

低密度・高性能 All-MDI シートバック処方の開発

山 本 純 也^{*1}
 泉 直 考^{*1}
 石 橋 圭 太^{*1}
 吉 井 直 哉^{*1}

The Nobel All-MDI Flexible Polyurethane Foam System for the Low Density High Durable Automotive Seat Backrest

Junya YAMAMOTO
 Naotaka IZUMI
 Keita ISHIBASHI
 Naoya YOSHII

In the coming years, the Ministry of Health, Labor and Welfare intends to list TDI as a poisonous or deleterious substance under the poisonous and deleterious substance control law in Japan. In Japan usually TDI/MDI blend (T/M) systems have been used as raw materials for PU mold flexible foam, but this has changed now. Because of its low viscosity, high concentration of isocyanate groups and low functionality compared to polymeric MDI, T/M blends contribute to low density and high mechanical properties of flexible PU foam. However, it also has certain drawbacks such as hazardous working conditions because of its high vapor pressure, low durability due to low functionality and poor riding comfort resulting from large urea domain formation. In contrast to that, it has been proven that the urethane-modified MDI base system could overcome these disadvantages that were found in our previous paper presented at CPI 2014, even though the density reduction is still a priority issue to be solved.

On the basis of this context, the novel All-MDI seat backrest system, which exhibits less than 40 kg/m³ core density, has been investigated with our modified isocyanate technologies. Here, the newly modified MDI system, which provides a wide process range for low density foam, high durability and excellent surface softness, will be introduced. We will further demonstrate that newly developed polyol and catalyst systems exhibit low VOC emission and better foam properties in the seat backrest systems.

1. 緒 言

環境問題や安全性に対する消費者意識が高まる中で、次世代の自動車（電気自動車・自動運転・エコフレンドリー etc.）には軽量化による燃費改善、車室内環境の向上が強く求められるようになった。これに関

連し、自動車用シート（座席・背もたれ）に関しても軽量、低VOC・低臭気で安全性の高い製品開発が求められている。

自動車用シートに用いられる軟質ポリウレタンフォームは、大きく2つに分類することができる。一つはTDI/MDIブレンドイソシアネートを使用するT/M処方であり、もう一つは特殊な変性MDIを使用したAll-MDI処方である。一般的に、T/M処方は低

*1 ウレタン研究所 軟質フォームG

密度化（軽量化）が容易かつ、優れた機械物性（破断時強度・伸び・引き裂き強度）を示すため、日本のシートバック（背もたれ）用軟質フォームのほとんどに、T/M 処方ベースとした密度 40 kg/m^3 以下の低密度フォームが使われている。しかし、T/M 処方は耐久性、乗り心地性に課題があることが知られている^{[1]-[2]}。加えて、T/M イソシアネートは蒸気圧が高く、シート成形工程の作業環境悪化が問題視されており、また昨今、日本の厚生労働省により TDI 原体を毒劇物法の毒物に指定する動きがある。一方、イソシアネートに MDI のみを用いた All-MDI 処方では、低い反発弾性率でも高い耐久性を確保出来るため振動吸収性の付与が容易であり、フォームの表面触感が柔らかく、体圧分散性にも優れるという特徴がある^{[3]-[7]}。さらに MDI は、蒸気圧が TDI の 1/100 程度と低く、作業環境に与える影響が非常に小さいことから、日本の自動車用シートクッションは徐々に MDI 系へと移行している。しかし、これら優れた性能を示す従来の All-MDI 処方には、性能を維持しつつ軽量化することが困難という課題があった。

上記課題に対し、我々は過去の検討において、重量低減、乗り心地性能、耐久性、VOC・臭気などを改良した低密度・高性能 All-MDI シートクッション（座席）の提案を行った^[8]。同処方では、軽量化が困難な従来 MDI 処方の改良を目指し、新しい MDI ベースのイソシアネートを開発した。この MDI は、変性構造・平均イソシアネート官能基数・アイソマー含量・MDI 含量などが最適化されたもので、フォーム中のウレア凝集体のサイズのコントロールにより、従来の密度 60 kg/m^3 より低い密度でも優れた性能を付与できるという特長を有する（Fig. 1）。既に日本の自動車メーカーのシートクッション用原料として採用済みであるが、このイソシアネートを用いてもなお、密度 40 kg/m^3 以下のシートバックへの対応は困難であった。

この度、我々は All-MDI イソシアネートによる低密度、環境対応型シートバック技術の完成を目指し、上記変性 MDI に加え、当社独自開発の高純度 PPG、高活性反応型樹脂化触媒 RZETA-HD などの導入により、耐久性や、VOC・臭気が改良された低密度処方を開発した。なお、本技術の開発目標には、低密度において良好な機械的特性を付与することに加え、従来 T/M 処方より高い生産性、Index 異硬度成型性といった生産性面のメリットも含んでいる。本技術は、車体軽量化-燃料効率改善に加え、低 VOC・低臭気による車室内環境改善、高生産性によるエネルギー効率改善などに寄与し、社会に貢献できるものである。

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 Table 1 に示した条件に基づき、ハンド発泡で成型した。Table 2 に本研究で使用した原材料を示す。Modified MDI は自動車メーカーでシートクッション用として既に採用されており、薄型かつ低密度のシートクッション用に開発されたイソシアネートである。また、PPG A と PPG B は汎用品であり、PPG C は東ソーの新規触媒技術に基づき合成されたポリエーテルポリオールである。

Table 1 Conditions for Foam Sample Preparation

Mold size	300×300×100mm, aluminium
Components temp.	25 °C ± 1 °C
Mold temp.	65 °C ± 1 °C
De-mold time	4min.
Crashing condition	Once after de-mold in 10sec
Conditioning before testing	23 °C ± 50%RH

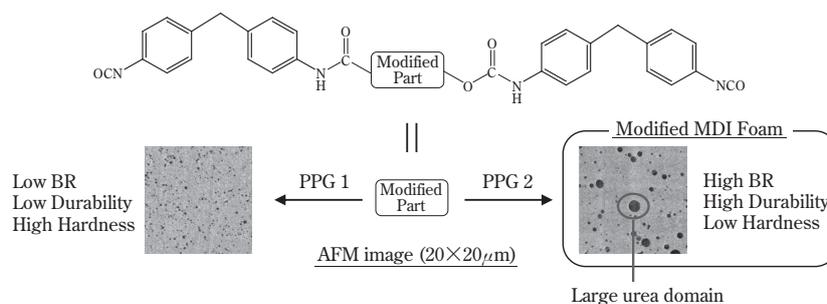


Fig. 1 Characteristic of the modified MDI (Control size and distribution of urea domain)

Table 2 Raw Materials

Category	Name	Description	Specification
Isocyanate	T/M	TDI / polymeric-MDI = 80/20	NCO value = 44.6%
	Modified MDI	Urethane modified MDI	NCO value = 31.7%
Polyol	PPG A	Polyether polyol	OHv = 28mg KOH/g
	PPG B	Polyether polyol	OHv = 24mg KOH/g
	PPG C	Polyether polyol	OHv = 24mg KOH/g
	POP A	Polymer polyol	OHv = 22mg KOH/g
Cell opener	Cell opener	Polyether polyol	OHv = 28mg KOH/g
Cross linker	Cross linker A	-	-
	Cross linker B	-	-
	Cross linker C	-	-
	Cross linker D	-	-
Compatibilizing agent	Compatibilizing agent A	-	-
	Compatibilizing agent B	-	-
	Compatibilizing agent C	-	-
Catalyst	TOYOCAT ET	Blowing (Conventional)	-
	TEDA L33	Gelling (Conventional)	-
	Reactive cat. A	Gelling (Reactive)	-
	RZETA-HD [®]	Gelling (Reactive)	-
Silicon surfactant	Surfactant A	Silicon surfactant	For HR mold foam
	Surfactant B	Silicon surfactant	For HR mold foam
	Surfactant C	Silicon surfactant	For HR mold foam
	Surfactant D	Silicon surfactant	For HR mold foam

[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。Table 3 にフォームサンプルの臭気測定条件を示す。フォームサンプルの振動特性は JASO B-407 に基づき測定し、測定条件を Table 4 に示す。Table 5 にフォームサンプルのアルデヒドエミッション測定条件を示す。

3. 結果と考察

[1] 低密度処方の開発

従来 MDI 処方の更なる軽量化をめざし、密度目標値を 35kg/m^3 に設定した。まず、T/M 処方と MDI 処方の発泡剤（水）添加量とフリー発泡密度の関係を Fig. 2 に示した。MDI は T/M と比べ、イソシアネー

Table 3 Conditions for Measurement of Odor

Foam sample size	80 × 80 × 80mm
Atmosphere	25°C × 55%RH
Measuring device	COSMOSXP-329 ODOR CONCENTRATION METER

Table 4 Conditions for Vibration Characteristics

Foam sample size	300×300×50mm
Load	22kg
Pressing Plate	Tekken type
Amplitude	5mm
Vibration	1-10Hz
Atmosphere	23°C, 55%RH

Table 5 Conditions for Measurement of Aldehyde emission

Analyze method	DNPH method
Foam sample size	80×100×50mm
Aldehyde collecting condition	65°C, 2h, 10L Tedlar® bag (5L N ₂ filling)
Aldehyde extracting condition	Extracting Solvent: Acetonitrile (1%/v)
Analyzer	TOSOH HPLC 8020

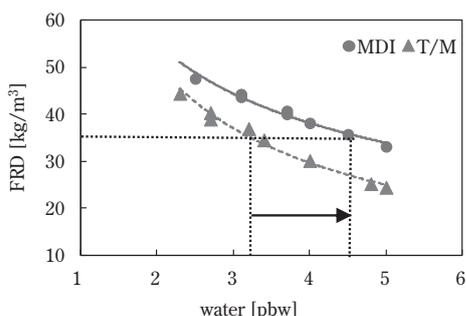


Fig. 2 Relations of Density and Water

ト基含有率が低く、水との反応による単位重量当たりの炭酸ガス発生量が少ないことから、低密度化には大量の水の配合が必要であることが分かる。ただ、水部数を増やしただけでは、ヒステリシスロスやBR、耐久性が悪化し、目標とする性能には及ばない結果となった (Table 7, MDI 1)。また、水部数の増加に伴い、ポリオールプレミックスの貯蔵安定性が低下し、相分離が発生することが分かった。

(1) 貯蔵安定性改良

分離したポリオールプレミックスの各層を分析した結果、貯蔵安定性悪化は、高分子ポリオールを中心とする疎水成分と、低分子ポリオール、触媒、親水性ポリエーテルポリオールなどで構成される親水成分との相溶性悪化と判明した。このため、ポリオールプレミックスへ相溶化剤の添加を検討した (Table 6)。構造を最適化した相溶化剤を適量使用することにより、大量

の水配合下でも、疎水成分と親水成分との相溶性が高まり、ポリオール組成物の経時貯蔵安定性が確保することができた (Table 7, MDI 2)。

(2) 物性改良 (高純度 PPG 導入)

高含水処方での物性改善のため、架橋剤・整泡剤・水部数等の最適化に加え、既に製品化段階にある当社新規高純度 PPG 導入を検討した。新しい PPG はイミノホスファゼンを重合触媒として製造されており、プロピレンオキシドの重合反応過程の副反応で生成するモノオールの濃度が低く、実効官能基数が高いという特徴があり、高架橋構造による高い耐久性が期待できる。組成最適化により、目標未達であったBR、ヒステリシスロス、耐久性が改善した。本処方は従来評価通り、破壊強度でT/M処方に劣るが、低密度でありながら、優れた耐久性を示した (Table 7, MDI 3)。

(3) 反応型触媒 (RZETA-HD) の導入

自動車室内における環境と安全性の観点から、我々は従来の3級アミン触媒をエミッションフリータイプの反応型触媒に置き換える検討を行なった。この検討では、当社が新たに開発した反応型TEDA (RZETA-HD: 低エミッション、高耐久性グレード) の効果を検証した^[9]。反応型触媒 RZETA-HD を使用し、従来処方と同等の生産性を実現するためには、既存処方に対し約2.6倍量の触媒添加が必要であることが分かった (Table 7, MDI 4 vs. MDI 5)。また、反応型触媒を使用すると、一般的に圧縮残留歪みなどの耐久物性が

Table 6 The Results of storage stability

Aditive	Stability (40 °C)			
	0	0.2	0.6	1.0
Compatibilizing agent A	0	0.2	0.6	1.0
	Separate (1day)	Stable	Separate (5days)	Separate (1day)
Compatibilizing agent B	0	0.2	0.6	1.0
	Separate (1day)	Separate (3days)	Separate (1day)	Separate (1day)
Compatibilizing agent C	0	0.2	0.6	1.0
	Separate (1day)	Separate (1days)	Separate (1day)	Separate (1day)

Table 7 Properties of T/M and MDI 1-5 systems

sample	T/M	MDI 1	MDI 2	MDI 3	MDI 4	MDI 5	Target Specification
PPG A	55	-	-	-	-	-	-
PPG B	-	100	100	-	-	-	-
PPG C	-	-	-	100	100	100	-
POP A	45	-	-	-	-	-	-
Cell opener	3	3	3	3	3	3	-
Cross linker A	1.5	-	-	-	-	-	-
Cross linker B	0.5	-	-	-	-	-	-
Cross linker C	-	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	-
Cross linker D	-	-	2	2	2	2	-
Compatibilizing agent A	-	-	0.2	0.2	0.2	0.2	-
TOYOCAT ET	0.06	-	-	-	-	-	-
TEDA L33	0.2	0.77	0.77	0.77	-	-	-
Reactive cat. A	-	-	-	-	5.4	-	-
RZETA-HD	-	-	-	-	-	2.0	-
Silicon Surfactant A	0.9	-	-	-	-	-	-
Silicon Surfactant B	0.6	-	-	-	-	-	-
Silicon Surfactant C	-	1.0	0.6	0.6	0.7	0.7	-
Silicon Surfactant D	-	-	0.4	0.4	0.3	0.3	-
H ₂ O	4.3	6.0	5.4	5.4	5.2	5.2	-
Properties							
Core Density (kg/m ³)	40	40	40	40	40	40	-
25%ILD (N/314cm ²)	160	160	160	160	160	160	-
Hysteresis Loss (%)	25.7	39.2	30.8	30.2	31.5	29.5	-
BR (%)	66	48	59	61	58	61	≧ 50
TB (kPa)	140	160	145	141	147	140	≧ 78
EB (%)	108	105	101	100	98	100	≧ 100
TR (N/cm)	5.9	5.9	5.1	4.9	5.1	4.89	≧ 4.9
50% CS Dry (%)	6.5	10.5	5.8	5.5	7.2	5.4	≦ 10
50% CS Wet (%)	16.1	21.4	15.6	12.6	16.3	12.9	≦ 25

悪化するとされており、ポリオール組成の一部最適化も行った。得られた軟質フォームの耐久性能は、若干悪化が見られるものの、従来触媒系とほぼ同等に維持されることを確認した。

開発処方において従来の3級アミン触媒と新規反応型触媒を用いた、フォーム臭気の測定を実施した。測定はTable 3に示した条件で行い、測定結果をFig. 3に示した。結果として、RZETA-HDを使用した系では脱型後、約4時間で臭気が環境レベルまで低減し、ほぼ無臭になることが分かった。一方、反応型の触媒系では成型後24時間以降も臭気が環境レベルまで下がらず、官能評価でも強いアミン臭が感じられた。上記結果から、反応型触媒RZETA-HDを用いることで、アミンエミッションの大幅な低減が可能であると言える。

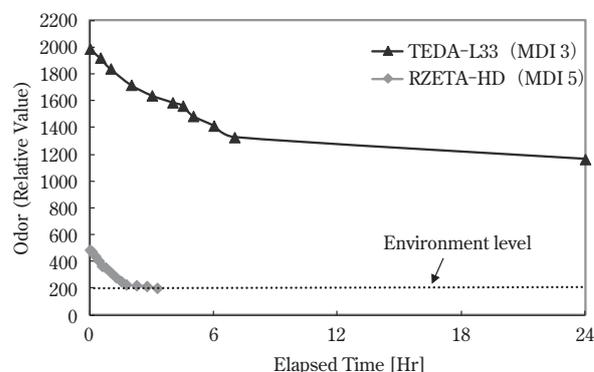


Fig. 3 Temporal Change in Form Odor

[2] 従来 T/M 処方と開発 MDI 処方の性能比較

従来 T/M 処方と新規開発 MDI 処方 (Table 7, MDI 5) の比較として、各種評価を実施した。

(1) アルデヒドエミッション低減

近年、シックハウス症候群の問題を発端に、自動車においても VOC 排出量低減が求められている。この流れを受け、MDI 処方と T/M 処方についてアルデヒドエミッション評価を行った。測定条件を Table 5、測定結果を Table 8 に示した。MDI 処方は MDI 自体のアルデヒド含有率が TDI より低いことに加え、アルデヒド含有率の高いポリオール配合比率が低いいため、ホルムアルデヒドについては VOC 吸着剤等の対策なしで車両メーカーの規格を達成した。

(2) 振動特性

シートバックの振動特性を評価するにあたり、正常な乗車姿勢において体重のほぼ 100% の荷重がかかるシートクッションに対し、水平または斜め方向に荷重が掛かるシートバックでは、その荷重は約 1/3 であり、一般的な体型の男性（体重 65kg）が着座した場合のシートバックが受ける荷重を約 22kg として評価を実施した^[10]。鉄研板荷重を用いて、Table 3 に示した測定条件にて、T/M 処方と MDI 処方の振動特性の比較を行った。結果を Fig. 4 に示した。本結果から、MDI 処方はその低い反発弾性率により、T/M 処方と比較して振動伝達率が大幅に低減することが分かる。また、Fig. 5 に示す減衰試験の結果についても MDI は T/M より優れた特性を示し、低振幅かつ減衰も早いことから、運転時の姿勢が安定しやすいと考えられる。以上の結果より、MDI 処方は低密度化後も TM 処方と差別化された優れた乗り心地性を有することが分かった。

Table 8 Result of Aldehyde Emission Measurement

Isocyanate	T/M	MDI 5	Target Specification
Formaldehyde (μg)	0.1	0.08	≤ 0.08
Acetaldehyde (μg)	0.45	0.16	≤ 0.10

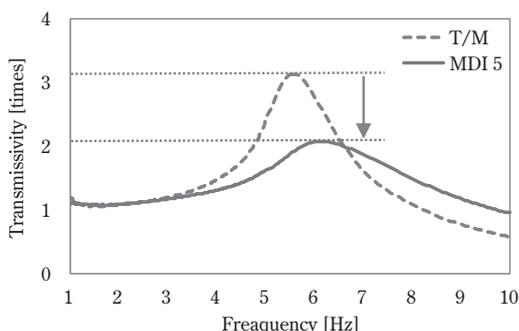


Fig. 4 Result of Vibration Characteristics

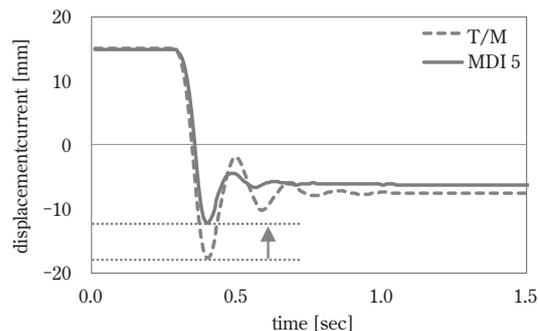


Fig. 5 Result of Attenuation Factor

(3) 体圧分散性

T/M 処方と MDI 処方の SS カーブの比較結果を Fig. 6 に示す。MDI 処方は、低加重では T/M 処方に比べて柔らかく、高加重では硬いことが分かる。つまり、MDI 処方は表層が柔らかいため、体圧を分散し、かつ高荷重時には硬いため沈み込みが少なく、安定した姿勢を維持することができると考えられる。Fig. 7 に示す体圧分散測定機による圧力分布の計測で MDI フォームの特性を良く表すことが出来る。中心の濃い色に近い箇所ほど圧力が集中していることを示しており、MDI 処方は T/M 処方と比較して、圧力集中が抑えられ、血流が妨げられるなどの弊害が起りにくいとされる。以上の結果から、体圧分散の面でも乗り心地性に優れることが分かる。

(4) 生産性

T/M 処方と MDI 処方のキュア速度について評価を行った。キュア速度の結果を Fig. 8 に示す。T/M 処方は反応が遅く、硬度発現に時間がかかるのに対し、MDI 処方は、反応が速く、脱型後 1 時間後には最終硬度に達する。本結果より、MDI 処方は生産サイクル短縮による生産速度向上や成形後のキュア時間短縮による成形品在庫量の削減が期待できる。

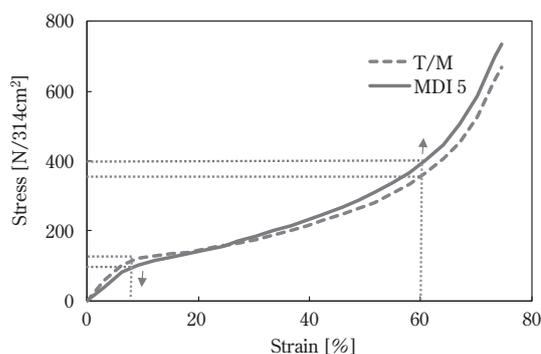


Fig. 6 Comparison of Stress-Strain Curves at Initial Deflection

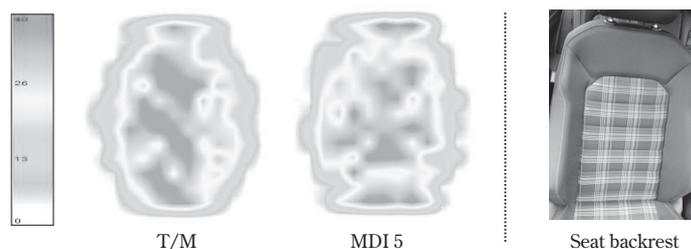


Fig. 7 Results of Body Pressure Distribution

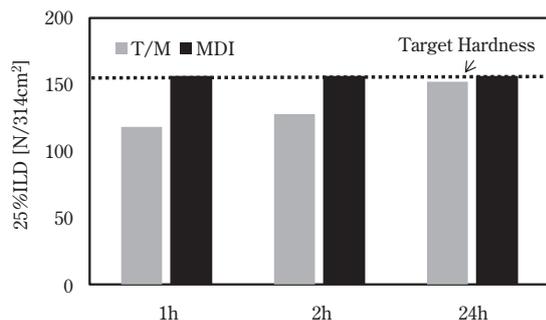


Fig. 8 Comparison of Cure Rate

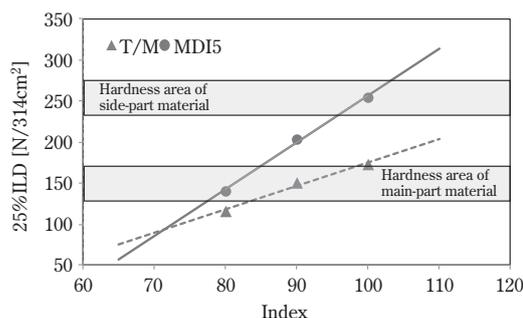


Fig. 9 Comparison of Hardness Measurement

(5) 単一処方 異硬度成型

近年、日本の車両メーカーでは乗り心地性の改良として、メイン材に対しサイド材を硬くした、サイド異硬度成形が主流となっている。そのため、多くの車両メーカーでは、サイド材用に原料組成の異なる別処方を準備し、一つの金型に二つの処方を注入する方法にて対応している。一方、我々は NCO Index (イソシアネートとポリオール的配合比率: $[\text{NCO mol}] / [\text{OH mol}] \times 100$) を変えることで、硬度の異なるメイン部とサイド部を単一処方にて調製できないか検討を行った。Fig. 9 に T/M 処方と MDI 処方の NCO Index と硬度の関係を示す。MDI 処方に対し、T/M 処方では NCO Index を高くしてもサイド部硬度領域に到達することは出来ず、単一処方での対応は困難である。このため、メイン部とサイド部を成型するためには原料タンク、ポンプ等を二系統設ける必要が有る。一方、新規開発 MDI 処方は Index に対する硬度の変化が大きく、単一処方での対応可能となるため、生産設備、原料管理などの簡素化につながる。

4. 結 論

・当社のプレポリマー技術によってデザインされた MDI とプレミックス配合技術により、シートバックに対応可能な低密度でありながら、従来の All-MDI 処方の優れた特徴を維持する高耐久・高性能

シートの開発に成功した。

- ・当社開発の新規高純度 PPG、反応型触媒 RZETA-HD を組み合わせる事で、ヒステリシスロス、耐久性等の物性改良に加え、低 VOC、低臭気のシートパッドが達成出来る。
- ・本処方は従来の T/M 処方と比較して、作業環境を改善するとともに、乗り心地性・振動吸収性に優れ、高キュア性に伴う生産スピードの向上や、単一処方による NCO Index 異硬度成型が可能といった優位点も挙げられる。

5. 参考文献

- [1] Koshute, M., *SAE Technical Paper* No. 930633 (1993)
- [2] Pique S., Utech Conference (1994)
- [3] Nakamura H., Lee Y.J., Utech Asia (1997)
- [4] Murakami S., Saiki K., Hayashi M., Satou T., Fukami T., Polyurethanes Conference (2000)
- [5] Yoshii N., Sugawara M., Nagaoka T., Saiki K., Polyurethanes Conference (2003)
- [6] Egawa S., Ishibashi K., Yoshii N., Polyurethanes Conference (2008)
- [7] Fregni S., Fanget A., Polyurethanes Technical Conference (2010)
- [8] Ishibashi K., Orito H., Okiyama Y., Yoshii N.,

- Inoue Y., I Polyurethanes Conference (2014)
- [9] Suzuki T., Kiso H., Takahashi Y., Tucker J.,
Polyurethanes Technical Conference (2010)
- [10] Nishimatsu T., Sekiguchi S., Toba E., Sen'i
Gakkaishi, 52 (5) , 253-260 (1996)