

ポリウレタンフォーム用AEF触媒

南陽研究所有機材料グループ 玉野 豊

1. はじめに

ポリウレタン (PU) は、ポリオールとポリイソシアネートを主原料として製造される樹脂であり、その優れた物性を利用して多彩な分野と製品に広く利用されている¹⁾。

触媒は、反応の促進や調製を目的として、多くの場合発泡剤を用いるPUフォーム製品の製造に使用される。触媒には金属系とアミン系があり、PUフォームの製造には成形性や生産性に優れるアミン系が一般的に多く使用されている。既に筆者らは、アミン系触媒の構造と触媒活性の関係、さらにはアミン系触媒の機能性と各用途処方への適合性の関係を明らかにして来ている²⁾³⁾。

アミン系触媒の問題点としては従来より臭気及び他の材料への汚染性が指摘され、それに対応したアミン系触媒も検討されて来ている⁴⁾⁵⁾。しかしながら、ここに来て使用製品のVOC (Volatile Organic Compounds) 対策の一貫として、さらなる揮発性アミンの抑制が叫ばれるに至った。即ち、Amine Emission Free (AEF) 触媒が要求されて来ている。

筆者らは、AEF触媒として反応型のアミン系触媒が有効と判断し種々検討して来た結果、AEF触媒としてRX20、RX21を開発するに至った。

本報告では、アミン系触媒のエミッション量を明らかにしつつ、AEF触媒RX20、RX21の有効性を紹介する。

2. アミン系触媒のエミッション量

従来より、Table 1 に示したTEDA (1,4 - ジアザビシクロ [2.2.2] オクタン)、ETS (ビス [(2 - ジメチルアミノ) エチル] エーテル) 及びMR (1, 1, 6, 6 - テトラメチルヘキサジアミン) などが汎用的にPUフォーム用アミン系触媒として多用されて来ている。しかしながら、これら触媒はPUフォーム製造後フォーム中にフリーの形で残留するため、臭気及び他の材料を汚染させる原因となり得る。

これに対し、Table 2 に示した反応型アミン触媒は分子内に有するヒドロキシル基あるいはアミノ基がPUフォームの形成過程においてポリイソシア

ネートと反応し樹脂骨格に捕捉されるためフォーム中にフリーの形で存在しないと考えられる。

これら触媒の揮発速度及びPUフォーム中の残留量、さらにはPUフォームから揮発するエミッション量を測定し比較した。

〔1〕アミン系触媒の揮発性

アミン系触媒単体の揮発性をTGを用いて80 °Cにて測定した。結果をFig. 1 に示す。

その結果、TEDA、ETS及びMRは80 °Cの温度条件において高い揮発速度を示した。これに対し、さらに高分子量であるアミン触媒の揮発速度は分子量の増加と共に低くなっている。分子量の増加はアミン触媒の沸点を上昇させることを意味していることが

Table 1 The list of tertiary amine catalysts


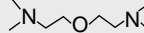
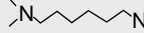
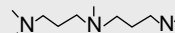
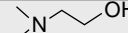
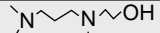
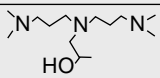
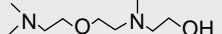
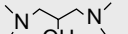
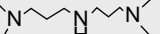

Catalyst	Chemical Formula	F.W.
TEDA		112
ETS		160
MR		172
PMDPTA		201
D60	High molecular weight catalyst	Ca220
D80	High molecular weight catalyst	Ca250

Table 2 The list of reactive tertiary amine catalysts

Catalyst	Chemical Formula
DMEA	
Cat - A	
Cat - B	
Cat - C	
Cat - D	
Cat - E	
Cat - F	
TOYOCAT-RX20	Specialty reactive amine catalyst
TOYOCAT-RX21	Specialty reactive amine catalyst

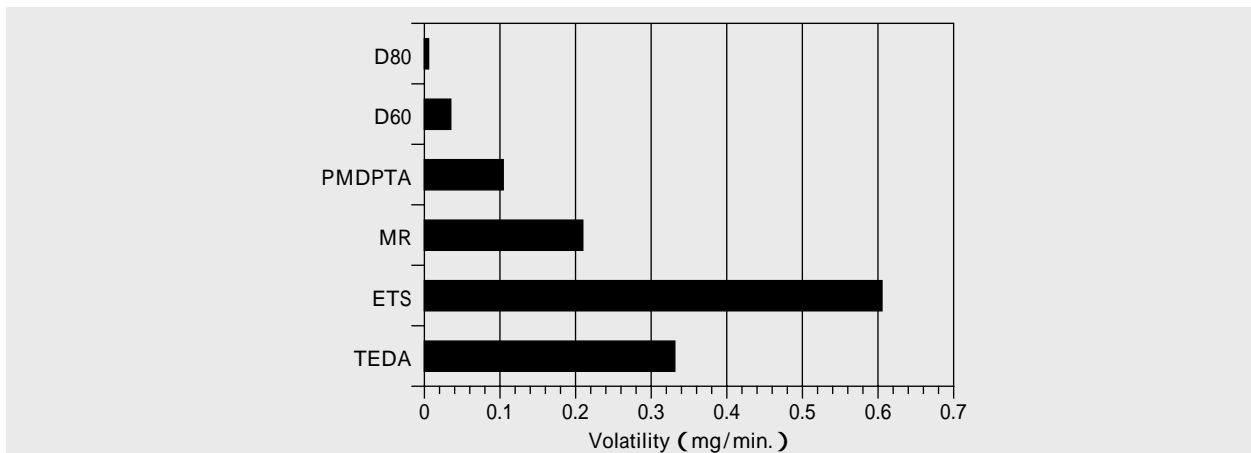


Fig. 1 Volatility of tertiary amine catalyst. (TG at 80 °C)

ら揮発速度の減少は当然のことと言える。しかしながら、分子量260程度のD80においても僅かであるが

Table 3 Formulations for TDI/MDI based HR Foam

	pbw
Polyol ¹⁾	60
Polyol ²⁾	40
Silicone	2.0
Diethanolamine	1.0
Triethanolamine	2.0
Water	3.2
Catalyst	Varied
Isocyanate	Index=105

1) Polyether polyol : Tri-functional polyetherpolyol
OHV = 34mgKOH/g
2) Polymer polyol : OHV = 28mgKOH/g
3) Mixture of T-80(TDI) and MR-200 in ratio of 4 to 1 by weight MR-200 : crude MDI, NCO content 31%, Nihon Polyurethane Industry Co. Ltd.

揮発しており、さらなる高分子量化が必要であることを示している。ところが、触媒の高分子量化は触媒活性の低下を意味することから、PUフォーム製造時には触媒使用量が増加する結果となり、有効な選択とはなり得ない。

〔2〕PUフォーム中の残留量

実際にアミン系触媒を使用してPUフォームを製造し、フォーム中に残留したアミン系触媒量を測定した。PUフォームの製造処方、Table 3 に示したカーシート用の高弾性軟質（HR）フォーム処方を用いた。フォーム中の残留アミン量は、メタノールを抽出溶媒として60 × 2 日間抽出し、GC分析により定量した。結果をTable 4 に示す。

TEDA、ETSなどの非反応型アミン系触媒は、抽出率が60～80%と高く、やはりフォーム中にフリーの形で残留する量は多い。理論量に対し100%に達しないのは製造過程での逸散と樹脂骨格中の未抽出量があるためと考えられる。

Table 4 Extraction amine from T/M based HR foam (Extraction test method)

Catalyst	Usage level (pbw)	Theoretical residual amine (ug/g Foam)	Extraction amine (ug/g Foam)	Extraction Rate %
TEDA	0.29	1900	1080	57
ETS	0.08	520	423	81
DMEA	1.92	12440	3590	29
Cat - A	0.98	6350	1410	22
Cat - B	0.82	5320	810	15
Cat - C	0.35	2270	480	21
Cat - D	1.65	10600	2960	28
Cat - E	1.15	7440	3700	50
Cat - F	1.74	11200	1270	11
RX20	1.07	6920	65	0.9
RX21	1.00	6470	22	0.3

一方、反応型アミン系触媒の残留量は非反応型に比較し総じて低いと言え、前述の樹脂骨格への捕捉効果が現れている。しかしながら、Cat - Eのように残留量が50%と多いものもあり、反応型であっても分子内の反応性基が全て樹脂骨格へ捕捉されるとは限らないことを示している。

これに対し、RX20、RX21は抽出率が1%以下と樹脂骨格への捕捉率が高く、フォーム中への残留アミンが非常に少ない触媒と言える。

〔3〕PUフォームからのエミッション量

同じくTable 3 に示した処方で製造したフォームを

用いた。エミッション量の測定はフォギングテスト法(DIN75201 - Gに準じた)にて行った。即ち、100 × 2日の条件下フォーム中から揮発したアミン系触媒を凝縮補集させ、凝縮液をGCにて定量した。結果をTable 5 に示す。

TEDA、ETSなどの非反応型アミン系触媒は、エミッション率60~80%と前述の残留量測定値と同程度の高い値を示している。

一方、反応型アミン系触媒のエミッション率は非反応型に比較し総じて低く、エミッション量の低減化に効果があることを示した。これらの内、Cat - B

Table 5 Amine emission from T/M based HR foam (Fogging test method)

Catalyst	Usage level (pbw)	Theoretical residual amine (ug/g Foam)	Amine Emission (ug/g Foam)	Emission Rate %
TEDA	0.29	1900	1140	60
ETS	0.08	520	401	77
DMEA	1.92	12440	2100	17
Cat - A	0.98	6350	834	13
Cat - B	0.82	5320	75	1
Cat - C	0.35	2270	288	13
Cat - D	1.65	10600	1685	16
Cat - E	1.15	7440	2216	30
Cat - F	1.74	11200	110	1
RX20	1.07	6920	< 1	0
RX21	1.00	6470	< 1	0

Table 6 Evaluation data with reactive amine catalysts in T/M based HR molded foams

Catalysts (pbw)	L33/ET 0.71/0.08	RX20 1.07	Cat-A 0.98	Cat-B 0.82	Cat-D 1.65	Cat-E 1.15	Cat-F 1.74
Free Rise(2L cup)							
CT(seconds)	10	11	10	11	8	10	12
GT	60	60	60	60	60	60	60
RT	83	77	85	82	83	85	86
Settling(%)	8.0	6.3	4.1	4.7	11.6	4.0	3.2
Free Density(kg/m ³)	36.0	38.1	34.3	35.1	38.0	36.8	38.2
Molded Foams(35 × 35 × 10cm)							
Overall Density(kg/m ³)	44.8	44.8	45.5	44.5	44.9	45.3	45.3
Core Density	42.6	43.1	41.9	42.3	43.5	43.6	40.9
ILD at demold(N/314cm ²)							
First time	1945	1458	2656	2220	813	1156	3366
Second time	562	466	1029	862	338	392	1352
Tenth time	387	387	382	372	333	343	475
25%ILD(N/314cm ²)	167	176	147	147	135	157	176
65%ILD(N/314cm ²)	529	529	451	451	461	500	539
SAG Factor	3.2	3.0	3.1	3.1	3.1	3.2	3.1
Tensile strength(kPa)	127	137	147	147	137	157	137
Elongation(%)	85	78	80	76	72	71	76
Tear strength(N/m)	490	490	490	490	490	490	490
Resiliency(%)							
Overall	51	43	44	42	39	44	46
Core	69	68	67	69	66	64	65
Wet-Set ¹⁾ (%)	20.0	20.0	23.0	23.0	23.0	21.0	24.0
Curing Function ²⁾	3	2	3	3	5	4	5
Moldability ²⁾	4	2	4	4	5	3	5
Amine emission(μg/g foam) ³⁾	2100	< 1	834	75	1685	2216	110

1) 95%RH, 50 degree C, 22hr 2) 1: good - 5: bad 3) Fogging test method (100 degree C, 48hr)

及びCat - Fのエミッション率は1%と低く、前述の残留量の内1/10程度がエミッションしたことになり、100程度では揮発速度が遅いことを示している。しかしながら、長期的に見れば残留したアミン系触媒は全てエミッションする可能性を有している。

RX20、RX21のエミッション量は検出限界である1 μ g/g以下と殆どエミッションしない触媒と言える。

3. AEF触媒RX20の触媒機能

RX20を用いてモールド発泡を行い、その触媒機能を評価した。評価処方ではエミッション測定と同じHRフォーム処方を実施した。結果をTable 6に示す。

触媒活性は、従来系触媒であるTEDA (L33) とETS (ET) の併用系に比較して20~30%程度低いと言える。

通気度はモールド発泡の脱型直後の圧縮硬さで比較した。RX20はL33/ET系より脱型直後の圧縮硬さが低く、通気度は高い。

機械的物性は、L33/ET系と殆ど同じ値を示している。他の反応型触媒ではWet - Setが悪化する傾向が見られる。

成型性、生産性 (Curing Function) はL33/ET系より良い方向となっている。一般に反応型アミン触媒は反応過程において樹脂骨格に捕捉される結果、反応後半に触媒活性が低下し生産性が劣ると推察されるがRX20には見られていない。

4. おわりに

アミン系触媒の臭気及び他の材料への汚染性が指摘され、究極的にAEF触媒が要求されるに至った。これに対し、反応型触媒での対策を検討した結果、殆どアミンエミッションを出さない触媒としてRX20、RX21を開発した。

ポリウレタン分野はさらに拡大をし続けていることから、今後も環境対応製品の要求は高まっていくと推察され、今回開発したRX20、RX21が有効に作用するものと確信している。

文 献

- 1) 岩田啓治著、ポリウレタン樹脂、30 (日刊工業新聞社)
- 2) 荒井、玉野、雲井、堤、東洋曹達研究報告、28 [1]、23 (1984)
- 3) 玉野、吉村、石田、奥園、東ソー研究報告、39 (1995)
- 4) H.Yoshimura, Y.Tamano, S.Okuzono, Proseedings of SPI 34th Annal Technical/Marketing conference, 364 (1992)
- 5) Stephan h. Wendel, Lisa A. Mercado, James D. Tobias, Conference Paper UTECH2000, Innovations session 6 (2000)