

硬質ポリイソシアヌレートフォーム用高活性触媒

南陽研究所 有機研究分野 ウレタン発泡グループ

木曾 浩之
徳本 勝美
高橋 義宏

1. はじめに

ポリウレタン (PU) 樹脂は、ポリオールとポリイソシアネートを主原料に製造され、その優れた特性から様々な分野で利用されている¹⁾。一般に、ポリウレタン樹脂の製造には、反応の促進や調整のため触媒が用いられる。ポリウレタン樹脂製造用触媒として金属系とアミン系が知られており、発泡剤を用いるポリウレタンフォームには、成形性や生産性に優れたアミン系が主に使用されている。

近年、世界各国で難燃規制が強化され、建築物の難燃化に対する要求が一段と高まっている。イソシアネートの三量化反応から生成するイソシアヌレート環は、ウレタン、ウレア結合などに比べて結合の熱安定性が高い。このため、ポリイソシアネートをポリオールに対して過剰量使用し製造されるイソシアヌレート変性硬質ポリウレタンフォーム (以下PIRフォームと略記する) は、イソシアヌレート環が部分的に導入されるため、高い難燃性を有する。このPIRフォームは、建築物のパネルやボード、更にはスプレー施工される断熱材として広く利用されている。

一般に、PIRフォームの製造は、三量化反応を促進させる触媒 (三量化触媒) とウレタン化触媒を併用して使用される。三量化触媒としてはカリウム塩や四級アンモニウム塩が汎用的である。カリウム塩は、高温で高い三量化能を示すが、その一方で不適切なライズプロファイル (2段発泡) により成型不良が起こり易い。また、深刻なフライアピリティーのため接着強度が悪化する問題がある。一方、四級アンモニウム塩は、優れたライズプロファイルや流動性を与える。しかしながら、汎用の四級アンモニウム塩 (ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム塩) は三量化能が低く、難燃性が低下する問題が指摘されている。また、水を発泡剤とする処方では貯蔵安定性が悪く、接着性が低下する問題がある。

我々は、種々のヌレート化能を有するアミン化合物を探索した。その結果、高い三量化能をもつ TOYOCAT・TRシリーズを開発するに至った。本報告

では、最近の技術動向を紹介しながら、高活性三量化触媒 TOYOCAT・TR20、TRX、TRV を解説する。

2. 注入成型パネル用硬質ポリイソシアヌレート化触媒 (TOYOCAT・TR20)

ヌレート化触媒としてカリウム塩を用いた場合、発泡中のフォーム流動性が悪化して密度分布が不均一となり、圧縮強度や寸法安定性等の機械物性が低下する。一方、カリウム塩の流動性悪化を改良するため、第三級アミン触媒を併用すると、三量化反応の転化率が低下し、難燃性が悪化する問題があった。TOYOCAT・TR20は、フォーム流動性及び発泡プロファイルの改善に有効で、高い難燃性を示すことがわかった。

[1] TOYOCAT・TR20の触媒活性

Table 1に示すHCFC・141b発泡処方 (System A) を用いて評価した。評価に使用した触媒をTable 2に、評価結果をTable 3に示す。比較的弱い泡化活性を示す第四級アンモニウム塩 (触媒A) は、低活性で初期反応性が遅かった。一方、強い泡化活性を有する TOYOCAT・TR20は、オクチル酸カリウム (EHK) に比べて触媒活性が高く、約50%の使用量で同等のゲルタイムを示した。また、初期反応性 (クリームタイム) も、カリウム塩触媒に比べて8秒以上早い特徴を示した。

[2] 流動性、密度分布

TOYOCAT・TR20は、初期反応性が早く滑らかな発泡プロファイルを示した (Fig. 1)。発泡したフォームの密度分布を調べたところ、カリウム塩触媒を使用した場合に比べて、密度差が60%以上低減可能であった (Table 3)。なお、オクチル酸カリウムは、TOYOCAT・DTに代表される強泡化触媒の併用によって、初期反応の遅れが改善できた。

[3] フォーム難燃性

TOYOCAT・TR20を用いて発泡したフォームの酸素指数は22.8%であり、オクチル酸カリウムの23.2%と

同等であった (Table 3)。さらに、NBSに準拠した煙発生試験では、TOYOCAT・TR20を用いて発泡したフォームの煙密度が20.5 (Dmax/g)であり、カリウム塩触媒に比べて煙発生量を大幅に低減できることが判った。

3. 硬質スプレー用ポリイソシアヌレート化触媒 (TOYOCAT・TRX)

硬質スプレー処方では、高価なフロン系発泡剤 (HFC) や、燃焼性の炭化水素系発泡剤の使用を抑制するため、発泡剤として水の使用量が増加している。このため、ポリエステルポリオールを含むPIR処方、加水分解の問題が大きくなっており、処方の安定性が触媒開発の重要な課題となっている。エステルポリオールの加水分解性を抑制する三量化触媒としてTOYOCAT・TRXを開発した。特に水を増加させた処方において、高いイソシアヌレート化活性を示し、低温でのフォームの接着性改良に効果がある。

[1] TOYOCAT・TRXの触媒活性

Table 1に示すペンタン発泡処方 (System B) を用いて評価した。評価結果をTable 4に示す。TOYOCAT

・TRXは、水部数の低い処方では、使用した触媒中で最も高い活性を示した。処方中の水部数が高くなるに伴い、TRXの触媒活性は、相対的に低下した。これは、TRXが水とイソシアネート間の反応よりも、イソシアネート自身の三量化反応を選択的に促進するためと考えられる。水部数6.0pbwで発泡したフォームのヌレート化率をFT-IRを用いて測定したところ、TRXは最も高いヌレート化率を示すことが判った。

[2] エステルポリオールシステムの保存安定性

Table 1に示すペンタン発泡処方 (System C) を用いて評価した。評価結果をFig. 2に示す。オクチル酸カリウム及び触媒Aを用いて調整した処方は、加熱条件下で1ヶ月以上貯蔵した後、貯蔵開始前からの反応性遅延率が150%程度であった。一方、TOYOCAT・TRXを用いて調整した処方は、同条件下での反応性遅延率が100%程度であり、ポリエステルポリオールの加水分解が抑えられた。即ち、TRXは汎用ヌレート化触媒に比べてポリエステルポリオール及び水を含む処方の貯蔵安定性を大幅に改善できることが判った。更に、第三級アミン触媒であるDM70及びTMFとTRXの併用により、反応性遅延率を30%以下に低減することが可能となった。

Table 1 Foam Formulations

Components	System A (pbw)	System B (pbw)	System C (pbw)	System D (pbw)
Arom Polyester Polyol A 1)	70.0	-	-	-
Arom Polyester Polyol B 2)	-	80.0	-	-
Arom Polyester Polyol C 3)	-	-	100.0	100.0
Polyether Polyol A 4)	20.0	-	-	-
Polyether Polyol B 5)	10.0	-	-	-
Polyether Polyol C 6)	-	20.0	-	-
Surfactant A	1.5	-	-	-
Surfactant B 7)	-	2.0	-	-
Surfactant C 8)	-	-	2.0	2.0
Flame retardant 9)	-	-	-	15.0
HCFC-141b	40.0	-	-	-
n-Pentane	-	0~16	-	11~25
Cyclopentane	-	-	0~16	-
Water	2.0	0.5~6.0	0.5~6.0	0.5~6.0
Catalyst	varied	varied	varied	varied
Isocyanate 10)	index = 250	index = 180	index = 200	index = 200 ~ 450

1) Phthalic Anhydride based, PL305: Toho Rika Kogyo, OHV = 327mgKOH/g

2) PET based, TEROL280: Oxid L.P., OHV = 115mgKOH/g

3) PET based, TEROL588: Oxid L.P., OHV = 241mgKOH/g

4) Aromatic amine based, OHV = 470mgKOH/g

5) Sucrose based, OHV = 456mgKOH/g

6) Sucrose based, Actcol SG-360: Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc., OHV = 375mgKOH/g

7) Niax Silicone L-6900: Momentive Performance Materials

8) SZ-1627: Dow Corning Toray Co., Ltd.

9) Tris(chloropropyl)phosphate, Fyrol PCF: Akzo Nobel N.V.

10) MR-200: Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd., NCO content = ca. 31%

Table 2 Evaluated Catalysts

Abbreviation	Description	Chemical Formula
Quaternary ammonium salts		
Catalyst-A	Trimethyl (2-hydroxypropyl) ammonium 2-ethylhexanoate, 75wt% in EG	
Catalyst-B	Trimethyl (2-hydroxypropyl) ammonium Formate, 50wt% in DPG	
TOYOCAT-TR20	Quaternary ammonium based catalyst	
TOYOCAT-TRX	Quaternary ammonium based catalyst	
TOYOCAT-TRV	Quaternary ammonium based catalyst	
Alkali metal salts		
EHK	Potassium 2-Ethylhexanoate, 75wt% in DEG	
Tertiary amines		
TOYOCAT-DT	N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylenetriamine	
TOYOCAT-DM70	1,2-Dimethylimidazole, 70wt% in EG	
TOYOCAT-TMF	Acid-blocked blowing catalyst	
DMCH	N,N-Dimethylcyclohexylamine	

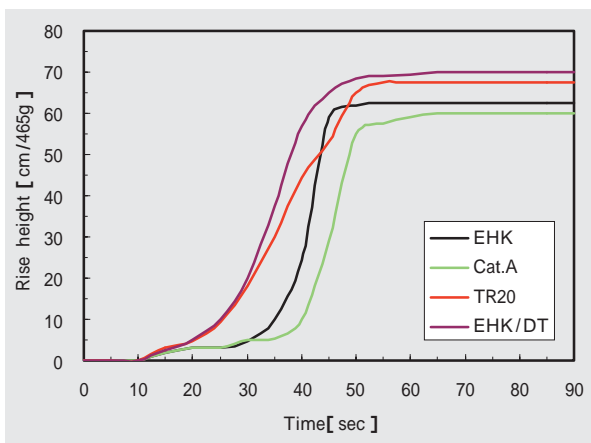


Fig. 1 Comparison of rise profile

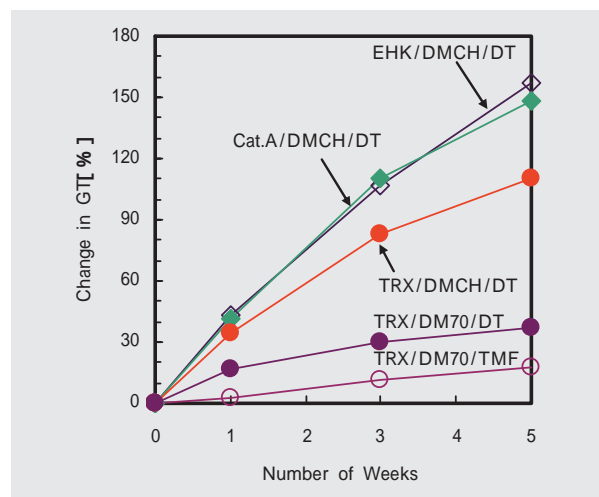


Fig. 2 Storage Stability of Various Catalyst System (H₂O = 3.0pbw)

[3] フォーム難燃性

ISO 5660に準拠した燃焼性試験において、TOYOCAT-TRXを用いて発泡したフォームの発煙量

指数は約390 (m²/kg)であり、汎用触媒であるオクチル酸カリウム、第四級アンモニウム塩(触媒B)の

Table 3 Reaction profiles and foam properties of HCFC - 141b blown PIR foams

Catalyst (pbw)	TR20	Cat. A	EHK	EHK/DT
	6.71	8.80	12.90	6.0/0.8
Reaction profiles (sec) 1)				
Cream time	16	23	24	18
Gel time	45	44	44	44
Tack-free time	58	48	52	55
Rise time	80	78	83	78
Panel mold foam 2)				
Minimum fill density (kg/m ³)	41.2	43.0	41.0	42.0
Core density (kg/m ³)	33.5	35.2	33.2	32.0
Density distribution (kg/m ³)				
Max. -Min.	2.4	6.9	6.8	7.5
Max. pressure rate (psi/sec)	1.9	7.6	8.1	3.0
Moldability 3)	2	4	5	3
Oxygen index (%)	22.8	22.4	23.2	22.4
NBS smoke density (Dmax/gr)	20.5	22.0	28.0	27.1
Friability 3)	4	2	4	4
Adhesive strength (kg/cm ²)	0.25	0.63	0.52	0.25
K-Factor (mW/m.K)	17.2	18.7	21.3	17.7
Odor 3)	1	5	1	3

1) Free rise foam, mold = 2L polyethylene cup.

2) Open mold foam, mold = 50 × 50 × 3.5cm

3) 1 = better, 3 = moderate, 5 = worse

Table 4 Reaction profiles and physical properties of PIR foam system (System B)

H ₂ O (pbw)	0.5				2.0				6.0			
n-Pentane (pbw)	16.0				8.0				-			
Catalyst (pbw)												
EHK	1.96	-	-	-	2.30	-	-	-	5.10	-	-	-
Catalyst-A	-	2.78	-	-	-	4.10	-	-	-	10.0	-	-
TR20	-	-	3.50	-	-	-	3.24	-	-	-	4.36	-
TRX	-	-	-	1.29	-	-	-	2.60	-	-	-	10.0
Reaction profiles												
Cream time	10	11	8	10	11	15	8	20	22	29	14	29
Gel time (sec)	60	60	60	61	60	59	62	60	62	59	60	62
Rise time	100	100	86	97	95	98	102	96	87	69	98	75
Free mold foaming												
Core density (kg/m ³)	32.0	34.6	31.9	32.5	32.0	32.5	33.0	32.3	26.7	28.8	24.3	25.7
Maximal core temp. ()	103	102	105	102	123	127	121	127	148	139	139	146
FT-IR measurement												
Relative intensity to Ph ring												
Unreacted NCO	0.29	0.20	0.23	0.24	0.34	0.24	0.46	0.28	0.29	0.38	0.56	0.33
Isocyanurate linkage	1.11	1.37	1.24	1.28	1.26	1.46	1.27	1.32	1.48	1.45	1.41	1.52

約530 (m²/kg)と比べて煙発生量を大幅に低減できることが判った (Fig. 3)。また、TRXを用いて発泡したフォームは、表面に炭化層を形成することでフォーム中心部まで燃焼が進行せず、汎用のヌレート化触媒に比べて形状保持性に優れることが判った。

4. 連続ラミネーションボード用硬質ポリイソシアヌレート化触媒 (TOYOCAT-TRV)

TRXは、触媒活性が高く、難燃性改良に有効な触媒

であるが、イソシアネートが大過剰になると (ポリオールに対して3当量以上)、ライズプロファイルが二段発泡になり、フォームの成型性が悪化する。広いインデックス域においてフォームの成形性と難燃性が改良できる新規な四級アンモニウム塩触媒としてTOYOCAT-TRVを開発した。

[1] TOYOCAT-TRVの触媒活性

Table 1に示すn-ペンタン発泡処方 (System D) を用いて評価した。評価結果をFig. 4に示す。TOYOCAT

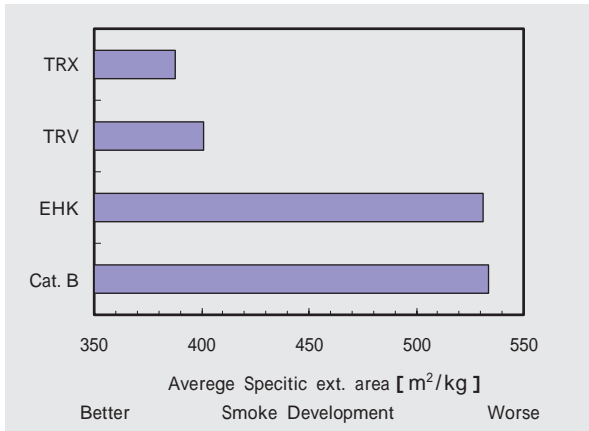


Fig. 3 Comparison of fire performance of various catalysts (Index = 300)

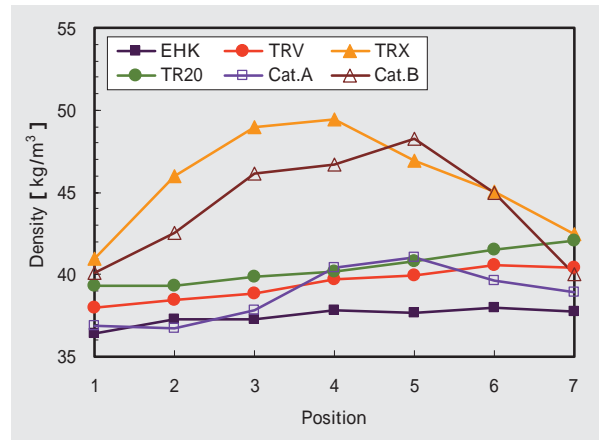


Fig. 5 Density distribution of various catalysts, (Index = 450)

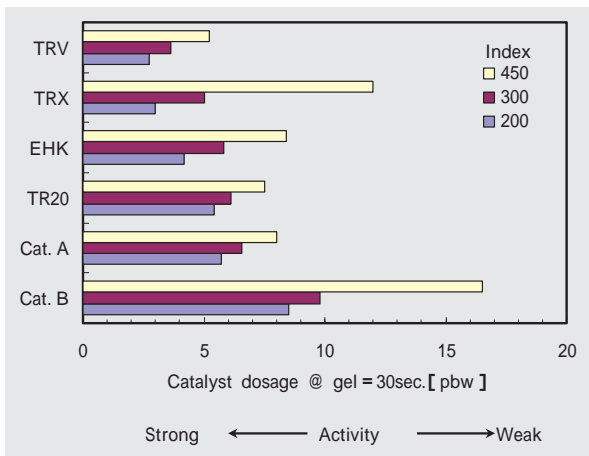


Fig. 4 Comparison of catalytic activity (System D)

・TRVは、オクチル酸カリウム (EHK)、第四級アンモニウム塩 (触媒A) に比べて触媒活性が高く、約50%の使用量で同等のゲルタイムを示した。

[2] フォーム流動性

TOYOCAT・TRVを用いて発泡したフォームの密度分布差を調べたところ、オクチル酸カリウムとほぼ同等であった (Fig 5)。一方、触媒Bは、INDEX = 450の条件では、流動性が大幅に悪化して、密度分布差の大きいフォームを与えることを確認した。

[3] フォーム難燃性

ISO 5660に準拠した燃焼性試験において、TOYOCAT・TRVを用いて発泡したフォームの発煙量指数は約400 (m²/kg) であり、TOYOCAT・TRXと同等に煙発生量を低減できることが判った (Fig.3)。また、TRVを用いて発泡したフォームは、表面に炭化層を形成することでフォーム中心部まで燃焼が進行せず、汎用のヌレート化触媒に比べて形状保持性に優れることが判った。

5. おわりに

ポリウレタンフォームの難燃化改良に対応するため、それぞれの用途に応じた高活性三量化アミン触媒 (TOYOCAT・TR20、TRX、TRV) を開発した。TOYOCAT・TRシリーズは、従来のカリウム塩や四級アンモニウム塩の問題点であった成形性の悪化を改良し、高い難燃性を有するフォームを与えることができる。

今後もポリウレタンフォームの難燃化に対する要求は一層高まっていくと推測され、今回開発したTOYOCAT・TRシリーズが市場に浸透していくものと考えている。