

低密度 高耐久 All-MDI シートクッションシステムの開発

石 橋 圭 太*¹
吉 井 直 哉*¹

Investigation of Low Density All-MDI HR Foams for Thin Designed Automobile Seating

Keita ISHIBASHI
Naoya YOSHII

Eco-friendly and safe vehicles have attracted great interest in the global automotive industry in recent years. In order to comply with social requirements, regarding flexible polyurethane foams, which are used extensively for automotive seating, the reduction of their weight to lower fuel consumption and the development of low VOC type and low-odor type have been demanded.

Thin seat design combined with spring systems has been introduced instead of reducing the foam density because of its superior riding comfort properties, and it has been successfully applied to actual automobile interior parts since the 2000's in Japan. However, there is still an overwhelming demand for the improvement of foam properties and riding comfort of thin designed automobile seating. Under these circumstances, TOSOH Corporation has developed a special MDI system meeting these demands, as a result of applying advanced MDI prepolymer technologies with the latest amine catalysts and the newly developed PPGs.

1. A weight reduction at least 30% greater than that possible with conventional thickness reduction technology is achieved.
2. The improvement of the MDI prepolymer technology enables efficient control of hysteresis loss and stress-strain curve, factors that represent its durability
3. The excellent features of the MDI foam, such as soft surface touch, vibration characteristics and durability are maintained with low density foam
4. Introducing a new reactive catalyst RZETA attains low VOCs and low odor without loss of foam properties and productivity.

This paper describes and compares the vibration characteristics and durability performances of newly developed modified MDI, specialized polyol and reactive amine catalyst systems with those of conventional MDI seat systems, and reports on the superiority of the new technology.

1. 緒 言

軟質ポリウレタンフォームは、その柔軟性、軽量性などから、現在では家具、寝具、車両シートなど幅広い分野で使用されている。これら用途の中で、特に車両用軟質ポリウレタンフォームは、自動車メーカーからの性能要求が厳しく、重量低減、高い乗り心地性や

耐久性、VOC削減といったフォーム性能に加え、コスト低減など開発課題は多岐に渡る。

1990年代、シートクッション用の軟質ポリウレタンフォームは、低周波域の振動伝達率は大きい、高周波数領域の振動を抑制出来る高反発材が主流であり、密度 55-60 kg/m³、シート厚み 70-100mm が標準とされていた。

2000年代になると、全ての周波数領域において振動の伝達率を低く抑えた振動吸収材が注目されるよう

*1 ウレタン研究所/軟質フォーム・土木グループ

になった。しかしながら、反発弾性率の低い振動吸収材で、密度低減と耐久性を両立することは難しく、密度低減の代わりにシートの厚み低減が提案され、広く採用されるに至った。2005年前後からは、シート中央部の厚みが50mm程度まで薄くなり、近年では薄さを維持しつつ、更に密度の低減が求められている。ただし前述の通り、振動吸収性と耐久性の両立は技術的難易度が高く、これらを両立した普及技術は現在の所確認されていない。

シートクッション用軟質ポリウレタンフォームシステムは使用するイソシアネートの違いから大きく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系システムであり、もう一つは特殊な変性MDIを使用したAll-MDI系である。T/Mシステムは低密度化と弾性性能の向上に有利である一方、化学的架橋が少ないため耐久性が悪く、また、シート表面のスキン層が硬く、乗り心地性に

に劣るという欠点を有している。対照的にAll-MDIシステムは低密度化に不向きであるが、耐久性や振動吸収性に優れ、表面触感の柔らかい、高い乗り心地性を有するシートを得るのに適している^{1), 2), 3)}。

今回、従来のMDIプレポリマー技術に新たな改良を加えることで、All-MDIシステムの優れた性能を維持しつつ、薄型かつ密度の低い車両シート用軟質ポリウレタンフォームを得ることが可能となった。本報文中では、更にポリオール側からの改良検討と反応型触媒(RZETA)を使用した低臭気化の検討についても報告する。

2. 実 験

2.1 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表1に示した条件に基づき、ハンド発泡で成型した。表2に本研究で

Table 1 Conditions for Foam Sample Preparation

Mold size	: 300×300×70[mm], aluminium
Components temp.	: 25[°C]±1[°C]
Mold temp.	: 60[°C]±1[°C]
De-mold time	: 5[min.]
Crashing condition	: Once after de-mold in 10 sec.
Conditioning before testing	: 23[°C] ±50[%RH]

Table 2 Raw Materials

Category	Name	Description	Specification
Isocyanate	MDI 1	MDI prepolymer modified by PPG	NCO value=28.8[%]
	MDI 2	Unmodified MDI	NCO value=32.4[%]
	MDI 3	MDI prepolymer modified by PPG	NCO value=31.7[%]
	T/M	TDI / polymeric-MDI=80 / 20	NCO value=44.5[%]
Polyol	PPG A	Polyether polyol	OHv=23.5[mg KOH / g]
	PPG B	Polyether polyol	OHv=24.0[mg KOH / g]
	PPG C	Polyether polyol	OHv=23.5[mg KOH / g]
	POP A	Polymer polyol	OHv=23.5[mg KOH / g]
	POP B	Polymer polyol	OHv=28.0[mg KOH / g]
Cell opener	Cell opener A		OHv=28.0[mg KOH / g]
Cross linker	Cross linker A		OHv=840[mg KOH / g]
Catalyst	TEDA L33	Gelling (Conventional)	—
	TOYOCAT ET	Blowing (Conventional)	—
	RZETA	Gelling (Reactive)	—
	Catalyst A	Blowing (Reactive)	N,N,N'-trimethyl-N'-hydroxyethyl-bisaminoethylether
Silicon surfactant	Surfactant A		For HR mold foam
	Surfactant B		For HR mold foam

使用した原材料を示す。MDI 1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いる従来技術に基づいて製造されたイソシアネートであり、MDI 2とMDI 3は薄型かつ低密度のシートクッション用に新しく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は当社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。

2.2 フォーム性能の測定方法

フォームサンプルの基本的物性はJIS K-6400、振動特性はJASO B-407に基づき測定した。表3にフォームサンプル中に残存する触媒の定量条件を、表4にフォームサンプルの臭気測定条件を示す。

3. 結果と考察

3.1 フォーム密度低減の影響

過去の報文の中で、我々はT/M系低密度化システムの代替として重量低減ばかりでなく車室空間の拡大をも可能にするAll-MDI系の薄型シートシステムの開発について報告している²⁾。図1はMDIシステムとT/Mシステムの比較を示しており、薄型シートにおけるMDIシステムの優位性を説明することができる。薄型のシートクッションでは、表層の硬度を下げ、低荷重時におけるフォーム変形量を大きくし、体との接触面積を増やすことで体圧を分散させることが重要となる。一方、高荷重時にはフォームの厚み変化を出る限り小さくし、過大な沈み込みによるフォーム

下面の支持材と人体との接触を防ぐ必要がある。All-MDI系システムの応力-歪曲線は、これら要求を両立する特性を示している。

図2にフォーム上に荷重を載せた場合の圧力分散性の比較を示した。図中の色が赤いほど圧力が高いことを示す。低い荷重を載せた場合において、MDIシステムはT/Mシステムと比較し表層の硬度が低く、接触面積が広がることにより圧力をよく分散していることがわかる。一方、高荷重の場合には、変形率の高い領域で高い応力を有するMDIシステムが十分なフォーム厚みを確保し、フォーム下の金属板と荷重との接触による応力集中を防いでいる。

シートクッションの振動吸収性能を改良するためには、樹脂自体の弾性性能やフォームセルの通気性の制御によりフォームの反発弾性率を低く調製する必要がある。しかしながら、化学的架橋が少ないT/Mシステムで、このような反発弾性率低減を行った場合、樹脂がクリープを起こしやすくなり、耐久性を良好に維持することができない。また、図3に示したようにT/Mシステムは動的耐久性が低いことから荷重と振動によりフォーム厚みが減少し、乗車初期と長時間乗車後では運転者の目線位置が変化するという安全上の問題が生じる。

この評価で、シートクッションとして標準的な密度領域（ $\approx 55 \text{ kg/m}^3$ ）においては、T/M系システムとの比較で、MDI系の薄型軽量化に対する適性が示された。このため、昨今の市場要求に従い、更なる低密度化に対する適性の評価を行った。

従来のMDIシートシステム（MDI 1）を発泡剤と

Table 3 Conditions for Quantification of the Catalyst

Foam sample size	30×30×30mm
Amine extracting condition	Extracting Solvent: Acetonitrile [100ml]
Analyzer	GCMS-QP2010
Analyze method	SIM mode Internal standard method
GC condition	Column : 0.25 [mm] × 30 [m] Film Thickness : 0.25 [μm] Injection temp. : 250 [°C] Detector temp. : 250 [°C] Oven temp. : 50-270 [°C]

Table 4 Conditions for Measurement of Odor

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

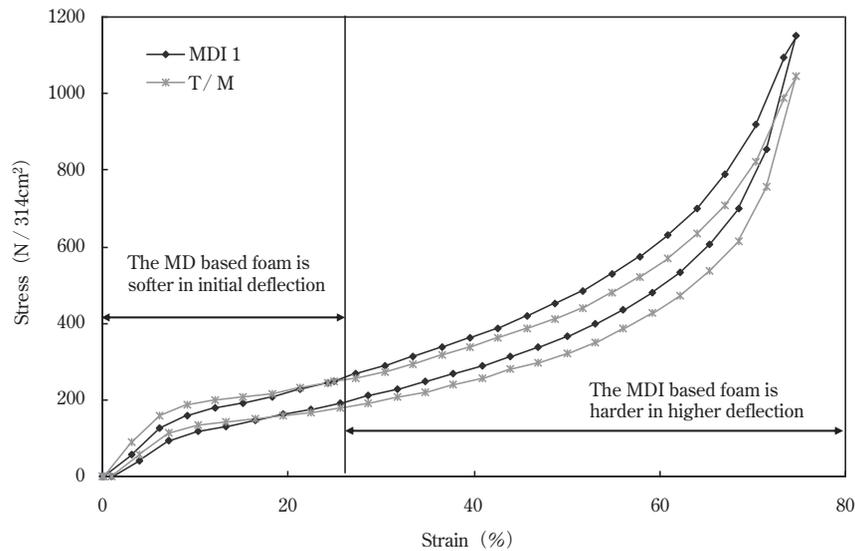
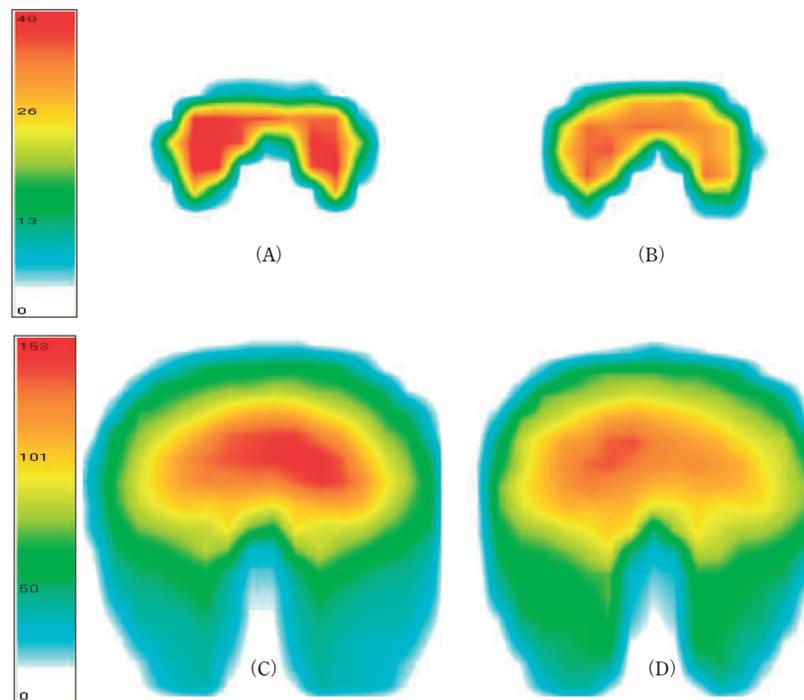


Figure 1 Comparison of Stress-Strain Curves



(A) T / M system at initial indentation, (B) MDI system at initial indentation,
(C) T / M system at high indentation and (D) MDI system at high indentation

Figure 2 Comparison of Body Pressure Distribution

しての水の量のみを増やすことで、低密度化した結果を表5に示した。密度が低下するにつれ、機械物性、耐久性、振動特性といったフォーム性能は著しく悪化し、さらに密度を 50 kg/m^3 以下まで低減した場合には、フォームが発泡過程で陥没し、安定したモールド成形性を維持することができなかった。

3.2 新規 MDI システムの調製と性能

MDI 1 システムを用いてフォームの密度低減を行った際の影響をまとめると以下の通りである。

- (1) 密度 50 kg/m^3 以下でのモールド成形性が著しく悪化する
- (2) 表面触感（柔らかさ）が悪化する
- (3) 耐久性の指標となるヒステリシロスが悪化する

Table 5 Effects of Direct Density Reduction of Conventional MDI system

Isocyanate	MDI 1	MDI 1	MDI 1	MDI 1
PPG A	90	90	90	90
POP A	10	10	10	10
Cell opener A	2	2	2	2
TEDA L33	0.45	0.45	0.45	0.45
TOYOCAT ET	0.09	0.09	0.09	0.09
Surfactant A	1	1	1	1
H ₂ O	3.5	3.5	3.5	3.5
NCO Index	78	85	93	105
MDI 1	47.2	51.4	56.2	63.5
Properties				
O.A.D. [kg/m ³]	60.4	55.4	50.4	*
25%ILD [N/314cm ²]	257	254	251	
Hysteresis Loss [%]	28.8	30.8	33.3	
BR [%]	60	59	58	
50% CS Dry [%]	4.6	4.6	4.8	
50% CS Wet [%]	8.1	9.9	11.2	
Resonance frequency [Hz]	3.7	3.8	3.9	
Transmissibility at resonance [-]	2.7	3.1	3.5	

*No foam sample obtained by collapse.

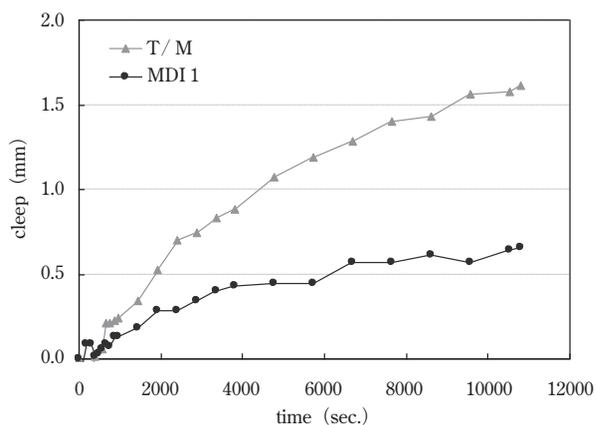


Figure 3 The Results of Dynamic Durability Measurement
Comparison of vibration absorption seat pads (density=57kg/m³)
30°C×80%RH, 3hrs×3Hz×40kgf

(4) 振動特性が悪化する

これらの結果から、低密度領域での成形性およびフォーム性能を改良するため新しいAll-MDI系イソシアネートの開発を行った。まず低密度領域での成形性を維持するため、水とNCO基との反応によるCO₂ガス発生量を増やす目的で、従来変性MDIよりNCO含有量を高めた新たなイソシアネートを開発した。開発したMDI系イソシアネート(MDI 2)はモノメリックMDIとポリメリックMDIをブレンドしたイソシアネートであり、目標とした密度45 kg/m³で良好なモールド成形性が得られた。

しかしながら、ヒステリシスロスや振動吸収性能は低下し、市場要求を大幅に下回ると共に、表面触感もT/Mシステムと同等レベルにまで悪化した。

物性低下要因の一つは、水とイソシアネート基が増えることで、ウレア基濃度が高くなったためと推測される。CO₂発生源である水とイソシアネート基を増やすことで低密度化は可能となるが、ウレア基濃度が高くなることで大きなウレア凝集体が多数形成され、この凝集体周辺にある高分子ポリエーテル鎖で構成されるソフトセグメントの移動、変形が著しく阻害されるため、弾性性能が悪化すると考えられる。またウレア凝集体は非常に硬く、この高硬度粒子の増加によりフォーム表面硬度は上昇し、触感が悪化する。そこで、樹脂構造の柔軟性改良と、ウレアの凝集抑制に対する仮説を立案し、新規変性MDI(MDI 3)の開発を行った。また、NCO含量を可能な限り高く設定し、イソシアネートの官能基数とMDIのアイソマー含量についても最適化を行った。結果として、MDI 3と最適化したポリオールプレミックスを組み合わせる事で、MDI 2と同様に密度45 kg/m³で良好なモールド成形性が得られた。

図4はMDI 1、MDI 2、MDI 3を用いて作製したフォームの低荷重時における応力-歪曲線の比較を示す。結果、密度45 kg/m³のMDI 3システムは同密度のMDI 2システムと比べて表面硬度が低く、また、

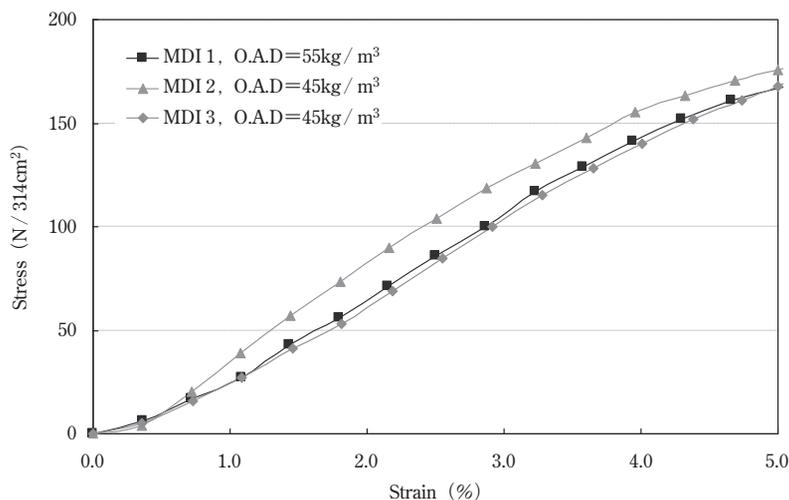


Figure 4 Comparison of Stress-Strain Curves at Initial Deflection

Table 6 Properties of Newly Developed MDI Base Seat Pad System

Isocyanate	MDI 1	MDI 1	MDI 2	MDI 3
PPG A	90	90		
PPG B			75	75
POP A	10	10		
POP B			25	25
Cell opener A	2	2	4	4
Cross linker A			2.5	2.5
TEDA L33	0.45	0.45	0.35	0.35
TOYOCAT ET	0.09	0.09	0.08	0.08
Surfactant A	1	1		
Surfactant B			1	1
H ₂ O	3.5	3.5	4	4
NCO Index	85	93	93	93
MDI 1	51.4	56.2		
MDI 2			63.8	
MDI 3				65.2
Properties				
O.A.D. [kg/m ³]	55.4	50.4	45.2	45.3
25%ILD [N/314cm ²]	254	251	256	248
Hysteresis Loss [%]	30.8	33.3	33.5	31
BR [%]	59	58	56	59
50% CS Dry [%]	4.6	4.8	5.1	4.9
50% CS Wet [%]	9.9	11.2	12.5	10.2
Resonance frequency [Hz]	3.8	3.9	4.3	4
Transmissibility at resonance [-]	3.1	3.5	3.6	3.2

密度 55 kg/m³ の MDI 1 システムと同レベルに柔らかいことがわかる。更には、MDI 3 を導入することで低密度領域でも良好なモールド成形性と体圧分散性の維持が可能であった。MDI 3 を用いる事で MDI 2 システムを用いた場合よりもヒステリシスロスおよび振動

吸収性も向上した。表 6 に MDI 1、MDI 2 と新規に開発した MDI システムの物性の比較を示す。

3.3 新規開発ポリエーテルポリオールを導入

薄型、低密度シートの更なる性能向上のため、ポリ

オールプレミックスの改良を行った。ここでは、新規に開発された高活性な重合触媒を使用し、汎用品より高分子量で、かつ純度の高い新規ポリエーテルポリオール (PPG C) の導入について述べる。新規 PPG の開発段階において、様々な重合触媒で合成した PPG の評価結果を図 5 および図 6 に示す。中でも PPG C はモールド成型幅が広く、最も優れた耐久性を示す事がわかった。PPG C は、プロピレンオキサイ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。

表 7 に MDI 3 と PPG C を組み合わせた高性能な低密度フォームシステムと従来の MDI を用いた高密度フォームシステムの比較結果を示す。新規 PPG の導入により、フォームサンプルのヒステリシロスや耐久性は著しく向上した。更にその他の原材料についても最適化を行う事で、MDI 3 と PPG C からなる密度 $45\text{kg}/\text{m}^3$ のシートクッションシステムは、密度 $60\text{kg}/\text{m}^3$

$/\text{m}^3$ の従来の MDI システムと比較しても同等以上の性能を示した。

3.4 フォームの臭気およびアミンエミッションの削減

車室空間の環境面と安全性の観点から、従来の 3 級アミン触媒を当社が新規に開発し、製品として上市した反応型触媒 RZETA へ置き換える検討を行った⁴⁾。今回の検討で使用した触媒を表 8 に示す。反応型触媒を用いることで、触媒の使用量は従来の触媒に比べて増えるものの、発泡プロファイルは従来の触媒システムと同等に制御できることが分かった。また、一般的に反応型の触媒の使用は、重合度の低下や 3 級アミノ基による高分子鎖の分解によりフォームの耐久性を大きく低下させるが、RZETA によるシステムの物性は、従来触媒のものと同レベルで維持された。

次にフォーム中の遊離アミン量の定量を行った。定量条件を表 3 に、結果を表 9 に示す。従来の触媒系の場合、添加量の約 65% がモールド成型中の作業環境

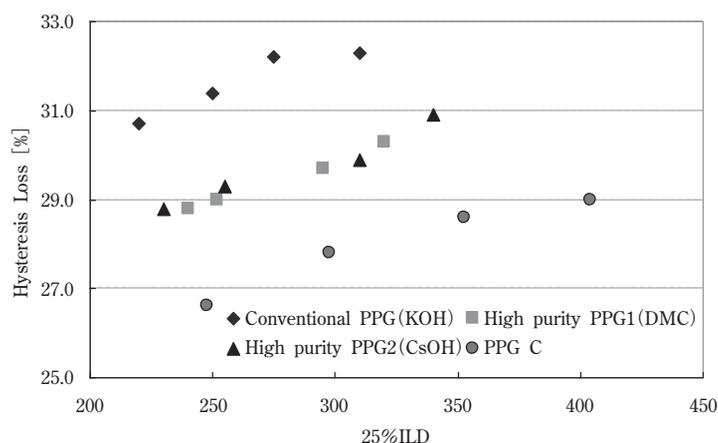


Figure 5 Comparison of Hysteresis Loss (Foam Density=60kg/m³)

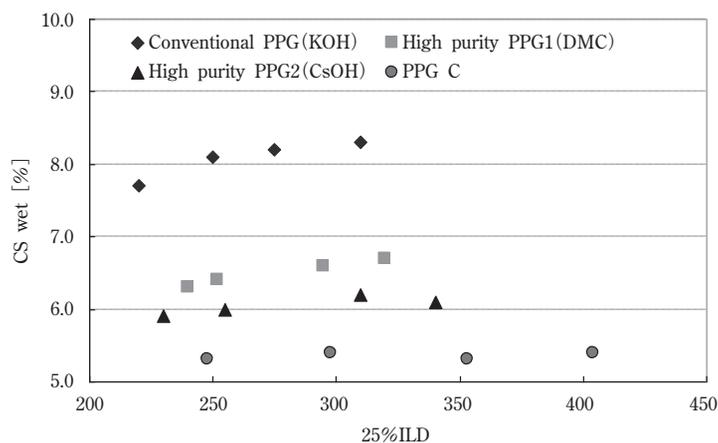


Figure 6 Comparison of 50% CS Wet (Foam Density=60kg/m³)

Table 7 Properties of Newly Developed PPG System

Isocyanate	MDI 1	MDI 3	MDI 3
PPG A	90		
PPG A		75	
PPG C			75
POP A	10		
POP B		25	25
Cell opener A	2	4	4
Cross linker A		2	2
TEDA L33	0.45	0.35	0.35
TOYOCAT ET	0.09	0.08	0.08
Surfactant A	1		
Surfactant B		1	1
H ₂ O	3.5	4	4
NCO Index	78	93	90
MDI 1	47.2		
MDI 3		65.2	62.9
Properties			
O.A.D. [kg/ m ³]	60.4	45.3	45.4
25%ILD [N/ 314cm ²]	257	248	252
Hysteresis Loss [%]	28.8	31	28.4
BR [%]	60	59	63
50% CS Dry [%]	4.6	4.9	4.1
50% CS Wet [%]	8.1	10.2	8.6
Resonance frequency [Hz]	3.7	4	3.8
Transmissibility at resonance [-]	2.7	3.2	2.9

Table 8 Comparison of foam properties

Samples		Conventional Catalyst	Reactive Catalyst
Profiles of Reaction [Sec.]	Cream Time	17	17
	Gel Time	85	84
	Rise Time	108	104
Catalyst System		TEDA L33/ TOYOCAT ET	RZETA/ Catalyst A
Catalyst Level	[ppm]	2458	5021
Properties			
O.A.D. [kg/ m ³]		45.4	45.2
25%ILD [N/ 314cm ²]		245	241
Hysteresis Loss [%]		28.4	28.9
BR [%]		63	63
General physical properties	Tensile strength at break [kPa]	156	158
	Elongation at break [%]	101	102
	Angle tear strength [N/ cm]	5.2	5.2
50% CS Dry [%]		4.1	4.1
50% CS Wet [%]		8.6	9.2

エリアに放出し、残りの35%がフォーム成形品の中に残存する結果が得られた。また経時でフォーム中に

残存する遊離アミン量の測定を行ったところ、従来触媒では添加量の約30%が30日以内に放出され、残り

Table 9 Free Amine Catalyst Measurement

Samples		Conventional Catalyst	Reactive Catalyst
Catalyst Adding Value [$\mu\text{g}/\text{ml}$]		9.4	22.2
Just After Demolding	Extracted Catalyst [$\mu\text{g}/\text{ml}$]	3.2	Not Detected
	Extract Ratio [%]	35	0.0
30 Days After Demolding	Extracted Catalyst [$\mu\text{g}/\text{ml}$]	0.5	Not Detected
	Extract Ratio [%]	5	0.0

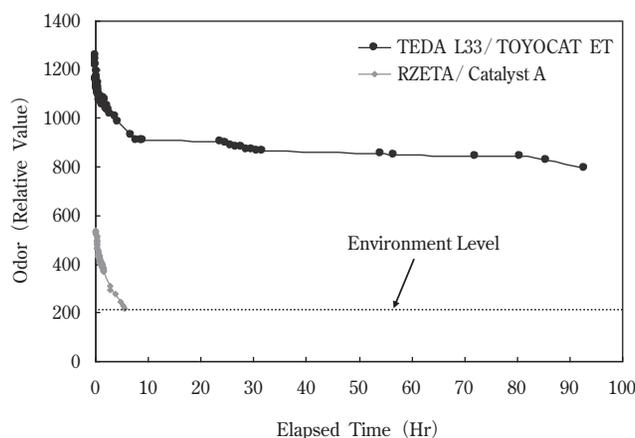


Figure 7 Temporal Changes in Foam Odor

の5%がフォーム中に残存した。この結果より、一般的な車両シートを搭載した場合、車両完成後、約1カ月のうちに10g以上の触媒が車室内に放出されることが分かる。一方、RZETAを使用した場合には遊離アミン量は検出限界以下であり、車室空間へのアミンエミッションは生じない。

更に、表4に示した条件に基づいてフォームの臭気測定を行った。結果を図7に示す。縦軸は特定物質の濃度ではなく、無臭環境に対する臭気の相対的強度を示している。RZETAの場合、臭気は脱型後10時間以内に無臭環境測定値にまで低下する結果となった。また、臭気の官能評価においてもPPGに由来する臭気以外は感じられなかった。一方、従来の触媒系を用いて成型したフォームは、脱型後90時間が経過した後も高い臭気強度を示し、官能評価においても明らかなアミン臭が確認された。

4. 結 論

1. 新規に開発した変性MDI (MDI 3) は、耐久性や乗り心地を維持しつつ、従来の薄型軽量化シートを更に約30%重量低減することが可能となった。
2. 更にMDI 3へ新規に開発した高純度PPG (PPG C) を組み合わせることで、密度 $45 \text{ kg}/\text{m}^3$ で従来の60

kg/m^3 のシートと同レベルの乗り心地性能、耐久性が得られる。

3. MDI 3、PPG Cによる低密度、高耐久All-MDIシステムに対する反応型触媒RZETAの導入は、フォームの性能悪化を最小限に留めつつ、アミンエミッション、フォーム臭気の問題を解決することが出来る。

5. 参考文献

1. Murakami S., Saiki K., Hayashi M., Satou T., Fukami T., Polyurethanes Conference 2000, October 8-11,2000
2. Yoshii N., Sugawara M., Nagaoka T., Saiki K., Polyurethanes Conference 2003, October 1-3,2003
3. Egawa S., Ishibashi K., Yoshii N., Polyurethanes Conference 2008, September 29-October 1,2008
4. Suzuki T., Kiso H., Takahashi Y., Jeff Tucker, 'Novel Gelling Catalyst for Non-Emission Flexible Foam'

