

ウレタンフォームのゼロエミッションを目指して ～強樹脂化反応性触媒の開発～

鈴木 孝生*¹
高橋 義宏*¹
徳本 勝美*¹
木曾 浩之*¹

A new approach for Low VOC Flexible Polyurethane Foam ～Reactive Catalyst for the Gelling Reaction～

Takao SUZUKI
Yoshihiro TAKAHASHI
Katsumi TOKUMOTO
Hiroyuki KISO

TOSOH Corporation has developed a novel reactive catalyst (code name : RTEDA) that shows strong gelling activity in the polyurethane (PU) reaction. While PU is widely used for various uses, reduction of volatile organic compounds (VOCs) emission, which accompanies the PU reaction, is strongly desired for safety and environmental considerations. Reactive catalysts are generally advantageous in reducing the emission of volatile amines from PU foams, because they can react with isocyanate group during the foaming process and become part of polymer network. Therefore, numerous variants of such catalysts have been proposed. However, the catalytic activity of these catalysts is lower than conventional catalysts and the foam properties, curing function and durability performance, tend to worsen due to the lack of gelling activity. For this reason, amine catalysts that have high gelling activity compared to TEDA and exhibit low-emissions are a consistent demand from the market. RTEDA has similar catalytic function as TEDA and showed excellent performance in catalytic activities, durability performance and VOC reduction compared to other reactive catalysts.

This paper describes the performance of RTEDA as evaluated by the flexible slabstock and HR molded foam formulation, and a new catalyst formulation is proposed for the reduction of VOC using non-fugitive catalysts.

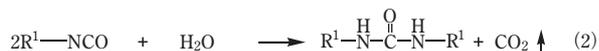
1. はじめに

ポリウレタン (PU) フォームは、その優れた特性を利用し、多彩な分野と製品に広く使用されている。例えば、軟質フォームは、ソファ、ベッド、カーシート等のクッション材用途に、半硬質フォームは、ヘッドレスト、アームレスト、インストゥルメントパネル、ハンドル等の自動車内装材に使用されている。一方、硬質フォームは建材パネルや電気冷蔵庫・冷凍倉

庫の断熱材用途に利用されている¹⁾。

PUフォームは、ポリオールとポリイソシアネートを主原料に発泡剤、触媒及びその他助剤の存在下で、混合、反応することにより製造される。PUフォームの形成反応は、主にポリオールとイソシアネートの反応 (ウレタン結合を生成する樹脂化反応; **Scheme1** (1)式)、及び水とイソシアネートの反応 (ウレア結合及び炭酸ガスを生成する泡化反応; (2)式) からなり、有機スズ化合物や第三級アミン化合物が触媒として機能することが報告されている²⁾³⁾。

*1 南陽研究所



Scheme 1 Polyurethane Reactions

第三級アミン触媒は、樹脂化反応と泡化反応の両者を制御し、フォーム製造上の課題である物性、成型性、生産性等を改善することが可能である。既に東ソーの玉野らは、各種アミン化合物自体の構造と触媒活性、温度依存性などの機能性を明らかにするとともに、各用途に適合した触媒、並びに発泡挙動やフォーム物性との関連性について報告している⁴⁾⁵⁾。

一方で、これらアミン触媒の問題点として、PUフォーム製造後残留する触媒成分が、揮散することによる臭気や他材料への汚染が挙げられる。そして近年、最終製品の安全性や環境面への配慮から、PUフォームから揮発するアミンの低減が要求されている。この課題に対し、水酸基、第一級/二級アミノ基を有する種々の反応型アミン触媒が提案され、使用されている⁶⁻¹³⁾。これらの触媒は、PUフォームの製造過程でイソシアネートと反応しポリウレタン骨格中に取り込まれるため、揮発性アミンの低減が可能となる。しかし、発泡中に触媒活性が低下することから、触媒使用量は増加傾向にあり、その結果、フォーム物性や耐久性が悪化する問題がある。更に、提案されている反応型触媒の多くは泡化活性もしくは樹脂化/泡化バランス型の触媒であり、強い樹脂化活性をもった反応型触媒の要求は大きい。

我々は、樹脂化性能に着目し、種々のアミン化合物を設計・評価¹⁴⁾した結果、強樹脂化活性と揮発性アミンの低減が両立可能な触媒 (RTEDA) を開発した。本報告では、RTEDAの性能について、軟質スラブ処

方及びHRフォーム処方では評価した結果について解説する。

2. 実験

[1] アミン触媒

本研究で使用したアミン触媒は、Table 1に示す通りである。TEDA (L33) 及びTOYOCAT-ET は、軟質、半硬質ポリウレタンフォームの製造において標準的な第三級アミン触媒であり、本検討においてもTEDA-L33及びL33/ET混合触媒 (=4/1) を標準触媒に用いた。RTEDAは白色結晶品であり、L33と同様に一定量のDPGに希釈し使用した。また、TOYOCAT-RX24は比較的樹脂化活性が強い反応型触媒である。触媒A-Eは、試薬または合成により取得した。Catalyst-Aは泡化反応を強く活性化させる反応型触媒であり、RTEDAと併用する形で使用した。

なお、その他PUフォーム製造に必要な原料は、いずれも入手可能な汎用ポリオール (水酸基価は処方に記載)、イソシアネート (TDI, MDI)、整泡剤を使用した。架橋剤 (ジエタノールアミン) は試薬購入品を使用した。

[2] アミン触媒の反応速度定数測定

反応速度定数の測定方法は、A.Farkasの方法によりモデル反応系を使用し、触媒の樹脂化反応活性と泡化反応活性及びその活性比 (泡化/樹脂化) を測定した^{4,15)}。

[3] 発泡操作

ポリオールに発泡剤、整泡剤及び必要に応じてその他助剤を添加し、ポリオールプレミックスを調整した。所定量のポリオールプレミックスに触媒を加え混合

Table 1 Amine Catalysts

Abbreviation	Chemical Structure	Abbreviation	Chemical Structure
TEDA		Catalyst A	
TEDA-L33		Catalyst B	
RTEDA		Catalyst C	
ET		Catalyst D	
RX24	Special Reactive Amine	Catalyst E	

し、所定の温度に調整後、同じく調温した所定量のイソシアネートを加え、素早く攪拌機 (T.K.オートミクサー：プライミクス社製) にて高速攪拌した。この混合液を所定のモールドへ注ぎ込み発泡形成させてPUフォームを得た。各処方の詳細を次に示す。

(1) 軟質スラブ処方 (Table 2)

軟質スラブ処方をTable 2に示す。スラブ処方は、通常、スズ触媒とアミン触媒が併用され、この二つの触媒をバランス化させてフォームを得ている。ここでは、アミン触媒のプロセスレンジを評価するためにスズ触媒 (SDO/オクチル酸スズ) の量を0.1部数から0.25部数まで変化させた。またフォームの発泡反応性を同一 (ライズタイム=100秒) とするべく、アミン触媒の量を変化させた。なお、発泡は、原料液温を20℃、30秒間×3,000回転の攪拌により行い、25×25×25cmの寸法を有するアルミ製モールド (型温23℃) 中にてフリー発泡形成した。

Table 2 Formulation for Flexible slabstock foam

Recipe	pbw
Polyether Polyol ¹⁾	100
Water	5
Silicone Surfactant	1
SDO	varied
Amine Catalyst	varied
Isocyanate ²⁾	Index=110

1) Tri-functional ; OHV=57.5mgKOH/g

2) TDI (T-80), NCO content=48.2%

(2) HRフォーム処方 (Table 3)

All-MDI処方をTable 3に示す。原料液温を20℃とし、5秒間×6,000回転の攪拌により行い、25×25×8cm寸法のアルミ製モールド (型温60℃) 中にてフォーム密度52kg/m³となるようにオーバーパック発泡した。アミン触媒の添加部数は、同一の反応性 (ゲルタイム=60秒) となるように調整し、脱型時間は8分に固定した。

Table 3 Formulation for HR molded foam

Recipe	pbw
Polyether Polyol ¹⁾	92.6
Cell Openner ²⁾	1.9
Water	3.2
Diethanolamine	0.65
Silicone Surfactant	1
Amine Catalyst	varied
Isocyanate ²⁾	Index=100

1) Tri-functional ; OHV=33.6mgKOH/g

2) OHV=34.6mgKOH/g

3) Modified MDI, NCO content=31.7%

[4] 評価項目

(1) 発泡反応速度及び反応プロファイルの測定

フォームが上昇を開始する時間をクリームタイム (発泡開始時間) として、反応が進行し液状物質から樹脂状物質に変わる時間をゲルタイム (樹脂化時間) として測定した。なお、HRフォーム処方の測定では、2リットルポリエチレンカップ (約60℃) を使用した。ライズタイム (フォームの上昇停止時間) 及び反応プロファイルは、変位センサ (キーエンス社製LF-2510) を用いて測定した。

(2) フォーム物性

7日間フォームを養生させた (23±2℃, 相対湿度RH=50±5%) 後に、密度、圧縮強度、通気性、引張強度、伸び、引裂強度、反発弾性、圧縮永久歪み (Compression Set, 以下CS) をJIS K6400に準じて測定した。

1) DCS (Dry Compression Set)

・テストフォーム (5×5×2.5cm) に対し、厚み方向 (25mm) に70℃条件下、50%の圧縮率でそれぞれ22時間 (DCS-A)、72時間 (DCS-B) 圧縮した。試験後、残留ひずみの変化率を測定した。

2) WCS (Wet Compression Set)

・50℃、RH95%の条件下、22時間、50%の圧縮試験を行い、変化率を測定した。

3) HACS (Humid Aged Compression Set)

・90℃、RH100%で200Hrテストフォームを熱劣化した後、DCS-Aを行った。

(3) アミンの揮発性評価

1) Amine Emission test

・メタノール抽出試験：フォーム中のフリーアミン量を溶媒抽出法によって測定した。フォーム2gを入れたバイアルにメタノール14gを注ぎ、50℃×72時間振とうさせた。メタノールを完全に留去した後、抽出物をガスクロマトグラフィー分析して定量した。

・スラブフォーム：Europur (欧州PUスラブフォーム工業会) が定め、業界標準となっている CertiPUR[®]に従い揮発量を定量した。即ち、上述の方法で成形したフォームから25×20×15cmのブロックフォームを切り出しチャンバー (エスペック社製VOC-010、内容積1m³) 内に入れ、23±1℃、RH=50±1%の条件下、72時間放置した。その後、チャンバー内からポンプで一定量吸気して捕集管に吸着させたガスをJIS A1965に準拠したガスクロマトグラフ質量分析によりVOC量を測定した (Fig. 1)。

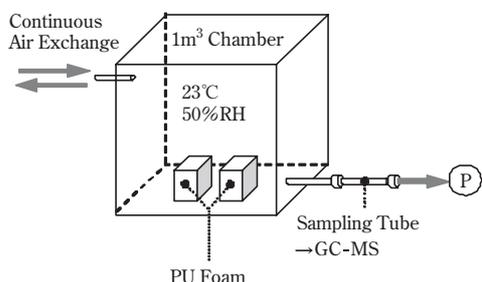


Fig. 1 Conceptual diagram of VOC measurement by CertiPUR®

・HRフォーム：自動車分野における標準的な試験法であるVDA278法（昇温脱離法）に準じて定量した。即ち、上述の方法で成型したフォームを1日養生した後、表面スキン層を含むようにフォームを約15mg切出してガラス管に入れ、昇温脱離ガス分析装置（TDS, Gerstel社製TDS-2A）で、90°C×30分間加熱し、フォーム中のVOCを脱離させ、捕集管で収集した（Fig. 2-(1)）。次にこの捕集管を加熱し、VOCガスをガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS、アジレント・テクノロジー社製HP6890/5973）に注入し、VOC量を測定した（Fig. 2-(2)）。VOC量の定量は、マススペクトルとリテンションタイムからピークの定性を行い、定量対象成分が検出された場合に、各標準物質のピーク面積値との比例計算より求めた。引き続き、このフォームを120°C×60分間加熱し、フォーム中のFoggingを脱離・捕集し、同様の操作でFogging量を定量した。定量値はフォーム1g当りのアミン触媒ppmで表した。

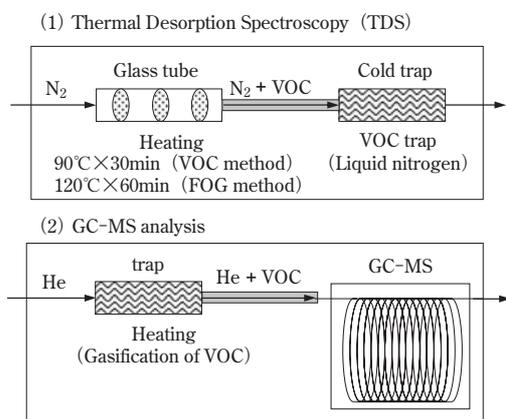


Fig. 2 VOC measurement by VDA278

(4) PVC変色試験

塩ビシートの加速老化試験はVW PVC3937に準じた

密閉容器中で行った。まず、フォームの上部から7×7×3cmのフォームを切出し、2リットルのセパラブルフラスコに入れ、シート（VWサンパイザーシート）を上部フタからつるした後、フラスコをシールした。このフラスコをオイルバス中100°C×72時間加熱し、放冷後、PVCシートの変色を色差計（日本電色製ZE2000）を用いて測定した。なおシートは白色、灰色二種類の塩ビシートを使用した。

3. 結果

[1] 反応速度の測定

モデル化合物にTDI及びDEGを使用して測定した結果をTable 4に示す。RTEDAはTEDAと同様に高い樹脂化活性を示すことがわかった。他の樹脂化能を有する反応型触媒に比べ2-4倍の活性を示しているのは、TEDA骨格の構造的因子、第三級アミンの立体因子によって、水よりもポリオールを強く活性化できるためと考えられる。

Table 4 Reaction Rate constants

	Gelling activity $k_{1w}(\times 10)$	Blowing activity $k_{2w}(\times 10)$	Ratio (Blowing/Gelling) $\times 10^{-1}$
TEDA	10.9	1.5	1.34
RTEDA	8.0	1.2	1.45
RX24	2.2	0.3	1.50
Cat.B	2.9	0.4	1.23
Cat.C	3.6	0.9	2.38
Cat.D	2.3	0.6	2.47

[2] 軟質スラブ処方

(1) 反応性

RTEDAは、TEDA-L33と同様にDPGで約33%に希釈したものを使用した。触媒活性及び反応プロファイルの結果をFig. 3及びFig. 4に示す。RTEDAは、TEDAに対し約2倍の触媒量が必要であった。この結

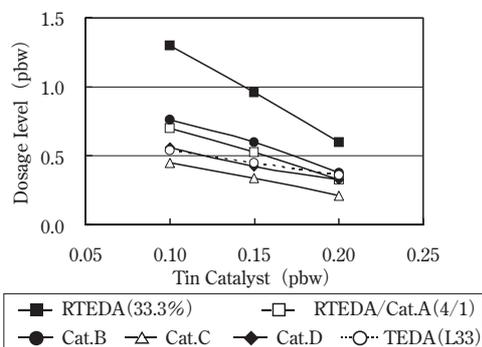


Fig. 3 Catalytic activity for slabstock formulation

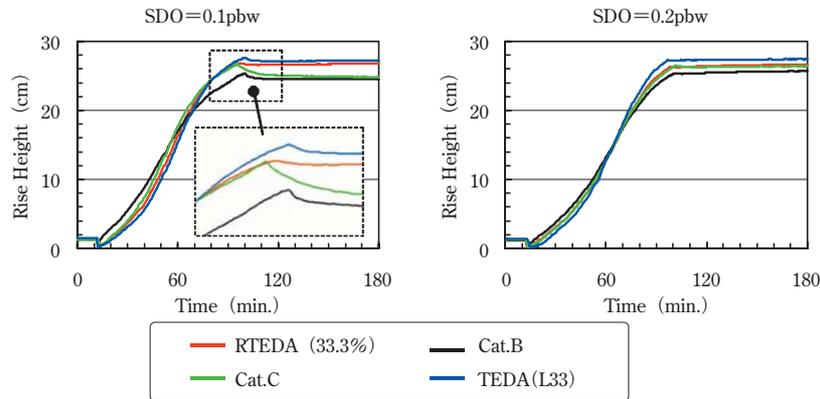


Fig. 4 Rise profiles and the effects of SDO dosage

果は、TEDA骨格の2位に導入したヒドロキシメチル基が、立体障害により隣接する三級アミン窒素の触媒活性を低下させているためと推測される。ただしRTEDAは、他の反応型触媒と比較して、かなり高い活性であることが確認できた。更にRTEDAは強樹脂化性のため泡化触媒との併用効果は大きく、Cat. Aとの併用で触媒活性は約45%改善した。

一方、反応プロファイルから、RTEDAはTEDAとほぼ同等のフォーム高さを与えた。またスズ触媒の量が少ない場合、他の触媒と異なりセトリングの小さい良好なフォームが得られることがわかった。スズ触媒の低減は、環境的な見地からも有意であり、RTEDAは、広いプロセスレンジを有したスラブ用途に適した触媒であると考えられる。

(2) 成形性

Fig. 5 に、スズ触媒を0.1部数から5部数まで変化させたときのPUフォームの写真をTEDAとあわせて示す。TEDA、RTEDA共にスズ部数に関わらず、概ね良好な成形フォームが得られたが、TEDAにおいては、スズ部数が0.1部においてフォームにクラックが見ら

れ、上述の反応プロファイル結果が示すとおり、優位差が見られた。

(3) セル構造

PORE!SCAN (Gold lücke社製) を使用し、ウレタンフォームのセル構造解析を行った (Fig. 6)。その結果、RTEDAを使用し形成したフォームは、他の触媒に比べ微細なセルを形成していることが分かった。スズ量が少なくなるとアミン触媒の影響が大きくなり、樹脂化能の低いアミン触媒は、骨格形成が不十分なため、セル形状が大きくなっていると考えられる。

(4) エミッション測定 (CertiPUR®)

CertiPUR®は、スラブフォーム (家具・寝具用途) の環境、健康及び安全への取組みの保証としてEuropur (欧州PUスラブフォーム工業会) が定めた自主規格で、処方に含まれる化学物質又は軟質PUフォームの製造中に生成する化学物質を規制するためのものである。製品の差別化と相まって、米国でも同様の規格 (CertiPUR®-US) が定められ、標準的なスペックの一つとなりつつある。

本分析には触媒としてTEDA, RTEDA, Cat. Bを評価

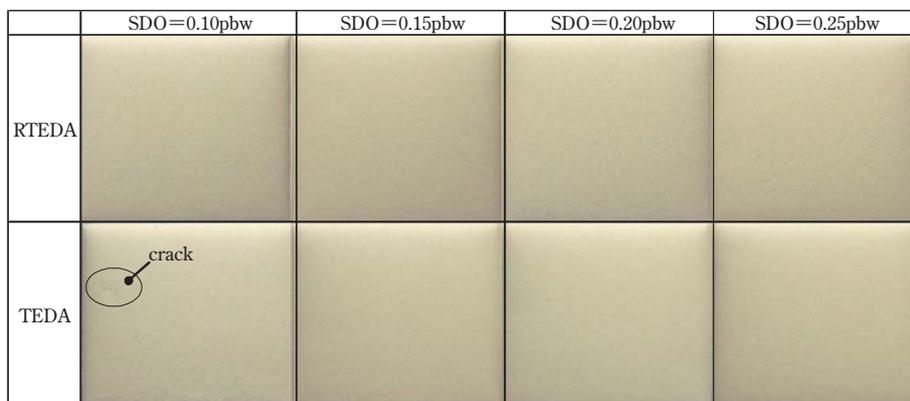


Fig. 5 Foam formabilities under several different SDO dosages

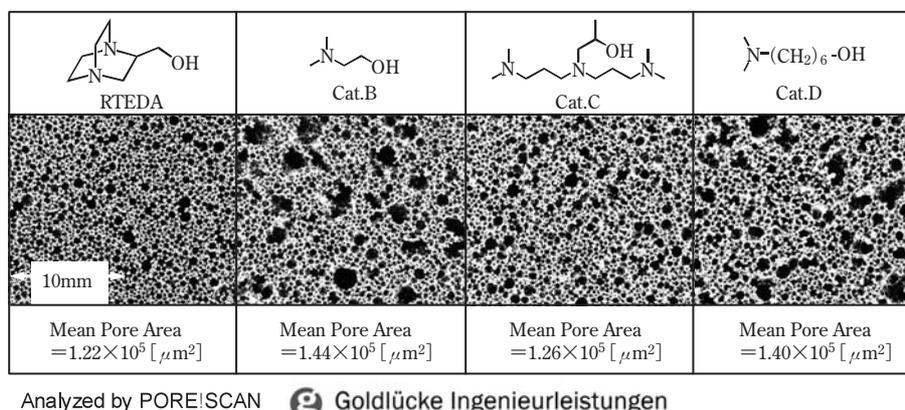


Fig. 6 Cell structural analysis

した。使用したPUフォームの製造処方とエミッションの測定結果をTable 5及びTable 6に示す。RTEDA, Cat.Bを用いた場合は、何れもアミン成分の揮発は検出限界以下であった。ただし、Cat. Bは低沸点で蒸気圧が高いため、発泡時にフォームから揮散している可能性がある。一方、L33 (TEDA) のエミッションは $234 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、Total VOC上限 ($500 \mu\text{g}/\text{m}^3$) の約半分に相当する量であった。

Table 5 Formulation for emission analysis

Recipe	pbw
Polyether Polyol ¹⁾	100
Water	3
Silicone Surfactant	1.15
SDO	0.16
Amine Catalyst	varied
Isocyanate ²⁾	Index=110

- 1) Tri-functional; OHV=57.5mgKOH/g
2) TDI (T-80), NCO content=48.2%

Table 6 Evaluation result for slabstock foam

Catalyst	L33	RTEDA (33%)	Cat.B
Dosage (pbw)	0.25	0.60	0.49
Reaction Profile			
Cream time (sec)	20	19	16
Health Bubbles (sec)	153	154	158
Settling (%)	0.2	0.1	0.3
Emission Analysis, CertiPUR Method ¹⁾			
Total VOC ²⁾ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	342	199	200
Amine ³⁾ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	234	N.D.	N.D.
HCHO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	N.D.	N.D.	3.8
CH ₃ CHO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	N.D. ⁴⁾	1.1	N.D.

- 1) Values are corrected by using the background value
2) Total VOC: Values are converted as PhCH₃, Major chemicals are D5, D6, PhCl2 and BHT.
3) Amine emission values are measured separately from the Total VOC
4) N.D.: Lower than detection limit ($1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$)

[3] 軟質HRフォーム処方 (All MDI系)

HRフォームとは、高弾性を有する軟質モールドフォームのことであり、その特性を利用し、主に自動車のシートに用いられる。この処方には、イソシアネートとしてTDIとMDIが使用される。All MDI系HRフォームは、MDIの低毒性、キュアー性の高さから検討されており、欧州では主流となっている。触媒としては、成型性、キュアー性の点からアミン化合物のみが使用されるが、フォーム製造工程での臭気、毒性及び最終製品への残留に伴う弊害が指摘されている。反応型触媒を使用すると、基本的にVOCは低減傾向にあるが、使用部数増加に伴うフォームの耐久物性悪化も課題となっている。

(1) 反応性

触媒活性の結果をFig. 7に示す。RTEDAはDPGに対し50%希釈品を使用した。TEDA、RTEDAともに樹脂化活性が強いため、泡化触媒としてそれぞれET、Cat. Aと併用 (添加比率=4/1) する形で用いた。結果、RTEDAは、スラブフォームと同様TEDAに比べ約2倍の触媒量が必要であった。他の反応型触媒と比較すると、RTEDA/Cat. A触媒は、Cat. Cとほぼ同等の触媒活性であった。しかし、他の触媒が無溶媒であ

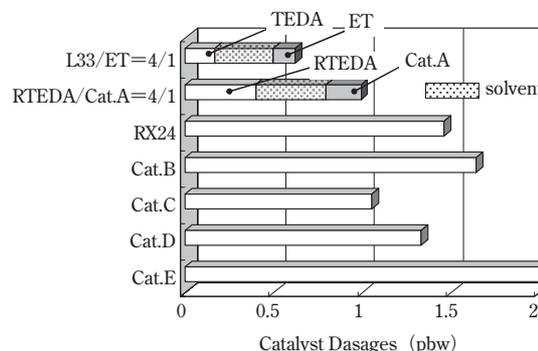


Fig. 7 Catalytic activity for HR molded formulation

るのに対し、RTEDA/Cat. A触媒の内約半分が溶媒であり、RTEDAのみを考慮した場合、RTEDAは極めて高い触媒活性を有していることがわかる。

(2) 樹脂化能の評価

上述の通り、樹脂化活性の強い触媒は、泡化触媒と併用することで反応性やフォームの通気性等の改善が可能である。Fig. 8に各種触媒と泡化触媒 (ET) を添加した時のET量とフォームコア密度の関係を示す。強泡化触媒であるETの量が増えるに従って、相対的に樹脂化触媒の添加量が減少する。そのため、樹脂化能の低い触媒では、ET増加に伴いウレタン骨格形成のための樹脂化活性が低下し、発泡中のガス抜けによってフォームが高密度化する。この傾向は、樹脂化能が弱いCat. Eにおいて顕著に見られ、20%以上のET添加では、フォームが陥没した。一方、RTEDAはTEDAと同様、ET量によらず総じて安定的なフォームが得られ、樹脂化能が強いことが確認された。

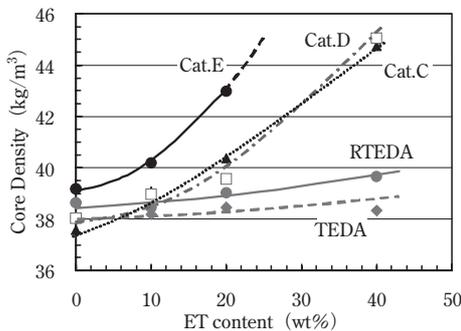


Fig. 8 Synergy effects with blowing catalyst (ET)

(3) 耐久物性 (DCS, WCS, HACS)

反応型触媒がイソシアネートと結合し、骨格内に取り込まれたPUフォームは、一般的に耐久物性は悪化傾向にある。この要因として、反応型触媒は触媒活性が低いため、触媒使用量を多く必要とするためである。RTEDAは触媒活性が高いので、フォーム物性の顕著な改善が期待できる。

DCSの結果をFig. 9に示す。反応型触媒で無いL33/ETが評価触媒の中で最も良い結果を示した。この差は、DCS-B条件で顕著に見られるが、反応型触媒の中で見ると、RTEDA/Cat. Aが最も良好な結果を示した。

WCSは総じて悪化傾向が見られるものの、DCSと同傾向であった。この圧縮永久歪みの数値と触媒使用量 (mol) について、Fig.10に示すように直線的な相関性がみられ、使用量に比例し耐久物性が悪化することがわかった。触媒使用量の増加は、フォームに残留またはイソシアネートと結合するアミン成分が増加す

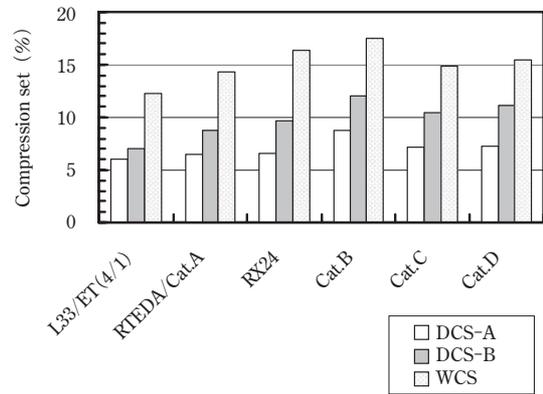


Fig. 9 Effect of various amine catalysts on DCS and WCS

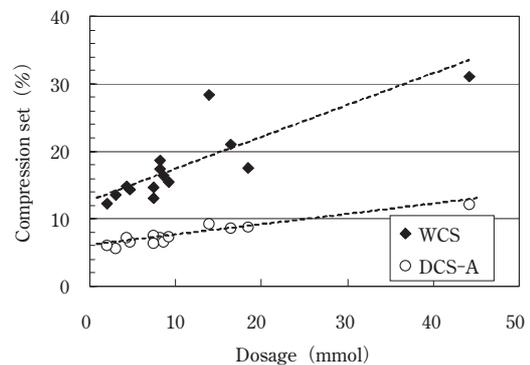


Fig.10 The relationship between catalyst dosage and CS

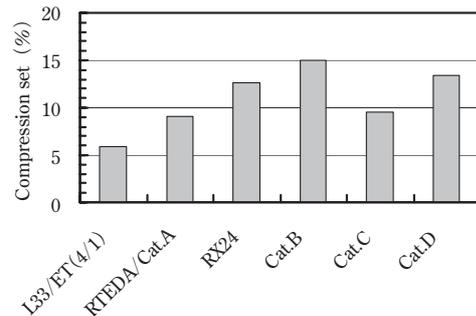


Fig.11 Effect of various amine catalysts on HACS

ることを意味しており、フォーム物性への影響が大きいことを表している。

HACS (Humid Aged Compression Set) は、最も厳しい試験の一つである。汎用処方において評価した結果、反応型触媒の中ではRTEDA/Cat. Aが最も良好であり、許容値の範囲内であった。

(4) エミッション測定 (溶媒抽出法、VDA278法)

フォーム中に残留するアミン系触媒を定量するため、メタノールを溶媒に用いてアミンを抽出し、GC分析を行った。テストサンプルはスキン層を含むフォ

ームの表面部分を使用した。結果をFig.12にフォーム中に存在する理論アミン量に対する抽出率として示す。

TEDA、ETS（非反応型アミン系触媒）は、非常に高い抽出率であり、フォーム中にフリーの形で残留する量が多い。理論量に対しいずれも100%を超えたのは、フォームの製造過程でアミン触媒が中心部からフォーム表面へ移行しているためと考えられる。

一方、反応型アミン触媒の残留量は、非反応型と比べて総じて低い結果となっており、上述の通りイソシアネートと結合し樹脂骨格へ捕捉された効果が現れていると考えられる。しかしながら、RTEDAと他の反応型触媒の間には顕著な優位差は認められなかった。

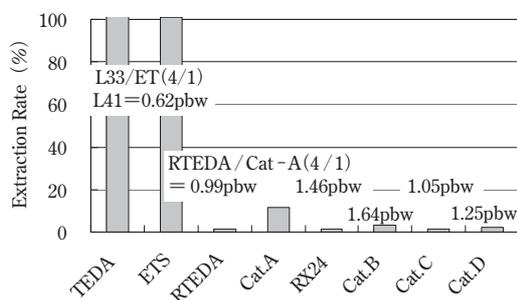


Fig.12 Eluted catalysts by methanol extraction

メタノール抽出と同様の表面部分のフォームを用い、VDA278によるアミンエミッションの測定を行った。すなわち昇温脱離法により一定条件（VOC法=90℃×30分間、FOG法=120℃×60分間）下、テストフォームを連続的に加熱し、揮発成分を脱離させ、捕集したアミン成分をGC-MSにより定量した（Fig.13）。

TEDA、ETSは、VOC条件下で、高いエミッション量を示した。一方、反応型アミン触媒は、総じてVOC条件下ではエミッションがほとんど検出されなかったが、FOG条件下で大きな差が見られた。

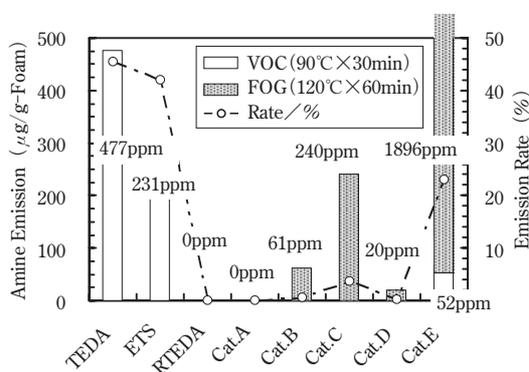


Fig.13 Amine Emissions by VDA278 method

RTEDA/Cat. Aはエミッションが検出されず、反応型アミン触媒として最も良い性能を示した。

一般に、二級水酸基を有する反応型アミンは、イソシアネートと強く結合するが、一級水酸基に比べ反応性が低い¹⁶⁾。Cat. Cで比較的高いエミッション量を示したのは、未反応の触媒成分がフォーム内に残留していたためと考えられる。Cat. Eにおいては、FOG条件下で非常に高いエミッションを示した。これは、ウレア基がイソシアネートとほとんど反応性を有していないものの、分子量が大きいためVOC条件下ではあまり揮散せず、より高温条件で検出されたものと推察される。

(5) PVC変色試験

自動車内装材のインストルメントパネ（インパネ）やシート、天井材などは、ポリウレタンフォームと他の材料、例えば塩化ビニル樹脂、ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂などの組み合わせまたは一体成型加工されて製造される。フォーム中に揮発性アミンが残留すると、接触する他の材料にアミンが移行し、材料が変色する場合がある。特に、インパネは直射日光により高温下に長時間さらされるため表皮材の変色はより大きくなる。

そこで、種々のアミン系触媒について、塩ビシート

PVC	Original	L33/ET (4/1)	RTEDA /Cat.A (4/1)	Cat.B	Cat.C
White Sheet	White	Dark Brown	Light Yellow	Light Yellow	Light Yellow
Gray Sheet	Gray	Dark Brown	Light Yellow	Light Yellow	Light Yellow

Foam sample : 7×7×3cm, PVC : white (4×4), gray (5×5)

Fig.14 Effect of various amine catalysts on PVC staining

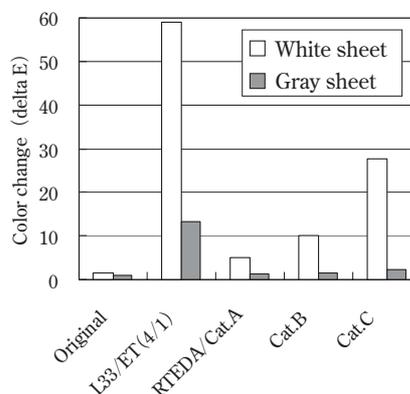


Fig.15 Effect of various amine catalysts on PVC staining

を使用した変色試験を行った。結果をFig.14及びFig.15に示す。灰色の塩ビシートを用いた場合、反応型触媒に大きな差は見られなかったが、白色塩ビシートにおいてはいずれのテストサンプルにおいても塩ビ変色が確認された。その中でもRTEDA/Cat.Aは比較的低い変色性を示した。

エミッションテストを含むこれらの結果から、RTEDAはイソシアネートと反応し強い結合を形成していることを示している。未反応RTEDAが限りなく減少しているために、塩ビへの移行量も抑制されている。

4. まとめ

アミン系触媒の強樹脂化活性と揮発性アミン成分の削減を両立する触媒としてRTEDAを開発した。軟質スラブ、HRフォーム処方において他の反応型触媒と比較し、RTEDAを用いたフォームは、優れた物性、耐久物性を示した。

ポリウレタン分野は、今後更に進化、拡大を続け、環境対応のニーズはますます高まっていくことが予想される。今回開発したRTEDAがポリウレタン産業に貢献していくものと確信している。

文 献

- 1) 岩田敬治著、ポリウレタン樹脂、30 (日刊工業新聞社)
- 2) 船津、稲田、喜多、工業化学雑誌、65、1462 (1962)
- 3) J. S. Saunders, K. C. Frisch, *Polyurethanes Chemistry and Technology Part1 Chemistry*
- 4) 荒井、玉野、雲井、堤、東洋曹達研究報告、28、23 (1984)
- 5) 玉野、吉村、石田、奥園、東ソー研究報告、39、3 (1995)
- 6) 玉野、東ソー研究報告、39、77 (2000)
- 7) Zimmerman R. L., Grigsby R. A., Felber G., Humbert H.H., "Comparison of Basic Physical Properties of Foams Prepared with Fugitive and Non Fugitive Amine Catalysts", UTECH (2000)
- 8) Wendel S. H. Mercado L. A., Tobias J. D., "Reduced Emanations Using Non-Fugitive Catalysts for Flexible Polyurethane Foams", UTECH (2000)
- 9) T. Masuda, H. Nakamura, Y. Tamano, H. Yoshimura, R. V. Maris and K. M. Gay., "Advance in Amine Emission Free Catalyst Systems for Automotive Seating - A Fundamental Study on Durability Performance by Humid Aging Load Loss Test (HALL)" *polyurethane 2002 Proceeding.*
- 10) Keimling S. U., Wehman C., Cordelair H., "New Additive Solutions for Low VOC in MDI-Based Moulded Foams", UTECH (2000)
- 11) El Ghobary H., Muller L., US Patent No 6,156,814
- 12) R. Herrington et al., "Moving Forward with New Low-Emissions Amine Catalyst Technology", *Polyurethanes 2008 Proceeding.*
- 13) A. Terheiden et al., "Novel Amine Catalyst for Low Emanation Flexible Polyurethane Foam", *Polyurethanes 2008 Proceedings.*
- 14) H.Kiso, Y.Tamano. "Novel Strong Gelling Catalysts for Emission-Free Systems", *Polyurethanes 2006, Proceedings.*
- 15) A.Farkas and K.G.Flynn; *J. Am. Chem.Soc.*, 82, 642 (1960)
- 16) K. Tokumoto, T. Masuda, Y. Takahashi, H. Kometani, Y. Tamano, H. Yoshimura, K. M. Gay and R. V. Maris. "Non-fugitive Gelling & Blowing Catalysts to Improve Cure in Emission-Free HR Molded Systems", *Polyurethanes 2003, Proceedings.*