

## HDI系無黄変軟質ポリウレタンフォームの開発

石 橋 圭 太<sup>\*1</sup>  
 吉 井 直 哉<sup>\*1</sup>  
 伊 東 浩 幸<sup>\*1</sup>  
 園 田 健 太 郎<sup>\*2</sup>  
 井 邊 裕 介<sup>\*3</sup>

### New Non-Yellowing Flexible Polyurethane Foam Using Modified HDI

Keita ISHIBASHI  
 Naoya YOSHII  
 Hiroyuki ITOU  
 Kentarou SONODA  
 Yuusuke IBE

Flexible polyurethane foam is both light-weight and flexible, boasting outstanding resilience properties. It is used as a cushion material in vehicles and furniture, and in a broad range of clothing materials, such as bra pads and shoulder pads. For the isocyanate raw material in these flexible foams, TDI, MDI or other forms of aromatic isocyanate, which are highly reactive and are readily moldable, are widely used.

While these aromatic isocyanates provide the abovementioned benefits, they readily produce quinoids caused by photooxidative degradation, and are easily discolored from exposure to the sun. For this reason, special measures are employed to inhibit discoloration for a certain period of time in clothing, shoes and for other applications where discoloration presents a significant problem. This is achieved by blending in large amounts of expensive ultraviolet absorbing agents and light stabilizers intended to prevent discoloration.

Further, flexible polyurethane foam using aliphatic isocyanate and alicyclic isocyanate as a substitute for aromatic isocyanate is being reviewed as a potential permanent countermeasure against discoloration. Isocyanate for flexible foam tends to have favorable forming stability properties when NCO group reactivity within a molecular is not on an equivalent level. While IPDI application was investigated with each foamer, the low reactivity makes polyol formula preparation difficult, and there are a limited number of foamers that have successfully made it to market.

Additionally, limited IPDI production results in a low supply stability, and the high price and low vapor pressure of IPDI also causes workplace environment-related issues.

As a result of various studies into the development of a high performance, non-yellowing foam formulation that resolves these issues, we were able to verify that HDI allophanate, which is used as a raw material in the functional urethane field, would be an effective solution, and we successfully developed a non-yellowing foam formulation with the following properties.

- [1] Exhibits higher reactivity and better formability properties than HDI monomers due to the use of highly functional HDI allophanate in the raw material
- [2] Extremely reduced amount of isocyanate monomers included in the raw material, making it ideal for use in workplace environments

\* 1 ウレタン研究所 軟質フォームグループ  
 \* 3 ウレタン研究所 コーティンググループ

\* 2 ウレタン第一製造部 ウレタン第3課

- [3] Mechanical properties on the same level as, or better than, TDI foam
- [4] Exhibits much better static durability compared to conventional flexible foam

Details on the development status and future issues, etc. pertaining to the abovementioned formulation are included in this report.

## 1. 緒 言

軟質ポリウレタンフォーム（軟質 PUF）は、軽量かつ柔軟で弾力性に優れており、車両内装材や家具のクッション材、ブラパッドや肩パッドといった衣料用途などに幅広く使用されている。一般に軟質 PUF の原料イソシアネートとしては、反応性が高く、生産性に優れた TDI、MDI などの芳香族系イソシアネートが使用されている。

これら芳香族イソシアネートは、反応性に利点を有する一方、光酸化劣化により共鳴構造であるキノイドを生成し易く、太陽光線により容易に変色するという問題を有する<sup>1)</sup>。このため、特に変色が問題となる衣料、靴などの用途では、変色防止のために高価な紫外線吸収剤や光安定剤を多量に配合するなどして、添加剤が劣化するまでの一定期間変色を抑える工夫がなされている<sup>2)-4)</sup>。

一方、恒久的な変色対策として、芳香族イソシアネートに代えて脂肪族や脂環族イソシアネートを使用した軟質 PUF が検討されている。各種ジイソシアネートのうち、二つのイソシアネート基の反応性が非等価なものはランダム反応が抑制され、良好なフォーム成形安定性が得られるため、脂環族イソシアネートである IPDI の応用が検討されてきたが、その低い反応性からポリオールや発泡用触媒の選定が難しく、上市に成功している軟質 PUF メーカーは少ない。また、IPDI は国内生産が無い上、生産規模が小さく、供給量や価格が不安定であると共に、低い蒸気圧に起因する製造現場の作業環境悪化も課題となっている<sup>5)-7)</sup>。

本検討では、従来軟質 PUF 原料として知られていなかったアロファネート構造を有する高官能 HDI 変

性体により上記課題を解決し、高性能な無黄変軟質 PUF を得るに至った。本報文では、HDI アロファネートの導入効果に加え、ポリオール組成や触媒、各種添加剤の最適化検討についても報告する。

## 2. 実 験

### [1] フォームサンプルの調製

本研究で用いたフォームサンプルは表 1 に示した条件に基づき、ラボミキサー（7000r.p.m.）を使用して発泡成型した。表 2 に本研究で使用した原材料を示した。

### [2] フォーム物性の測定方法

フォームサンプルの基本的物性は JIS K-6400 に基づき測定した。耐光性はウェザーメーターを使用した促進試験により評価した（ブラックパネル温度：63℃、放射照度：180W/m<sup>2</sup>）。YI 値（Yellowing Index）は分光光度計を用いて測定した（KONICAMINOLTA CR-310）。

## 3. 結果と考察

### [1] 基本組成の検討

HDI モノマーの反応活性は、IPDI に比較し高いものの芳香族系より大幅に低く、また、2つのイソシアネート基が等価であることから、無変性 HDI モノマーを原料とした軟質 PUF の調製は極めて困難である。このため、分子量と平均官能基数の増大による見かけの反応速度向上を目的とし、アロファネート変性を加えた HDI ベースの特殊イソシアネート（Isocyanate A）を調製した。

Table 1 Condition of the Foam Sample Preparation

Mixing speed	: 7,000r.p.m.
Components temperature	: 25°C
Foaming size	: 250mm×250mm×250mm Acrylic Box
Conditioning before testing	: 23°C, 50%RH×72h

Table 2 Raw Materials

Category	Name	Description	Specification
Isocyanates	Isocyanate A	HDI based special prepolymer	NCO contents=19.9%
	HDI	HDI monomer	NCO contents=50.0%
Polyols	PPG A	Polyether polypl	Hydroxy value=56mgKOH/ g
	PPG B	Polyether polypl	Hydroxy value=33mgKOH/ g
	PPG C	Polyether polypl	Hydroxy value=280mgKOH/ g
Catalysts	Catalyst A	Gelling	
	Catalyst B	Gelling	Metal based
	TEDA L33	Gelling	
	Toyocat ET	Blowing	
Silicone surfactants	Surfactant A	For standard slabstock foam	High reactivity
	Surfactant B	For HR slabstock foam	Middle reactivity
	Surfactant C	For HR slabstock foam	Low reactivity
Additives	Additive A	Hindered phenol anti-oxidant	
	Additive B	Hindered amine light stabilizer	
	Additive C	Benzotriazole ultra-violet absorbent	
	Additive D	Phosphate compounds	

HDIの低い反応性への対策として、発泡用触媒の選定も行った。表3に触媒の選定結果を示した。軟質 PUF 発泡用触媒として最も一般的な3級アミン触媒 TEDA-L33 (ウレタン化促進) / TOYOCAT ET (ウレア化促進) の組合せでは、添加量や添加比率に関わらず芳香族系イソシアネート同等の発泡速度を得ることは出来なかった。このため、市販の触媒類を広く調査したところ、強いウレタン化活性を有する強塩基性アミン触媒 (Catalyst A) にて一般的な軟質ポリウレタンフォーム同等の C.T. (クリームタイム) を実現することが可能となった。しかしながら、Catalyst A 単独使用では、十分な強度を有する高分子

量体が生成する前にセル膜の破壊が生じ、良好な軟質 PUF 形状を維持出来ずに陥没する問題が生じた。樹脂強度発現促進のため、各種触媒類の組合せを検討した結果、Catalyst A に加え金属系触媒 (Catalyst B)、TOYOCAT ET の2種類を併用することにより、陥没は抑制されることが判明した。

## [2] ポリオール組成の検討

Isocyanate A の低い反応性と、分岐したアロファネート構造による低いウレアハードドメイン凝集力に起因すると推測される低いフォーム硬度に対策すべく、高活性な水酸基を有し、かつ高架橋構造を形成しやすい

Table 3 Basic Composition determination

Isocyanate A	100				
Polyol A	100				
Catalyst A	—	—	0.8	0.8	0.8
Catalyst B	—	—	—	—	0.2
TEDA L33	1	5	—	—	—
Toyocat ET	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Surfactant A	—	—	—	1	1
Surfactant B	1	1	1	—	—
Water	3.5				
NCO index	100				
Cream time (sec)	no reaction	300>	30	28	28
Rise time (sec)	—	—	150	145	144
Recession (%)	—	—	35	15	2.3

※Recession (%) =  $\{(\text{height at rise time}) - (\text{height at 2 min after from rise time})\} / (\text{height at rise time}) \times 100$

ポリオールを選定した。

今回検討したポリオール組成と成型したウレタンフォームの物性を表4に示した。ポリオールの組合せを種々検討したところ、Polyol AとPolyol Cを組み合わせた場合(ii)に、Polyol Aを単独で使った場合(i)よりも硬度が上昇した。

しかしながら、得られた軟質PUFは、引張強度(TB)や引裂き強度(TR)などの機械的強度が、加工工程において破れや裂けが生じる低いレベルであることが判明した。これは樹脂の架橋密度が過大なため応力緩和が低く、低伸張時から急激に応力が上昇するためと推測した。そこで、Polyol AとPolyol Cの一部を当量分子量の大きいポリオール(Polyol B)で置き換え、応力緩和量増大の検討を行った。その結果、これら機械強度は、芳香族系イソシアネートによる市販軟質PUF同等レベルまで向上した(TDIスラブフォームの機械強度例：TB  $\geq$  110kPa、TR  $\geq$  3.0N/cm)。

### [3] 添加剤の検討

ウェザーメーターを使用した光安定性の評価結果

を表5に示した。光安定性の評価は表4中の(v)で示した組成にて発泡した軟質PUFを用いて行った。HDI系ポリウレタンには芳香族系ポリウレタンが有する紫外光吸収構造が無く、耐候添加剤を使用しない場合には、短時間で主鎖がダメージを受けると言われている。そこで、ヒンダードフェノール系酸化防止剤(AO)、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤(UVA)、ヒンダードアミン光安定剤(HALS)、リン系AOの導入について検討を行った。

表5に示したように、ヒンダードフェノール系AOとベンゾトリアゾール系UVAは、添加剤自体が黄色く、軟質PUF成形直後よりフォームが黄色く変色したため候補から除外された。一般的にHALSは光安定性の向上に効果があるとされているが、HALS単独使用では金属系触媒(Catalyst B)起因と推測される赤色系の変色を抑制できなかった。添加剤の組合せについて検討したところ、このCatalyst Bによって引き起こされる軟質PUFの変色はリン系AO導入により抑制され、HALSとリン系AOの組合せにより、赤色系、黄色系双方の変色が抑えられることが判明した。

Table 4 Polyol Composition determination

Name	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	
Isocyanate A	100					
Polyol A	100	50	45	45	45	
Polyol B			15	15	15	
Polyol C		50	40	40	40	
Catalyst A/ Catalyst B/ ET	1.5					
Surfactant A	1					
Water	3.5					
NCO index	100	100	100	110	120	
Property						
Density	kg / m <sup>3</sup>	55.3	55.5	55.3	54.2	53.2
25%CLD	N / 100cm <sup>2</sup>	2	10	8	18	25
TB	kPa	22	52	78	92	110
EB	%	140	120	117	117	121
TR	N / cm	1.5	2.2	3.1	3.4	4.2

Table 5 Selection of Additives

Additive A (hindered phenol AO)	0.5							
Additive B (HALS)		0.2	0.5	0.8			0.8	
Additive C (benzotriazol UVA)						0.5		
Additive D (phosphate AO)							1	
Weathering test under Room condition	Appearance	1 day	white	white	white	white	yellow	white
		3 day	pink	pink	pink	pink	yellow	white
Accelerated weather test (50h)	Surface of foam		melt	melt	melt	good	—	good
	Appearance		pink	yellow	white	white	—	white

[4] 低密度化の検討

軟質 PUF 原料構成、配合比率の最適化により良好な成型性と耐光性を示す軟質 PUF 基本技術は完成したが、衣料用として市場に流通する軟質 PUF 密度 ( $40\text{kg/m}^3 >$ ) と比較し、基本技術による軟質 PUF の密度は高く、低減検討を加えた。検討した原料とその軟質 PUF 性能を表 6 に示した。

軟質 PUF の密度低減手段は、炭酸ガス発生源である水 (発泡剤) の増量が一般的であるが、上記最適化処方の水を増量した場合、軟質 PUF のヒステリシスロス率が増大し、反発弾性率低下に伴う触感や耐久性の悪化が生じた。本現象は、原料ポリオールと比較して低官能である Isocyanate A の配合比率が、水の増加に伴い増えたことで、ウレタン樹脂中の架橋密度が下

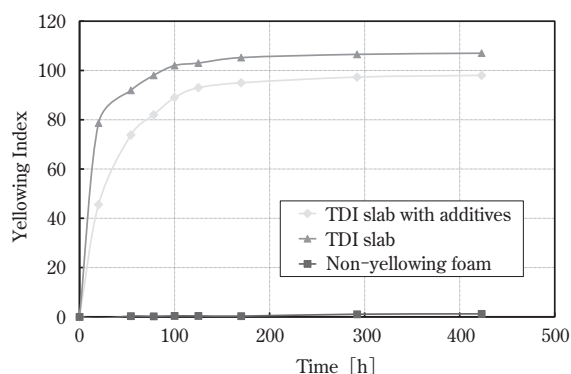


Fig. 1 Light stability of FPUF (Yellowing Index)

がったためと推測される。

そこで我々は、高い NCO 含量 (50%) を有する HDI モノマーを Isocyanate A に少量導入し、NCO 含量を高めることでポリオールとイソシアネートとの配合比率を基本技術同等に維持する検討を行った。結果として、ヒステリシスロス率を悪化させることなく  $40\text{kg/m}^3$  以下にまで密度を低減することが可能となった。得られた軟質 PUF は機械的強度が高く、耐久性指標である湿熱圧縮永久歪みも 1% 以下という従来の軟質 PUF に無い優れた性能を示した。

[5] 光安定性の評価

今回処方検討を行った HDI 系軟質 PUF の促進耐光性試験の結果を図 1 ~ 図 3 に示す。図 1 は照射時間と YI 値の関係を示しており、添加剤を使用した TDI 系軟質 PUF では、20 時間以内に表面の変色が認められ

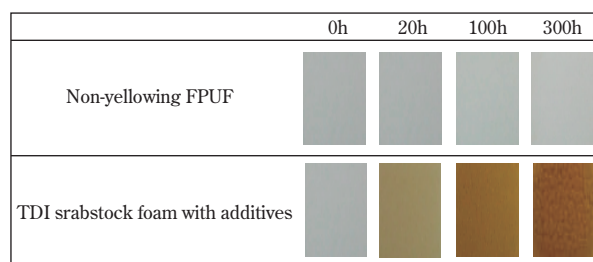


Fig. 2 Surface condition of the foams in light stability test by xenon lamp

Table 6 Density Reduction

Isocyanate A	100			90	
HDI				10	
PPG A	45				
PPG B	15				
PPG C	40				
Catalyst A/ Catalyst B/ ET	1.5				
Surfactant A	1				
Additive B/ Additive D	1.8				
Water	3.5	4.5	5.5	4.2	
NCO index	120				
Ratio of polyol and isocyanate	100/ 159	100/ 184	100/ 209	100/ 156	
Density	kg/ m <sup>3</sup>	53.2	44.2	40	37.5
25% CLD	N/ 100cm <sup>2</sup>	25	15	12	12
Hysteresis loss	%	30	52	60	28
TB	kPa	110	120	97	87
EB	%	121	150	130	178
TR	N/ cm	4.2	4.5	4.1	3.9
CS (50%dry)	%	0.3	0.5	0.4	0.5

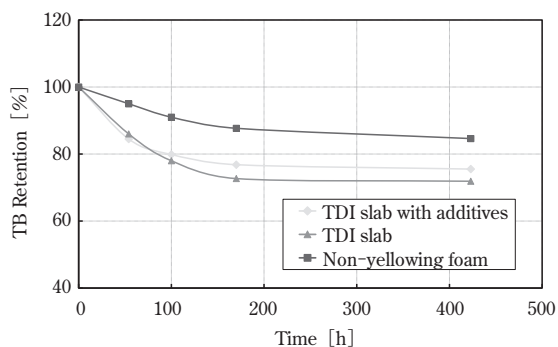


Fig. 3 Light stability of FPUF  
(Tensile strength at break retention rate)

7) Kinoshita, H., and Yamaguchi, N., PCT  
International Publication No. WO 2002/053618

た。一方、開発した HDI 系軟質 PUF は 400 時間経過後もほとんど YI 値が変化せず、目視による変色も認められなかった。

図 3 は照射時間と TB の維持率の関係を示している。TDI 系のフォームは時間の経過とともに TB 維持率が低下するのに対し、HDI 系のフォームは促進耐光性試験後も 85%以上の高い TB 維持率を示した。

#### 4. 結 論

[1] アロファネート構造を有する HDI をポリエーテルポリオールで変性した新規の変性イソシアネート (Isocyanate A)、強い樹脂化能を有する触媒の併用、高活性な水酸基を有し、かつ高架橋構造を形成しやすいポリオールを組合せる事により良好な成型性を有する軟質 PUF が得られた。

[2] 添加剤の最適化により、高い光安定性（物性維持率、耐変色性）が得られた。

#### 5. 参考文献

- 1) 秋葉光雄、日本接着剤学会誌、Vol.40、No.6、(2004)
- 2) Trong M.D.,Chir W.Y.,Hsich K.H.,JJ.Appl.Polym.Sci., 43(12)、2193 (1991)
- 3) Osawa Z.,et al, Polym.Sci. Technol., 26、49、(1984)
- 4) 吉川和美、ポリウレタン用酸化防止剤、光安定剤とその具体的処方技術、ISS 産業科学システムズ (2003)
- 5) Kinoshita, H., and Yamaguchi, N., Japanese Unexamined Patent Application Publication No.Hei10-36543
- 6) Omoto, M., and Matsuo, M., Japanese Unexamined Patent Application Publication No.Hei9-71627