm同向旋转螺杆

[0133] • L:D比率＝40:1

[0134] • 模头:5.0mm圆形

[0135] 聚苯乙烯树脂，即诺瓦化学公司(Nova Chemical)的通用挤出级聚苯乙烯，标识为Nova 1600，在上述条件下进料至挤出机。树脂具有推荐的熔融温度375°F-525°F。挤出机在模头处的压力为约1320磅/平方英寸(psi)，并且模头处的温度为约115℃。

[0136] 在上述位置处将基本上由TFMCB组成的发泡剂添加到挤出机中，其中包括基于总发泡剂的约0.5重量％的滑石作为成核剂。大约30毫米直径的泡沫在视觉上具有非常好的质量、非常细小的泡孔尺寸，没有可见的或明显的孔穴和空隙。

[0137] 实施例7

[0138] 聚苯乙烯泡沫

[0139] 重复实施例6的该程序，不同的是省去了成核剂。泡沫的密度在0.1克/立方厘米的范围内，并且泡孔尺寸直径为约400nm。大约30毫米直径的泡沫在视觉上具有非常好的质量、细小的泡孔结构，没有可见的或明显的空隙。

[0140] 实施例8

[0141] 聚氨酯泡沫压缩强度

[0142] 该实施例展示了与烃共发泡剂组合使用的TFMCB的性能，并且具体地展示了包含TFMCB和环戊烷共发泡剂的组合物在聚氨酯泡沫的压缩强度性能中的效用。

[0143] 提供了可商购获得的制冷施用型聚氨酯泡沫配方(泡沫形成剂)。多元醇共混物由商用多元醇、催化剂和表面活性剂组成。标准的商用聚氨酯加工设备用于泡沫的形成过程。形成包括总发泡剂的大约60摩尔百分比的浓度的TFMCB和总发泡剂的大约40摩尔百分比的浓度的环戊烷的发泡剂组合。该实施例示出了与环戊烷共发泡剂组合的TFMCB的组合的物理特性性能。

[0144] 实施例9

[0145] 聚氨酯泡沫K因子

[0146] 制备聚氨酯泡沫，并且该聚氨酯泡沫适于作为商用“器具型”聚氨酯配方使用。结合泡沫形成过程中使用的相同的标准的商用聚氨酯加工设备使用实施例1中所述的相同泡沫配方。制备若干体系，除了发泡剂以外，每个体系使用相同的组分、系统和设备。除了根据

本发明的发泡剂之外，还测试了HFC-134a、HFC-245fa和环戊烷各自作为发泡剂。在每个体系中，发泡剂以基本上相同的摩尔浓度添加到多元醇共混物中。多元醇共混物由商用多元醇、催化剂和表面活性剂组成。泡沫根据标准的商业制造操作来制备，例如用于制作用于制冷应用的泡沫的商业操作。

[0147] 实施例10

[0148] 聚苯乙烯泡沫

[0149] 该实施例展示了用于在双螺杆型挤出机中形成的聚苯乙烯泡沫的发泡剂组合物的性能，该发泡剂组合物包含作为成核剂的TFMCB和除TFMCB之外的发泡剂。装置为具有以下特点的Leistritz双螺杆挤出机：

[0150] • 30mm同向旋转螺杆

[0151] • L:D比率＝40:1

[0152] 该挤出机被分成10个段，每个段代表4:1的L:D。将聚苯乙烯树脂引入到第一段中，将发泡剂组合物引入到第六段中，同时挤出物离开第十段。挤出机主要作为熔融/混合挤出机进行操作。将后续的冷却挤出机串联连接，其设计特点为：

[0153] • Leistritz双螺杆挤出机

[0154] • 40mm同向旋转螺杆

[0155] • L:D比率＝40:1

[0156] • 模头:5.0mm圆形

[0157] 聚苯乙烯树脂，即诺瓦化学公司(Nova Chemical)的通用挤出级聚苯乙烯，标识为Nova 1600，在上述条件下进料至挤出机。树脂处于推荐的熔融温度375°F-525°F下。挤出机在模头处的压力为约1320磅/平方英寸(psi)，并且模头处的温度为约115℃。

[0158] 将基本上由作为成核剂的TFMCB和除TFMCB之外的发泡剂组成的发泡剂组合物在上述位置处添加到挤出机中。产生直径为大约30毫米的泡沫。

[0159] 实施例11

[0160] 聚氨酯泡沫压缩强度

[0161] 该实施例展示了与烃发泡剂组合使用的作为成核剂的TFMCB的性能，并且具体地展示了包含作为成核剂的TFMCB和作为发泡剂的环戊烷的组合物在产生聚氨酯泡沫以及此类聚氨酯泡沫的压缩强度性能中的效用。

[0162] 提供了可商购获得的制冷施用型聚氨酯泡沫配方(泡沫形成剂)。多元醇共混物由商用多元醇、催化剂和表面活性剂组成。标准的商用聚氨酯加工设备用于泡沫的形成过程。形成包含大约6.5重量%的浓度的TFMCB和作为发泡剂的环戊烷的发泡剂组合物。该实施例示出了包含作为成核剂的TFMCB和作为发泡剂的环戊烷的发泡剂组合物的物理特性性能。

[0163] 实施例12

[0164] 聚氨酯泡沫K因子

[0165] 制备聚氨酯泡沫，并且该聚氨酯泡沫适于作为商用“器具型”聚氨酯配方使用。结合泡沫形成过程中使用的相同的标准的商用聚氨酯加工设备使用实施例1中所述的相同泡沫配方。制备若干体系，除了发泡剂组合物以外，每个体系使用相同的组分、系统和设备。除了包含作为成核剂的TFMCB和发泡剂(包括环戊烷、HFC-245fa、R-1233zd(E)或HFO-1336mzz(Z))的发泡剂组合物之外，根据本发明还测试了环戊烷、HFC-245fa、R-1233zd(E)或HFO-

1336mzz(Z)各自作为发泡剂而无TFMCB作为成核剂的情况。在每个体系中，发泡剂组合物以基本上相同的摩尔浓度添加到多元醇共混物中。多元醇共混物由商用多元醇、催化剂和表面活性剂组成。泡沫根据标准的商业制造操作来制备，例如用于制作用于制冷应用的泡沫的商业操作。

[0166] 方面

[0167] 现在将通过参考下列编号实施方案来说明本发明。编号实施方案的主题可附加地与来自说明书或一个或多个权利要求的主题组合。

[0168] 方面1为包含发泡剂和成核剂的发泡剂组合物。该成核剂包括1,2,2-三氟-1-三氟甲基环丁烷(TFMCB)。TFMCB以该发泡剂组合物的约0.5重量％至约7重量％的量存在于该发泡剂组合物中。

[0169] 方面2为方面1的发泡剂组合物，其中该发泡剂包括HFC-152a、HFC-245fa、HFC-134、HFC-134a、HFC-365mfc、丙烷、丁烷、戊烷、环戊烷、己烷、HFO-1234ze(E)、HFO-1234yf、HFO-1336mzz(E)、HFO-1336mzz(Z)、HFO-1233zd(E)、HFO-1233zd(Z)、HFO-1224yd(E)、HFO-1224yd(Z)、C1-C4醇、反式-二氯乙烯(反式-DCE)、甲酸甲酯、C1-C4醛、C3-C4酮、C2-C4醚、二醚、水、CO2以及它们的组合。

[0170] 方面3为方面2的发泡剂组合物，其中该发泡剂包括环戊烷、HFC-245fa、R-1233zd(E)、HFO-1336mzz(Z)或它们的组合。

[0171] 方面4为方面3的发泡剂组合物，其中该发泡剂由环戊烷组成

[0172] 方面5为方面3的发泡剂组合物，其中该发泡剂由HFC-245fa组成。

[0173] 方面6为方面3的发泡剂组合物，其中该发泡剂由R-1233zd(E)组成。

[0174] 方面7为方面3的发泡剂组合物，其中该发泡剂由HFO-1336mzz(Z)组成。

[0175] 方面8为方面1至7中任一项的发泡剂组合物，还包含至少一种辅助剂，该辅助剂选自: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、易燃性抑制剂、抗菌剂、降粘改性剂、填料、蒸气压力改性剂、催化剂以及这些中的任何两种或更多种的组合

[0176] 方面9为方面1至8中任一项的发泡剂组合物，其中TFMCB以该发泡剂组合物的约1重量％至约7重量％的量存在于该组合物中。

[0177] 方面10为方面1至8中任一项的发泡剂组合物，其中TFMCB以该发泡剂组合物的约2重量％至约6重量％的量存在于该组合物中。

[0178] 方面11为方面1至8中任一项的发泡剂组合物，其中TFMCB以该发泡剂组合物的约3重量％至约5重量％的量存在于该组合物中

[0179] 方面12为方面1至11中任一项的发泡剂组合物在产生泡沫中的用途。

[0180] 方面13为方面1至11中任一项的发泡剂组合物在产生热塑性泡沫中的用途。

[0181] 方面14为方面13的用途，其中该热塑性泡沫为聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)或聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。

[0182] 方面15为方面13或14中任一项的用途，其中该热塑性泡沫为挤出的热塑性泡沫。

[0183] 方面16为方面13或14中任一项的用途，其中该热塑性泡沫为挤出的聚苯乙烯泡沫。

[0184] 方面17为方面13至16中任一项的用途，其中该发泡剂包括HFC-152a、HFC-245fa、

HFC-134、HFC-134a、HFC-365mfc、丙烷、丁烷、戊烷、环戊烷、己烷、HFO-1234ze(E)、HFO-1234yf、HFO-1336mzz(E)、HFO-1336mzz(Z)、HFO-1233zd(E)、HFO-1233zd(Z)、HFO-1224yd(E)、HFO-1224yd(Z)、C1-C4醇、反式-二氯乙烯(反式-DCE)、甲酸甲酯、C1-C4醛、C3-C4酮、C2-C4醚、二醚、水、CO2以及它们的组合。

[0185] 方面18为方面1至17中任一项的发泡剂组合物在产生热固性泡沫中的用途。

[0186] 方面19为方面18的用途,其中该热固性泡沫为多异氰酸酯、聚氨酯或酚醛泡沫。

[0187] 方面20为包含泡沫形成剂和发泡剂组合物的可发泡组合物。该发泡剂包含发泡剂和成核剂。该成核剂包括1,2,2-三氟-1-三氟甲基环丁烷(TFMCB)。TFMCB以该发泡剂组合物的约0.5重量%至约7重量%的量存在于该发泡剂组合物中。

[0188] 方面21为方面20的可发泡组合物,其中该泡沫形成剂包括至少一种热固性泡沫组分。

[0189] 方面22为方面21的可发泡组合物,其中所述至少一种热固性组分能够形成聚氨酯泡沫。

[0190] 方面23为方面20的可发泡组合物,其中该泡沫形成剂包括至少一种热塑性泡沫组分

[0191] 方面24为方面23的可发泡组合物,其中所述至少一种热塑性泡沫组分选自聚苯乙烯、乙烯均聚物、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)以及这些的组合

[0192] 方面25为方面20至24中任一项的可发泡组合物,其中该发泡剂包括HFC-152a、HFC-245fa、HFC-134、HFC-134a、HFC-365mfc、丙烷、丁烷、戊烷、环戊烷、己烷、HFO-1234ze(E)、HFO-1234yf、HFO-1336mzz(E)、HFO-1336mzz(Z)、HFO-1233zd(E)、HFO-1233zd(Z)、HFO-1224yd(E)、HFO-1224yd(Z)、C1-C4醇、反式-二氯乙烯(反式-DCE)、甲酸甲酯、C1-C4醛、C3-C4酮、C2-C4醚、二醚、水、CO2以及它们的组合

[0193] 方面26为方面25的可发泡组合物,其中该发泡剂包括环戊烷、HFC-245fa、R-1233zd(E)、HFO-1336mzz(Z)或它们的组合。

[0194] 方面27为方面26的可发泡组合物,其中该发泡剂由环戊烷组成。

[0195] 方面28为方面26的可发泡组合物,其中该发泡剂由HFC-245fa组成。

[0196] 方面29为方面26的可发泡组合物,其中该发泡剂由R-1233zd(E)组成。

[0197] 方面30为方面256的可发泡组合物,其中该发泡剂由HFO-1336mzz(Z)组成

[0198] 方面31为包括多个聚合物泡孔和包含在这些泡孔的至少一个泡孔中的组合物的泡沫。该组合物包含发泡剂和成核剂。该成核剂包括1,2,2-三氟-1-三氟甲基环丁烷(TFMCB)。TFMCB以该组合物的约0.1重量%至约3重量%的量存在于泡孔中。

[0199] 方面32为方面21的泡沫组合物,其中该TFMCB以该组合物的约0.4重量%至约2.5重量%的量存在于泡孔中。

[0200] 方面33为方面21的泡沫组合物,其中该TFMCB以该组合物的约0.6重量%至约2重量%的量存在于泡孔中。

[0201] 方面34为方面21的泡沫组合物,其中该TFMCB以该组合物的约0.8重量%至约1.2重量%的量存在于泡孔中。

[0202] 方面35为方面31至34中任一项的泡沫的硬质泡沫形式。

[0203] 方面36为方面31至34中任一项的泡沫的软质泡沫形式。

[0204] 方面37为方面31至34中任一项的泡沫的自结皮泡沫形式。

[0205] 方面38为方面31至37中任一项的泡沫的开孔泡沫形式。

[0206] 方面39为方面31至37中任一项的泡沫的闭孔泡沫形式。

[0207] 方面40为方面31至39中任一项的泡沫，该泡沫为块、厚板、层合物、面板(诸如原位浇注面板)、喷涂泡沫、泡沫等等。

[0208] 方面41为方面31至39中任一项的泡沫，该泡沫为器具泡沫。

[0209] 方面42为方面41的泡沫，该泡沫为冷藏机泡沫、冷冻机泡沫、冷藏机/冷冻机泡沫、面板泡沫和用于其他冷冻或低温制造应用的泡沫。

[0210] 方面43为方面31至42中任一项的泡沫，该泡沫为挤出的热塑性泡沫。

[0211] 方面44为方面31至42的泡沫，该泡沫为挤出的聚苯乙烯泡沫。

[0212] 方面45为包括方面31至44中任一项的泡沫的冷藏机。

[0213] 方面46为包括方面31至44中任一项的泡沫的冷冻机。

[0214] 方面47为方面31至44中任一项的形成泡沫的方法，该方法包括将方面1至11的发泡剂组合物引入到泡沫形成剂中，然后使该泡沫形成剂经受有效导致发泡的条件。

[0215] 方面48为方面47的方法，该方法还包括提供该泡沫形成剂，其中提供该泡沫形成剂包括将多元醇和异氰酸酯一起混合，以及使该多元醇和该异氰酸酯一起反应。