

● ハイドロフルオロオレフィン発泡ウレタンフォーム用触媒 (TOYOCAT-SX60) の開発

有機材料研究所 アミン誘導体グループ

瀬底 祐介
徳本 勝美

1. はじめに

ポリウレタンフォームは、ポリイソシアネートとポリオールからウレタン結合を生成する樹脂化反応と、ポリイソシアネートと水がウレア結合と二酸化炭素を生成する泡化反応の同時進行により形成される (Fig. 1)。

硬質ポリウレタンフォームは、微小な独立気泡 (セル) の集合体で、熱伝導率が低いことから、家電用や建築用の断熱材として広く利用されている¹⁾。

硬質ポリウレタンフォームの製造には、水、炭化水

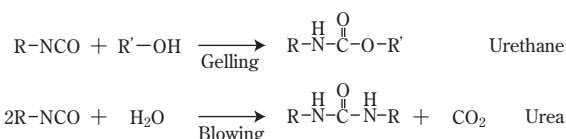


Fig. 1 Gelling Reaction and Blowing Reaction

素、ハイドロフルオロカーボン (HFC) 等の発泡剤が用いられる。水はポリイソシアネートと反応して二酸化炭素を発生させるので化学的発泡剤であり、一方、常温付近で液状の炭化水素や HFC 類は、反応熱によって気化膨張するため物理的発泡剤として作用する。なお、気化してセル内に封入された発泡剤固有の熱伝導率は、硬質ウレタンフォームの断熱性能に大きく影響する。

現在、先進国では地球温暖化係数 (GWP) の高い HFC 類を全廃し、環境負荷の極めて小さいハイドロフルオロオレフィン (HFO) 類へ転換する流れが加速している²⁾。

2. 現場発泡硬質ポリウレタンフォーム

現場発泡硬質ポリウレタンフォームは、2成分の原料配合液と発泡機を施工場所に持ち込み、連続的に混合・反応させながら対象物に吹付ける方法で製造され

Table 1 Physical Properties and Environmental Performance of Various Blowing Agents

Classification Abbr.	Physical				Chemical
	HFCs		HFO		
	HFC-245fa	HFC-365mfc	HFO-1233zd(E)	HFO-1336mzz	H ₂ O
CAS#	460-73-1	406-58-6	102687-65-0	692-49-9	7732-18-5
Formula					H ₂ O+2NCO →Urea+CO ₂
M.W.	134	148	131	164	18
Physical Properties					(for CO ₂)
Boiling Point [°C]	15	40	19	33	-79
Flash Point [°C]	None	-27	None	None	None
ODP	0	0	0	0	0
GWP, 100yr	1030 ^{a)}	794 ^{a)}	1 ^{b)}	1 ^{b)}	1 ^{a)}
Lambda [mW/mK]	12.5 ^{c)}	10.5 ^{c)}	10.2 ^{d)}	10.7 ^{c)}	16.4 ^{c)}

a) IPCC 4th Assessment Report WG1. Feb. 2007

b) IPCC 5th Assessment Report WG1. Jan. 2014

c) Gas Phase Thermal Conductivity at 25°C

d) Gas Phase Thermal Conductivity at 20°C

ODP: Ozone Depletion Potential

GWP: Global Warming Potential

る。吹付けた原料配合液は、対象物到達の直後に発泡・硬化して短時間内にシームレスな断熱層を形成可能なため、住宅断熱や冷凍・冷蔵倉庫の断熱等に利用されている³⁾。

原料配合液は、ポリイソシアネート成分である A 液と各種助剤（発泡剤、触媒、整泡剤、難燃剤等）を含むポリオール成分から構成される B 液の 2 成分で構成され、それぞれドラム容器等の荷姿で流通している。

3. 既存アミン触媒の課題と触媒設計

現場発泡硬質ポリウレタンフォームは、壁や屋根裏等に吹付け施工するため、初期発泡反応が遅いと、液垂れして施工不良の原因となる。初期発泡反応の促進には、水とポリイソシアネートの反応をより選択的に活性化する泡化触媒が有効である。

一方、HFO 類を発泡剤として用いる原料配合液のポリオール成分側（B 液）には、発泡剤とアミン触媒が含まれる。しかしながら、商業化された HFO-1233zd (E) は、一般的なアミン触媒の共存下で分解が促進される問題があり、アミン触媒の改良が要求されている (Fig. 2)。

ドラム容器にて保管・流通する原料配合液は、その

貯蔵期間中にアミン触媒が HFO 分解を促進する結果、反応性や発泡倍率の低下が引き起こされる。HFO 分解が更に進むと、発泡反応が異常となりポリウレタンフォームのセル荒れや陥没を生じるため、原料配合液の製品価値が失われる。

各種アミン触媒の初期発泡反応性と HFO 発泡原料配合液の貯蔵安定性を Table 2 にまとめた⁴⁾。汎用泡化触媒は、何れも初期発泡性に優れるが、HFO 分解を促進するため貯蔵安定性が極めて悪い。一方、塩基性の低いイミダゾール類は、貯蔵安定性に優れるが、泡化反応の触媒活性は小さいため初期発泡性が悪い。

HFO 発泡処方用に立体障害アミンや酸ブロック型アミンの利用も提案されている。立体障害アミンは、貯蔵安定性に優れる反面、触媒活性は極めて小さく、大量に使用しても初期発泡性が遅い。第三級アミンを有機酸で中和して製造される酸ブロック型アミンは、貯蔵安定性が改善するものの、触媒活性が著しく低下する課題がある。

以上の背景より、泡化活性が高く且つ HFO を含む原料配合液の貯蔵安定性に優れる触媒が市場から必要とされている。

酸ブロック型アミン触媒の欠点である初期発泡性の低下を回避するため、酸-塩基の中和反応に依存しな

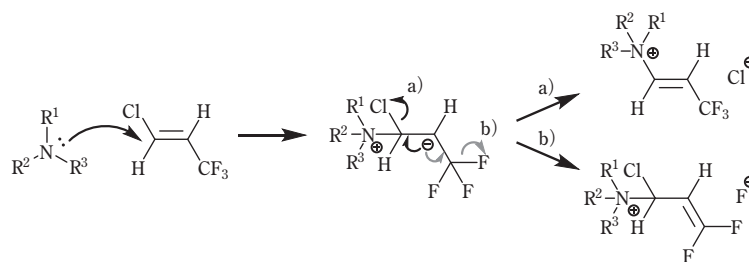


Fig. 2 Degradation Reaction of HFO-1233zd(E) by Tertiary Amine

Table 2 Characteristics of Various Amine Catalysts in HFO blown System

Type of Amine Catalyst	Typical Formula	Catalytic Activity		Front-end Reaction	Storage Stability
		Blow	Gel		
Conventional		High	Low	Excellent	Poor
		Low	High	Poor	Good
		Low	High	Poor	Poor
Sterically Hindered		Low	Low	Poor	Excellent
Acid Blocked	$\begin{matrix} R^2 \\ \\ R^1-N \\ \\ R^3 \end{matrix} + R^3COOH \rightleftharpoons \begin{matrix} R^2 \\ \\ R^1-N^+-H \\ \\ R^3 \end{matrix} R^3COO^-$ amine acid inactivated	High	Low	Poor	Good

い新規安定化剤（HFO 分解反応阻害剤）を見出した。その後、新規安定化剤と第3級アミンの種類と量比を最適化して、新規な泡化触媒 TOYOCAT-SX60 を設計した⁵⁾。

4. 実 験

開発した TOYOCAT-SX60 を **Table 3** に示す硬質ポ

リウレタンフォーム処方で評価した。発泡試験及び貯蔵試験の条件を **Table 4** に示す。

5. TOYOCAT-SX60 の特性

[1] アミン触媒単独系における評価

Fig. 3 の評価スキームに従い、所定量のポリオール、HFO、各種助剤に対して添加するアミン触媒のみを変

Table 3 Formulation for Storage Stability Evaluation of Premix

Composition	Recipe A	Recipe B	OHV[mgKOH/g]
	[pbw]	[pbw]	
Polyether Polyol	100.0	—	447
Aromatic Polyester Polyol	—	50.0	319
Mannich Polyether Polyol	—	50.0	349
Water	2.0	1.0	6228
Silicone Surfactant	1.0	1.0	—
HFO-1233zd(E)	15.0	40.0	—
Amine Catalyst	varied	varied	←
Metal Catalyst	—	varied	←
	NCO Index	NCO Index	NCO content (%)
Polymeric-MDI	100.0	110.0	31.0

Table 4 Testing Conditions for Premix Stability Evaluation

Foaming Conditions, Hand-Mixing		Recipe A	Recipe B
Liquid Temp.	[°C]	20	15
Mixing Speed	[rpm]	6000	6000
Mixing Time	[sec]	3	3
Mold Type	—	PE Cup	PE Cup
Mold Volume	[mL]	1000	1000
Storage Conditions for HFO containing Polyol Premix			
Temperature	[°C]	40	50
Closed Container	—	SUS304, Pressure Bottle	SUS304, Pressure Bottle

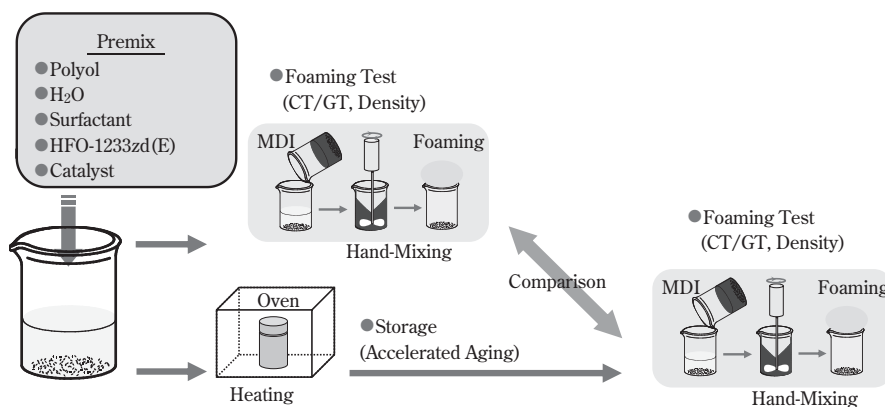


Fig. 3 Flow Diagram for Premix Stability Evaluation

化させて調製した原料配合液を用いて、ハンド発泡試験を行い、反応性及びフォーム密度を測定した (Recipe A)。触媒添加量は、ゲルタイム (硬化時間) が 30 秒同等となるように調整した。評価結果を Table 5 に示す。

TOYOCAT-SX60 は、酸ブロック型触媒よりも約 30% 少ない添加量で、汎用の泡化触媒と同等のクリームタイム (発泡開始時間) を与え、初期発泡反応性は良好であった。

一方、酸ブロック型触媒は、クリームタイムが僅かに早く、フォームが低密度化する傾向を示した。これはブロック剤であるギ酸がポリイソシアネートと反応して、一酸化炭素及び二酸化炭素ガスを生じるためと推測する。

次に、反応性及びフォーム密度を測定した原料配合液を 40°C 加熱条件で一定期間貯蔵後に反応性及びフォーム密度を再測定した。

汎用の泡化触媒及び酸ブロック型触媒は、初期発泡反応性の遅延が著しい。例えば、42 日間貯蔵後のクリームタイムは、貯蔵前に比べ 4 倍以上となり、実用上の大きな問題と予想される (Fig.4)。また、貯蔵期間が伸びるに従い、セル径肥大等のフォーム外観に異常が観られ、最終的には発泡中にフォームが陥没を起すクラップス現象が観られた。一方、TOYOCAT-SX60 の反応性遅延は僅かであり、フォームの外観変化も極めて小さかった。

[2] 金属触媒併用系における評価

実際の現場発泡硬質ウレタンフォーム処方では、反応性向上や難燃性改善等の目的から、アミン触媒と各

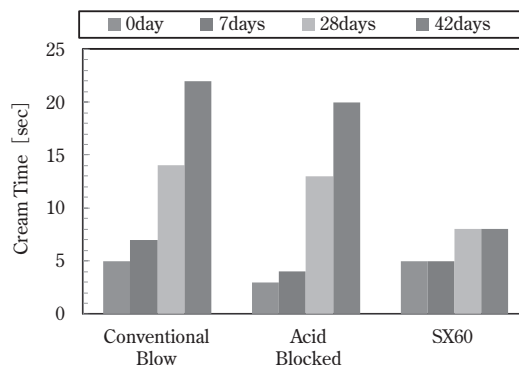


Fig. 4 Change in Cream Time [Storage at 40°C] (Only Use Amine Based Catalyst)

種金属触媒を併用することが一般的である。従って、アミン触媒と金属触媒には良好な相溶性が求められる。

各種金属触媒 (ピスマス、亜鉛、カリウム系) とアミン触媒を等量混合し、常温一週間放置し、両触媒の相溶性を確認した (Table 6)。

汎用の酸ブロック型アミン触媒は、多くの金属触媒に対する相溶性が乏しく、ゲル化や析出物発生が観られた。一方、TOYOCAT-SX60 は評価した全ての金属触媒に対して均一に溶解した。即ち、TOYOCAT-SX60 は、金属触媒の選択や併用に制約が小さいことを確かめた。

次に、各種金属触媒と TOYOCAT-SX60 を併用した場合の初期発泡性と貯蔵安定性を評価した (Recipe B)。触媒添加量は、ゲルタイム (硬化時間) が 30 秒同等となるように調整した。夏場等の厳しい条件を想定して、貯蔵温度は 50°C に設定した。評価結果を

Table 5 Results of Stability Testing with Various Amine Catalysts


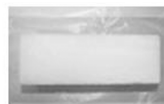

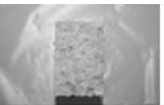


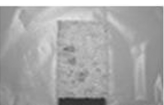

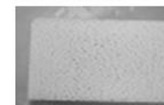
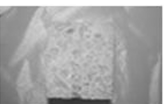
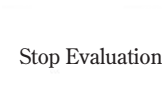
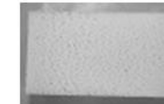


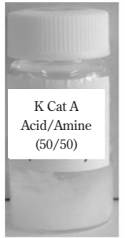
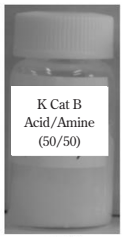



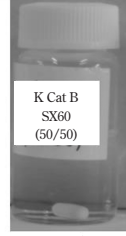
Amine Catalyst		Conventional		Acid Blocked		SX60	
Dosage [pbw]		4.5		20.7		14.6	
0day	Cream [sec]	5		3		5	
	Gel [sec]	32		29		30	
	Density [kg/m³]	33		17		31	
7days	Cream [sec]	7		4		5	
	Gel [sec]	Collapse		Collapse		32	
	Density [kg/m³]	106		28		33	
28days	Cream [sec]	14		13		8	
	Gel [sec]	Collapse		Collapse		39	
	Density [kg/m³]	86		41		35	
42days	Cream [sec]	22		20		8	
	Gel [sec]	Collapse		Collapse	Stop Evaluation	38	
	Density [kg/m³]	64		—		37	

Table 6 Compatibility between Amine Catalyst and Metal Catalyst

	Bi Catalyst	Zn Catalyst	K Catalyst A (EG=62wt%)	K Catalyst B (DEG=25wt%)
Blocked Amine (Acid/Amine)	 Poor	 Poor	 NG	 NG
SX60	 OK	 OK	 OK	 OK

[Table Legend] : OK : Uniformly dissolved, Poor : Suspended, NG : Gelation or Precipitation
EG : Ethylene Glycol, DEG : Diethylene Glycol

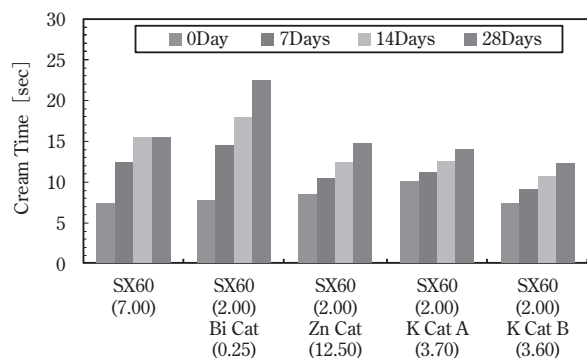


Fig. 5 Change in Cream Time [Storage at 50°C]
(Combination Use of Amine/Metal Catalyst)

Fig. 5 に示す。触媒名称の下部に添加量 [pbw] を記す。

TOYOCAT-SX60 の添加量を 7.00[pbw] から 2.00 [pbw] まで減らした場合も、金属触媒を併用することで同等の初期発泡性が得られた。特に TOYOCAT-SX60 とカルボン酸カリウム塩触媒の併用系は、高温貯蔵条件でも、クリームタイムの遅延が小さく、HFO 発泡処方に最適な触媒系であることが示唆された。

6. おわりに

HFO 発泡硬質ポリウレタンフォーム用に反応型アミン触媒 TOYOCAT-SX60 を開発した。高い泡化活性を有する SX60 は、現場発泡ポリウレタンフォーム

に必要な初期発泡性に優れている。さらに、従来のアミン触媒の課題であった原料配合液中での HFO 分解を大幅に抑制可能であり、高温貯蔵条件においても原料配合液の長寿命化を達成できた。

今後、世界各国で環境負荷の小さい HFO 発泡剤を用いた硬質ウレタンフォームの普及が進むと考えられ、TOYOCAT-SX60 が大きく貢献できるものと確信している。

7. 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)、224 ~ 283、(1987)
- 2) ポリウレタン最新開発動向 (株式会社情報機構)、151 ~ 170、(2009)
- 3) 機能性ポリウレタンの最新技術 (株式会社シーエムシー出版)、209 ~ 219、(2015)
- 4) Tokumoto et al., *Polyurethanes 2013 Proceedings* (2013)
- 5) Sesoko et al., *Polyurethanes 2016 Proceedings* (2016)

