

# 自動車シート用 MDI 系軟質フォームの開発状況と展望

吉	井	直	
石	橋	圭	$\mathbf{x}^{*1}$
泉		直	考* <sup>2</sup>
Ц	本	純	也*2
Ľ	藤	大	樹* <sup>2</sup>

# Development of MDI based polyurethane flexible foam for automotive seat: Current situation and prospects

Naoya YOSHII Keita ISHIBASHI Naotaka IZUMI Junya YAMAMOTO Daiki KUDOU

Since long ago, MDI based polyurethane foam is adopted for automotive seat by its good riding comfort, excellent durability, high productivity and good work environment characteristics in Europe. Also in Japan, it has been used for automotive seat over 30 years and strengthened its presence, but TDI/MDI blend based polyurethane foam having its facilitation of the density reduction and high interchangeability with other brands, still holds a large market share.

In this report, we describe the characteristics of both foams, and the progress of MDI based polyurethane foam that aims to improve of fuel efficiency and indoor environment based on reduction of weigh, VOC and odor of automobile.

### 1. はじめに

MDI 系軟質ポリウレタンフォームからなる自動車 用シートは、乗り心地性、耐久性、高生産性、作業環 境性に優れ、欧州では古くから使用されている。日本 でも自動車シートに採用され 30 年以上が経過し、そ の存在感を増してきているが、低密度化が容易で他社 原料との互換性が良好な TDI/MDI 系軟質ポリウレタ ンフォームが未だ大きなシェアを維持しているのが現 状である。

本報文では、MDI 系及び TDI/MDI 系フォームの 特長と、自動車の燃費や室内作業環境の改善を目的と した MDI 系フォームの軽量化、低 VOC・低臭気化の 検討状況について報告する。なお、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. MDI 系システムと TM 系システムの特徴

# [1] 反応性

MDI 系は各種イソシアネートの中でも特に反応性 が高く(Fig. 1), T/M 系から MDI 系への変更で脱 型時間短縮による生産サイクル向上、迅速な硬度発現 (Fig. 2) によるカバリング工程等への迅速な移行が 期待できる<sup>[2]</sup>。また、MDI 系は、TM 系と同じライ

<sup>\*1</sup> ウレタン研究所 機能性フォーム第2グループ

<sup>\*2</sup> ウレタン研究所 機能性フォーム第1グループ



Fig. 1 Reaction rate of Isocyanates



Fig. 2 Hardness achievement rate after demolding

ズタイムでも増粘が速く、バリが少なく柔らかいこと から、金型設計次第ではバリ取り工程簡略化、省略な どの検討余地がある。

### [2] 成形密度

MDIは、TDIに比較して NCO 含量が低く、単位重 量当たりの CO<sub>2</sub> ガス発生量が少ないこと、4,4'-MDI の二つの NCO 基に反応速度差がほとんど無くランダ ム反応となり易いこと、さらに Polymeric MDI 由来 の比較的高い官能基数からゲル化(増粘)速度が早い こと、などから密度低減面でTM系に劣る。東ソー(㈱ では、MDI組成やMDI変性構造、ポリオールプレミッ クス組成の最適化により、従来MDI系の優れた性能 を維持しつつ、シートクッションでは45kg/m<sup>3</sup>以下、 シートバックでは40kg/m<sup>3</sup>以下のコア密度を達成し ているが、TM系で成形されるすべての密度帯をカ バーするには至っていない<sup>[2],[3]</sup>(Fig. 3)。



Foaming size : 250mm×250mm×height of the open top Foaming method : hand mixing Atmosphere temperature : 25°C Raw materials temperature : 25°C

Fig. 3 Density reduction efficiency of water

[3] 耐久性

MDI系軟質フォームは、化学架橋密度がTM系に 比較して高く、静的にも動的にも耐久性に優れる。主 にウレア凝集体の水素結合力により形状を保持する TM系は、高湿度環境下において水素結合間に水分子 が入り込み易く(Fig. 4)、人体の発汗などを想定し



Fig. 4 Difference of IR absorption under wet and dry condition

た湿熱条件下では特に硬度、耐久性、振動特性低下が 大きい(Fig. 5, 6, 7)。長時間乗車におけるシート 厚みや振動特性の変化率が小さい MDI 系は,運転中 の乗り心地変化が小さく、安定性、安全性に優れる<sup>[4]</sup>。 また,一般にシートパッドの共振倍率を低減した振

動吸収型のシートを設計する場合、ウレタン樹脂の損



Fig. 5 Humidity dependency of hardness



Fig. 6 Change of Vibration absorption characteristics by repeated vibration test



Fig. 7 Foam thickness change by repeated compression test

失弾性率増大やウレタンフォームの通気度低減により 反発弾性率を下げる調製が一般的に行われるが,どち らの手法においても TM 系では耐久性低下が大きく, 処方調製範囲には限界が有る。一方,MDI系ではそ の傾向が小さく,求める振動吸収特性に合わせた処方 調製の自由度が高いというメリットが有る(Fig. 8, 9)。

さらに、近年当社が開発した新規重合触媒イミノホ スファゼン(IPZ)は、特に高分子量領域でポリプロ ピレンエーテルポリオール(以下 PPG)のモノオー ル含量を著しく低減し、MDI系システムのさらなる





高耐久化を実現するに至った<sup>[5]</sup> (Fig. 10, 11)。

#### [4] 硬度調製範囲

NCO Index (= NCO mol/OH mol × 100) に対する フォームの硬度を比較すると, MDI 系では Index 変 化に対するイソシアネート配合量の増減幅が大きいた め、硬度変化が大きく、成形性・キュア性や耐久性に 悪影響が無い実用 Index にて広い硬度範囲のフォーム を得ることが出来る(Fig. 12)。このため、MDI 系は、 Index 異硬度成形に適している。



Fig. 9 Relationship between BR and CS Wet



Fig.10 PPG polymerization reaction by IPZ



Fig.11 Change of CS wet by types of PPG



Fig.12 Foam hardness change by NCO Index

### [5] 変位-応力特性

同じ25%圧縮硬さのフォームを比較した場合,一 般に MDI 系は,TM 系に比較し低変位で柔らかく, 高変位では硬くなる特性を有する(Fig. 13)。この特 性により、MDI 系では良好なフォーム表面触感としっ かりとしたホールド感を得ることが出来る。この特性 は、体圧分散性にも影響し、MDI 系では局所への応 力集中を防ぐことができ、長時間乗車時の血流阻害抑 制が期待できる(Fig. 14)。さらに MDI 系の高変位時 に硬度が増す特性は,臀部の底付き(シートクッショ ン下部構造体への臀部接触)を防止する効果が見込ま れ、シートクッションの薄肉化への適性が高いと考え られる<sup>[6]</sup>。

# 3. MDI 系システム開発状況

### [1] 概要

昨今の車両電動化に伴う吸熱部材削減、燃費向上を 目的としたより厳しい軽量化要求、欧州車をベンチ マークとした乗り心地性指標の変化、中国を中心とし た臭気・VOC 低減要求の高まり、などに対応し、当 社では新たな MDI 系システムを開発した。その詳細 を項目ごとに述べる。



Fig.13 Comparison of Stress-strain curbs of MDI base foam and TM base foam Density(core) : 57kg /m<sup>3</sup>, 25%ILD : 235N/314cm<sup>2</sup>



Foam hardness: 25%ILD=230N/314cm<sup>2</sup> Measuring instrument: Force sensing array

Fig.14 Pressure distribution ability of MDI base foam and TM base foam

#### [2] 低密度と高乗り心地性の両立

既報の通り、東ソー(㈱では MDI 組成と変性構造の 最適化によるウレア凝集体のサイズ、分散度合いの制 御、新規重合触媒による低モノオール含量 PPG 応用 などにより、従来シートクッション(密度 60kg/m<sup>3</sup> 前後)の耐久性、乗り心地性、薄肉化適性を維持しつつ、 45kg/m<sup>3</sup>までの低密度化に成功した。しかし、同シス テムを昨今の欧州車の高密度シートクッション(コア 密度 60 ~ 70kg/m<sup>3</sup>)と比較した場合、未だ乗り心地 性に劣ることが判明した。このため、更なる改良を検 討した。

なお、我々は、これまでシートクッションの乗り心 地性評価において変位 - 応力カーブ(S-S)における 低変位領域と高変位領域の傾きを指標としてきたが、 今回開発では、より数値化し易いテストピースフォー ムの水平スライスと各層の硬度比により表現すること とした<sup>[7].[8]</sup>(Fig. 15)。

これまでの検討で MDI 変性構造やポリオールプレ ミックスに配合される添加剤により、MDI ウレア凝 集体のサイズや分散度合が大きく変化することが見出 されており、このウレア凝集体のシート鉛直方向にお ける濃度分布、凝集体形状の制御により、従来 MDI 系シートを超える乗り心地性が達成可能と推定される (Table 1)。

モールド注入によって成形されるシートクッション

において、部位による変化が大きい条件は、フォーム 内部の温度であり、ウレア凝集体の厚み方向における 状態制御は、これを利用することが有効と考えられる。 Fig.16の通り、50~70℃に温度調節されたモールド へのイソシアネート/ポリオールプレミックス混合物 (25℃前後)の注入では、ウレタン化及びウレア化の 反応熱それぞれ約24kcal/mol<sup>[9]</sup>、及び約35kcal/mol<sup>[10]</sup> によりウレタンフォーム内部の温度は上昇する。ただ し、モールドとフォームの接触面は、モールドを構成 する金属(アルミニウム等)の吸熱でコア部に比較し 30℃以上温度が低い。このため、低温の座面側では水 を局在化させ、Table 1 左側状態(高凝集低分散)を、 高温時には水を分散し、Table 1 右側(低凝集高分散) の状態を形成することでフォーム厚み方向の硬度分布 を付与するという仮説を立て、水と親和性の高い添加 剤の応用を検討した。

Fig.17 に その 結果 を 示した。X 軸 は 添 加 剤 の Hildebrand 溶解度パラメーター (SP 値) であり、数 値が大きい程、水との親和性が高いことを示す。Y 軸 は、Fig.15 で規定した 1 層目の垂直硬度分布比であり、 数値が小さい程、全体の平均硬度に対する表層(座面) の硬度比が低いことを示している。本結果より、仮説 通り親水性の高い添加剤ほど、全体硬度に対する表層 硬度比を下げる効果が有ることが分かった。Fig.18 に は、本技術を応用した密度 45kg/m<sup>3</sup>の開発品モール



Fig.15 New evaluation method of riding comfort

Table 1	Relationship	between degree of	urea bond aggregation	and foam properties
---------	--------------	-------------------	-----------------------	---------------------

AFM image	10 m 20 x 30 m m	13.17 Ted 10.0 pm 20.0 + 20.00 pm	10.00 pm 10.00 pm 10.00 pm 10.00 pm 10.00 s 20 of pm
Urea bond aggregation	High aggregatc/	Middle aggregatc/	Low aggregatc/
	low disperse	middle disperse	high disperse
Foam hardness	Low	Middle	High
BR	High	Middle	Low
Durability	High	Middle	Low



Fig.16 Temperature change of individual part of molded foam



Fig.17 Relationship between solubility parameter of additives and surface hardness ratio



Fig.18 Vertical hardness distribution of prototype (new MDI) (Test piece mold)

ドフォーム(テストピース型)の垂直方向硬度分布比 を、Fig.19には実型成形品の硬度分布比を示した。実 形では、Hポイント部の厚みが薄く、テストピース型 に比較しフォーム内部の温度勾配を得にくいが、本技 術では比較的小さな温度勾配でも良好な硬度傾斜が得 られていることが分かる。本技術により、現状の欧州 自動車シートから20%以上も密度低減した上で、ほ ぼ同等の垂直方向硬度分布を示す高乗り心地性シート クッションを得ることが可能となった。本開発システ ムの一般物性も Table 2 に示した。

### [3] 臭気と VOC の低減

2005年に自動車工業会より低減指針が出された車 室内 VOC は、これに基づき各自動車メーカーが規格 値を定めて運用しているが、基本的に完成車の車室内 VOC 測定値に基づく対策が中心であり、材料の原料 にまで遡った対応は、それほど厳格ではなかった。し かし、中国で 2021年1月に法制化が予定されている



Fig.19 Vertical hardness distribution of prototype (new MDI) (Seat cushion mold)

Density (core, kg/m <sup>3</sup> )			45			50		
Test piece mold	25%ILD	[N/314cm <sup>2</sup> ]	234	265	290	242	269	314
	BR	[%]	60	60	59	62	62	61
	ТВ	[kPa]	128	142	156	137	151	175
	EB	[%]	101	100	98	105	109	107
	TR	[N/cm]	5.8	6.0	6.2	6.3	6.5	6.9
	CS (Dry)	[%]	5.4	5.5	5.7	5.0	5.1	5.2
	CS (Wet)	[%]	11.6	11.8	12.2	9.9	9.9	10.4

Table 2General properties of prototype

車室内 VOC 規格は、同法規に適合しない車両の製造、 販売、輸入をも禁止する厳しいものであり、国内車 両メーカーにおいても対策が本格化してきている<sup>[11]</sup>。 また、中国においては、日本で新車の香りとされる 低強度のアミン触媒臭も悪臭として捉えられており、 VOC 削減と共に無臭化が喫緊の課題となっている。 東ソー(㈱では、イソシアネートだけでなく、新規開発 の高分子量 PPG、アミン触媒、VOC キャッチャー剤 Measuring method : JIS K6400

など多面的な対策により VOC、臭気の主な発生源と されるシート用軟質ポリウレタンフォームの改良を 行った。

我々は、まず原料系からの VOC 低減を検討した。 イソシアネート類は、Table 3 に示した通り精製条件 が厳しいことから一般にアルデヒド類の含有量が少な く、変性剤であるポリオール由来でアセトアルデヒド 含量が比較的高いウレタン変性 MDI であっても、シ

Table 3 Aldehyde content of raw materials (measured) and molded foam (calculated)

Raw materials	formaldehyde [ng/g]	acetaldehyde [ng/g]	Note				
Blended MDI for flexible foam	5	0	NCO (%) =32.5				
Modified MDI for flexible foam	9	180	NCO (%) =31.5				
TDI/MDI blend (=80/20)	12	3	NCO (%) =44.8				
High Mw PPG/Low VOC grade	200	10,000	f=3 、 Mw=6,000				
Formulation							
		formaldehyde	acetaldebyde				

System	Mix ratio (Iso / Poly)	formaldehyde [ng/g]	acetaldehyde [ng/g]	
Blended MDI base	36/64	130	6,400	
Modified MDI base	38/62	130	6,300	
T/M blend base	25/75	150	7,500	

ステム原料全体に与えるアルデヒド源としての影響は 小さい。

このため、主なアルデヒド発生源と考えられるポリ オールへの対策を検討した。

当社が開発した高純度 PPG は、不飽和末端モノオー ル含有量が非常に少なく、これを発生源とするプロピ オンアルデヒド(臭気原因物質)が殆ど含まれない<sup>[5]</sup>。 しかし、重合反応-モノマー除去-触媒除去の一般的 処理条件では、市販 PPG を超えるホルムアルデヒド、 アセトアルデヒド低減は難しいことが判明した。

また、工程条件見直しなどにより、PPG 中各アル デヒド含有量は削減可能となったが、十分にアルデ ヒド類が低減された開発品 PPG を使用したウレタン フォームであっても特にアセトアルデヒドで PPG 中 濃度とフォームからの放散量に相関が見られず、目標 値を達成するには至らなかった。(Fig.20-22)

また、当社が近年開発した新規アルデヒドキャッ チャー剤(以下AC剤)の応用も検討した。本AC剤 は、対象材料への吹付用に開発され、市販AC剤に比 較しアルデヒド吸着速度、吸着後の固定化能力ともに 大幅に優れる<sup>[12]</sup>。本検討においては、車両シート生 産現場の工程増を避けるため、原料への添加につき検 証した。結果は、Fig.23に示す通り、吹付に比較しア ルデヒド低減効果が低下した。これはAC剤のアルデ ヒド吸着基が1級アミノ基であり、発泡成形後はイソ シアネートと反応してその機能が失われ、成形後に発 生するアルデヒドを捕捉出来なくなるためと推測され る。ただし、無添加に比較した場合、ホルム、アセト



Fig.20 VOC content in PPG vs. VOC diffusion from foam (formaldehyde)





Fig.21 VOC content in PPG vs. VOC diffusion from foam (acetaldehyde)

Measuring method : Gas sampling bag method Sample size : 80 mm×100 mm×50 mm, n =3 Gas sampling : 65°C×2hrs

Fig.22 VOC content in PPG vs. VOC diffusion from foam (propionaldehyde)



Fig.23 Efficiency of newly developed aldehyde catcher

共に有意に低下しており、補助的なアルデヒド低減対 策としては有効と考えられる。

アセトアルデヒドの PPG 中含有量とフォームから の揮散量に相関が無い原因として、表面積の大きい軟 質ポリウレタンフォームの PPG 鎖酸化劣化が推定さ れる。このため、酸化防止剤による発泡成形後のアル デヒド生成抑制検討を行った。

Table 4 に示した結果から、特定の酸化防止剤組み 合わせにより発泡後の PPG 酸化によるアルデヒド生 成抑制が可能であることが分かった(No.7)。なお、 No.4 のように、酸化防止剤の過剰添加は、酸化防止 剤が含有するアルデヒドに起因した濃度の逆転現象が 生じるため注意が必要である。

フォームの臭気低減に関しては、既報の通り遊離ア ミン触媒の低減が効果的である。当社が開発した反応 型強樹脂化触媒 RZETA™は、他の反応型触媒に比較 し低添加量で既存触媒同等の反応性、成形性を実現す ることが出来る上、加熱等による触媒の再放出、触媒 由来の VOC 放散が少ない<sup>[13]</sup>。Fig.24 に RZETA を使 用した場合のモールドフォーム成形後の臭気挙動を示 した。RZETA を使用した場合、脱型後6時間程度で

No	Type and dosage of				FA	AA	PA
No. antioxidant				[µg/TP]			
1	No addition			0.20	0.31	0.04	
2	А	380	—		0.14	0.18	0.02
3	А	750	—		0.10	0.14	0.03
4	А	1500	—		0.14	0.22	0.03
5	В	750	—		0.10	0.16	0.04
6	С	750	_		0.08	0.21	0.03
7	А	750	D 750		0.05	0.08	0.02
8	А	750	Е	750	0.06	0.16	0.03

 Table 4
 Effect of antioxidant for aldehyde reduction

周辺環境レベルまで臭気計による測定臭気強度が低下 していることが分かる。しかしながら、昨今の中国に おける臭気評価は厳しく、臭気計によって感知されな い微量成分までもが低減対象となってきている。この ため、RZETAに含まれる微量臭気成分の低減に取り 組んだ。

臭気評価は、中国内で一般的なパネラー評価とした。Fig.25 に示したように、微量不純物が除去された 新 RZETA を使用したフォームでは、既存 RZETA に 比較し不快度が 0.5 ポイント以上改善された。また、 この不純物低減に伴い、触媒に含まれるアルデヒド類 も低減し、成形後フォームから放散されるホルムアル デヒド、アセトアルデヒドが減少する結果となった (Fig.26)。

最終的に開発した低密度高乗り心地性システムの臭 気は、新 RZETAの使用により Table 5 に示す通り設 定目標値を達成するに至った。

### 4. MDI 系シートの今後の展望

前述の通り、シートクッションに関しては TM 系同 等レベルの密度帯において、従来の高密度 MDI 系シ



Fig.24 Chronological change of odor

Samples		Target value prev. RZETA		new RZETA	
General evaluation	Odor strength	≦2.0	2.6	2.0	
	Pleasant level	≧-1.0	-1.3	-1.0	
Chinese odor evaluation	Solvent odor	≦0.8	0.0	0.0	
	Amine odor	≦0.5	0.6	0.4	

Table 5 Estimated results of odor of new MDI system



Fig.25 Odor Improvement of new RZETA

ステム同等の乗り心地性と低臭気、低 VOC を達成す ることが出来た。しかしながら、車両シートメーカー の生産ライン構成を考慮すると、現状 TM 系または TDI ホットモールド系でその殆どが生産される低密度 シートバック(背もたれ、コア密度 $\leq 30 \text{kg}/\text{m}^3$ )の 密度領域までカバーしなければ、MDI 系システムの 更なるシェア拡大は難しい。このため、東ソー㈱では 次世代の超低密度 MDI 系システムの開発に取り組ん でいる。コア密度≤ 30kg/m<sup>3</sup>まで MDI 系システムの 低密度化が進めば、MDI 用の新ライン、タンクが不 要となる上、MDI 系の低い作業環境汚染性、バリレ ス性、ハイキュア性、振動吸収性などのメリットによ り MDI 系採用拡大が見込まれる。現在、開発が進ん でいる低密度シートバックシステムの性能を Table 6 に示した。機械強度、耐久性の面で未だ改良の余地が 残り、また、実型成形性は検証中であるが、改良は日々 進んでいる。近い将来には単一のウレタン変性 MDI により臭気・VOC を原料面から対策した低密度・高 乗り心地性シートクッション、超低密度・高生産性シー トバックの併産が可能になると考えられる。

# 5. まとめ

・ウレア凝集体のサイズ、分散度合をフォームの部位



Fig.26 Improvement of aldehyde diffusion by new RZETA

 Table 6
 Characteristics of new MDI base seatback system (under development)

Density (core)	[kg/m <sup>3</sup> ]	29	29	30
25%ILD	[N/314cm <sup>2</sup> ]	73	90	100
BR	[%]	57	60	60
TB	[kPa]	94	88	81
EB	[%]	131	123	121
TR	[N/cm]	4.4	4.4	4.3
CS dry	[%]	7.1	7.1	8.3
CS wet	[%]	20.1	20.8	23.7

Measuring method : JIS K6400

毎にコントロールすることで 45kg/m<sup>3</sup>の低密度であ りながら既存高性能シートクッション(密度≥ 60kg/ m<sup>3</sup>)同等の乗り心地性を実現する MDI 系システムが 完成した。

・新規 PPG、新規 AC 剤、改良 RZETA と添加剤組成 最適化により、後処理工程無しで国内外の VOC 規制 対応、低臭気化が可能となった。

・国内最低密度帯のシートバックも新規 MDI 系シス テムにより達成間近であり、単一の変性 MDI による シートクッション、シートバック併産が可能になると 見込まれる。

# REFERENCES

- [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) 204-205(1987)
- [2] Yamamoto, J., Izumi, N., Ishibashi, K., Yoshii, N., *Polyurethanes Conference 2018*, October 1 - 3 (2018)
- [3] Ishibashi K., Orito H., Okiyama Y., Yoshii N., Inoue
   Y. *Polyurethanes Conference 2014*, September 22 24 (2014)
- [4] Saiki, K., Kasuga, T., Hayashi, M., and Satou, T. Polyurethanes EXPO1998 (1998)
- [5] Inoue,Y., Yamamoto,T., Ishibashi,K., Mori,K., *Polyurethane Technical Conference 2018*, October 1-3 (2018)
- [6] Yoshii N., Sugawara M., Nagaoka T., Saiki K., *Polyurethanes Conference 2003*, October 1 - 3 (2003)
- [7] 特許第 6484622 号
- [8] 特開 2016-164248
- [9] J. H. Saunders, K. C. Frisch, *Polyurethanes Part I Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1962)
- [10] フェニルイソシアネートと水との気相反応(計 算値)
- [11] Chika Inagaki, Atsunori Adachi, Kaoru Inoue, 自動車技術会論文集 51, 1, January (2020)
- [12] 須藤幸徳、長井康行、増田隆洋、東ソー研究・ 技術報告、62、103-105 (2018)
- [13] K. Tokumoto, H. Fujiwara, Y. Shirakura, Y. Takahashi, T. Suzuki, H. Kiso, *Polyurethanes 2014 Technical Conference* (2014)