



●中国自動車市場に向けたポリウレタンフォーム臭気低減への提案

有機材料研究所 アミン誘導体グループ

高橋 亮平
藤原 裕志
徳本 勝美
鈴木 孝生

1. はじめに

ポリウレタン樹脂は抗張力、弾性、耐油性に優れ、加工しやすい特性を持つため、幅広く産業利用されている¹⁾。自動車分野においては、ポリウレタン樹脂の発泡体（フォーム）がシートのクッション材、ヘッドレスト、ハンドル、カーペット等の自動車内装材に導入されており、大きな需要がある。調査会社の報告によると、全世界の年間新車販売台数は9,300万台に及び、とりわけ中国では、2,800万台に達する巨大な市場を形成している²⁾。

中国では2020年7月から新たにVOC法規(GB27630)が施行され、アルデヒド類を含む揮発性有機物質(VOC)で厳しい制限値が設定される見込みとなっている³⁾。また、IQS(自動車初期品質調査)結果によると、中国国内の2018年度新車に対する苦情は、車室内臭

気が上位を占めている⁴⁾。他諸国と比較しても臭気に対する苦情が多いことから、中国では化学品由来の臭気を忌避する傾向が高いことが窺える。

ポリウレタン原料のうち、アミン触媒は他原料と比較しても匂い閾値が小さく⁵⁾、悪臭の原因となりやすい。加えて汎用的なアミン触媒はVOCとして検出されることも知られている。このような課題に対して我々は反応型ウレタン発泡触媒 RZETA[®]（以下[®]を省略）を開発し、販売を開始している。

本報では、RZETAを用いたポリウレタンフォームの低臭気化について紹介する。本技術により、現行品より揮発物質が低減されたポリウレタンフォーム製品が実用化され、シックハウスやシックカーを始めとしたヒトに対する健康被害の減少に貢献できることを目指す。

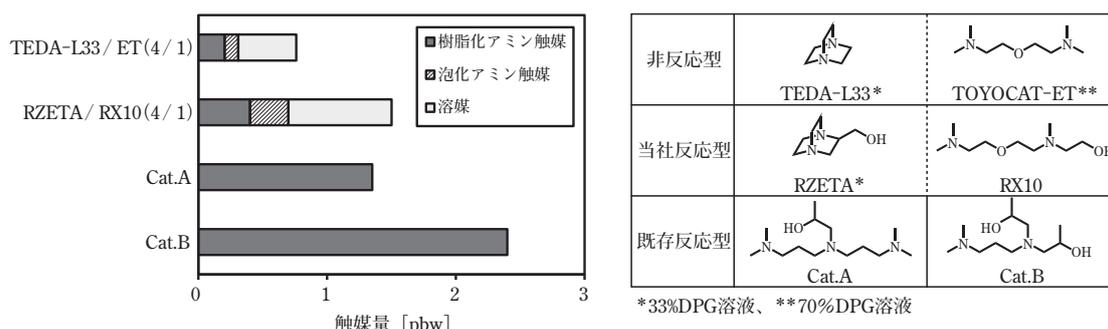


図1 アミン触媒添加量（ゲルタイム(硬化時間)60秒）

表1 評価処方

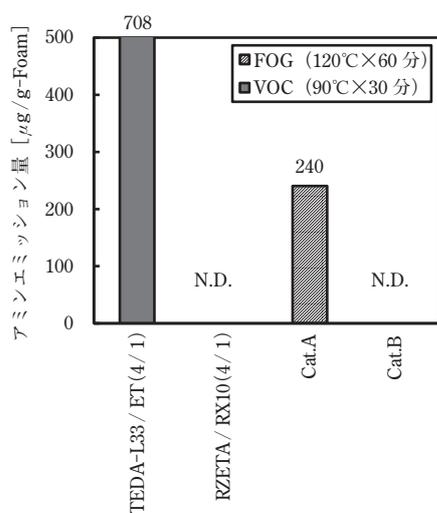
	水酸基価 [mgKOH/g]	使用量 [pbw]
三官能ポリエーテルポリオール	28	100.0
連通化剤	29	2.0
水	6228	3.3
シリコーン整泡剤	—	1.0
アミン触媒	varied	varied
イソシアネート (変性 MDI)	NCO 含量 (wt%) 28.7	インデックス 100

2. 評価処方

評価サンプルは、表1に示す原料で構成される軟質モールド処方で作成した。比較対象のアミン触媒として図1に示した製品を選択した。TEDA[®]（以下[®]を省略）-L33及びTOYOCAT[®]-ET（以下ETと省略）は汎用品として以前から広く使用されている触媒である。RZETA及びTOYOCAT[®]-RX10（以下RX10と省略）、Cat.A及びCat.Bはいずれも構造中に水酸基を有し、ポリウレタン樹脂製造過程でイソシアネートと反応するため、反応型触媒と称される。イソシアネートと反応した触媒は、ウレタン骨格に固定化されるため、VOCや臭気の発生が抑制される。

3. アミンエミッション

欧州で標準とされているドイツ自動車工業会のVDA278規格（昇温脱離法）によりポリウレタンフォームから発生するアミンエミッション量を測定した（図



VDA278法：90°C×30分[VOC条件]後、
続けて120°C×60分[FOG条件]処理

図2 ポリウレタンフォームのアミンエミッション量

2)。TEDA-L33系は構造中に水酸基を有さないため、ポリウレタンフォーム内にフリーの状態が存在し、VOC条件（90°C×30分）で多量のアミンエミッションが検出された。一方、Cat.Aは反応型触媒であり、VOC条件ではエミッションは検出されなかったが、続くFOG（条件：120°C×60分）でエミッションが検出された。これらに対し、RZETA系ではVOC、FOG条件共にエミッションが検出されないことが確認された。

4. 臭 気

臭気は官能試験と機器試験の両面で評価した。

官能試験としてドイツ自動車工業会のVDA270規格（表2）を選択した。フォームサンプルを容器に封入し、80°C×2時間加熱した後、パネラーによって臭気強度を6段階で評価した。TEDA-L33系の臭気強度は3.0であり、臭気の種類として「刺激臭、生臭い」とアミン化合物特有の臭気が知覚されていることから、アミン触媒がフォーム臭気に大きな影響を与えていることが確認された。また、既存の反応型触媒（Cat.A、Cat.B）でも臭気強度はTEDA-L33系以上の臭気強度と評価された。TEDA-L33系よりもアミンエミッション量が少ないが化合物自体の臭気が強く、少量でも強く知覚されたと推定される。一方、RZETA系は最も臭気強度が低く、アミン化合物特有の臭気が知覚されていないことから、触媒由来の臭気が出ていないことが推察された。

機器試験は新コスモス電機社製の臭気メーターによる臭気値の経時変化で評価した（表3）。評価は、発泡30分後のフォームサンプルを切出し、ポリエチレン製容器に入れた後、容器上部から吸引部より吸引した気相の臭気の経時変化を測定している。測定開始直後は各触媒のフォーム臭気は同等であり、触媒以外の原料に由来する臭気成分が揮発しているためと推察さ

表2 ポリウレタンフォームの臭気評価（官能試験）

VDA270法：5×5×2cm フォーム、密閉容器（1L）、80°C×2時間処理

触媒	臭気強度	臭気の種類	臭気強度	状態
TEDA-L33/ET	3.0	刺激臭、生臭い	1	知覚できない（無臭）
RZETA/RX10	2.5	甘い、芳香臭	2	知覚はできるが不快ではない
Cat.A	3.5	刺激臭、生臭い	3	はっきり知覚できるが不快ではない
Cat.B	3.0	刺激臭、生臭い	4	不快である
			5	とても不快である
			6	我慢できない

表3 ポリウレタンフォームの臭気評価 (機器測定)



測定機器	
名称	ポータブル型ニオイセンサ
型式	XP-329 (新コスモス電機株式会社)
測定原理	高感度酸化インジウム系 熱線型焼結半導体式
測定条件	
試料寸法	8×8×8cm
測定環境	23℃、60%RH
開始時間	発泡30分後

れる。RZETA フォームは5時間経過後で臭気が消失したことが確認された一方、TEDA-L33 や既存の反応型触媒のフォームは15時間経過後も臭気が残存することが示唆された (図3)。

5. アルデヒドエミッション

ポリウレタンフォームのアルデヒドエミッションは日本自動車技術会制定のJASO-M902規格にて測定した (図4)。フォームサンプルをサンプリングバッグに封入し、5 Lの窒素ガスを充填後、65℃×2時間加熱した。揮発したアルデヒド類は、DNPH カートリッジに捕集後 HPLC により定量した。

ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドのいずれにおいても、既存の反応型触媒のフォームから多く検出された。原因究明のため、各触媒に含有するアルデヒド量を DNPH 誘導体化法により測定した (図5)。その結果、エミッション量と相関を示し、触媒に含まれるアルデヒドがポリウレタンフォームのエミッション量に影響を与えることが判明した。

既存の反応型触媒にアルデヒドが多く含まれる原因

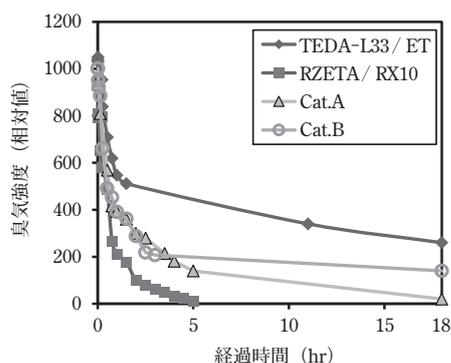
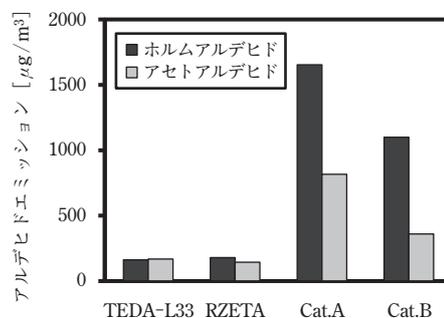


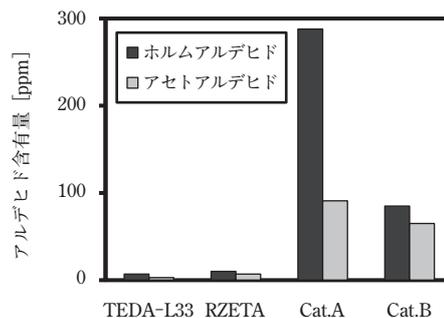
図3 ポリウレタンフォームの臭気評価 (機器測定)

は、触媒製造プロセスにあると推定される。一級、二級アミンから触媒活性のある三級アミンに誘導する場合、一般に還元メチル化反応が使用される。本反応では原料にホルマリン (ホルムアルデヒド水溶液) が使用されるため、未反応のホルムアルデヒドが生成物中に多く含有することが考えられる。また、水酸基を導入するため、プロピレンオキシド (PO) を使用する方法が広く用いられている。PO には製法上アセトアルデヒドが多く含有すること、PO の反応でできたメ



JASO M902 法：10L サンプリングバッグ、65℃×2hr 処理

図4 ポリウレタンフォームのアルデヒドエミッション量



HPLC 法：対象アルデヒドを DNPH 誘導体化後、HPLC により定量

図5 アミン触媒のアルデヒド含有量

チルエタノール基は酸化によってアセトアルデヒドへ分解することが知られている。

一方、RZETA は上記とは異なるプロセスにより製造されるため、いずれのアルデヒド含有量も少ないと推定される。

6. おわりに

本報で紹介した RZETA は、汎用触媒や既存の反応型触媒と比較してアミン由来の臭気を低減したポリウレタンフォームを作製することが可能である。更に、アルデヒド含有量が少ない特長から、ポリウレタンフォームから発生するアルデヒドエミッションも少ないことが示された。

一部ユーザーからは既に RZETA の性能が認められ採用に至っており、これからも需要の拡大が見込まれている。今後ニーズに合ったデータの拡充や改良グレードの開発を進めていきたい。

7. 参考文献

- 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) Marklines (2018 年) 調査から抜粋
- 3) GB 27630 Guidelines for air quality assessment of passenger vehicles
- 4) China Initial Quality Study (J.D.Power)、(2018)
- 5) 日本環境センター所報 (1990)、17、P77