



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104066780 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 24

(21) 申请号 201280068026. 9

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(22) 申请日 2012. 11. 12

代理人 邹雪梅 李炳爱

(30) 优先权数据

61/566182 2011. 12. 02 US

(51) Int. Cl.

C08J 9/14(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08G 18/48(2006. 01)

2014. 07. 24

C08G 18/40(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/064627 2012. 11. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/081809 EN 2013. 06. 06

(71) 申请人 纳慕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 G. 洛 J. A. 克里佐

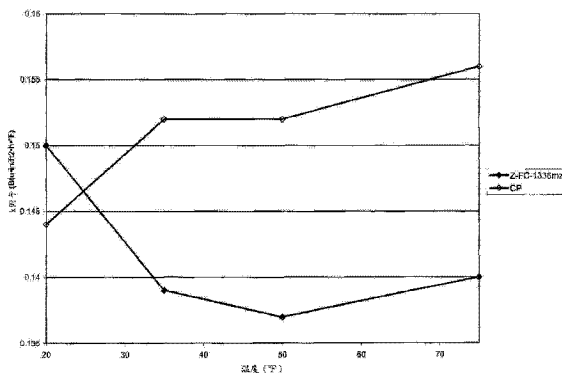
权利要求书2页 说明书18页 附图3页

(54) 发明名称

包含 z-1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟-2- 丁烯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, 所述组合物包含 Z-1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟-2- 丁烯和至少一种高沸点泡沫膨胀剂, 所述泡沫膨胀剂以足以产生泡沫的有效量存在, 所述泡沫在给定的温度下具有比单独使用 Z-1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟-2- 丁烯或至少一种高沸点泡沫膨胀剂制得的泡沫的 k 因子低的 k 因子。本发明还公开了泡沫形成组合物, 所述泡沫形成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。本发明还公开了由本公开的有效量的泡沫形成组合物与适宜的多异氰酸酯的反应来制备的闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫。本发明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。所述方法涉及使本公开的有效量的泡沫形成组合物与适宜的 1 多异氰酸酯反应。



1. 泡沫膨胀剂组合物,其包含:

- (a) Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯 ;和
- (b) 有效量的至少一种高沸点泡沫膨胀剂,

其中所述有效量的至少一种高沸点泡沫膨胀剂足以产生泡沫,所述泡沫具有比单独使用 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯制得的泡沫和单独使用所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂制得的泡沫低的 k- 因子,

其中所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂具有大于约 15°C 的沸点。

2. 根据权利要求 1 所述的泡沫膨胀剂组合物,其中所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂选自甲酸甲酯、戊烷、异戊烷、HFC-365mfc、反式 -1,2- 二氯乙烯、HFC-245fa、二甲氧基甲烷、环戊烷、以及它们的组合。

3. 根据权利要求 2 所述的泡沫膨胀剂组合物,其中所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂包含环戊烷。

4. 根据权利要求 3 所述的泡沫膨胀剂组合物,其中所述环戊烷占所述泡沫膨胀剂组合物的总重量的约 5 重量%至约 80 重量%。

5. 根据权利要求 4 所述的泡沫膨胀剂组合物,其中所述环戊烷占所述泡沫膨胀剂组合物的总重量的约 5 重量%至约 60 重量%。

6. 根据权利要求 5 所述的泡沫膨胀剂组合物,其中所述环戊烷占所述泡沫膨胀剂组合物的总重量的约 5 重量%至约 40 重量%。

7. 根据权利要求 3 所述的泡沫膨胀剂组合物,其中所述环戊烷占所述泡沫膨胀剂组合物的总重量的约 10 重量%。

8. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂以足以产生泡沫的有效量存在,所述泡沫在约 0° F 至约 45° F 范围内的温度下具有比单独使用 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯制得的泡沫和单独使用所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂制得的泡沫低的 k- 因子。

9. 根据权利要求 1 所述的泡沫膨胀剂组合物,其中所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂以足以产生泡沫的有效量存在,所述泡沫具有约 0.135Btu · in/ft² · h · ° F 至约 0.145Btu · in/ft² · h · ° F 范围内的 k- 因子。

10. 根据权利要求 1 所述的泡沫膨胀剂组合物,其中所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂以足以产生泡沫的有效量存在,所述泡沫在低于 35° F 的温度下具有不大于约 0.138Btu · in/ft² · h · ° F 的 k- 因子。

11. 根据权利要求 1 所述的泡沫膨胀剂组合物,其中所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂以足以产生泡沫的有效量存在,所述泡沫具有比单独使用 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯制得的泡沫和单独使用所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂制得的泡沫的 k- 因子低至少 0.005Btu · in/ft² · h · ° F 的 k 因子。

12. 根据权利要求 11 所述的泡沫膨胀剂组合物,其中所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂以足以产生泡沫的有效量存在,所述泡沫具有比使用 Z-1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯制得的泡沫和单独使用所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂制得的泡沫的 k 因子低至少 0.010Btu · in/ft² · h · ° F 的 k- 因子。

13. 泡沫形成组合物,其包含:

- (a) 根据权利要求 1 所述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的化合物。
14. 根据权利要求 13 所述的泡沫形成组合物,其中所述含活性氢的化合物为多元醇。
15. 根据权利要求 14 所述的泡沫形成组合物,其中所述含活性氢的化合物为聚醚多元醇。
16. 根据权利要求 13 所述的泡沫形成组合物,其中所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂选自甲酸甲酯、戊烷、异戊烷、HFC-365mfc、反式 -1,2- 二氯乙烯、HFC-245fa、二甲氧基甲烷、环戊烷、以及它们的组合。
17. 根据权利要求 16 所述的泡沫形成组合物,其中所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂包括环戊烷。
18. 根据权利要求 17 所述的泡沫形成组合物,其中所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂占所述总泡沫膨胀剂组合物的约 5 重量%至约 60 重量%。
19. 闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫,其由有效量的权利要求 13 的泡沫形成组合物与适宜的多异氰酸酯的反应制得。
20. 根据权利要求 19 所述的闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫,其中所述聚合物泡沫在不高于约 50° F 的温度下具有小于约 0.139Btu · in/ft² · h · ° F 的 k- 因子。
21. 根据权利要求 20 所述的闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫,其中所述聚合物泡沫在 35° F 下具有不大于约 0.139Btu · in/ft² · h · ° F 的 k- 因子。
22. 根据权利要求 19 所述的闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫,其中所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂选自甲酸甲酯、戊烷、异戊烷、HFC-365mfc、反式 -1,2- 二氯乙烯、HFC-245fa、二甲氧基甲烷、环戊烷、以及它们的组合。
23. 根据权利要求 22 所述的闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫,其中所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂包括环戊烷。
24. 用于制备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:使有效量的权利要求 13 的泡沫形成组合物与适宜的多异氰酸酯反应。
25. 根据权利要求 24 所述的制备闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫的方法,其中所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂选自甲酸甲酯、戊烷、异戊烷、HFC-365mfc、反式 -1,2- 二氯乙烯、HFC-245fa、二甲氧基甲烷、环戊烷、以及它们的组合。
26. 根据权利要求 25 所述的制备闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫的方法,其中所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂包括环戊烷。
27. 根据权利要求 26 所述的制备闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫的方法,其中所述环戊烷以所述泡沫膨胀剂组合物的总重量的约 5 重量%至约 60 重量%范围内的量存在。

包含 z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯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

技术领域

[0001] 本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,本公开涉及包含 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(还称为 Z-FC-1336mzz 或 Z-F0-1336mzz)和至少一种其量足以降低所得泡沫在低温下的 k 因子的高沸点膨胀剂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制备聚氨酯和聚异氰脲酸酯,以及如此制得的聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫的用途。

背景技术

[0002] 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制品的制造。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,所述应用包括隔热屋顶、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。

[0003] 在业内,聚合物泡沫的隔热性能以 R 值(耐热性的量度)和 k 因子(热导率的量度)表示。以 $\text{ft}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ \text{F}/\text{Btu}$ 为单位测得的较高 R 值表示良好的隔热体,而低 R 值表示不佳的隔热体。相反,具有以 $\text{Btu} \cdot \text{in}/\text{ft}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ \text{F}$ 为单位测得的较低 k 因子的隔热材料是比具有较高 k 因子的隔热材料更好的隔热体。对于具有给定厚度的平坦隔热材料, k 因子与 R 值成反比。

[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,氢氟烃(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 例子是 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,并且许多具有光化学活性,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,具有高沸点的泡沫膨胀剂在低温下冷凝更严重,并且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-值或更高的 k 因子)。

[0007] 当用作聚氨酯泡沫或聚异氰脲酸酯泡沫中的泡沫膨胀剂时, Z-1,1,1,4,4,

4-六氟-2-丁烯产生具有所期望的k因子的泡沫。Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯具有91.4°F(33°C)的标准沸点。如图1所示,k因子示出局部最小值,并且在较高和较低温度下增加。

[0008] 当在较低温度下如在冷藏机或冷冻机中使用隔热泡沫时,可能期望使用为减轻冷凝效应的良好隔热体的泡沫膨胀剂组合物。例如,可能期望具有包含Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的泡沫膨胀剂组合物,以产生在较低温度下保持较低k因子的泡沫。

发明内容

[0009] 本公开提供了泡沫膨胀剂组合物,所述组合物包含(a)Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯;和(b)至少一种高沸点泡沫膨胀剂,其中所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂具有高于15°C的沸点,其中所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂以足以产生泡沫的有效量存在,所述泡沫在给定温度下具有比单独使用Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯制得的泡沫和单独使用至少一种高沸点泡沫膨胀剂制得的泡沫的k因子低的k因子。

[0010] 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的化合物。

[0011] 本公开还提供了由本公开的有效量的泡沫形成组合物与适宜的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。

[0012] 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。

附图说明

[0013] 图1为包含Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(Z-FC-1336mzz)或环戊烷(CP)作为唯一泡沫膨胀剂的泡沫的k因子作为温度函数的图示。

[0014] 图2为根据本发明的若干实施例使用包含Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和环戊烷的泡沫膨胀剂组合物制得的泡沫的k因子作为温度函数的图示。

[0015] 图3为与给定温度下单独使用Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯或环戊烷作为泡沫膨胀剂制得的泡沫的最低k因子相比较的k因子变化百分比图示。

具体实施方式

[0016] 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。根据以下具体实施方式和权利要求,任何一个或多个实施例的其它特征和有益效果将显而易见。

[0017] 如本文所用,短语“有效量的至少一种高沸点泡沫膨胀剂以降低单独使用Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的泡沫的k因子以及单独使用至少一种高沸点泡沫膨胀剂的泡沫的k因子”、“有效量的至少一种高沸点泡沫膨胀剂以降低单独使用Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯或至少一种高沸点泡沫膨胀剂制得的泡沫的k因子”及它们的变型是指所述泡沫膨胀剂组合物包含一定量的所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂,其足以使用泡沫膨胀剂组合物制备泡沫,所述泡沫在相同温度例如20°F温度下具有比单独使用Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯形成的泡沫和单独使用至少一种高沸点泡沫膨胀剂的泡沫低的k因子。例如,

如图 2 所示,5 重量%的环戊烷可为有效量的至少一种高沸点泡沫膨胀剂,其在至多 35° F 温度下具有高沸点。相似地,低于 35° F 温度,作为至少一种高沸点泡沫膨胀剂的环戊烷的有效量可包括如 5 重量%、10 重量%、15 重量%、20 重量%、或 25 重量%的量。因此,对于图 2 中所示的例子,“有效量的至少一种高沸点泡沫膨胀剂以降低单独使用 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的泡沫以及单独使用至少一种高沸点泡沫膨胀剂的泡沫的 k 因子”包括致使泡沫具有低于单独使用的各个泡沫膨胀剂的曲线的 k 因子的任何量的至少一种高沸点泡沫膨胀剂。

[0018] 如本文所用,短语“温度下的 k 因子”及其变型是指采用标准方法在平均温度下测得的 k 因子。例如,20° F 下泡沫的 k 因子是指在 20° F 平均温度下测得的泡沫的 k 因子,例如测定热传递的设备中分别保持在 -3° F 和 43° F 的两个温控板之间的平均温度。

[0019] 如本文所用,短语“有效量的泡沫形成组合物”及其变型是指一定量的泡沫形成组合物,其与适宜的多异氰酸酯反应时得到闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫。

[0020] 如本文所用,短语“适宜的多异氰酸酯”及其变型是指可与本公开的泡沫形成组合物反应以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。

[0021] 如本文所用,短语“泡沫膨胀剂的总重量”及其变型是指存在于泡沫膨胀剂组合物中的 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和至少一种高沸点泡沫膨胀剂的总重量。相似地,短语“所有的泡沫膨胀剂”是指存在于泡沫膨胀剂组合物中的 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和至少一种高沸点泡沫膨胀剂。

[0022] 如本文所用,短语“高沸点泡沫膨胀剂”是指标准沸点高于约 15°C 的泡沫膨胀剂。在本公开的一些实施例中,高沸点发泡剂可具有高于 17°C、20°C、25°C、35°C、45°C、或 50°C 的沸点。在其它实施例中,高沸点发泡剂可具有甚至更高的沸点。

[0023] 如本文所用,短语“标准沸点”是指蒸汽压等于一个大气压下液体的沸腾温度。

[0024] 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) Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯,和 (b) 有效量的至少一种高沸点泡沫膨胀剂以降低相同温度下单独使用 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯制得的泡沫以及单独使用至少一种高沸点泡沫膨胀剂制得的泡沫的 k 因子。在至少一个实施例中,所述泡沫为聚氨酯泡沫或聚异氰脲酸酯泡沫。

[0025] 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 是已知的化合物,并且其制备方法已公开于例如美国专利公布 2009-0012335-A1 中,据此将所述文献全文以引用方式并入。1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的 Z-异构体已公开于例如美国专利公布 2008-0269532-A1 中,据此将所述文献全文以引用方式并入。美国专利申请 13/081570 公开了包含 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和水的发泡组合物,据此将所述文献全文以引用方式并入。

[0026] 本公开的泡沫膨胀剂组合物可以对本领域技术人员而言任何便捷的方式制得,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,或在泡沫生产期间将它们原位混合。

[0027] 在本公开的至少一个实施例中,所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂可选自甲酸甲酯、戊烷、异戊烷、HFC-365mfc、反式-1,2-二氯乙烯、HFC-245fa、二甲氧基甲烷、环戊烷、以及它们的组合。虽然描述了使用环戊烷作为至少一种高沸点泡沫膨胀剂的下列实例和实施例,但是可使用其它公开的泡沫膨胀剂及它们的其组合。本领域的普通技术人员将认识并且理解如何根据本公开的指导和例子,基于使用泡沫膨胀剂组合物各个组分的泡沫的 k

因子以及使用泡沫膨胀剂组合物的泡沫的 k 因子, 确定适当量的至少一种高沸点泡沫膨胀剂。

[0028] 已惊奇地发现, 本文公开的高沸点泡沫膨胀剂能够产生较低温度下例如低于约 50° F (10°C) 的温度下 k 因子小于单独使用 Z-1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯或至少一种高沸点泡沫膨胀剂制得的泡沫的泡沫。图 2 示出单独使用 Z-1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯、单独使用环戊烷、和使用包含 Z-1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯和环戊烷的组合物制得的泡沫的 k 因子的图示。

[0029] 根据至少一个实施例, 所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂包括环戊烷。在至少一个实施例中, 所述泡沫膨胀剂组合物包含相对于 Z-1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯和至少一种高沸点泡沫膨胀剂的总重量, 量为约 1 重量% 至约 99 重量% 环戊烷范围内的环戊烷。根据至少另一个实施例, 所述泡沫膨胀剂组合物包含相对于泡沫膨胀剂组合物中存在的泡沫膨胀剂的总重量, 量为约 1 重量% 至约 80 重量% 环戊烷, 如约 1 重量% 至约 60 重量% 环戊烷、约 1 重量% 至约 40 重量% 环戊烷、约 5 重量% 至约 40 重量% 环戊烷、或约 5 重量% 至约 20 重量% 环戊烷范围内的环戊烷。在至少一个实施例中, 所述泡沫膨胀剂组合物包含相对于 Z-1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯和至少一种高沸点泡沫膨胀剂的总重量, 约 10 重量% 的环戊烷。

[0030] 在其它实施例中, 所述泡沫膨胀剂组合物可包含相对于泡沫膨胀剂组合物中泡沫膨胀剂的总重量, 量为约 10 重量% 至约 90 重量% 范围内的环戊烷。在其它实施例中, 所述泡沫膨胀剂组合物可包含相对于泡沫膨胀剂组合物中泡沫膨胀剂的总重量, 量为约 20 重量% 至约 80 重量% 范围内的环戊烷。在其它实施例中, 所述泡沫膨胀剂组合物可包含相对于泡沫膨胀剂组合物中泡沫膨胀剂的总重量, 量为约 35 重量% 至约 80 重量% 范围内的环戊烷。

[0031] 本公开还提供了泡沫形成组合物, 所述组合物包含 (a) 如本公开所述包含 Z-1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯和至少一种高沸点泡沫膨胀剂的泡沫膨胀剂组合物, 和 (b) 具有两个或多个活性氢的含活性氢的化合物。泡沫形成组合物中的泡沫膨胀剂组合物可包含任何上文实施例中所述的泡沫膨胀剂组合物。

[0032] 在本发明的一些实施例中, 所述泡沫形成组合物包含 (a) 如本公开所述包含 Z-1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯和至少一种高沸点泡沫膨胀剂的泡沫膨胀剂组合物, 和 (b) 具有两个或多个活性氢的含活性氢的化合物。在本发明的一些实施例中, 这些活性氢为羟基的形式。

[0033] 本公开的含活性氢化合物可包括具有两个或更多个包含与异氰酸酯基团反应的活性氢原子的基团的化合物, 如美国专利公开 4, 394, 491 中描述的那些, 据此将所述文献以引用方式并入。此类化合物例子为每分子具有至少两个羟基, 并且更具体地讲包括多元醇, 诸如聚醚或聚酯多元醇。此类多元醇的例子是当量为约 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。

[0034] 适宜多元醇的例子包括聚酯多元醇, 诸如芳族聚酯多元醇, 例如由聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 废料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。所得的聚酯多元醇还可与环氧乙烷和 / 或环氧丙烷反应以形成包含额外的内部亚烷氧基的扩展聚酯多元醇。适宜聚酯多元醇的非限制性例子为得自 Stepan Co 的

STEPANPOL[®] PS-2502。

[0035] 适宜多元醇的例子还包括聚醚多元醇, 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。其它适宜的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。聚醚多元醇的非限制性例子包括得自 Dow Chemical Co. 的 VORANOL[®] 490 (蔗糖/甘油引发的聚醚多元醇) 和得自 Dow Chemical Co. 的 VORANOL[®] 391 (胺引发的芳族聚醚)。

[0036] 本公开的泡沫形成组合物可以对本领域技术人员而言任何便捷的方式制得, 包括简单称量所需量的每种组分, 然后在适当的容器中在适宜的温度和压力下将它们混合。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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例子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。这些化合物的代表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、二苯甲烷-4,4-二异氰酸酯、二苯甲烷-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。例如, 根据本公开, 可使用得自 Dow Chemical Co. 的 PAPI27 (多亚甲基多苯基异氰酸酯)。

[0041] 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, 或通过将粗制二苯甲烷二胺光气化获得的粗制二苯甲烷二异氰酸酯。此类化合物的具体例子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。

[0042] 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。

[0043] 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可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例中, 基于所有

发泡成分（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，使用了约 0.1 重量%至约 5 重量%的表面活性剂。在本发明的另一个实施例中，基于所有发泡成分的总重量计，使用了约 1.5 重量%至约 3 重量%的表面活性剂。根据本公开，可使用的一种表面活性剂的例子包括购自 Momentive Performance Materials 的 NIAx Silicone L-6900，其为包含 60-90% 硅氧烷聚亚烷基氧化物共聚物和 10-30% 聚环氧烷的表面活性剂。

[0044] 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，但是具体的催化剂可包括叔胺化合物和有机金属化合物。示例性的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。以可测定的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约 0.1 重量%至约 5 重量%。催化剂的非限制性例子包括得自 Air Products Inc. 的 POLYCAT[®] 8 (N,N-二甲基环己胺)、得自 Air Products Inc. 的 POLYCAT[®] 5 (五甲基二亚乙基三胺)、和得自 Air Products Inc. 的 CURITHANE[®] 52 (2-甲基 (n-甲基氨基 b-乙酸钠壬基苯酚))。

[0045] 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。常规设备是指通常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 (CCl₃F、CFC-11)。此类常规设备论述于：H. Boden 等人的 Polyurethane Handbook (G. Oertel 编辑, Hanser Publishers, New York, 1985) 第 4 章；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 1991 年 9 月 24 日至 26 日 Proceedings of the SPI/ISOPA (Acropolis, Nice, France) 在“Polyurethanes World Congress 1991”中公布的 M. Taverna 等人题目为“Soluble or Insoluble Alternative Blowing Agents? Processing Technologies for Both Alternatives, Presented by the Equipment Manufacturer”的论文中。这些公开内容据此以引用方式并入。

[0046] 在本发明的一些实施例中，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中，在所述混合区中使多异氰酸酯与多元醇接触。还可使全部或部分多元醇与多异氰酸酯预反应以形成预聚物。

[0047] 本发明的组合物和方法适于生产所有类型的膨胀闭孔聚氨酯和聚异氰脲酸酯聚合物泡沫，包括例如喷雾式隔热现场模浇设备泡沫，或作为刚性隔热板材和层合体。

[0048] 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的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。

[0049] 在本发明的一些实施例中,上文制得的此类闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫具有比仅使用 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯或如上所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂的泡沫低的 k 因子,如低至少 $0.005\text{Btu} \cdot \text{in}/\text{ft}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{F}$ 。在至少一个实施例中,上文制得的闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫具有比仅使用 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯或如上所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂的泡沫低至少 $0.01\text{Btu} \cdot \text{in}/\text{ft}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{F}$ 的 k 因子。在至少另一个实施例中,上文制得的闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫具有比仅使用 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯或如上所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂的泡沫低至少 $0.015\text{Btu} \cdot \text{in}/\text{ft}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{F}$ 的 k 因子。

[0050] 图 1 图示示出仅使用 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯并且仅使用环戊烷作为它们相应泡沫中的泡沫膨胀剂而制得的泡沫的 k 因子。如图 1 所示,仅使用 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯制得的泡沫的 k 因子表现出局部最小值,并且随着温度高于或低于局部最小值处的温度而增加。还注意到,仅使用环戊烷作为泡沫膨胀剂制得的泡沫在低于约 23°F 温度下具有比仅使用 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯作为泡沫膨胀剂制得的泡沫低的 k 因子。根据本发明的泡沫膨胀剂组合是能够在给定温度下产生泡沫的那些,所述泡沫的 k 因子小于仅使用组成泡沫膨胀剂组合物的 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯或至少一种高沸点泡沫膨胀剂的泡沫的 k 因子。当至少一种高沸点泡沫膨胀剂基本上由环戊烷组成时,选择本公开的泡沫膨胀剂组合物,使得所制得泡沫在高于约 23°F 的温度下的 k 因子小于单独使用 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯制得的泡沫的 k 因子,并且在低于约 23°F 的温度下小于单独使用环戊烷制得的泡沫的 k 因子。本领域的普通技术人员将认识到,可选择本公开泡沫膨胀剂组合物中所用的至少一种高沸点泡沫膨胀剂,使得制得的泡沫在给定的温度下具有比单独使用 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的泡沫以及使用至少一种高沸点泡沫膨胀剂的泡沫低的 k 因子。

[0051] 图 2 图示示出作为温度的函数的根据本公开制得的泡沫的 k 因子。用于生产泡沫的泡沫膨胀剂组合物包含 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和环戊烷的各种组合物。

[0052] 在本公开的至少一个实施例中,用本发明泡沫膨胀剂组合物制得的泡沫在指定温度如 50°F 或更低、 35° 或更低、或 20°F 或更低下具有比仅使用 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯或至少一种高沸点泡沫膨胀剂制得的泡沫低至少 1% 的 k 因子。根据至少另一个本公开实施例,用本发明泡沫膨胀剂组合物制得的泡沫的 k 因子比仅使用 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯或如上所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂制得的泡沫低至少 2%。在其它实施例中,用本发明泡沫膨胀剂组合物制得的泡沫的 k 因子比仅使用 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯或如上所述至少一种高沸点泡沫膨胀剂制得的泡沫低至少 4%、至少 5%、至少 6%、或至少 8%。

[0053] 图 3 图示示出与单独使用 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯或环戊烷制得的泡沫的最低 k 因子相比较的根据本公开制得的泡沫的 k 因子变化百分比。例如,在低温下,单独使用环戊烷制得的泡沫具有比单独使用 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯制得的泡沫低的 k 因子。根据本公开的包含环戊烷作为至少一种高沸点泡沫膨胀剂的泡沫膨胀剂组合物是与仅使用 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯或环戊烷制得的泡沫相比显示下降(即 k 因子负变化)的那些。

[0054] 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,泡沫膨胀剂可在孔中冷凝并且丧失其隔热效果。已通过实验惊奇地发现,包含 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的泡沫膨胀剂组合物中存在至少一种高沸点泡沫膨胀剂例如环戊烷,这可降低所得闭孔聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物泡沫的 k 因子,在相同条件下低于仅由 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯或至少一种高沸点泡沫膨胀剂制得的泡沫。例如,在高于约 23° F 温度下,具有 120° F 标准沸点的环戊烷在使用环戊烷制得的泡沫中具有比在使用 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯制得的泡沫中更高的 k 因子。令人惊奇的是,在低于约 35°C 温度下,使用由 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和相对于泡沫膨胀剂的总重量约 5 重量%至约 40 重量%环戊烷组成的泡沫膨胀剂组合物制得的泡沫具有比相同条件下仅由 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯或环戊烷制得的泡沫更低的 k 因子。k 因子的下降是意料不到的,因为本领域的普通技术人员将预计,由包含 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和环戊烷二者的组合物制得的泡沫的 k 因子将具有值介于相同条件下使用仅由 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和仅由环戊烷制得的泡沫的 k 因子之间的 k 因子。此外,本领域的普通技术人员将预计低温性能进一步下降,因为预计环戊烷在低于约 50° F (10°C) (显著低于环戊烷标准沸点的温度) 下冷凝。

[0055] 上文已描述了许多方面和实施例,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,其他方面和实施例也是可能的。

[0056] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其他变型均旨在涵盖非排他性的包括。例如,包括要素列表的工艺、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工艺、方法、制品或设备所固有的其它要素。此外,除非有相反的确切说明,“或”是指包含性的“或”,而不是指排他性的“或”。例如,以下中任一者均满足条件 A 或 B :A 是真的 (或存在的) 且 B 是假的 (或不存在的)、A 是假的 (或不存在的) 且 B 是真的 (或存在的)、以及 A 和 B 都是真的 (或存在的)。

[0057] 同样,使用“一个”或“一种”来描述本文所描述的要素和组分。这样做仅是为了方便并且对本发明的范围给出一般含义。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。

[0058] 本文使用术语“约”和“大约”表示它们描述值的不确定度。本领域的普通技术人员将认识到,不确定度是标准实验变异的结果,如实验结果的再现性、测量设备的精度、以及造成距所述值略微偏差的各种其它因素。

[0059] 除非另外定义,本文所用的所有技术和科学术语具有的意义与本发明所属领域的普通技术人员通常所理解的一样。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例的实践或检验,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、方法和例子仅是例证性的,并且不旨在进行限制。

[0060] 实例

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

[0062] 实例 1 (比较)

[0063] 在比较例 1 中,使用仅包含 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的泡沫膨胀剂组合物制备聚异氰脲酸酯泡沫。泡沫形成组合物示于表 1.1 中。所述泡沫形成组合物包含 0.256 摩尔的泡沫膨胀剂组合物和 0.094 摩尔的水。各温度下所得泡沫的 k 因子示于表 1.2 中。在产生泡沫约一天后测定 k 因子。所述泡沫表现出良好的尺寸稳定性和孔结构,并且具有 1.7pcf 的密度。

[0064] 表 1.1

[0065]

组分	数量 (pbw)
VORANOL [®] 490	40
VORANOL [®] 391	35

[0066]

STEPANPOL [®] PS2502A	25
NIAX Silicone L-6900	6.0
POLYCAT [®] 8	3.0
POLYCAT [®] 5	0.375
CURITHANE [®] 52	0.5
水	1.7
泡沫膨胀剂组合物	42.1
Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯	42.1
环戊烷	0
PAPI 27	148

[0067] 表 1.2

[0068]

平均温度	k 因子 (Btu·in/ft ² ·h·°F)
平均温度= 75°F (50°F/100°F)	0.140
平均温度= 50°F (25°F/75°F)	0.137
平均温度= 35°F (10°F/60°F)	0.139
平均温度= 20°F (-3°F/43°F)	0.150

[0069] 实例 2(比较)

[0070] 在比较例 2 中,在与上文比较例 1 中所述相同的条件下使用仅包含环戊烷的泡沫膨胀剂组合物制备聚异氰脲酸酯泡沫。泡沫形成组合物示于表 2.1 中。所述泡沫形成组合物包含 0.256 摩尔的泡沫膨胀剂组合物和 0.094 摩尔的水。各温度下所得泡沫的 k 因子示于表 2.2 中。在产生泡沫约一天后测定 k 因子。所述泡沫表现出良好的尺寸稳定性和孔结构,并且具有 1.7pcf 的密度。

[0071] 表 2.1

[0072]

组分	数量 (pbw)
VORANOL [®] 490	40
VORANOL [®] 391	35
STEPANPOL [®] PS2502A	25
NIAX Silicone L-6900	6.0
POLYCAT [®] 8	3.0
POLYCAT [®] 5	0.375

[0073]

CURITHANE [®] 52	0.5
水	1.7
泡沫膨胀剂组合物	18.0
Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯	0
环戊烷	18.0
PAPI 27	148

[0074] 表 2.2

[0075]

平均温度	k 因子 (Btu·in/ft ² ·h·°F)
平均温度 = 75°F (50°F/100°F)	0.156
平均温度 = 50°F (25°F/75°F)	0.152
平均温度 = 35°F (10°F/60°F)	0.152
平均温度 = 20°F (-3°F/43°F)	0.144

[0076] 实例 3

[0077] 在实例 3 中,在与上文比较例 1 中所述相同的条件下,使用包含 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和相对于泡沫膨胀剂总重量 5 重量%环戊烷的泡沫膨胀剂组合物制备聚异氰脲酸酯泡沫。泡沫形成组合物示于表 3.1 中。各温度下所得泡沫的 k 因子示于表 3.2 中。所述泡沫形成组合物包含 0.256 摩尔的泡沫膨胀剂组合物和 0.094 摩尔的水。在产生泡沫约一天后测定 k 因子。所述泡沫表现出良好的尺寸稳定性和孔结构,并且具有 1.7pcf 的密度。

[0078] 表 3.1

[0079]

组分	数量 (pbw)
VORANOL [®] 490	40
VORANOL [®] 391	35
STEPANPOL [®] PS2502A	25
NIAX Silicone L-6900	6.0
POLYCAT [®] 8	3.0
POLYCAT [®] 5	0.375
CURITHANE [®] 52	0.5
水	1.7
泡沫膨胀剂组合物	39.4
	37.4

[0080]

Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯 环戊烷	2.0
PAPI 27	148

[0081] 表 3.2

[0082]

平均温度	k 因子 (Btu·in/ft ² ·h·°F)
平均温度 = 75°F (50°F/100°F)	0.144
平均温度 = 50°F (25°F/75°F)	0.139
平均温度 = 35°F (10°F/60°F)	0.139
平均温度 = 20°F (-3°F/43°F)	0.139

[0083] 实例 4

[0084] 在实例 4 中, 在与上文比较例 1 中所述相同的条件下, 使用包含 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和相对于泡沫膨胀剂总重量 10 重量%环戊烷的泡沫膨胀剂组合物制备聚异氰脲酸酯泡沫。泡沫形成组合物示于表 4.1 中。各温度下所得泡沫的 k 因子示于表 4.2 中。所述泡沫形成组合物包含 0.256 摩尔的泡沫膨胀剂组合物和 0.094 摩尔的水。在产生泡沫约一天后测定 k 因子。所述泡沫表现出良好的尺寸稳定性和孔结构, 并且具有 1.7pcf 的密度。

[0085] 表 4.1

[0086]

组分	数量 (pbw)
VORANOL [®] 490	40
VORANOL [®] 391	35
STEPANPOL [®] PS2502A	25
NIAX Silicone L-6900	6.0
POLYCAT [®] 8	3.0
POLYCAT [®] 5	0.375
CURITHANE [®] 52	0.5
水	1.7
泡沫膨胀剂组合物	37.1
Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯	33.4
环戊烷	3.7
PAPI 27	148

[0087] 表 4.2

[0088]

平均温度	k 因子 (Btu·in/ft ² ·h·°F)
平均温度 = 75°F (50°F/100°F)	0.142
平均温度 = 50°F (25°F/75°F)	0.136
平均温度 = 35°F (10°F/60°F)	0.136
平均温度 = 20°F (-3°F/43°F)	0.136

[0089] 实例 5

[0090] 在实例 5 中,在与上文比较例 1 中所述相同的条件下,使用包含 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和相对于泡沫膨胀剂总重量 15 重量%环戊烷的泡沫膨胀剂组合物制备聚异氰脲酸酯泡沫。泡沫形成组合物示于表 5.1 中。各温度下所得泡沫的 k 因子示于表 5.2 中。所述泡沫形成组合物包含 0.256 摩尔的泡沫膨胀剂组合物和 0.094 摩尔的水。在产生泡沫约一天后测定 k 因子。所述泡沫表现出良好的尺寸稳定性和孔结构,并且具有 1.7pcf 的密度。

[0091] 表 5.1

[0092]

组分	数量 (pbw)
VORANOL [®] 490	40
VORANOL [®] 391	35
STEPANPOL [®] PS2502A	25
NIAX Silicone L-6900	6.0
POLYCAT [®] 8	3.0
POLYCAT [®] 5	0.375
CURITHANE [®] 52	0.5
水	1.7
泡沫膨胀剂组合物	35.0
Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯	29.8
环戊烷	5.2
A: PAPI 27	148

[0093] 表 5.2

[0094]

平均温度	k 因子 (Btu·in/ft ² ·h·°F)
平均温度= 75°F (50°F/100°F)	0.147
平均温度= 50°F (25°F/75°F)	0.140
平均温度= 35°F (10°F/60°F)	0.138
平均温度= 20°F (-3°F/43°F)	0.138

[0095] 实例 6

[0096] 在实例 6 中,在与上文比较例 1 中所述相同的条件下,使用包含 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和相对于泡沫膨胀剂总重量 20 重量%环戊烷的泡沫膨胀剂组合物制备聚异氰脲酸酯泡沫。泡沫形成组合物示于表 6.1 中。各温度下所得泡沫的 k 因子示于表 6.2 中。所述泡沫形成组合物包含 0.256 摩尔的泡沫膨胀剂组合物和 0.094 摩尔的水。除非进行说明,在产生泡沫约一天后测定 k 因子。所述泡沫表现出良好的尺寸稳定性和孔结构,并且具有 1.7pcf 的密度。

[0097] 表 6.1

[0098]

组分	数量 (pbw)
VORANOL [®] 490	40
VORANOL [®] 391	35
STEPANPOL [®] PS2502A	25
NIAX Silicone L-6900	6.0
POLYCAT [®] 8	3.0
POLYCAT [®] 5	0.375
CURITHANE [®] 52	0.5
水	1.7
泡沫膨胀剂组合物	33.2
Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯	26.6
环戊烷	6.6
PAPI 27	148

[0099] 表 6.2

[0100]

平均温度	k 因子 (Btu·in/ft ² ·h·°F)
------	-------------------------------------

[0101]

平均温度 = 75°F (50°F/100°F)	0.144
平均温度 = 50°F (25°F/75°F)	0.137
平均温度 = 35°F (10°F/60°F)	0.136
平均温度 = 20°F (-3°F/43°F)	0.134

[0102] 实例 7

[0103] 在实例 7 中,在与上文比较例 1 中所述相同的条件下,使用包含 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和相对于泡沫膨胀剂总重量 25 重量%环戊烷的泡沫膨胀剂组合物制备聚异氰脲酸酯泡沫。泡沫形成组合物示于表 7.1 中。各温度下所得泡沫的 k 因子示于表 7.2 中。所述泡沫形成组合物包含 0.256 摩尔的泡沫膨胀剂组合物和 0.094 摩尔的水。在产生泡沫约一天后测定 k 因子。所述泡沫表现出良好的尺寸稳定性和孔结构,并且具有 1.7pcf 的密度。

[0104] 表 7.1

[0105]

组分	数量 (pbw)
VORANOL [®] 490	40
VORANOL [®] 391	35
STEPANPOL [®] PS2502A	25
NIAX Silicone L-6900	6.0
POLYCAT [®] 8	3.0
POLYCAT [®] 5	0.375
CURITHANE [®] 52	0.5
水	1.7
泡沫膨胀剂组合物	31.5
Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯	23.6
环戊烷	7.9
PAPI 27	148

[0106] 表 7.2

[0107]

平均温度	k 因子 (Btu·in/ft ² ·h·°F)
平均温度 = 75°F (50°F/100°F)	0.149
平均温度 = 50°F	0.140

[0108]

(25°F/75°F)	
平均温度 = 35°F (10°F/60°F)	0.137
平均温度 = 20°F (-3°F/43°F)	0.137

[0109] 实例 8

[0110] 在实例 8 中,在与上文比较例 1 中所述相同的条件下,使用包含 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和相对于泡沫膨胀剂总重量 40 重量%环戊烷的泡沫膨胀剂组合物制备聚异氰脲酸酯泡沫。泡沫形成组合物示于表 8.1 中。各温度下所得泡沫的 k 因子示于表 8.2 中。所述泡沫形成组合物包含 0.256 摩尔的泡沫膨胀剂组合物和 0.094 摩尔的水。在产生泡沫约一天后测定 k 因子。所述泡沫表现出良好的尺寸稳定性和孔结构,并且具有 1.8pcf 的密度。

[0111] 表 8.1

[0112]

组分	数量 (pbw)
VORANOL [®] 490	40
VORANOL [®] 391	35
STEPANPOL [®] PS2502A	25
NIAX Silicone L-6900	6.0
POLYCAT [®] 8	3.0
POLYCAT [®] 5	0.375
CURITHANE [®] 52	0.5
水	1.7
泡沫膨胀剂组合物	27.4
Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯	16.4
环戊烷	11.0
PAPI 27	148

[0113] 表 8.2

[0114]

平均温度	k 因子 (Btu·in/ft ² ·h·°F)
平均温度 = 75°F (50°F/100°F)	0.149
平均温度 = 50°F (25°F/75°F)	0.141
平均温度 = 35°F (10°F/60°F)	0.138

[0115]

平均温度 = 20°F (-3°F/43°F)	0.135
----------------------------	-------

[0116] 实例 9

[0117] 在实例 9 中,在与上文比较例 1 中所述相同的条件下,使用包含 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和相对于泡沫膨胀剂总重量 60 重量%环戊烷的泡沫膨胀剂组合物制备聚异氰脲酸酯泡沫。泡沫形成组合物示于表 9.1 中。各温度下所得泡沫的 k 因子示于表 9.2 中。所述泡沫形成组合物包含 0.256 摩尔的泡沫膨胀剂组合物和 0.094 摩尔的水。在产生泡沫约一天后测定 k 因子。所述泡沫表现出良好的尺寸稳定性和孔结构,并且具有 1.8pcf 的密度。

[0118] 表 9.1

[0119]

组分	数量 (pbw)
VORANOL [®] 490	40
VORANOL [®] 391	35
STEPANPOL [®] PS2502A	25
NIAX Silicone L-6900	6.0
POLYCAT [®] 8	3.0
POLYCAT [®] 5	0.375
CURITHANE [®] 52	0.5
水	1.7
泡沫膨胀剂组合物	23.3
Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯	9.3
环戊烷	14.0
PAPI 27	148

[0120] 表 9.2

[0121]

平均温度	k 因子 (Btu·in/ft ² ·h·°F)
平均温度= 75°F (50°F/100°F)	0.148
平均温度= 50°F (25°F/75°F)	0.142
平均温度= 35°F (10°F/60°F)	0.140
平均温度= 20°F (-3°F/43°F)	0.137

[0122] 实例 10

[0123] 在实例 10 中,在与上文比较例 1 中所述相同的条件下,使用包含 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和相对于泡沫膨胀剂总重量 80 重量%环戊烷的泡沫膨胀剂组合物制备聚异氰脲酸酯泡沫。泡沫形成组合物示于表 10.1 中。所述泡沫形成组合物包含 0.256 摩尔的泡沫膨胀剂组合物和 0.094 摩尔的水。各温度下所得泡沫的 k 因子示于表 10.2 中。在产生泡沫约一天后测定 k 因子。所述泡沫表现出良好的尺寸稳定性和孔结构,并且具有 1.7pcf 的密度。

[0124] 表 10.1

[0125]

组分	数量 (pbw)
VORANOL [®] 490	40
VORANOL [®] 391	35
STEPANPOL [®] PS2502A	25
NIAX Silicone L-6900	6.0
POLYCAT [®] 8	3.0
POLYCAT [®] 5	0.375
CURITHANE [®] 52	0.5
水	1.7
泡沫膨胀剂组合物	20.3
Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯	4.1
环戊烷	16.2
PAPI 27	148

[0126] 表 10.2

[0127]

平均温度	k 因子 (Btu·in/ft ² ·h·°F)
平均温度= 75°F (50°F/100°F)	0.153
平均温度= 50°F (25°F/75°F)	0.146
平均温度= 35°F (10°F/60°F)	0.144
平均温度= 20°F (-3°F/43°F)	0.137

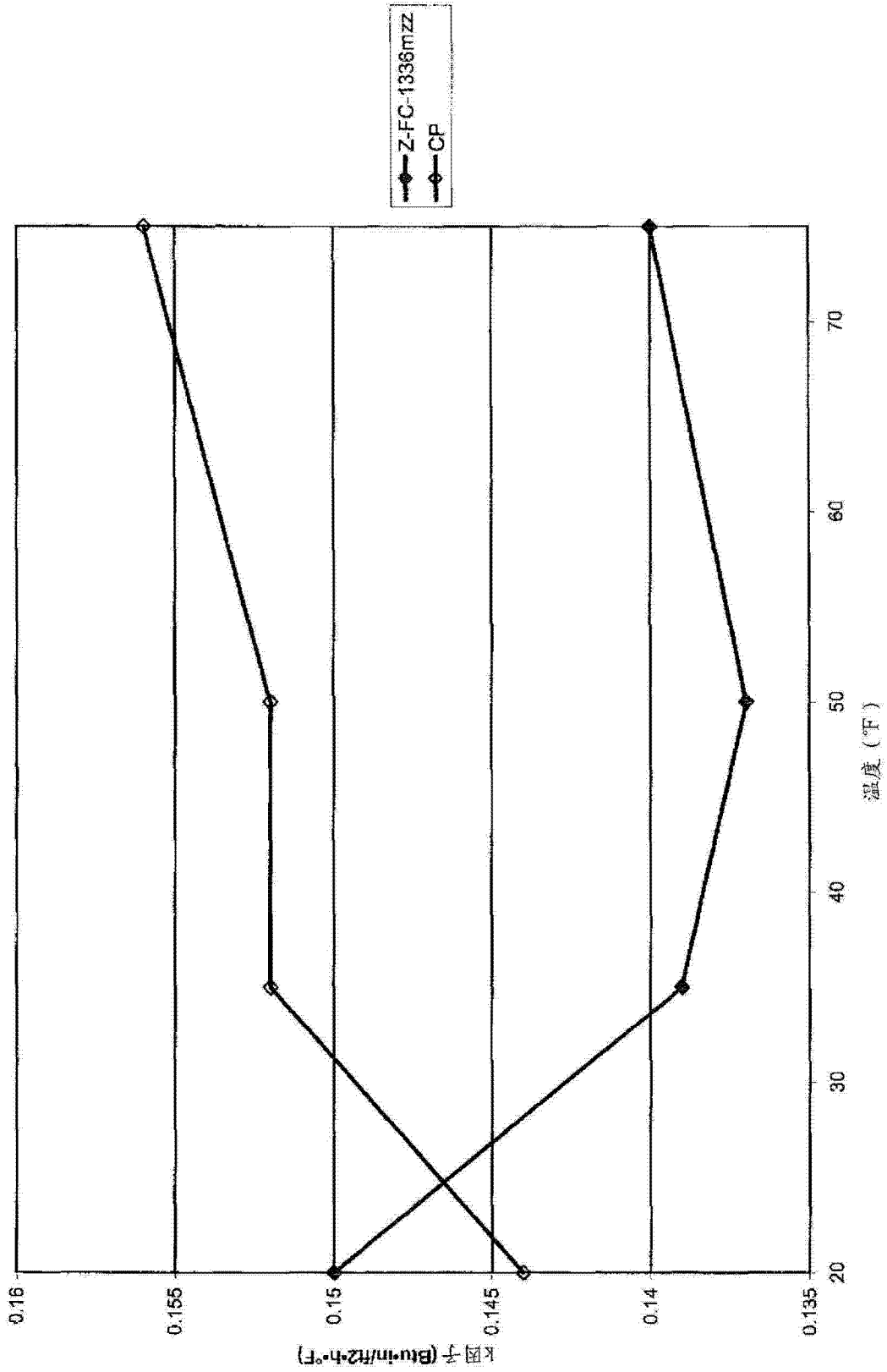


图 1

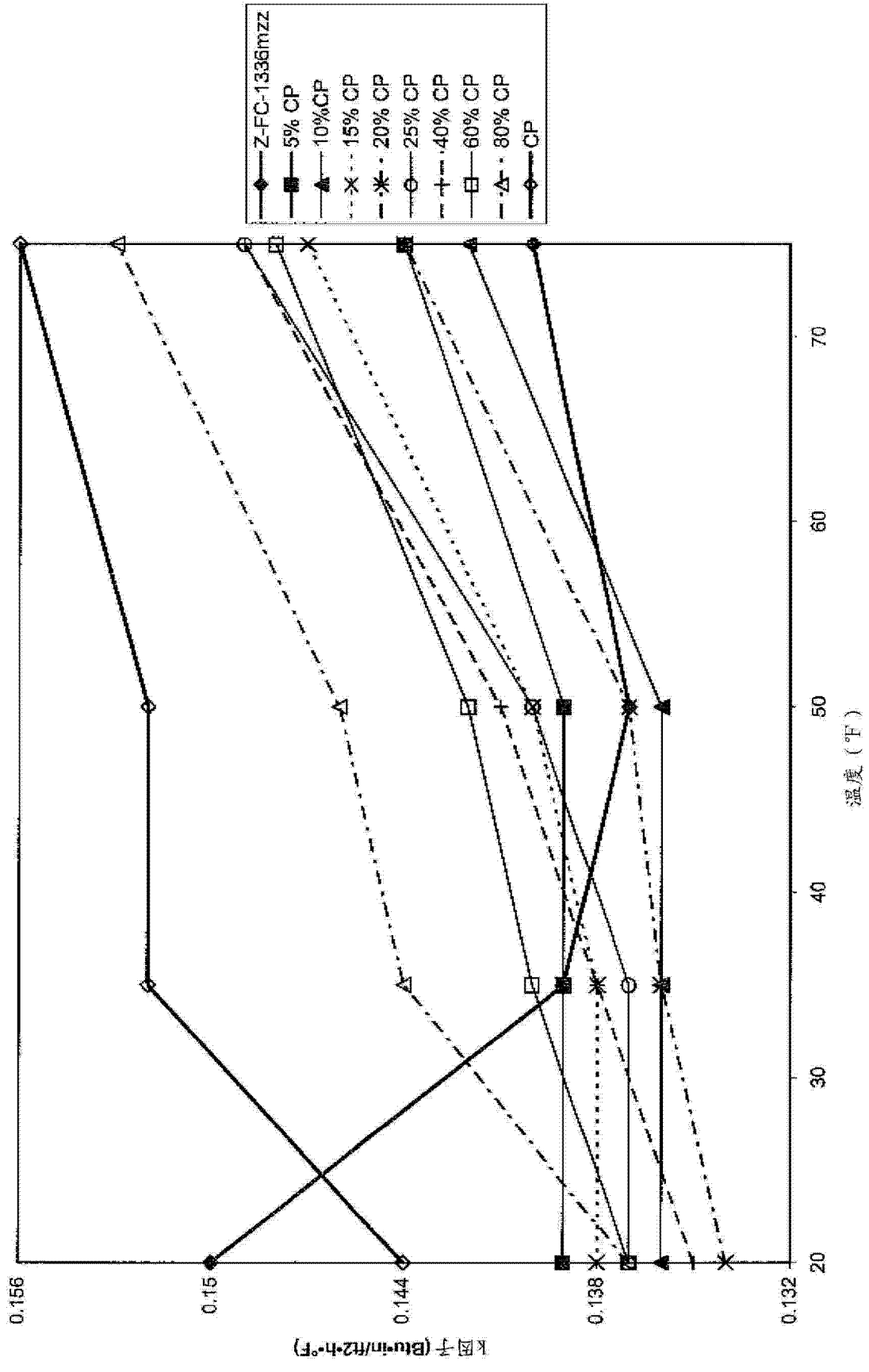


图 2

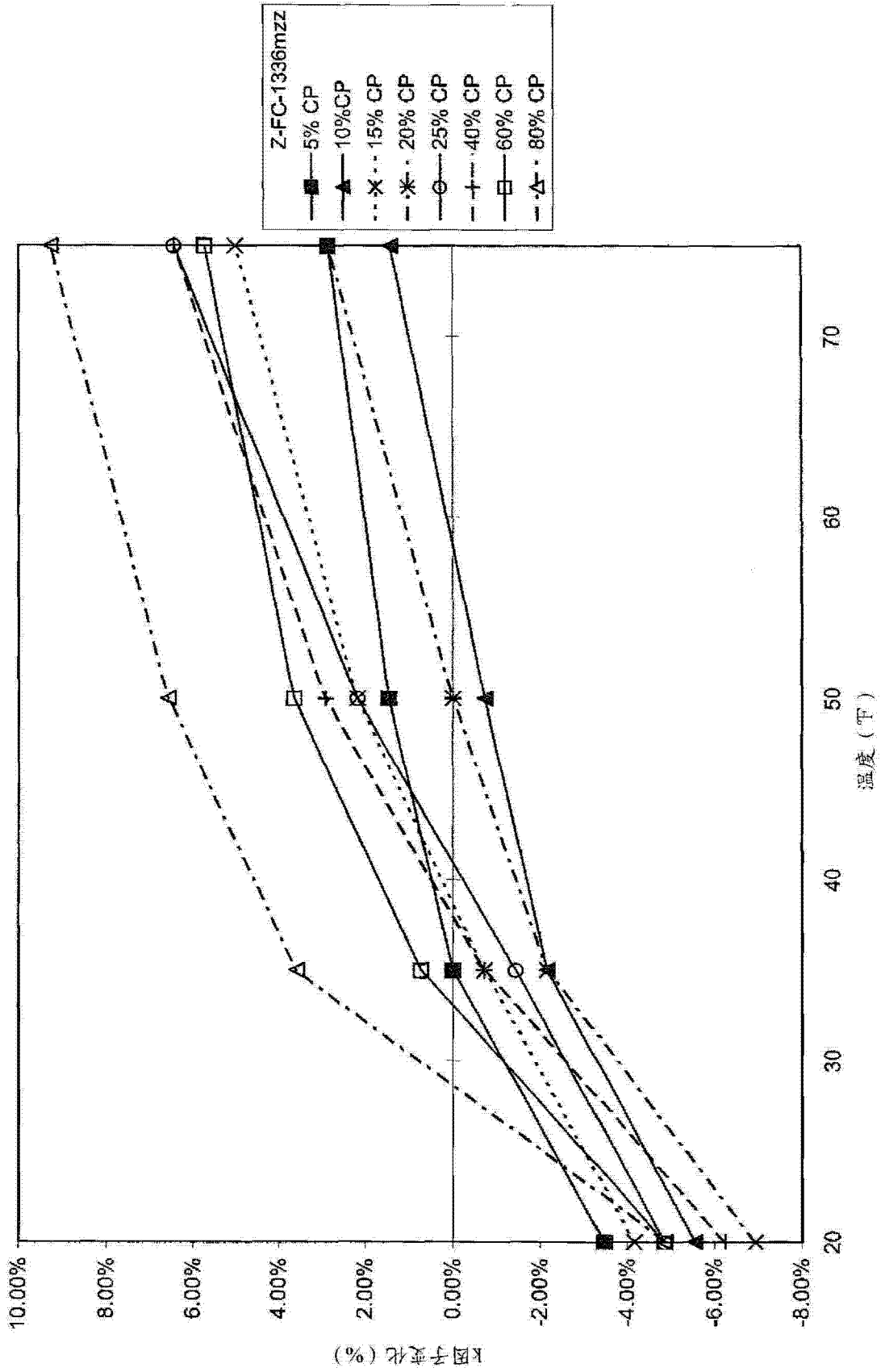


图 3