

●硬質水発泡ウレタンスプレー用添加剤

南陽研究所 有機研究分野 ウレタン発泡グループ

徳本 勝美
高橋 義宏
木曾 浩之

1. はじめに

ポリウレタン (PUR) 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⁾。ポリウレタン樹脂は、エラストマー、塗料、接着剤等の非発泡ポリウレタンと、フォームと呼ばれる発泡ポリウレタンに分類できる。なお、ポリウレタンフォームの製造には、発泡剤が使用され、硬質ポリウレタンフォームの場合、ハイドロフルオロカーボン (HFC) 等のフロン系発泡剤や、ペンタン等の炭化水素類などが使用されている。特に現場発泡にて施工を行う建築用断熱材用スプレーフォームでは、施工時の安全性及び断熱性能の面から、発泡剤として主にHFC類が使用されている。

近年、世界各国で地球環境の保全が課題とされ、産業排出ガスによるオゾン層破壊及び温暖化が問題視されている。日本ではPURフォームのフロン系発泡剤として、1996年に特定フロン (CFC) が使用中止になり、2003年末には代替フロン類 (HCFC) も全廃された。HCFCに代わる発泡剤としてHFC-245fa及びHFC-365mfcが実用化された。これらのHFC類はオゾン層破壊係数はゼロであるが、地球温暖化係数が高いため、今後一層の使用制限が加えられる見込みである²⁾。

上述の背景から、HFC類を全く使用しない硬質スプレー処方の開発が重要になっている。即ち、水とイソシアネートの反応により発生する炭酸ガスを発泡剤として用いるオール水発泡スプレー処方である。しかしながら、オール水発泡スプレー処方は、HFC類を用いたスプレー処方と比較して多くの問題がある。例えば、HFC発泡に比べて初期発泡が遅いため吹き付けた液が垂れてしまったり、フォームが十分に膨らまず密度が高くなったりする問題である。なお、一般にスプレーフォーム処方では、水とイソシアネートの反応 (泡化反応) を促進させる第三級アミン触媒を使用するがオール水発泡の場合、この泡化反応を促進するために触媒を大幅に増量する必要がある。その結果、アミン触媒を原因とする強い臭気や眼や皮膚への刺激が深刻な問題となっている。

我々は、上述の課題解決を目標として、新たなアミン化合物を設計・評価した結果、高い泡化触媒活性と低臭気・低刺激性を両立可能な新規グレード TOYOCAT[®]-CLシリーズを開発するに至った。また、オール水発泡硬質スプレーフォーム用触媒として泡化活性を有する低揮発性触媒TOYOCAT[®]-TT、RX5を見出した。本報告では、現状のオール水発泡スプレー処方が抱える各種の技術課題に対する新規な硬質スプレー用添加剤の性能を解説する。

2. オール水発泡硬質スプレー用新規グレード (TOYOCAT[®]-CLシリーズ)

スプレーフォーム用触媒として泡化触媒活性を有する第三級アミン化合物を用いた場合、初期反応は著しく早くなる。しかし、発泡中にアミン化合物が揮発するため、スプレー施工作業者が強い臭気を感じて気分が悪くなったり、所謂アイレインボーといった一時的な眼のかすみが発生する恐れがある。特にオール水発泡スプレーの場合は、初期反応を早くするため触媒量を大幅に増やす必要がある上に、泡化反応による発熱が大きいことからアミン揮発の問題はより深刻になる。この問題を回避する為、触媒自身がイソシアネートと反応してポリウレタン骨格中に取り込まれる反応型触媒を使用する方法がある。しかし、一般に反応型触媒は、発泡中に触媒活性が低下する問題があり更に触媒の使用量が増加する。また、反応型触媒を使用した場合でも、イソシアネートとの反応が不十分な為、臭気や刺激の問題を完全に解決することはできなかった。種々のアミン化合物を検討した結果、TOYOCAT[®]-CLシリーズは臭気や刺激性を低減しながら、十分な初期反応性を示すことが判った。

[1] TOYOCAT[®]-CLシリーズの一般的物性

評価に用いた反応型触媒及び添加剤をTable 1 に示す。EDA4POは、硬質スプレー処方で一般的なアミン系架橋剤であり、第三級アミン骨格を有するため触媒活性があり、官能基数の多さ (f=4) から臭気や刺激性が比較的弱い特徴を持っている。しかしながら、

EDA4POの粘度は、52,000 (mPa・s、測定温度25℃)と極めて高い。オール水発泡スプレー処方、低粘度のフロン系発泡剤を使用しないため、システムが高粘度化する傾向がある。処方の高粘度化はスプレーガンでの原料混合不良を招き、フォーム物性及び反応性に悪影響を及ぼすことから、原料配合業者は、低粘度の原料・副資材を求めている。一方、TOYOCAT®-CLシリーズは、EDA4POに比べて明らかに粘度が低く、一般的なアミン系触媒に近い低粘度が特徴である。

[2] 初期反応性の比較

Table 2 に示すオール水発泡スプレー処方 (System A) を用いてハンド発泡評価した。架橋剤又は触媒の添加量を変化させて、反応性がゲルタイム20秒同一となるように調整した。Table 3 にハンド発泡の反応性及びフォーム物性の結果をまとめた。

Fig. 1 に添加剤量が初期反応性 (クリームタイム) に与える影響を示す。EDA4POは低活性で、添加量を

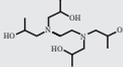
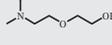
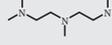
増やしても初期反応性が極めて遅い。一方、強い泡化活性を有するCL60は、EDA4POに比べて添加量1/20以下で同等のクリームタイムを示した。さらにCL60の改良グレードであるCL70及びCL77は、EDA4POに比べ添加量1/30以下で同等のクリームタイムを示した。一方、既存の反応型泡化触媒 (DMEA (N,N-ジメチルエタノールアミン)、TOYOCAT®-RX3 (N,N-ジメチル-2-(2-アミノエトキシ)エタノール)) は、CL77と同等の添加量で、同等の初期反応性 (クリームタイム) を示した。

[3] フォーム物性の比較

CL70及びCL77を用いて発泡したフォームの密度は約25kg/m³であり、既存の泡化触媒であるDT、及び反応型泡化触媒であるRX3と同等であった。一方、泡化活性の小さい反応型触媒であるDMEAを用いた場合は、フォーム密度が10%以上増加した。

また、CL70及びCL77を用いて発泡したフォームの

Table 1 Evaluated Catalysts and Cross Linking Agents (Comparison of Typical Properties)

Abbreviation	EDA4PO	RX3	DMEA	DT	CL60	CL70	CL77
Chemical Formula					Amine-based Additive Designed for All- H ₂ O Blown Spray		
OHV (mgKOH/g)	770	422	629	0	554	630	473
Viscosity (mPa・S @25℃)	52,000	5	>3	2	1150	268	76
Appearance	Clear liquid	Clear liquid	Clear liquid	Clear liquid	Clear liquid	Clear liquid	Clear liquid
Specific gravity (H ₂ O=1 @20℃)	N/A	0.96	0.89	0.83	1.0	1.03	0.98
Freezing point (°C)	N/A	< -20	< -20	< -20	< -20	< -20	< -20
Flash point (°C)	N/A	91	41	75	138	119	119
pH (10%aq.@20℃)	N/A	11.4	10.5	11.3	11.7	11.5	11.9

*N/A : Not Available

Table 2 All-H₂O Blown Rigid Spray Foam Formulation (System A)

Components	(pbw)
Aromatic Polyester Polyol	1) 50
Mannich-base Polyether Polyol	2) 50
Flame Retardant	3) 20
H ₂ O	5.0
Silicone Surfactant A	1.75
Silicone Surfactant B	0.25
Trimerization Catalyst	4) 3.0
Additive	Varied
Polymeric-MDI	5) 145.2

1) OHV=258 (mgKOH/g)
 2) OHV=314 (mgKOH/g)
 3) Tris (β-chloropropyl) phosphate (TCPP)
 4) Potassium 2-Ethylhexanoate, Glycol solution (K Content=15%)
 5) NCO=31.0 (wt%), NCO Index=ca.100

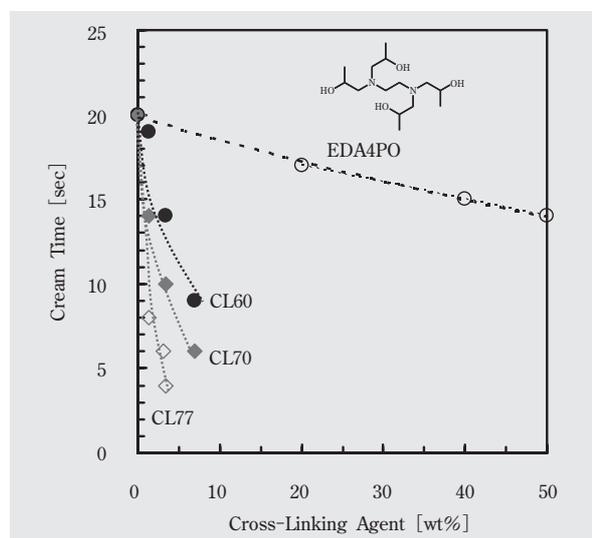


Fig. 1 Effect of Additive Usage on Initial Reactivity

Table 3 Reactivity and Foam Properties of All-H₂O Blown Rigid Spray Foam

Components		DT	DMEA	RX3	CL70	CL77
Dosage	(pbw)	1.2	3.2	3.4	6.7	3.5
Reactivity						
Cream Time	(sec)	9.5	10.6	11.1	10.2	10.0
Gel Time	(sec)	20	20	20	20	20
Rise Time	(sec)	26	25	31	23	24
Foam Properties 1)						
Core Density	(kg/m ³)	25.0	28.1	24.8	25.3	25.4
Adhesive Strength	2) (kgf/cm ²)	0.2	0.4	0.6	0.8	0.9
Cell Appearance	3)	3	4	2	5	3~4
Odor from Foam	4)	1	2	4	5	5

1) Hand-Mixing : Component=10°C, Mixing=6,000rpm(3sec), Mold=2L PE Cup

2) Temp.=0°C, Measured at 20 min. after Foaming, Specimen : SUS304 plate : 5*5(cm)

3) Fine (5) < Medium (3) < Coarse (1)

4) Subtle (5) < Moderate (3) < Offensive (1)

場合、アミン臭気が殆ど感じられないのに対して、既存の反応型触媒 (RX3) はアミン臭気を無くすることはできなかった。

さらにCL70及びCL77は、低温条件 (0°C) におけるフォームと基材間の接着が高い特徴を有している。

3. オール水発泡硬質スプレー用触媒 (TOYOCAT[®]-TT, TOYOCAT[®]-RX5)

上述の通り、水とイソシアネートの反応から生成する炭酸ガスのみを発泡剤として用いるオール水発泡スプレー処方、フロン系発泡剤を用いた処方に比べて初期反応性が遅い。

また、オール水発泡スプレー処方の別の課題として、フロン系発泡剤を用いた処方に比べてフォームが高密度化する点が挙げられる。フォームが高密度化するとスプレー施工時の歩留まりが悪化するため、コスト的

に不利となる。

泡化活性を有する第三級アミンについて詳細な検討を行い、オール水発泡スプレー処方の初期反応性改善及び低密度化を促進する触媒としてTOYOCAT[®]-TT、RX5を見出した。

[1] 初期反応性

Table 4 に示すオール水発泡処方 (System B) を用いて各種アミン系触媒を評価した。評価に用いたアミン触媒を Table 5 に示す。反応性がゲルタイム15秒同一となるよう、触媒添加量をそれぞれ調整した。Table 6 に評価結果を示すように、反応型触媒 (DMEA、RX3、RX5) は、非反応型触媒 (ET、DT) と同等の反応性を得るために2倍以上の添加量が必要であった。なお、TOYOCAT[®]-TTは非反応型触媒だが、同等反応性を得るための添加量は多くなった。これは、TTの分子量がETやDTに比べて大きいためであると考えられる。

Table 4 All-H₂O Blown Rigid Spray Foam Formulation (System B)

Components		(pbw)
Amine-based Polyether Polyol	1)	50
Sucrose-based Polyether Polyol	2)	50
Flame Retardant	3)	20
H ₂ O		5.0
Silicone Surfactant		1.5
Metal Catalyst	4)	0.3
Catalyst		varied
Polymeric-MDI	5)	Resin/p-MDI=1/1 (Vol.-r)

1) OHV=500 (mgKOH/g)

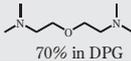
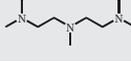
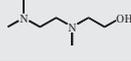
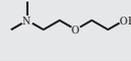
2) OHV=360 (mgKOH/g)

3) Tris (β -chloropropyl) phosphate (TCPP)

4) Lead 2-Ethylhexanoate, Mineral Spirit solution (Pb Content=20%)

5) NCO=31.0 (wt%), NCO Index=ca.100

Table 5 Evaluated Catalysts (Comparison of Typical Properties)

Abbreviation	ET	DT	TT	RX5	RX3	DMEA
Chemical Formula	 70% in DPG		Alkylated Polyalkylene Polyamine			
Blowing/Gelling Ratio (x10 ⁻¹) ¹⁾	39.0	37.3	20.7	15.0	13.9	1.23
OHV (mgKOH/g)	251	0	0	384	422	629
Viscosity (mPa·S @25°C)	5	2	5	5	5	<5
Appearance	Clear liquid	Clear liquid	Clear liquid	Clear liquid	Clear liquid	Clear liquid
Specific gravity (H ₂ O=1 @20°C)	0.90	0.83	0.86	0.91	0.96	0.89
Boiling point (°C)	170	201	250-269	210	201	133-134
Flash point (°C)	71	75	119	92	91	41
pH (10%aq.@20°C)	11.4	11.3	11.4	11.4	11.4	10.5

1) Blowing activity/Gelling activity
*N/A : Not Available

Table 6 Reactivity and Foam Properties of All-H₂O Blown Rigid Spray Foam

Components		ET	DT	TT	RX5	RX3	DMEA
Dosage	(pbw)	1.5	1.8	4.8	3.2	3.3	3.8
Reactivity							
Cream Time	(sec)	6.9	6.9	6.3	7.1	8.2	7.8
Gel Time	(sec)	15	15	15	15	15	15
Rise Time	(sec)	85	81	90	90	90	58
Foam Properties	1)						
Core Density	(kg/m ³)	31.3	31.2	30.4	29.2	31.2	34.2
Odor from Foam	2)	1	1	5	5	3	2

1) Hand-Mixing : Component=10°C, Mixing=6,000rpm(3sec), Mold=2L PE Cup
2) Subtle (5) < Moderate (3) < Offensive (1)

非反応型のET、DTが比較的早いクリームタイムを示したのに対して、汎用の反応型触媒であるDMEA、RX3を使用した場合のクリームタイムは約1秒遅くなった。DMEA、RX3は泡化反応の触媒活性が小さいため、初期反応性に劣ると考えられる。

一方、TT、RX5のクリームタイムは、ET、DTと同等であることから、初期反応性に優れた触媒と考えられる。

[2] フォーム密度

Fig. 2 に示すように、TT、RX5を用いた場合のフォーム密度は、非反応型のET、DTを用いた場合のフォーム密度よりも低くなった。特にRX5を用いた場合、非反応型のET、DTに比べて6%以上低密度化した。RX5は、アロファネートやビュレット等の架橋反応の活性が高く、発泡反応時の内部発熱も大きい³⁾。このため、フォームの低密度化効果が特に高いと推測する。

一方、DMEA、RX3のフォーム密度は、ET、DT同等以上であった。特にDMEAはフォームが9%以上高密度化した。これは、泡化触媒活性の弱さが大きく影響したものと考えている。

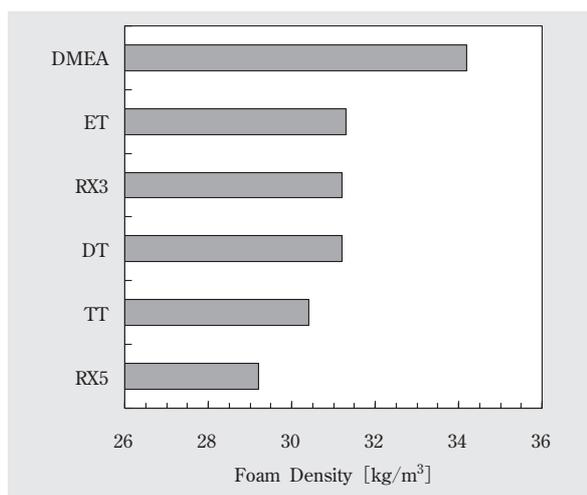


Fig. 2 Comparison of Foam Density

[3] 臭気の比較

非反応型触媒であるET、DTを用いて発泡したフォームはアミン臭気が極めて強いのにに対して、TT、RX5の場合はアミン臭気が殆ど感じられなかった。TTは、一般的な泡化触媒よりも高い沸点 (250°C以上)

を有することから発泡したフォームからの触媒飛散量が著しく低減されたと推測する。また反応型触媒であるRX5は、ウレタン骨格への固定化と比較的高い沸点による飛散量低減によって低臭気が達成されたものと推測する。

一方、低沸点の反応型触媒であるDMEAを用いた場合、臭気の高減効果は小さく、非反応型触媒を用いた場合と大差が無かった。

4. おわりに

硬質ポリウレタンスプレーフォームのオール水発泡用新規グレード (TOYOCAT[®]-CLシリーズ)、及び触媒 (TOYOCAT[®]-TT、TOYOCAT[®]-RX5) を開発した。TOYOCAT[®]-CLシリーズは、従来のアミン系触媒の問題点であった臭気・刺激の問題を改善しながら、優れた初期発泡性を示すフォームを与えることができる。一方、TOYOCAT[®]-TT、RX5は、初期発泡性の改善と同時に低密度且つ低臭気なフォームを与えることができる。

今後も硬質ポリウレタンスプレーフォームの水発泡化に対する要求は一層高まっていくと推測され、今回開発したTOYOCAT[®]グレードが市場に浸透していくものと確信している。

5. 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) ポリウレタン最新開発動向 (株式会社情報機構)、154、(2009)
- 3) Tokumoto et al., *Polyurethanes 2008 Proceedings* (2008)