

● R Z E T A[®]

-アミンエミッション・臭いを抑えたウレタン発泡触媒-

有機材料研究所 アミン誘導体グループ

藤原 裕志
高橋 義宏
鈴木 孝生
木曾 浩之

1. はじめに

ポリウレタン樹脂は、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⁾。中でも自動車分野においては、フォームと呼ばれる発泡ポリウレタンが、シート内部のクッション材料、ヘッドレスト、アームレスト、ハンドルなどの自動車内装材に用いられており、大きな需要がある。

三級アミン化合物は、ポリウレタンフォームの骨格形成（樹脂化）や発泡・膨張の反応（泡化）における触媒として機能し、フォーム製造に不可欠な物質である。しかし、アミン触媒は製造後のウレタンフォームから徐々に揮発し（アミンエミッション）、臭気、眼への刺激、内装材の変色や白濁、ガラスの曇りなどの問題を引き起こすことが明らかとなり、現在、これらの早期解決が求められている（図1）。

2. アミンエミッションに対するアプローチ

[1] 反応型触媒とその課題

アミンエミッションに対する有効な解決策として、反応型触媒が提案されている^{2), 3)}。反応型触媒は分子中にイソシアネートと反応する置換基を持ち、フォーム製造時に触媒として働くと同時に、フォーム骨格に

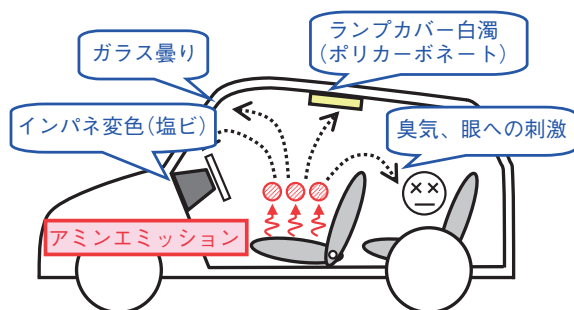


図1 アミン触媒の問題点

触媒が固定化される（図2）。これにより、アミンエミッション発生を抑えることができる。

しかし一方で、反応型触媒はイソシアネートと結合することで、フォーム骨格の成長を停止させる。そこで生じた末端部位は加水分解されやすく、湿熱条件下でのフォームの耐久物性が大幅に低下する。添加する触媒量を少なくできれば、物性低下の影響は小さくなると考えられるが、既存の反応型触媒は触媒活性（樹脂化能）が低く、触媒量が多く必要である。また、一部反応型触媒にはイソシアネートとの反応性が低いものがあり、未反応のままウレタンフォームに残存するため、アミンエMISSIONの原因となっている。以上の背景より、高活性（強樹脂化）な反応型触媒が市場から要求されている。

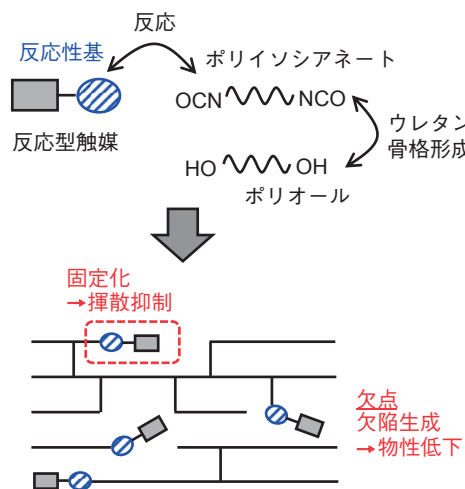


図2 反応型触媒の原理と課題

[2] 強樹脂化触媒の開発

我々は、種々のアミン化合物の構造と触媒活性の関係を検証し、環状構造に代表される立体障害の小さい窒素部位が強力な樹脂化能を持つことを明らかにした⁴⁾。この結果を基に、強樹脂化能を持つトリエチレンジアミン（「TEDA[®]」以下[®]を省略）を主骨格と

表1 軟質HRモールド処方

	水酸基価 [mgKOH/g]	使用量 [pbw]
三官能ポリエーテルポリオール	28.0	100.0
連通化剤	29.0	2.0
水		3.3
シリコーン整泡剤		1.0
アミン触媒		varied
	NCO 含量 [wt%]	インデックス
イソシアネート (MDI)	28.7	100

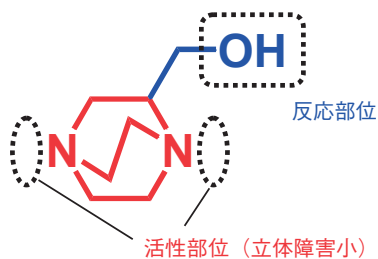


図3 RZETA結晶の構造

し、反応性基の水酸基を導入した化合物を強樹脂化反応型触媒（「RZETA[®]」、以下[®]を省略、読み：アールゼータ）として設計した（図3）^{5), 6)}。

3. 評価処方

開発したRZETAを自動車シートなどに用いられる

表2 発泡条件

液温度	20℃
攪拌速度	6,000 rpm (5 sec)
モールド温度	60℃
モールド寸法	25×25×8 cm

軟質HRモールド処方では評価した（表1）。発泡条件を表2に示す。アミン触媒として表3に示した化合物を用い、触媒間の比較を行った。

4. RZETAの特性

[1] 触媒活性（樹脂化反応活性）

図4にモデル反応⁷⁾より算出した種々のアミン触媒の樹脂化反応速度定数を示す。RZETAの樹脂化反応活性は、他の反応型触媒よりも2-3倍高く、非反応型のTEDAに匹敵する値を示した。硬化時間（ゲ

表3 評価アミン触媒一覧表

触媒名	構造	触媒名	構造
TEDA-L33	 (TEDA) : 33% DPG : 67%	Cat.A	
RZETA	 (RZETA結晶) : 33% DPG : 67%	Cat.B	
TOYOCAT-ET	 : 70% DPG : 30%	Cat.C	
RZETA-SP	Special blend of RZETA	Cat.D	
		Cat.E	
		Cat.F	 : 70% (混合物) DPG : 30%

ルタイム)を60秒に合わせた際に、必要となる触媒部数を図5に示す。RZETAのアミン成分量は反応型触媒の中で最も少なかった。また、泡化触媒(Cat.A、Cat.B)と併用することで、触媒部数をさらに減らすことができた。これはTEDA-L33とTOYOCAT®-ET(以下®を省略)に見られるような樹脂化触媒と泡化触媒の協奏効果と考えられる。以上により、RZETAはその強樹脂化性能からアミン使用量を大幅に低減可能である。

[2] アミンエミッション量

自動車分野で標準的なVDA278法(昇温脱離法)によりウレタンフォームからのアミンエミッション発生量を測定した(図6)。非反応型触媒であるTEDA-L33/ET系はVOC条件(90℃×30分)で多量のエミッションを排出した。また、既存の反応型触媒系は、VOC条件ではエミッションがほとんど無いものの、続くFOG条件(120℃×60分)ではエミッションが発生した。これらに対し、RZETA系はVOC、FOG条件共にエミッションが検出されず、アミンエミッション量を大幅に低減できることが明らかとなった。

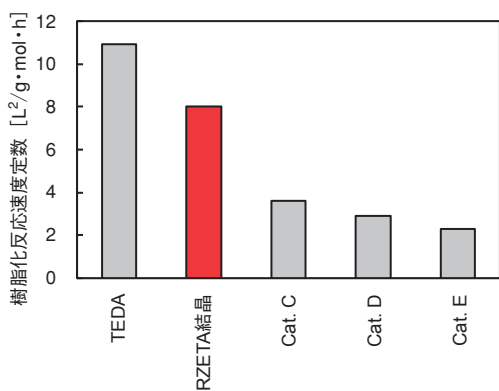


図4 アミン触媒の樹脂化反応速度定数

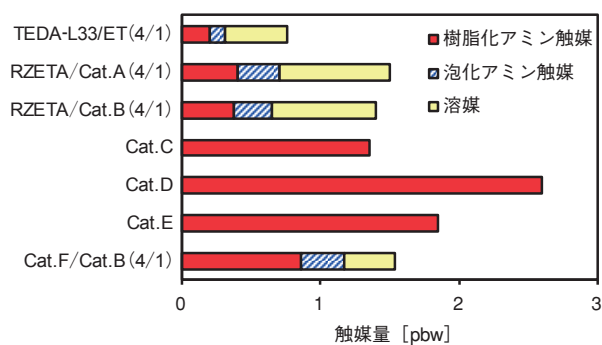


図5 アミン触媒の使用量比較(ゲルタイム60秒)

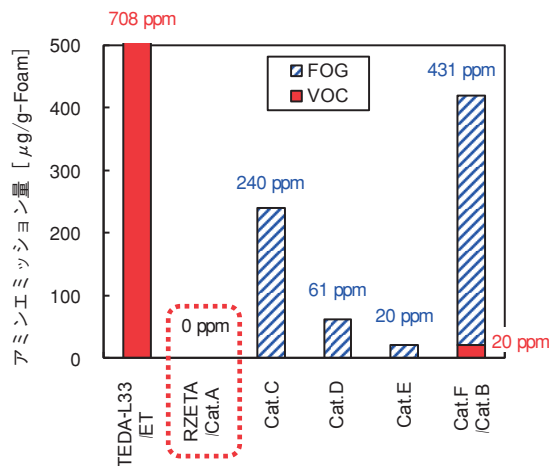


図6 ウレタンフォームからのアミンエミッション発生量(VDA278法:90℃×30分[VOC条件]後、続けて120℃×60分[FOG条件]処理)

[3] 臭気

ウレタンフォームから発生する臭気を臭気判定士による嗅覚測定法により測定した(図7)。RZETAはTEDA-L33の約半分まで臭気濃度を低減可能であった。また、RZETAで発泡したフォームからはアミン化合物に由来する刺激臭や生臭いにおいが感じられなかった。以上より、RZETAを使用することで、ウレタンフォームの臭気を大幅に抑えられることがわかった。

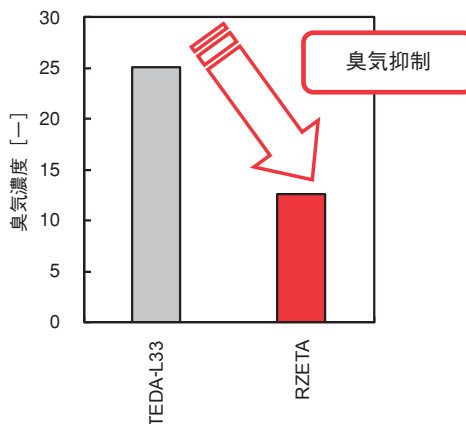


図7 ウレタンフォームの臭気比較

[4] 樹脂汚染性

アミン触媒の樹脂汚染性を調べるため、密閉容器中にポリウレタンフォームと樹脂を共存させ、一定時間の加熱後、樹脂の外観を観察した。ポリカーボネート

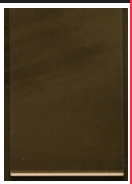
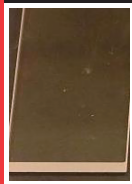
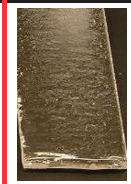

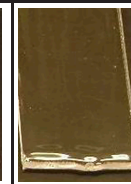
触媒	ブランク	RZETA /Cat.B(4/1)	Cat.C	Cat.E	TEDA-L33 /ET(4/1)
PC板					
状態	透明	透明	溶解	白化	溶解

図8 PC樹脂汚染性 (フォーム：100×100×60 mm、水5 g、100℃×24時間)


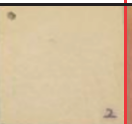

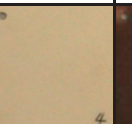
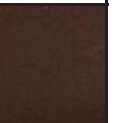
触媒	ブランク	RZETA /Cat.A(4/1)	Cat.C	Cat.D	TEDA-L33 /ET(4/1)
塩ビ板					
色度変化 (ΔE)	1.5	5.0	27.6	10.1	59.1

図9 塩ビ樹脂汚染性 (フォーム：70×70×30 mm、100℃×72時間)

(PC) 樹脂の場合、RZETAを使用したフォームは汚染が全く起こらず、樹脂は透明なままであった(図8)。一方、Cat.CやCat.Eの他反応型触媒や非反応型のTEDAはPC樹脂表面の白化や溶解を引き起こした。これは揮発アミン成分によりPC樹脂が加水分解され低分子量化したことが原因と考えられる。

また、塩ビ樹脂の汚染試験の結果、RZETAは試験後の塩ビ樹脂変色が他反応型触媒よりも小さかった(図9)。RZETAはアミンエミッション発生が抑制できることから、樹脂汚染の小ささに繋がったと考えられる。

[5] 耐久性

図11に各触媒で製造したフォームの湿熱劣化試験結果(HACS法、図10)を示す。RZETAは他反応型触媒よりも圧縮歪みが小さく、良好な耐久性を示し

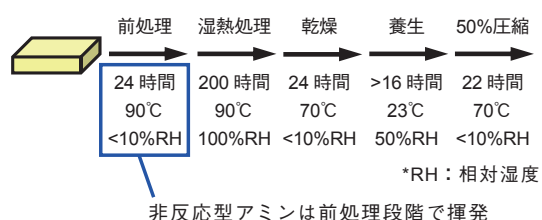


図10 HACS法の条件

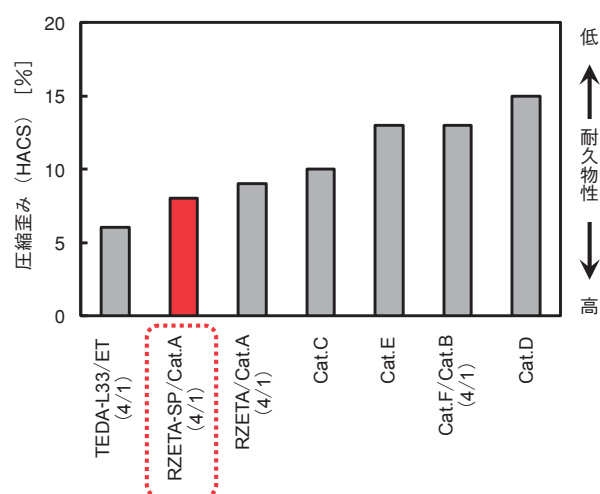


図11 ウレタンフォームの耐久性比較

た。これはRZETAが高い触媒活性により触媒使用量を低減できた効果であると考えられる。また、さらなる検討の結果、RZETA混合グレードであるRZETA-SPがさらに耐久性を向上できることを見出した。

5. おわりに

高い触媒活性を持つ反応型アミン触媒のRZETAは、ウレタンフォームからのアミンエミッションの発生を

大幅に低減できることが明らかとなった。これにより、ウレタンフォームの臭気を抑えられ、PCや塩ビ樹脂の汚染を軽減することが可能となった。さらに、アミン成分の使用量が少ないことから、高い耐久物性を達成することができた。

自動車分野では、今後エミッション低減に対するニーズがますます高まると考えられ、RZETAはこの要求に対し大きく貢献できるものと確信している。

6. 引用文献

- 1) 岩田敬治 編、ポリウレタン樹脂ハンドブック (日刊工業新聞社)、(1987)
- 2) R. L. Zimmerman, R. A. Grigsby, G. Felber, H. H. Humbert, *UTECH* (2000)
- 3) S. H. Wendel, L. A. Mercado, J. D. Tobias, *UTECH* (2000)
- 4) H. Kiso, Y. Tamano, *PU Magazine*, **1**, 32 (2007)
- 5) 鈴木、高橋、徳本、木曾、東ソー研究・技術報告、**55**、27 (2011)
- 6) T. Suzuki, K. Tokumoto, Y. Takahashi, H. Kiso, R. V. Maris, J. Tucker, *TOSOH Research & Technology Review*, **57**, 13 (2013)
- 7) A. Farkas, K. G. Flynn, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 642 (1960)

RZETA[®]、TEDA[®]、TOYOCAT[®] は東ソー株式会社の登録商標です。