

ポリウレタンフォーム用アミン触媒の機能性と役割

玉	野	豊
吉	村	幸
石	田	政
奥	園	喜
		一

Characteristics and Role of Tertiary Amine Catalysts for Polyurethane Foams

Yutaka TAMANO
Hiroyuki YOSHIMURA
Masaki ISHIDA
Shuichi OKUZONO

The process for the manufacture of polyurethane foams comprises two successive primary reactions; a gelling reaction to produce the urethane linkage and a blowing reaction to produce the urea linkage and carbon dioxide. A variety of tertiary amine catalysts have been introduced for the control of these reactions as well as for the improvement of moldability, foam properties, productivity, and so on. Furthermore, the elimination of the use of chlorofluorocarbons (CFC), which are considered as the major cause of ozone layer depletion, is a matter of current concern in polyurethane industry.

This paper describes the characteristics of tertiary amine catalysts suitable for specified purposes, with special emphasis on the newly developed amine catalysts for CFC elimination. Discussions are made on the relation of the performance of tertiary amine catalysts to the foaming behaviors and foam properties of the products.

1. 諸 言

ポリウレタン (PU) は、ポリオールとイソシアネートを主原料として製造される樹脂であり、その優れた物性を利用して、多彩な分野と製品に広く利用されている。

これらのPU製品を分類すれば、水およびフロン化合物を発泡剤として使用するフォーム製品と発泡剤を使用しないエラストマー製品とに大別される。更にフォーム製品は、ソファー、ベッド、カーシートなどクッション

材としての軟質フォーム、インスツルメントパネル、ヘッドレスト、アームレスト、ハンドルなど衝撃吸収能を要求される自動車内装材としての半硬質フォーム、建材、電気冷蔵庫など断熱材としての硬質フォームに類別される¹⁾。

PUフォームは、ポリオールとイソシアネートを発泡剤、触媒、その他助剤の存在下、瞬時に混合、発泡反応することによって短時間の内に製造される。PUフォームの生成反応は、主反応である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)と発泡剤としての水とイソシアネートの反応(ウレア結合および炭酸ガスを生成する泡化反応)からなり、有機錫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おり、有機錫化合物は主に樹脂化反応を、一方、第三級アミン化合物は樹脂化反応と泡化反応の両者を促進するとされている²⁾。著者らも各種の第三級アミン化合物をモデル反応系において検討し、第三級アミン化合物の構造と触媒活性、温度依存性などの機能性との関係を明らかにしている³⁾。

ところで、前述したフォーム製品の製造には、樹脂化反応と泡化反応の両者をコントロールする目的でアミン触媒が多用され、工業的なフォーム製造上の課題である成型性、物性、生産性などの向上に寄与している。しかしながら、アミン触媒の機能性と実際のフォーム製造に於ける発泡挙動やフォーム物性との関連性は明確になっていないし、系統的に議論した報告も少ない。また、近年PUフォーム分野では、前記した製造上の課題に加え、オゾン層破壊の原因物質とされる発泡剤特定フロンの使用削減への対応が急務となっている。更には、アミン触媒自体の問題として、臭気、毒性が少なく、他の材料への汚染性が小さいアミン触媒が求められて来ている。

著者らは、PUフォームの各用途毎にモデル処方を用いて種々のアミン触媒を評価した。本報告では、各用途に適合したアミン触媒を明らかにすると共に、アミン触媒の機能性と発泡挙動やフォーム物性との関連性を考察する。特に、PUフォーム分野で課題となっているフロン削減処方用に適合したアミン触媒の紹介を中心に報告する。

2. 実験

[1] 試薬

(1) アミン触媒

PUフォーム用として汎用的に用いられるアミン触媒及び特殊アミン触媒を評価した。殆どの触媒は東ソー社製アミン触媒を使用したが、一部試薬購入品及び合成品も使用した。評価した触媒とモデル反応系⁽³⁾より求めた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)、更に、HPLC法⁽⁴⁾より求めた架橋活性をTable 1に示す。

(2) ポリオール

PUフォーム用の汎用ポリオールを用いた。武田薬品社製、三井東圧社製、旭硝子社製、三洋化成社製の

入手可能なポリオールであり、開始剤の種類、水酸基価については処方の項に示す。

(3) イソシアネート

TDI：トリレンジイソシアネート(2,4一体/2,6一体の比率80/20)、日本ポリウレタン社製T-80を使用。

C-MDI：4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートとその重合体の混合物、日本ポリウレタン社製MR200を使用。

(4) 発泡剤

CFC-11：トリクロロフルオロメタン、三井デュボン社製フレオナー-11を使用。

HCFC-141b：1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン、セントラル硝子社製を使用。

CP：シクロヘキサン、日本ゼオン社製ゼオソルブHPを使用。

水：純水を使用。

(5) その他

整泡剤：PUフォーム用のシリコーン系整泡剤、日本ユニカ社製、東レシリコーン社製の汎用品を使用。

架橋剤：エチレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、全て試薬購入品を使用。

[2] 評価方法

(1) 基本的な発泡操作

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、混合した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評価すべき触媒を加え混合し、所定の温度に温調した。同じく温調した所定量のイソシアネートを前記混合液に加え、素早く攪拌機(ホモディスパー：特殊機化製)にて高速攪拌(5秒間)後、所定のモールドへ注ぎ込み発泡形成させてフォームを得た。基本的にフォーム物性の測定は、1日経過後に行った。

(2) 発泡処方とテスト項目

1) 軟質フォーム

・Hot及びスラブ処方(Table 2)

処方をTable 2に示す。以下の発泡条件にて発泡し、以下のテスト項目を測定した。

原料液温を25°Cとし、25×25×25cmの寸法を有するアルミ製モールド中にてフリー発泡成型した。発泡後、フォームを10分間150°Cのオープン中にてキュアした。

発泡反応速度：クリームタイム(発泡開始時間)、ゲルタイム(樹脂化時間)、ライズタイム(フォームの

Table 1 Reaction rate constant and activation energies of various amine catalysts

Abbreviation	Name	Gelling activity ¹⁾	Blowing activity ¹⁾	ratio (Blowing /Gelling)	activation energies ¹⁾		Crosslinking		activity ²⁾	
		k 1 w	k 2 w		ΔE (Kcal/mol)	Gell.	Blow.	k 3 w	k 4 w	k 5 w
×10										
TEDA	triethylenediamine	10.9	1.45	1.34	5.3	5.8	0.32	0.18	2.0	<0.1
L33	TEDA 33% in DPG	3.63	0.48	1.34	5.3	5.8	0.11	0.16	0.7	<0.1
L33E	TEDA 33% in EG	3.63	0.48	1.34	5.3	5.8	0.11	0.06	0.7	<0.1
MR	N,N,N',N'-Tetramethyl hexamethylenediamine	2.95	0.84	2.85	3.2	3.0	0.37	0.12	1.8	<0.1
DMCH	N,N-dimethylcyclohexylamine	2.22	0.83	3.76	4.6	4.8	0.79	0.08	4.3	<0.1
HP	N-(2-dimethylaminoethyl)-N'-methylpiperazine	1.71	0.78	4.44	6.4	4.5	0.27	0.06	1.5	<0.1
TE	N,N,N',N'-Tetramethyl ethylenediamine	4.19	1.14	2.72			0.69	0.17	3.8	<0.1
DT	N,N,N',N',N''-pentamethyl diethylenetriamine	4.26	15.9	37.3	3.2	1.6	5.0	0.81	24.0	0.46
ETS	bis(2-dimethylaminoethyl) ether	2.99	11.7	39.0	3.7	1.6	0.62	0.12	4.6	<0.1
ET	ETS 70% in DPG	2.09	8.19	39.0	3.7	1.6	0.43	0.08	3.2	<0.1
TEA	triethylamine	1.16	0.60	5.18			0.72	0.10	1.2	<0.1
NEM	N-ethylmorpholine	0.22	0.01	0.47	4.5	6.8				
DAEM	N-(N',N',-2-dimethylamino ethyl)morpholine	0.93	0.08	0.81						
PMDPTA	N,N,N',N',N''-pentamethyl dipropyleneetriamine	3.80	1.16	3.05						
HP	N-(2-hydroxyethyl)-N'-methylpiperazine	0.61	0.11	1.86	5.8	11.4	0.03	0.01	1.3	<0.1
DMEA	N,N-dimethylaminoethanol	2.91	0.36	1.23	2.6	3.9	0.12	0.01	0.1	<0.1
DMAEE	N,N-dimethylaminoethoxy ethanol	1.84	2.55	13.9			530	110	150	3.8
TMAEE	N,N,N'-trimethylaminoethyl ethanolamine	2.89	4.33	15.0			380	48	410	21
F2	Imidazol based amine catalyst	3.80	0.33	0.87			0.02	0.01	0.18	<0.1
F94	Imidazol based amine catalyst	3.54	0.39	1.10						
M50	Specialized amine catalyst system	3.30	0.66	2.00						
D60	Low volatility aliphatic amine catalyst	0.75	0.22	3.00	4.2	1.0				
D80	Low volatility aliphatic amine catalyst	1.47	0.33	2.22	3.5	2.5				
D90	Low volatility aliphatic amine catalyst	2.05	0.85	4.12	1.7	0.8				
HX63	Specialized reactive amine catalyst system	2.36	0.27	1.14						
HX70	Specialized reactive amine catalyst system	2.46	1.00	4.07						
MRP	Specialized reactive amine catalyst	1.13	0.18	1.62	4.0	2.9				
B20	Specialized amine catalyst system	2.90	2.16	7.50						
TMF	Specialized amine catalyst system	1.92	7.00	36.5						
TF	Acid-blocked catalyst of TEDA	3.40	0.46	1.35						
THN	Acid-blocked catalyst of TEDA	2.94	0.52	1.77						
ETF	Acid-blocked catalyst of ET	1.59	6.21	39.1						
F22	Specialized strong gelling amine catalyst system	26.1	0.83	0.32	25	15	1460	160	310	24
B41	Specialized strong gelling amine catalyst system	43.3	0.72	0.17	30	17				
SDO	Stannousdioctoate									
DBTDL	Dibutyltindilaurate	14.4	0.48	0.30			0	0	0	0
KOAC	Potassium acetate									

1) Titration method (3).klw,k2w($\ell^2/g\cdot mol\cdot h$)2) HPLC method (4)/k3w,k5w($\ell^2/g\cdot mol\cdot h$)k4w,k6w($\ell^2/g\cdot h$)

Table 2 Formulations

Recipe	1	2	3
Polyol FA-708 ¹⁾	100	0	0
Polyol A ²⁾	0	100	0
Polyol B ³⁾	0	0	100
Silicone SRX-294A ⁴⁾	1.0	0	0
Silicone L-520 ⁵⁾	0	1.0	1.0
Water	4.0	4.0	4.0
Catalyst	Varied		
Polysocyanate T-80 ⁶⁾	Index=105		

- 1) Partially EO-capped polyetherpolyol from Sanyo Chemical Industries ltd.
 2) Glycerin based polypropyleneglycol. ($M_w = 3000$, OHV=56mgKOH/g)
 3) EO-capped glycerin based polypropyleneglycol. ($M_w = 3000$, OHV=55mgKOH/g, EO-capped ratio=75%)
 4) Surfactant from Toray Silicone Co., Ltd.
 5) Surfactant from Nihon Unicar Co., Ltd.
 6) TDI from Nihon Polyurethane Industry Co., L td.

上昇停止時間)を測定。

H/W (cm/g) : 最大フォーム高さ／フォーム重量。

Settling (%) : (最大フォーム高さ - 最終フォーム高さ) / 最大フォーム高さ。

Air flow (ft³/min) : フォームの通気性、Dow社製 Air flow測定装置にて測定。

フォーム物性 : 密度、圧縮強度、引張強度、伸び、引裂強度、反発弾性、圧縮永久歪みをJIS-K6401に準じて測定。

粘度測定 : 20°Cに温調したポリオール (100g)と触媒及びイソシアネート (index=105)を200mlのカップに取り、混合、攪拌後、振動式粘度計 (Yamco社製、Visco-mate 1 A-M型)にて測定。

触媒活性の測定 : 実際の発泡テストに使用したポリオールを用いて、モデル反応系を利用³⁾して触媒活性(泡化/樹脂化)を測定。

- HRフォーム処方

TDI/C-MDI系処方を**Table 3** 及びallMDI系処方を**Table 4** に示す。原料液温を25°Cとし、所定のモールド中にて発泡成型した。以下のテスト項目を測定した。

発泡反応速度 : 前記と同様の項目を 2 l カップ (45°C)にて測定。

フォーム物性 : 35×35×10cm寸法のアルミ製モールド (50°C)中にてオーバーパック発泡した。測定項目は前記と同様。

キュア一性と成型性の評価 : Fig. 1 に示すアルミ製

Table 3 Formulations for TDI/MDI based HR foam

Recipe	pbw
Polyol ¹⁾	60
Polyol ²⁾	40
Silicone	2.0
Water	varied
Catalyst	varied
Isocyanate ³⁾	index=105

1) Polyether polyol : Tri-functional Polyether-polyol,
 Hydroxyl number=34mgKOH/g

2) Polymer polyol : Hydroxyl number=28mgKOH/g

3) Mixture of T-80(TDI) and MR-200 in ratio of 4 to 1 by weight.
 MR-200 : crude MDI, NCO content 31%,
 Nihon Polyurethane Industry Co. Ltd.

Table 4 Formulations for All MDI based HR foam

Recipe	pbw
Polyol ¹⁾	100
Silicone	1.0
Water	varied
Catalyst	varied
Isocyanate ²⁾	index=varied

1) Polyether polyol including polymer polyol

2) Modified MDI

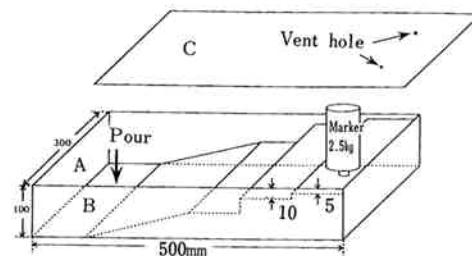


Fig. 1 Test mold for curing function and moldability.

モールド (30°C) 中にて発泡成型したフォームより評価。キュア一性は、モールド上蓋を取り、フォームをモールド内に残したまま、発泡フォーム先端薄肉部を一定時間経過毎にマーカーで押して樹脂強度をチェックし、脱型可能時間として評価。成型性はキュア一性評価フォームのA、B、C部の欠陥状態を5段階にて評価。

フォギング性の評価 : 発泡後フォーム中に残存したアミン触媒の飛散量を測定。テスト方法はDIN75201-Gに準拠した装置にて行った。フォームは 5 × 5 ×

5 cm寸法 (7~8 g) とし、100°Cにて3時間加熱した。凝縮したアミン触媒はGC (シマズGC-14A、充填剤: Thermon1000+KOH) にて内部標準法で定量。

TG測定: アミン触媒及び難燃剤そのものの揮発性をTG (理学製THERMOFLEX TG8110, TAS100) にて80°C一定で測定。

難燃剤の分解速度: ポリオール (100g)、水 (3.3g)、アミン触媒 (水の1/10mol)、及びリン系難燃剤 (水と当mol) を混合後、80°CでのCIイオンの生成をイオンクロマト (東ソー製、CO8011, CCPM, CM8011, カラムTSKgel IC-Anion-PW) にて定量。

2) 半硬質フォーム

・インスツルメントパネル処方

処方をTable 5に示す。原料液温を25°Cとし、所定のモールド中にて発泡成型した。以下のテスト項目を測定した。

発泡反応速度: 前記と同様の項目を2ℓカップ (40°C) にて測定。

発泡反応プロファイルの測定: 振動式粘度計、熱伝対 (C.A.0.5t)、ライズ/レート測定装置 (Max model 101) を備えたFig. 2に示す装置にて、フォームの形成過程に於ける粘度、温度、上昇プロファイル、上昇速度を測定。

キュア一性と成型性の評価: Fig. 3に示すアルミ製モールド (34°C) 中にて発泡成型したフォームより評価。キュア一性は5.5分脱型時のショアーC硬度にて評価。成型性評価に際しては、モールドよりフォームの一部 (フォーム全体の9±3%) を強制的に漏らすべく隙間を設け、悪条件下にてフォーム表面のセル荒れ及び内部コラップスを評価。

表皮塩ビの変色、劣化の評価: Fig. 3のモールドからobstaclesを取り除き、無色のPVCシート (150×100×1 mm) を設置後フォームを発泡成型させてPVC表皮付きフォームを得る。そのフォームを120°Cのオーブン中にて所定時間エージング後、PVC表皮の変色度 (日本電色社製、Z-1001DPにて測定) 及び伸び (%)、引張強度、重量変化を測定。

フォーム中残存アミン触媒の分析: 発泡途中及び発泡後のフォーム中に存在する反応性アミン触媒をGC分析 (前記測定装置)。Table 6に示す処方にて発泡 (ゲルタイム50秒となる触媒量) を行い、発泡途中及び発泡後に1.5~3.0gサンプリングしたフォームを素早く反応停止液 (n-ブチルアミン10%のジメチルホルムアミド溶液) に入れ、均一混合後GC分析した。

Table 5 Basic formulations for instrument panel

parts by weight	
Polyol FA703 ¹⁾	100
Triethanolamine	3.0
Water	2.8
Catalyst	Varied
MR-200 ²⁾	Index 105

1) Tri-functional polyetherpolyol from Ssnyo Chemical Inc., Ltd.

OHV=34mgKOH/g

2) Crude MDI from Nihon Polyurethane Industey Co., Ltd.

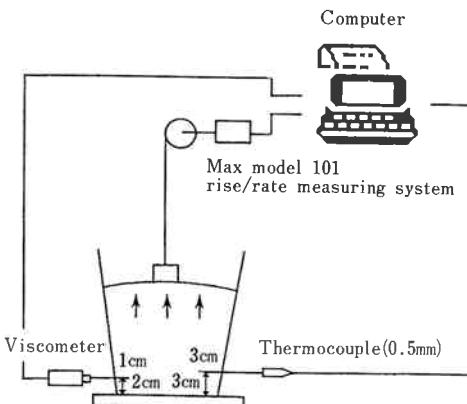


Fig. 2 Measurement system for rise, viscosity and temperature profiles.

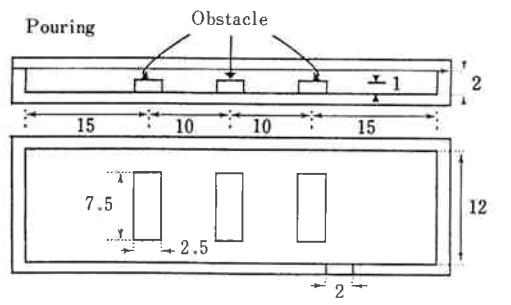


Fig. 3 Test mold for moldability evaluation. (length : cm)

モデル化合物の合成と評価: 分子中に水酸基及び1級又は2級のアミノ基を有する反応性アミン触媒とフェニルイソシアネートをジオキサン溶媒中にて反応 (70°C × 2 hr) させ、精製後モデル化合物を得た。モデル化合物については、モデル反応系を利用²⁾した触媒活性 (泡化/樹脂化) 及びTG-DTA (前記機種) 測定による熱分解性を評価。

PVCの脱塩酸反応速度: ジメチルホルムアミド溶液

Table 6 Formulations for residual amine measurement.

Parts by Weight	
Polyol-1 ¹⁾	50
Polyol-2 ²⁾	50
Water	3.0
CFC-11	21.5
L-5421 ³⁾	1.5
Catalyst	Varied
Internal Standard ⁴⁾	1.5
MR-200 ⁵⁾	Index 110

1) Polyetherpolyol : OH value=455mg KOH/g.

2) Polyetherpolyol : OH value=395mg KOH/g.

3) Surfactant from Nihon Unicar Co., Ltd.

4) N. N-Dimethylaniline.

5) Crude MDI from Nihon Polyurethane Industry Co., Ltd.

中に反応性アミン触媒 (0.165mol/kg) とPVCパウダーを加え、攪拌下80℃に於けるC1イオン濃度変化を測定（前記イオンクロマト）し、脱塩酸反応速度を求めた。

・インテグラルスキンフォーム処方

処方をTable 7に示す。原料液温を25℃とし、所定のモールド中にて発泡成型した。以下のテスト項目を測定した。

発泡反応速度：前記と同様の項目を500mlカップ(40℃)にて測定。

発泡反応時の粘度測定：振動式粘度計（前記機種）を設置した500mlカップに於いて、発泡反応速度の測定と同時に行った。

キュア一性と成型性の評価：150×200×10mm寸法のアルミ製モールド(40℃)中にて発泡成型し、1.5分後に脱型した。キュア一性は、脱型直後及び一日後のフォーム寸法変化を測定して評価した。成型性はフォーム表面の欠陥状態を4段階にて評価。

フォーム密度：成型性を評価したフォームの両表層部(2.5mmにカット)及び中心部(5mmにカット)について、重量と寸法より算出。

触媒の温度依存性：Table 7の処方にて、原料液温を20℃、40℃、60℃と3点変化させて発泡反応(500mlカップ)を行い、ゲルタイムを測定。

3) 硬質フォーム

水発泡処方をTable 8、HCFC-141b及びシクロペソタン発泡処方をTable 9、Table 10に示す。原料液温を20℃とし、所定のモールド中にて発泡成型した。以下のテスト項目を測定した。

Table 7 Formulation for all water blown Integral Skin Foams.

Parts by weight	
Polyol ¹⁾	100
Water	0.5
Ethyleneglycol	6.0
Catalyst	Varied
Isocyanate ²⁾	46.3
(Index)	(105)

1) Polyether polyol, OH Value=28mgKOH/g

2) MDI prepolymer, NCO content=28wt%

Foaming Condition :

Component Temp.=25℃, Mold Temp.=40℃
Mold=15×20×1(cm)

Table 8 Partially water blown systems.

	Recipe 5	Recipe 6
Polyol A ¹⁾	100	0
Polyol B ¹⁾	0	100
Silicone	1.5	1.5
Water	Varied	3.4
CFC-11	Varied	24
Catalyst	Varied (GT=50s)	Varied (GT=60s)
Polyisocyanate ²⁾	Index=110	Index=105

1) Sucrose and aromatic amine based polyetherpolyol OHV=A:423, B:410 (mgKOH/g)

2) Crude-MDI, NCO content=31%

Foaming Condition :

Component Temp.=20℃, Mold Temp.=40℃
Mold=50×50×4.5(cm), Free rise

Table 9 CFC and HCFC-blown systems.

	Recipe 7	Recipe 8
Polyol C ¹⁾	100	0
Polyol D ¹⁾	0	100
Silicone	1.5	1.5
Water	1.5	1.8
CFC-11	35	0
HCFC-141b	0	30
Catalyst	Varied (GT=60s)	Varied (GT=60s)
Polyisocyanate ²⁾	Index=110	Index=105

1) Sucrose and aromatic amine based polyetherpolyol OHV=C:400, D:420 (mgKOH/g)

2) Crude-MDI, NCO content=31%

Foaming Condition :

Component temp.=20℃, Mold Temp.=40℃
Mold=50×50×4.5(cm), Free rise

Table 10 Formulations for CFC free Rigid foam

	Cyclopentane	HCFC-141b
	pbw	pbw
Polyol-A ¹⁾	40	45
Polyol-B ²⁾	30	—
Polyol-C ³⁾	30	45
Polyol-D ⁴⁾	—	10
Silicone	1.5	1.5
Water	2.0	2.0
Cyclopentane ⁵⁾	15	—
HCFC-141b	—	29
Catalyst	varied	varied
Isocyanate ⁶⁾	index=110	

1) Sucrose based polyether polyol, OH value=450mgKOH/g

2) Aliphatic amine based polyether polyol, OH value=390mgKOH/g

3) Aromatic amine based polyether polyol, OH value=450mgKOH/g

4) Aromatic based polyester polyol, OH value=420mgKOH/g

5) 98% cyclopentane

6) Crude MDI, NCO content=31.0%

発泡反応速度：前記と同様の項目を2ℓカップ(40℃)にて測定。

発泡反応プロファイルの測定：ライズ/レート測定装置 (Max model 101) 及び発泡圧測定装置 (Max model 102)⁵⁾を備えた25×22×5 cm寸法のアルミ製モールド (40℃) 中にて発泡し、フォームの形成過程に於ける上昇プロファイル、上昇速度及び発泡圧を測定。

フォーム物性の測定：50×50×4.5cm寸法のアルミ製モールド (40℃) 中にて、オープン発泡及びクローズド(パック)発泡を行い、物性測定用のフォームを得た。流動性はオープン発泡フォームのモールド内容積分を重量測定し、最小充填密度として算出。圧縮強度はJISK-7220にて測定。フォームの底部、中心部、上部から5点を採取(7×5 cm)し、フォームの密度分布及び所定温度に於ける寸法安定性を測定。熱伝導率(k ファクター)は、1日後フォームを20×20×3 cm寸法(スキンなし)にカットして測定(ANACON MODEL 88、平均温度24℃)。熱伝導率測定フォームの重量を測定し、コア密度を算出。

接着強度：5×5 cm寸法の厚紙を被着体とするフリー発泡フォーム(2ℓカップ)に於いて、厚紙の剝離強度をプッシュプルゲージ(アイコーエンジニアリ

ング社製)を用いて測定。

フォームのセル径：2ℓカップにて発泡したフォームを発泡方向に対し平行に薄くカットし、走査型電子顕微鏡(日立社製SEM)にてセル径の写真を得た。写真より、フォームの平均セル径、セル径比(長径/短径)を求めた。

3. 結果と考察

[1] 軟質フォーム

(1) Hot及びスラブ処方

Hot及びスラブ処方には、通常、触媒として錫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低密度、高通気性(クッション性)のフォームを得ている。また、この分野では、低密度フォームを製造する際には、従来からCFC-11が補助的な発泡剤として使用されてきたが、フロン問題よりCFC-11を使用しない、all水発泡処方が検討され始めている。all水発泡では、水使用量の増加に伴いフォーム骨格中にウレア結合が増加する結果、フォームの形成が不安定となり陥没したり、また、フォーム物性では硬く、独泡気味のフォームとなるなどの問題が指摘されていた⁵⁾。筆者らは、Table 2に示したall水発泡のHot及びスラブ処方をモデルとし、アミン触媒の影響を検討した。評価はフォームの発泡反応性を同一(ゲルタイム60秒)とするべく、錫触媒とアミン触媒の量比を変化させて行った。

1) Hot処方の検討(処方1)

結果をTable 11、Fig. 4、及びFig. 5に示す。その結果、既存のアミン触媒であるL33、ET、MR、NEM及びHPのいずれの触媒においても、アミン触媒/錫触媒の使用比率がフォーム密度及びフォームの通気性に与える影響が大きいことが判る。即ち、アミン触媒の使用比率の増大は、フォームの通気性が良好となるものの、フォーム密度が増加する傾向を示す。一方、錫触媒の使用比率の増大は、フォームを低密度化させるもののフォームの通気性を悪化させる傾向を示した。これらのことより、触媒の特徴として、アミン触媒は発泡過程に於いてセルオープン化の機能を有すること、一方、錫触媒はフォームの安定化機能を有することが判る。これらの機能性は、触媒の泡化/樹脂化活性と相関して考えることができる。錫触媒は極めて高い樹脂化活性を有することから、樹脂骨格の安定化を促進する。一方、アミン触媒は泡化/樹脂化活性両者を有し、泡化活性により生成したウレア結合の凝集により

Table 11 Effect of amine catalysts on all-water blown hot molded flexible foam system (Recipe 1).

Catalyst	L 33			ET			MR			NEM			HP			F 2	
Catalyst (pbw)																	
SDO	0.075	0.15	0.25	0.20	0.35	0.20	0.35	0.25	0.35	0.10	0.25	0.075	0.15	0.25			
Amine Catalyst	0.48	0.40	0.30	0.15	0.11	0.26	0.13	1.80	1.35	1.15	0.76	0.63	0.53	0.40			
Reaction Profies (sec)																	
Cream Time	6	7	8	6	7	6	8	7	7	6	7	6	6	7			
Gel Time	61	62	61	61	60	60	62	61	59	60	62	62	59	60			
Rise Time	67	66	65	64	62	64	65	63	62	66	65	72	64	62			
H/W × 10 ² (cm/g)	5.95	5.92	6.15	6.16	6.31	6.05	6.35	6.02	6.22	5.76	5.98	5.71	5.72	5.87			
Settling (%)	43.9	16.6	4.8	38.8	9.0	28.9	7.6	39.4	10.7	20.5	14.5	2.4	4.9	4.7			
Core Density (kg/m ³)	59.3	33.8	29.4	39.7	30.2	40.8	29.6	50.3	31.0	37.7	32.2	30.1	30.4	30.2			
Air Flow (cfm)	1.40	0.95	0.28	1.00	0.41	1.20	0.26	1.40	0.60	2.10	0.71	4.60	4.30	2.50			

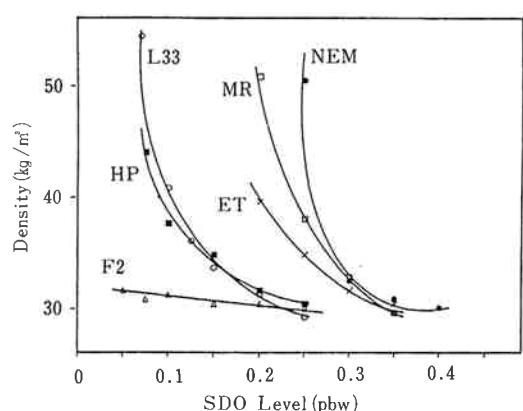


Fig. 4 The influence of SDO level on foam density for each amine catalyst (Recipe 1).

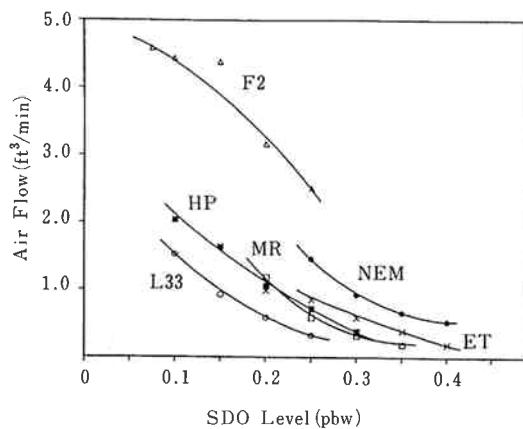


Fig. 5 The influence of SDO level on aer flow for each amine catalyst (Recipe 1).

できるポリウレアドメインがセルオープニングとなり、さらにセル中の炭酸ガス発生も促進される結果、セルオープニング化を起こし易くなるものと推察される。これらのことことが、錫触媒とアミン触媒をバランス化させて使用すべき所以と言えよう。

しかしながら、Fig. 4、及びFig. 5より明らかのように、前記した既存のアミン触媒では、フォームの低密度化と通気性を両立させ得る実用的なアミン触媒／錫触媒の使用比率範囲は極めて狭いと言える。これに反して、新規のイミダゾール系触媒F 2はアミン触媒／錫触媒の広い使用比率範囲に於いて低密度及び高通気性のフォームを与えている。このように、F 2は極めて広いプロセスレンジを示す特異的な特徴を有する触媒と言える。現在、Hotのall水発泡処方では、ポリオールの改良、ソフナーなどの添加により、水使用量増加に於ける諸問題を解決すべく検討されている。それ故、前述したF 2の極めて広いプロセスレンジは、これらの諸問題を触媒面から解決できる糸口を示していると言える。

2) スラブ処方の検討（処方2）

結果をTable 12、及びFig. 6に示す。既存のアミン触媒であるL 33、ET及び新規触媒F 2について、Hot処方と同様な発泡評価を実施した。その結果、L 33、ET及びF 2のいずれの触媒においても、アミン触媒／錫触媒の使用比率がフォーム密度及びフォームの通気性に与える影響は小さいことが判る。傾向的

Table 12 Effect of amine catalysts on all-water blown flexible slabstock foam system.
(Recipe 2, PO-terminated polyol based)

Catalyst	L 33					F 2					ET		
Catalyst (pbw)													
SDO	0	0.10	0.20	0.30	0.40	0	0.10	0.20	0.30	0.40	0	0.30	0.40
Amine Catalyst	0.60	0.40	0.25	0.13	0.02	0.75	0.48	0.26	0.14	0.02	0.20	0.06	0.03
Reaction Profiles (sec)													
Cream Time	12	10	10	13	13	8	8	9	9	11	8	8	9
Gel Time	79	81	81	80	77	80	78	80	77	78	83	79	78
Rise Time	97	100	88	88	94	96	87	88	88	98	91	90	87
H/W × 10 ² (cm/g)	6.06	6.42	6.39	6.56	6.92	5.58	5.91	6.10	6.59	7.01	5.95	6.60	6.84
Settling (%)	9.3	5.8	4.9	0	0	3.8	2.0	0	0	0	defoam	0	0
Core Density (kg/m ³)	29.3	27.6	27.3	25.5	24.4	30.7	28.1	27.3	25.5	24.2	—	25.5	24.7
Air Flow (cfm)	4.55	3.40	4.70	2.90	<0.1	5.00	3.50	4.20	2.00	<0.1	—	3.25	0.45

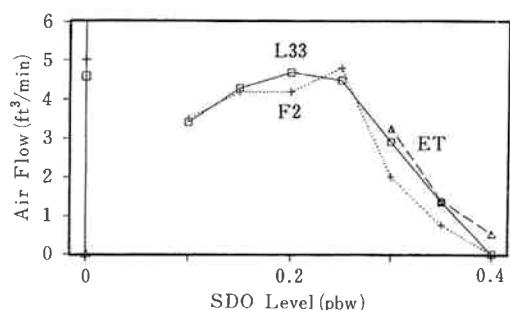


Fig. 6 The influence of SDO level on air flow for each amine catalyst (Recipe 2, PO-terminated polyol based).

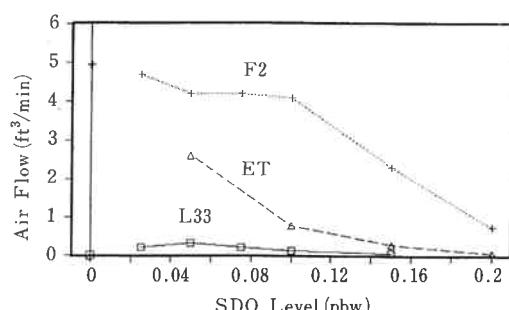


Fig. 7 The influence of SDO level on air flow for each amine catalyst (Recipe 3, EO-terminated polyol based).

にはHot処方と同じと言えるが、その差は小さい。即ち、Hot処方とは異なり、アミン触媒／錫触媒の広い使用比率範囲において、セトリングが小さく、低密度な高通気性のフォームを与えていた。また、Hot処方で見られたF 2と他のアミン触媒間の顕著な差は、この処方では発現されていない。

3) 触媒特性とポリオールの関連性

Hotのall水発泡処方に於いて、新規触媒F 2は、既存のアミン触媒に比較し、極めて広いプロセスレンジを有する特性を示した。しかし、all水発泡のスラブ処方では、この顕著な差異は認められなかった。その原因としては、前者はエチレンオキサイド(EO)末端ポリオール系であり、後者はプロピレンオキサイド

(PO)末端ポリオール系の処方であることから、ポリオール末端基による反応性の相違が影響していると考えられる。即ち、アミン触媒の触媒特性が、ポリオール末端OH基によって影響を受けていると考えられる。

そこで、all水発泡のスラブ処方(処方2)に於いて、ポリオールAをEO末端化ポリオール(ポリオールB、EO末端化率=75%)に代えて、ポリオール末端基の影響を検討した(処方3)。その結果を、Table 13、及びFig. 7に示す。

ポリオールBの系では、L 33、ET及びF 2のいずれの触媒も、セトリングは小さく、従って、フォーム密度も低く安定している。しかし、Fig. 7に示すように、通気性に関して、L 33はアミン触媒／錫触媒の広

Table13 Effect of amine catalysts on all-water blown flexible foam system
(Recipe3, EO-terminated polyol based).

Catalyst	L 33				ET				F 2			
Catalyst (pbw)												
SDO	0	0.05	0.10	0.15	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0	0.05	0.10
Amine Catalyst	0.60	0.47	0.41	0.35	0.25	0.23	0.20	0.18	0.10	0.85	0.65	0.45
Reaction Profiles (sec)												
Cream Time	5	4	6	6	3	3	4	5	6	4	4	5
Gel Time	61	61	60	59	61	59	58	56	65	59	58	60
Rise Time	72	87	120	140	92	74	73	71	102	86	90	76
H/W × 10 ² (cm/g)	6.42	6.53	6.98	7.20	6.88	6.44	6.63	6.97	7.04	6.07	6.16	6.17
Settling (%)	defoam	1.8	2.5	0.8	defoam	5.0	3.0	1.8	0.4	3.7	2.0	1.0
Core Density (kg/m ³)	—	27.2	26.1	25.6	—	27.9	26.5	25.5	24.7	28.0	26.6	26.6
Air Flow (cfm)	—	0.27	0.10	<0.1	—	2.60	0.78	0.26	<0.1	4.90	4.20	4.10

Table14 Foam properties in all-water blown flexible foam system.
(Recipe 3, EO-terminated polyol based)

Water (pbw)	4.0	4.0	4.0	5.0	5.0	5.0
Catalyst	L33	F2	ET	L33	F2	ET
Catalyst (pbw)						
SDO	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Amine catalyst	0.34	0.35	0.18	0.26	0.28	0.13
Reaction profiles (sec)						
Cream Time	7	6	6	7	6	6
Gel Time	60	60	60	59	60	60
Rise Time	82	72	80	68	69	69
Core Density (kg/m ³)	25.6	26.7	25.5	21.8	22.1	22.1
Air Flow (cfm)	<0.1	2.30	0.26	0.48	2.65	1.00
ILD (kg/314cm ²)						
25%	10.3	10.0	10.2	10.1	9.6	10.9
65%	17.5	16.7	17.0	16.6	16.4	17.8
Resiliency (%)	22.6	42.4	23.3	30.7	40.4	28.7
Tensile Strength (kg/cm ²)	0.87	0.93	0.96	1.02	0.90	0.98
Elongation (%)	108	112	117	114	106	108
Tear Strength (kg/cm)	0.51	0.61	0.62	0.60	0.60	0.63
Compression Set (%)						
Dry(70°C,22hr)	1.6	0.9	1.9	2.8	1.7	2.9
Wet(50°C,95%RH,22hr)	3.6	1.6	3.0	27.1	4.5	28.7

Table15 Reaction rate constants and activation energies of urea and urethane formation reactions.

Amine	TDI-PO(1)		TDI-EO(2)		TDI-H ₂ O(3)		Ratio	
Catalysts	Kw	△E	Kw	△E	Kw	△E	(3)/(1)	(3)/(2)
ET	1.10	5.38	10.4	4.80	81.9	1.6	74.5	7.88
L33	2.29	6.41	23.9	4.86	5.29	6.64	2.31	0.22
F2	1.18	7.72	10.1	6.86	2.31	7.49	1.96	0.23

Kw (1²/gmolh), △E (kcal/mol)

(1) Reaction of T-100 and polyol A (PO-terminated).

(2) Reaction of T-100 and polyol B (EO-terminated).

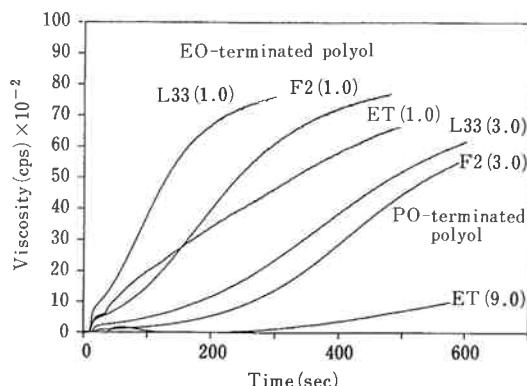


Fig. 8 Viscosity rising profiles in the model reaction of PO- and EO-terminated polyol with polyisocyanate T-80. (Parentheses show amine catalyst level (pbw))

い使用比率範囲で非常に低く、一方、ETは錫触媒量が低いレベルでのみ比較的良い通気性を示した。ところが、F2はアミン触媒/錫触媒の広い使用比率範囲で極めて高い通気性を示した。このことは、前述したall水発泡のポリオールFA-708を使用したHot処方に於けるF2の特性が再現されていることを示している。

Table14には、ポリオールBを用いた処方3のフォーム物性を示す。F2を用いたフォームは、高い通気性に加えて、低硬度かつ高弾性、さらにC-setも小さいという極めて優れた特徴も示した。さらに水部数を5部に増加し、低密度フォームとしても、これらの優れた物性は保持されていた。

以上の通り、F2の特異的挙動は、EO末端を持つポリオールに於いて顕著に発現され、PO末端系ではその特性は発現されないと考えられる。

F2の特異的挙動を明らかにすべく、各アミン触媒の触媒活性、粘度上昇プロファイルを測定した。結果をTable15、Fig. 8に示す。Table15に示す通り、ウレア生成反応に対するウレタン生成反応の比率から明らかなように、PO末端ポリオール系では、全てのアミ

ン触媒について、ウレア反応速度がウレタン反応速度より大きい（特にETでは極めて大きい）ことが判る。そのため、PO末端ポリオール系では、ポリウレアの生成、凝集が早く、成長したポリウレアドメインが形成される⁶⁾。その結果、セルがオープンし易く、高通気性を示すと考えられる。一方、EO末端ポリオール系では、ウレア反応速度に比較しウレタン反応速度が極めて大きくなっている。特に、L33はウレタン反応速度が極めて大きく、その感温性（△E）はF2よりも小さいために、反応初期にウレタン反応が極めて早く進む。その結果、Fig. 8に示される通り、L33は、反応初期に3種のアミン触媒の中で最も著しい粘度上昇を示す。このことは、L33の系では、後期のポリウレアドメイン成長が妨げられることを意味し、即ち、セルオープンが進行せず、通気性が極めて低くなるものと思われる。F2の場合も、EO末端ポリオール系でウレタン反応速度は大きくなるが、その大きくなる度合いは、L33より小さい。それ故、Fig. 8に示される通り、F2の粘度上昇は、L33に比較し遅い。また、F2のウレア反応及びウレタン反応活性は、ともにその感温性が高いために、反応初期及び中期で、反応は遅れる。しかし、F2では、どの反応段階に於いても、ウレタンとウレア反応がバランス良く進行するため、反応後期に、より小さく均一に分散したポリウレアドメインが形成されるものと推察される。その結果、セルオープンは極めて安定に行われ、高通気性が達成されたと推察される。

これら触媒活性の特異的差異には、上記のようなウレタン反応とウレア反応のバランス以外の因子も関与すると思われるが、アミン触媒種によって、その触媒活性がポリオール末端基の反応性の違いによって受けた影響に差があることが明らかとなった。

(2) HRフォーム処方

HRフォームとは、高弾性を有する軟質モールドフォー

Table 16 Curing function and moldability in TDI/MDI based HR foam. ($H_2O=2.7\text{pbw}$)

Catalyst	Reference	MR	PMDPTA	NEM	D60	D80	D90	DMEA	MRP
L33	0.61	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
ET	0.15	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
Catalyst	—	0.35	0.35	3.30	1.20	0.58	0.40	0.75	0.70
Reaction profiles (sec)									
Cream Time	7	8	7	7	8	8	8	7	8
Gell Time	80	79	79	79	80	80	79	79	79
Rise Time	115	112	113	107	114	115	107	107	107
Free rise density (Kg/m ³)	40.8	40.6	40.7	defoam	40.4	40.3	40.2	44.5	38.8
Mold foam density (Kg/m ³)									
	50.3	50.1	50.4	defoam	50.8	50.8	50.5	50.6	50.6
Curing function (min.) ¹⁾	7'50	6'20	6'40	9'00	6'30	6'30	6'30	9'00	6'40
Moldability ²⁾									
A	5	3	3	1	1	1	2	5	2
B	5	3	4	2	2	2	2	5	2
C	5	2	5	1	1	1	1	5	1
Total Point	15	8	12	4	4	4	5	15	5

1) The time when the pressed mark with a fixed weight had got to disappear.

2) Moldability was measured at 30°C by using inland type mold shown in Figure 1.

1=good, 3=fair, 5=inferior

3) PMDPTA=Pentamethyldipropylenetriamine

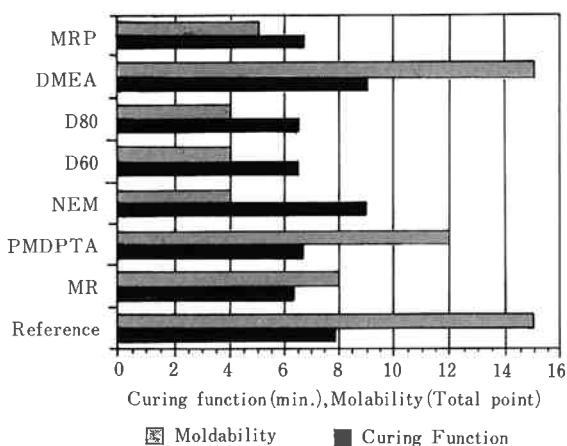


Fig. 9 Curing function and moldability in TDI/MDI based HR foam.

ムのことであり、その特性を利用して、主に自動車のシート用いられる。これらの処方には、イソシアネートとしてTDIとMDIが使用される。allMDI処方においては、CFC-11が補助的な発泡剤として使用されてきた。従って、フロン問題からall水発泡処方が検討され始め、やはりHotと同様な課題を伴っている。

触媒としては、モールド成型に於ける、成型性、生

産サイクル短縮（キュア一性）の観点より、殆どの場合アミン触媒のみが使用される。しかしながら、アミン触媒は、製造工程での臭気、毒性及び最終製品への残留による弊害などが指摘されている。特に、近年、自動車のフォギング問題が叫ばれ始め、アミン触媒の関与が報告されている⁷⁾。筆者らは、Table 3、Table 4に示す处方をモデルに、成型性、キュア一性、フォーム物性及びフォギング性に与えるアミン触媒の影響を検討した。

1) TDI/MDIベース処方

TDIとC-MDIのブレンドイソシアネートを使用するHRフォームは、低密度なフォーム物性に優れる製品を与える。触媒は、モールド成型に於けるキュア一性及び成型性に強く関与し、特に、フォーム薄肉部でのキュア一性、低モールド温度（30°C）での成型性が問題となる。

キュア一性及び成型性の評価結果をTable 16、Fig. 9に示す。触媒としては、標準的な組み合わせであるL33/ET系を固定し、その系に評価触媒を反応性同一となる量添加して行った。

キュア一性は、L33/ETのリファレンス系に比較し、MR、PMDPTA、D60、D80、D90及びMRPが優れ、一

Table17 Pysical properties in all water blown TDI/MDI based HR foam ($H_2O=3.2\text{pbw}$).

Catalyst	Reference	MR	PMDPTA	D60	D80	DMEA	MRP
L33	0.44	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
ET	0.09	—	—	—	—	—	—
Catalyst	—	0.31	0.32	0.92	0.54	0.71	0.64
Reaction profiles (sec)							
Cream Time	10	10	10	10	9	9	10
Gell Time	60	60	59	59	59	61	59
Rise Time	102	94	96	105	96	103	96
Free rise density (Kg/m ³)	36.2	36.1	36.5	38.1	36.2	35.3	35.2
Physical properties of molded foam ¹⁾							
Density (Kg/m ³)							
Overall	44.7	45.4	45.3	44.7	44.8	44.9	44.5
Core	41.9	43.2	43.0	42.6	41.4	41.6	41.6
ILD (Kg/cm ²)							
25%	20.3	22.0	20.6	20.8	21.5	20.2	21.3
65%	63.0	65.8	63.2	63.4	63.6	61.0	61.1
Tensile strength (Kg/cm ²)	1.61	1.65	1.62	1.67	1.67	1.68	1.58
Elongation (%)	103	105	104	108	110	106	103
Tear strength (Kg/cm)	0.64	0.70	0.65	0.76	0.65	0.69	0.61
Resiliency (%)	67	67	66	67	68	67	68
Compression set (%) ²⁾	18.2	18.2	19.0	18.0	16.4	21.8	18.5

1) Aluminum mold (35×35×10cm)

2) 95%RH, 50%compression, 22 hrs at 50°C

方、リファレンス系、NEM、及びDMEAはキュア一時間が遅い。評価触媒の内、キュア一性の良い触媒に共通している点として、構造的に脂肪族アミン骨格を有することが挙げられる。これらの触媒はモデル系(Table 1)のデータより明らかのように、活性化エネルギーが小さく、低温活性が高い触媒と定義される。キュア一性は樹脂形成反応の完結速度に支配され、実際の成型品では温度の低い部分、即ち、フォームの薄肉部が最もキュア一性が遅いと考えられる。従って、活性化エネルギーの小さい触媒は、フォーム薄肉部の温度が低い部分においても樹脂形成反応の完結速度が速く、キュア一性が良いものと推察される。DMEAについては、分子中にイソシアネートとの反応性基を持つため、フォーム形成時に樹脂骨格に取り込まれて活性が低下する結果、著しくキュア一性が劣ると推察される。しかし、新規反応性アミン触媒MRPは優れたキュア一性を示した。

成型性は、ほぼキュア一性の評価結果と同じ傾向を示し、D60、D80、D90及びMRPが低モールド温度でのスキン剥離、セル荒れの改良に優れた効果を發揮

した。しかしながら、NEMが成型性に優れる点が、キュア一性の評価と逆の結果を示した。成型性に与える触媒の作用機構はキュア一性の場合と同じと考えられ、モールドと接触する温度の低い部分、即ち、フォームの表面部の樹脂形成速度が成型性に強く関与すると考えられる。従って、キュア一性と同様、活性化エネルギーの小さい触媒が成型性に優れるものと推察される。NEMの場合、触媒の機能性以外の効果と考えられ、その一つとしてNEMの低沸点が挙げられる。即ち、低沸点の触媒は、温度の高いフォーム中心部より温度の低いモールド接触部へ移動する結果、フォーム表面部の樹脂形成速度を速めるものと推察される。

フォーム物性の測定結果をTable17に示す。その結果、フォーム物性に与えるアミン触媒の影響は小さいと判断される。しかしながら、コンプレッションセットへの影響は顕著にあり、D60、D80はその値が小さく良好な結果を示した。反応性触媒であるDMEAはコンプレッションセットが極端に悪化し、ポリマー中でターミネーターとして働く弊害がその一因ではないかと推察される。

2) allMDIベース処方

近年、allMDI系HRフォームは、MDIの毒性の低さ、キュア一性の高さから注目されている。しかし、フロン問題より、all水発泡処方が検討されるに至り、水の増加による問題が発生している。特に、フォームの安定性悪化による密度増加、フォームの流動性不足による成型性の悪化が問題となっている。

フォーム密度に与えるアミン触媒の影響をFig.10、Fig.11に示す。

Fig.10は各アミン触媒の反応性とフォーム密度の関係を示している。反応性を速めると、フォーム密度は低下し、フォームの安定性が増す方向となることを示した。触媒間の比較では、L33やF2のような強樹脂化触媒は、反応性の広い範囲において低密度フォームを与えており、特に、TEDAより強樹脂化触媒であるF2は、最も低い密度を与えた。MR、D60及びPMDPTAのような泡化／樹脂化活性のバランス化した触媒は、フォーム密度が高く、特に、PMDPTAは、測定範囲で安定したフォームを形成しなかった。L33やF2でも泡化触媒とのブレンド比率が高くなると、フォーム密度が増加する。これは、泡化触媒を併用することで、ウレア結合が急激に増加し、フォーム形成が不安定化し、セトリングが大きくなつたためと考えられる。但し、F2は、L33と比較し強泡化触媒とのブレンド比率を高くできるため、プロセスレンジの広

い触媒と言える。

Fig.11は水部数を増加させたときの発泡効率、即ち低密度化に与える影響を示している。L33、L33/ET系では、水部数を増加させるとフォーム形成が不安定となり、セトリングが大きくなる結果、密度が増加する。一方、F2は、水部数の増加に伴い、発泡倍率が増し、フォーム密度が低くなっている。このことから、水部数を増加させたallMDI系HRフォームに於いては、F2をベース触媒とする方が低密度化の達成が容易と言える。Hotと同様、水部数を増したall水発泡処方に於いて、強樹脂化触媒であるイミダゾール系触媒F2はフォーミングの安定化に極めて有効であった。

キュア一性及び成型性の評価結果をTable18に示す。キュア一性、成型性共に、MR、D60、D80が優れ、前述のTDI/MDIベース処方とほぼ同じ結果を示した。このことは、イソシアネートが違っても、アミン触媒のキュア一性、成型性に与える作用機構が同じことを示している。

3) 遅延性触媒の評価

遅延性触媒とは、低温では活性が低く、温度の上昇と共に活性が増大する、謂ゆる遅延性の機能を有する触媒のことである。第三級アミンに有機カルボン酸を添加し、アミン塩の形で触媒化されたものが初期反応の遅延化に有効として紹介されている⁸⁾。筆者らも、モデル系において、各種有機カルボン酸が低温時第三級アミンの活性をブロックし、温度上昇と共に酸ブロックが外れる結果、第三級アミン本来の活性を回復する、

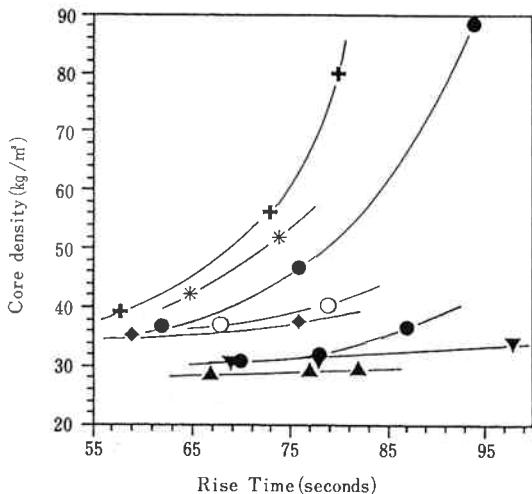


Fig.10 The effects of reaction rate on foam density of all MDI HR foam system.
(H₂O=4.0pbw)
L33(●), L33/ET=9/1(○), L33/ET 6/1(◐),
F2(▲), F2/ET=9/1(▼), F2/ET=4/1(◆),
MR(×), D60(☆)

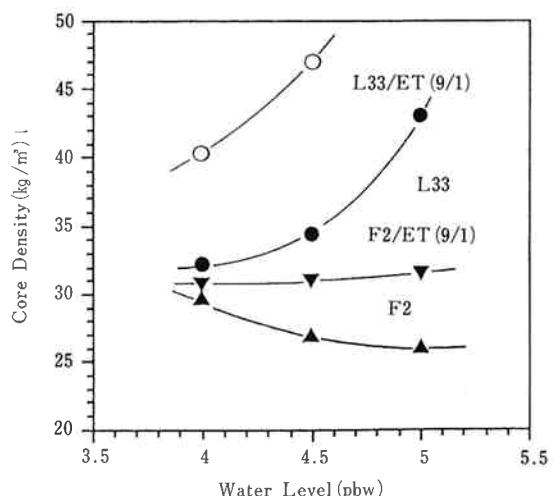


Fig.11 The effects of water level on foam density of all MDI HR foam system.
(Rise time=80 seconds)

Table18 Effect of amine catalyst on curing function and moldability of MDI based HR foam.
(H₂O=4.0, Index=115)

Catalyst	Reference	MR	PMDPTA	DAEM	F2	D60	D80
L33	0.63	0.30	0.40	0.28	0.32	0.45	0.40
ET	0.07	0.05	—	0.07	0.08	0.05	—
Catalyst	—	0.30	0.40	0.80	0.55	0.90	0.65
Reaction profiles (sec)							
Cream Time	10	11	10	10	10	10	11
Gell Time	74	74	76	74	75	71	75
Rise Time	118	114	120	98	125	104	123
Settling (%)	16	19	14	14	13	32	15
Mold foam density (Kg/m ³)							
	52.3	52.9	52.4	51.9	51.3	52.3	54.3
Curing function (min.)	6' 50	6' 30	6' 30	6' 50	6' 50	6' 10	6' 10
Moldability	5	3	5	5	2	1	1

1) (Hmax.-Hend.)/Hmax×100, Hmax=Maximum foam height, Hend=Final foam height

2) The time when the pressed mark with a fixed weight had got to disappear.

3) Moldability was measured by using inland type mold shown in Figure 1. at 50°C.

1=good, 3=fair, 5=inferior

Table19 The evaluation of delayed action catalyst for all MDI based HR foam.

Catalyst	TEDA-L33	TF	THN	F22	B41
pbw	1.05	2.30	1.15	1.02	1.95
Reaction profile (sec)					
C.T.	10.5	14.5	11.5	13	14
G.T.	57	59	59	58	57
R.T.	90	84	90	88	85
Foam properties (Free rise foam)					
H/W(cm/g)	0.259	0.267	0.254	0.259	0.261
Core density (kg/m ³)	31.9	30.0	33.9	33.0	33.3
Moldability (Free rise foam)					
Bottom void	1	5	1	2	4
Top shrink	3	5	2	2	4
Others			fine cell soft foam		fine cell soft foam

謂ゆる遅延効果を確認している³⁾。また、活性化エネルギーの高い触媒についても、感温性としての遅延性機能を持つと言える。そこで、これら遅延性触媒の機能性を、実際の発泡挙動より調べた。発泡処方はallMDIベース処方を使用した。結果をTable19、Fig.12に示す。

TEDAの蟻酸塩であるTFの遅延効果は大きく、TEDAに比べ、初期反応の開始を示すクリームタイム

に4秒の遅れが見られる。ところが、TEDAのオクチル酸塩であるTHNは若干の遅れが見られるものの、TEDAと殆ど同じクリームタイムであり、遅延効果は小さい。一方、活性化エネルギーの高いB41、F22は、TFと同等のクリームタイムの遅れを示した。これら遅延効果については、Fig.12に示す発泡プロファイルから説明できる。TFの発泡プロファイルは、L33に比べ反応初期フォームが緩やかに上昇し、反応後半に

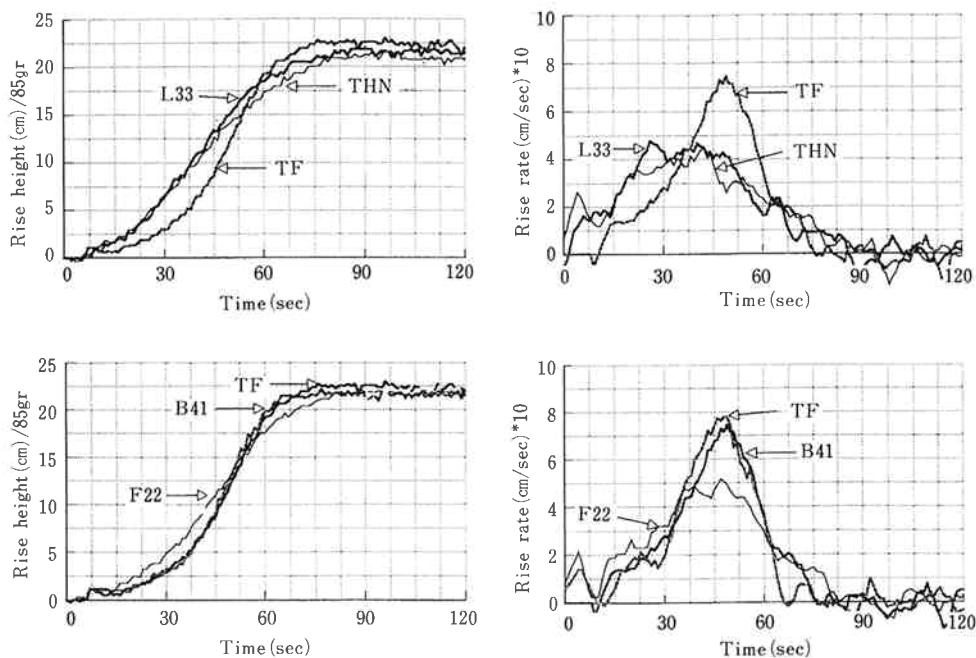


Fig. 12 Rise and rise rate profiles of delayed action catalysts.

急激な回復を示すフォームの上昇が見られる。即ち、反応初期の低温時の活性は低く、反応の進行と共に温度上昇による熱解離が起こる結果、酸プロックが外れ、本来のTEDA活性が回復する、謂ゆる遅延性触媒の機能性を如実に示していると言える。これに対し、THNはL33と殆ど同じ発泡プロファイルを示し、遅延効果は見られない。B41、F22は高感温性による遅延性機能を発現する結果、TFと殆ど同じ発泡プロファイルを示している。

遅延性触媒は、その機能性を利用して、モールド発泡製品に於いて、短いフタ閉め時間への対処、更には発泡初期の液流れ性及び脱型時の内部キュアの改良に有効である。

4) フォギング性の評価

自動車のフォギング問題は、近年、欧州及び日本において注目されている。フォギング成分として、自動車内装材に含まれる原料ポリオールや酸化防止剤、可塑剤、整泡剤、難燃剤およびアミン触媒などの低揮発成分が挙げられている。フォギングは、夏場、自動車内部の温度が上昇すると、これらの成分が、フォーム中から車内へ揮発し、自動車のガラス上で凝縮することにより発生するとされている。アミン触媒は、ハロゲン系難燃剤の分解により発生する塩酸とアミン塩を形成し、フォギングの原因物質となる。また、アミン触媒は、フォーム中に存在するハロゲン系難燃剤の分解

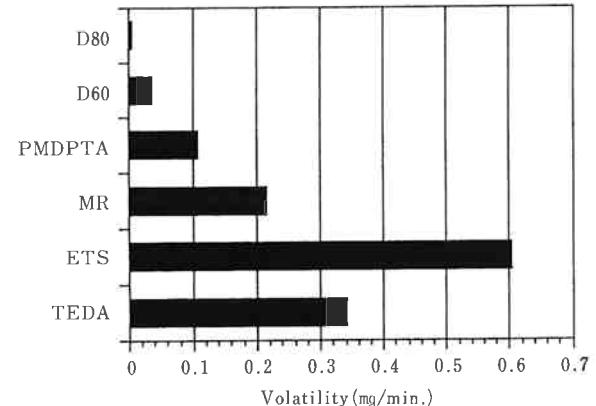


Fig. 13 Volatility of amine catalyst. (TG at 80°C)
TEDA=Triethylenediamine, ETS=Bis
(2-dimethylaminoethyl)ether

に関与することが考えられる。そこで、アミン触媒の揮発性、フォギング性、及びハロゲン系難燃剤の分解に与える影響を検討した。

各種アミン触媒の揮発速度をTGにより測定した結果をFig. 13に示す。揮発速度はTEDA、ETSが大きく、D60、D80はその1/10～1/100の揮発速度であった。D60、D80の低揮発性は触媒自体の高沸点に起因すると言える。

次に、TDI/MDIベース処方のフォームを用いて、各種アミン触媒のフォギング性に与える影響を検討し

た。DIN75021の方法に従い、凝縮したアミン触媒量をGCにより分析した結果をFig.14に示す。凝縮したアミン触媒量(回収量)は、TEDA、ETS、MRなどでは50~60%と多く、D60が40%、D80では12%と非常に少ない量であった。更に、反応性アミン触媒であるMRPは、フォギングが殆ど検出されなかった。以上のことから、フォギングの改善のためには、反応性アミン触媒または低揮発性アミン触媒の利用が有効で、低揮発性としては300°C以上の高沸点を有するアミン触媒が必要と言えよう。反応性アミン触媒は、前述したようにキュア一性、成型性、フォーム物性的維持が可能であれば、フォギング改善の理想的手段と言える。

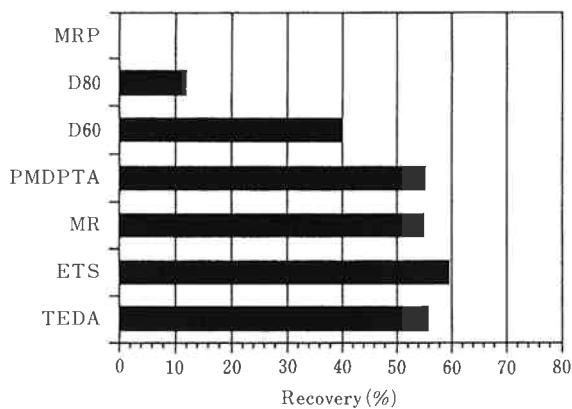


Fig. 14 Recovery of amine catalyst in the fogging condensate. TDI/MDI based HR foam, DIN 75201-G (100°C)
TEDA=Triethylenediamine, ETS=Bis (2-dimethylaminoethyl)ether

Table 20 Thermal decomposition of flame retardants.

	TG-1 ⁵⁾	TG-2 ⁶⁾
Fyrol PCF ¹⁾	104	192
Fyrol CEF ²⁾	125	212
Fyrol K101 ³⁾	147	268
Fyrol K201 ⁴⁾	145	273

1) Tris (2-Chloropropyl) phosphate from Akzo Kasima Ltd.

2) Tris (2-Chloroethyl) phosphate from Akzo Kasima Ltd.

3) Origomeric phosphosphate (2-chloropropyl group) Akzo Kasima Ltd.

4) Origomeric phosphosphate (2-chloroethyl group) Akzo Kasima Ltd.

4) and 5) are development products.

5) Temperature at the initiation of weight loss.

6) Temperature at the intersection between base line and a tangent line.

ハロゲン系難燃剤の分解挙動について検討した結果をTable 20、Fig. 15、Fig. 16に示す。2-クロロエチル基を持つハロゲン系難燃剤(CEF、K201)の分解速度が、2-クロロプロピル基を持つハロゲン系難燃剤(PCF、K101)の分解より著しく高いことが判る。これは、2-クロロプロピル基のメチル基の立体障害と電子供与性効果によるものと考えられる。アミン触媒はハロゲン系難燃剤の分解を促進すると言え、ウレタン反応に高い活性を示すTEDAが、他のアミン触媒より2~3倍高い。しかしながら、TEDAは活性が高いため、その使用部数が少なく、実際のフォーム中で

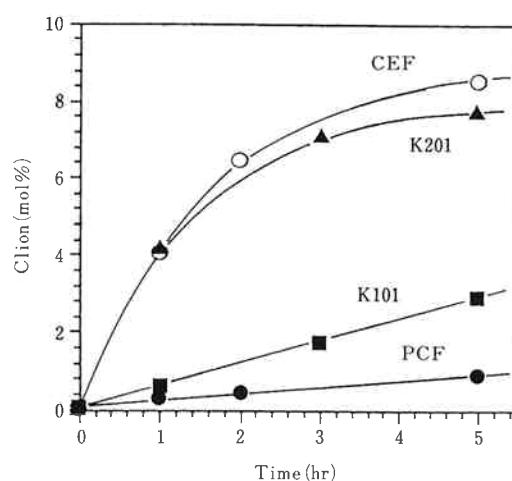


Fig. 15 Effect of substituent group on the decomposition of flame retardants. (TEDA, 80°C)

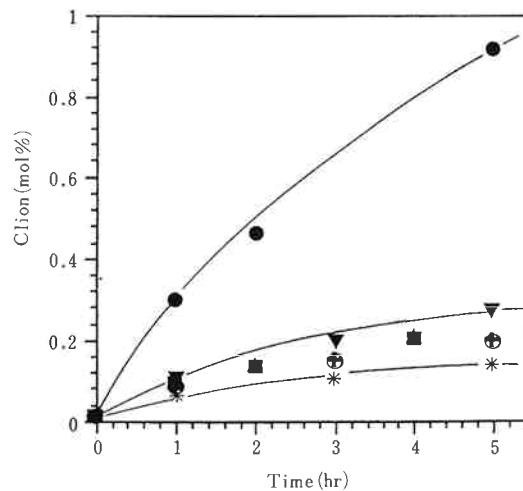


Fig. 16 Effect of amine catalyst on the decomposition of flame retardants. (Fyrol PCF, 80°C)
TEDA (●), ETS (▽), MR (■), PMDPTA (▲), D60 (○), DMEA (*)

Table21 Foam properties with new HX-series.

	Hx63	HX70	KOAC	L33	MR	DMEA	DMAEE	TMAEE
pbw	0.69	0.45	0.77	0.48	0.37	0.67	0.67	0.49
Cream Time	22	19	19	23	21	16	17	17
Gel Time	73	72	73	71	70	72	72	73
Rise Time	166	118	113	109	110	113	112	111
Free Foam Density (kg/m ³)	53.6	49.5	63.4	62.8	51.2	50.1	46.1	44.4
Mold Foam Density O.D. (kg/m ³)	130	125	127	129	124	114	119	120
Cure(Shore-C)at demolding (5.5 minutes)	10	9	0	0	15	9	16	18
Moldability ¹								
Surface Blistering	2	2	3	3	2	3	3	3
Cell Collapse	1	2	2	2	2	3	4	4
Aging Properties of PVC								
Discoloration after 400 hr(ΔE)	10.8	10.5	11.0	12.4	15.4	13.4	13.3	13.6
Elongation after 800 hr(%)	225	235	233	223	203	196	195	200
Tensile Strength after 800 hr (kg/cm ²)	118	115	125	122	131	147	145	142
Weight Loss of PVC after 800 hr(%)	12.4	11.9	13.5	13.6	13.9	17.9	17.7	15.0

1=none, 2=a little, 3=moderate, 4=severe

は他のアミン触媒と同等の分解性を示すに過ぎないと考えられる。

[2] 半硬質フォーム

半硬質フォームは、軽量で高い衝撃吸収性、防振性を持ち、その特性を生かして、インスツルメントパネル、ハンドルなど自動車用内装材として広く用いられている。

アミン触媒は、これら成型品のキュア一性、成型性に強く関与する。また、フォーム中に残留したアミン触媒は、他の材料への汚染性も指摘されている。

(1) インスツルメントパネル処方

インスツルメントパネルは、通常、フォームと表皮の塩ビシートが一体成型された製品となっている。最近、サイズが大型化、薄肉化し、更に形状の複雑化から流動性、成型性に優れた処方が求められる。また、これら製品では、直射日光による塩ビシートの変色、劣化が問題となっている⁹⁾。アミン触媒は、キュア一性、成型性の他、表皮塩ビシートの変色、劣化に強く関与する。そこで、これらインスツルメントパネル処方に要求される項目について、アミン触媒の与える影響を検討した。特に、表皮塩ビシートの変色、劣化の防止に有効とされている反応性アミン触媒の挙動を解明するべく検討。キュア一性、成型性及び塩ビシート

の変色、劣化テストの結果をTable21、Fig.17、Fig.18に示す。

キュア一性は、脱型時のフォーム硬度にて評価した。金属系触媒のKOAC及び強樹脂化触媒L33は脱型硬度が0でありキュア一性に劣ると言え、一方、MR、DMAEE、TMAEEは高い脱型硬度を示した。HX63、HX70は比較的良いキュア一性を示した。インスツルメントパネルは成型品のフォームが薄く、フォームの内部温度は比較的低く抑えられる。このため、HRフォームと同じ作用機構より、活性化エネルギーの小さいMRの脱型硬度が高いものと推察される。一方、KOAC、L33は活性化エネルギーの比較的大きい触媒であり、脱型硬度が低い。反応性アミン触媒であるDMAEE、TMAEEのキュア一性は良く、前述のHRフォームにおけるDMEAの結果と異なる。これらの結果は、各触媒を用いたときの、発泡反応プロファイルより得られるデータから説明できる。発泡反応プロファイルの一例をFig.19に示した。これらのデータを整理し、Table22に示す。その結果、キュア一性は発泡反応プロファイルより得られた粘度データ(V-M)と良く相関していることが分かる。DMAEE、TMAEEのキュア一性の良さは、異常な粘度の高さから推察すれば、反応後期における架橋反応の形成を示唆している。

成型性はモールドを実ラインの通常の設定温度より5°C程度低くし、かつモールドのシール性を悪くし、バリを多めに流出させて、より厳しい条件下で評価した。成型性の良否の判断基準としては、表面のスキンアレとモールド障害物後部での引けボイドの発生状況を観察した。その結果をTable22に示した。

検討した触媒の中で、DMAEE、TMAEEAの反応性触媒は最も成型性が悪く、また、樹脂化の強い触媒L33、金属系触媒KOACも満足のいく成型性を与えたかった。

これらの触媒に比べ、MRはやや良好な成型性を示した。しかし、今回見い出した新規反応性触媒HX63、HX70は表面のスキンアレおよび引けボイドが若干見られる程度でMRと同程度の成型性を示し、表面のスキンアレおよび引けボイドが殆ど見られず成型性に極めて優れた結果を与えた。

このように、触媒が成型性に与える影響は比較的大きく、この成型性に影響を与える因子について発泡反応プロファイルのデータより考察した。表面のスキンアレと引けボイドは、よく相関しており、その発生機構は、同じものと考えられる。これらの現象に見られる成型性には、フォーム成型過程におけるセルの流動

抵抗の大きさが関与し、さらにセルが流動時に受ける抵抗とフォーム自身すなわちポリマー自体の粘度との両者のバランスによって影響を受けると考えられる。フォームセルの受ける抵抗は、フォームの発泡速度が速く、さらにフォームの粘度が高いと最大となり、一方フォームの発泡速度が遅く粘度も低いと最小になると仮定できる。即ち、このセル流動抵抗度は、ライズレートとその時点での系の粘度との積として定義できると考えられる。そこで、反応プロファイルの測定より得られたライズレートと、粘度V-Mより、以下の式にてセルの流動抵抗値FLOW-Rを求めた。この方法により求めたFLOW-Rのプロファイルの一例をFig.20に示す。

$$\text{FLOW-R} = [\text{RISE RATE}] \times [V-M]$$

FLOW-R : セル流動抵抗値

FLOW-Rのプロファイルは、各触媒共に、ゲルタイム(70秒)を過ぎて急激に上昇し、発泡後半、最終ライズ高さの約90%前後に於いて、MAX値を示している。フォームの形成過程において、この流動抵抗が最大となる時点がセルの不安定度のピークと見なして良いと考えられる。即ち、このセルの不安定度のピークを示す時点における流動抵抗、FLOW-RのMAX

Table22 Reaction Profiles, Curing Function and Moldability

Catalyst pbw	KOAC 0.77	L33 0.48	MR 0.37	DMAEE 0.67	TMAEEA 0.49	PA2 1.25	PA3 0.60	PA4 0.61
Reaction Profiles (sec.)								
Cream Time	19	23	21	17	17	20	20	18
Gel Time	73	71	70	72	73	73	72	73
Rise Time	113	109	110	112	111	116	111	109
Rise Height (Max., inches)	6.94	7.25	7.95	8.29	8.67	7.91	8.48	7.25
Rise Rate (Max., inches/sec.)	5.6	6.6	7.0	8.2	7.7	6.5	7.4	6.5
Temperature (°C, 4minutes later)	91	88	92	95	96	89	95	82
V-M ($\times 10$ Pa·s, 3minutes later)	6.8	8.2	13.4	16.0	16.0	12.2	16.0	5.4
Foam Density (kg/m ³)								
Free	63.4	62.8	51.2	46.1	44.4	50.2	49.8	60.5
Mold	127	129	124	119	120	124	121	125
Curing Function (Shore-C)								
At demolding (5.5minutes)	0	0	15	16	18	8	19	0
30 minutes later	17	15	32	27	28	25	31	10
24 hours later	46	54	42	33	33	37	34	38
Moldability ¹⁾								
Surface Blistering	3	3	2	3	3	1	2	1
Cell Collapse	2	2	2	4	4	1	2	1

1) expreseed as ; 1…none, 2…a little, 3…moderate, 4…severe

値が小さくセルの粘度が高いほどセルは安定度を増し、コラップスし難いと推察される。さらに、流動抵抗のMAX値を示す時点でのセルの移動速度を示すライズレートが重要な因子になると考えられる。即ち、この時、ライズレートが小さい程、つまりライズがほぼ終了しているか、あるいは後半のライズが穏やかに上昇する程、コラップスし難いと考えられる。そこで、この時点でのライズレートの値を以下の式から求め、これをセルコラップス指数と呼ぶことにし、各触媒での値をTable23にまとめて示した。

セルコラップス指数

$$= [\text{FLOW-R}] \text{ M} / [\text{V-M}] \text{ M}$$

〔FLOW-R〕M : 〔FLOW-R〕の最大値

〔V-M〕M : 〔FLOW-R〕の最大値の時の
〔V-M〕M

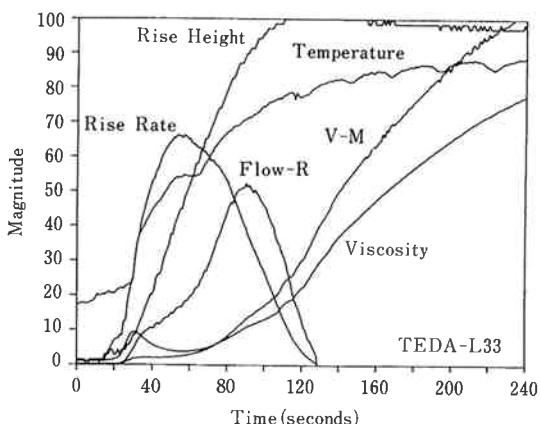


Fig. 20 Reaction profiles of Rise Height (%), Rise Rate ($\times 10^{-1}$, inches/s), Temperature (°C), Viscosity ($\times 10^{-1}$, Pa·s), V-M (Pa·s), Flow-R (Pa·inch).

優れた成型性を示したHX63 (PA 2)、HX70 (PA 4) は小さいコラップス指数を示し、一方悪い成型性を示したTMAEEA、DMAEEは大きいセルコラップス指数を示した。このように、成型性とセルコラップス指数の間には比較的良い相関性が見られた。このことは、フォーミング時における、ゲル化後のセルの粘度と発泡速度のバランスが、成形性を支配する重要な因子の1つであることを証明している。このバランスの良い触媒の選択が成形性改良に有効であると言える。

塩ビシートの変色・劣化の結果をFig. 17、Fig. 18に示した。エージング初期の200Hr後の塩ビの変色値を見ると、反応型でないアミン触媒L33、MRは大きい変色値を示したが、反応型アミン触媒であるDMAEE、TMAEE、HX60、HX70はより小さい変色値を示した。一方、金属系触媒であるKOACは最も小さい値を示した。これらの結果は、これまで報告されている結果と一致しており、反応型アミン触媒や金属系触媒の優位性が再現された。しかしながら、200Hr以降エージング時間が長くなるにつれ、反応型アミン触媒の中でも、DMAEE、TMAEEを用いた場合、他のアミン触媒に比べ、変色が加速され、800Hrでは反応型でないL33よりも高い変色値を示すに至った。しかし、検討した触媒の中で、今回見い出した新規反応型触媒はいずれも従来の反応型触媒に比べ、800Hr後の変色値は小さく、特に、HX70は、変色の加速が最も少なく、優れた耐塩ビ変色性を示した。このように、アミン触媒であっても、金属触媒と同程度の優れた耐塩ビ変色性を示す可能性が示唆された。

塩ビ劣化の判断として塩ビのエージング後の残留伸び(%)を見てみると、変色値とほぼ対応して悪くなっ

Table23 Viscosity Profiles and Moldability

Catalyst pbw	KOAC	L33	MR	DMAEE	TMAEEA	PA2	PA3	PA4
Viscosity Profiles (sec.)								
Maximum Flow-R ($\times 10$, Pa·inch)	2.6	5.4	7.5	5.4	6.4	6.2	6.1	2.7
V-M ¹⁾ ($\times 10$, Pa·s)	1.2	1.4	1.7	1.3	1.1	2.4	1.4	1.0
Cell Collapse Index	2.3	2.4	2.7	3.2	3.8	1.7	2.8	1.7
Moldability ²⁾								
Surface Blistering	3	3	2	3	3	1	2	1
Cell Collapse	2	2	2	4	4	1	2	1

1) Viscosity when the calculated fluidity resistance Flow-R is maximum.

2) Expressed as: 1…none, 2…a little, 3…moderate, 4…severe

ている。800Hrで比較すれば、DMAEE、TMAEE、MRの伸びが悪化している。一方、耐塩ビ変色性の優れるHX70、KOACが高い伸びを保持していた。伸びの低下、引っ張り強度の上昇は800Hr後の塩ビ重量減少のデータより明らかなるごとく、塩ビ中の可塑剤の大気中への逃散やフォームへの移行による塩ビの硬質化が原因と考えられる。

反応性アミン触媒の耐塩ビ変色性に関する考察

一般に、塩ビの変色・劣化は、塩ビの不安定構造が熱、光等のエネルギーにより脱塩酸されることにより起こる。一旦脱塩酸が起こると、エネルギー的に不安定なアリル塩素構造が塩ビ鎖中に生じることから、脱塩酸反応は加速されポリエン構造が形成され着色する。この脱塩酸反応は、アミン触媒や金属イオンが存在すると加速されると言われている。これまで、アミン触媒による塩ビの脱塩酸反応を抑えるために、多くの反応性アミン触媒がインストルメントパネル半硬質フォーム用触媒として提案され、耐塩ビ変色・劣化の改良に寄与してきたことは良く知られている。著者らも、各種反応性アミン触媒の塩ビ変色・劣化および成型性に及ぼす影響を検討し、特殊反応性アミン触媒HX4W、HX35Wを開発してきた。しかし、この様な反応性アミン触媒の中で、その種類により耐塩ビ変色・劣化の効果は大きく異なり、ある種の反応性触媒では、非反

応性アミン触媒より大きい塩ビ変色性が見られることが分かってきた。しかしながら、この様な反応性アミン触媒とPVC変色メカニズムについての報告は殆ど無い。そこで、本報では、反応性アミン触媒が塩ビ変色・劣化に及ぼす影響および挙動について、次の3つの観点から理論的に考察した。

(a) 発泡フォーム中に未反応のままで残る反応性アミン触媒の存在

(b) 発泡時ポリマー骨格に取り込まれた反応性アミン触媒の熱分解による遊離

(c) 反応性アミン触媒自身の塩ビ脱塩酸反応活性

a. フォーム中残留アミン触媒の分析

まず、反応性アミン触媒が、塩ビ変色・劣化を起こす要因の1つとして、フォーム発泡後に未反応の反応性アミン触媒がフリーの形で残留し、脱塩酸反応を促進することが考えられる。そこで、発泡過程において各種アミン触媒がポリマーに取り込まれず、フリーの形で残留している割合をキャピラリGCにより測定した。結果をFig.21に示す。非反応性アミン触媒MRは、発泡後もフォーム中に全て残留し、このフリーのアミン触媒が塩ビに移行し、大きい塩ビ変色・劣化を引き起こすことが判る。一方、反応性アミン触媒の初期残存率は小さいものの、アミン触媒の持つ活性水素基とイソシアネート基との反応性の違いにより、残存率に

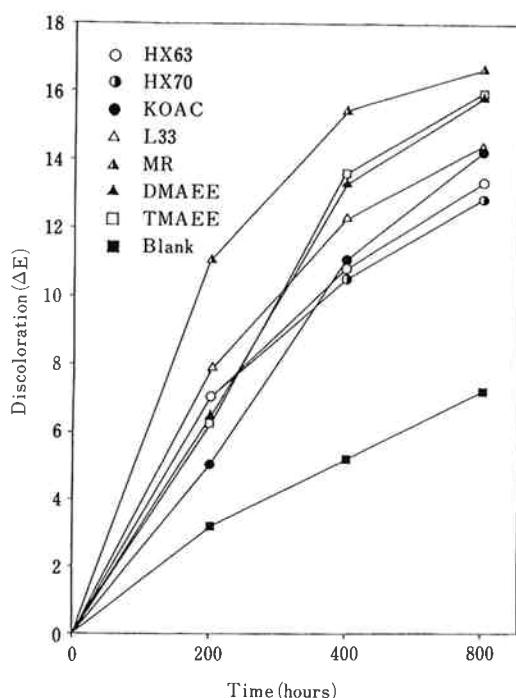


Fig. 17 Discoloration of PVC covers on semi-rigid foams (at 120°C)

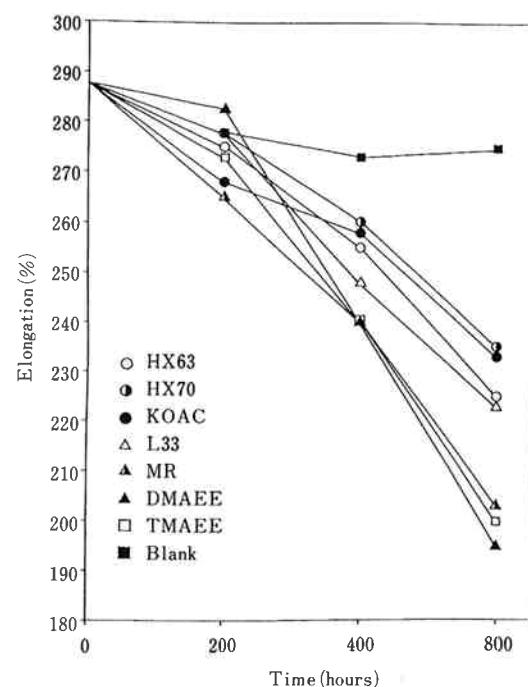


Fig. 18 Change in elongation of PVC covers on semi-rigid foams (at 120°C)

差があることがわかる。即ち、HX70は、最もイソシアネートとの反応性が高く、HX63は最も遅い。しかし、反応性アミン触媒は、ゲルタイムの直前では10~40%ほど残存するものの、5分後には殆ど全てが消費されていることが判った。反応性アミン触媒は、発泡後全てポリマー骨格に取り込まれ、フリーの形ではフォーム中に存在していないことを示している。この結果は、第1の要因は有り得ず、全ての反応性アミン触媒は、本質的には同じ耐塩ビ変色、劣化を与えることになる。

b. モデル化合物の熱分解性

第2の要因としては、ポリマー骨格に取り込まれた反応性アミンが、熱分解により元のフリーアミンに戻ることが考えられる。即ち、ポリマー骨格中のアミン触媒の熱分解が、高温下では大きく異なり、触媒によってはポリマー骨格より遊離して塩ビをアタックすることが考えられる。そこで、各種反応性アミン触媒とフェニルイソシアネートとの反応生成物をモデル化合物と

して合成し、TG-DTA分析によりその熱分解性を調べた。モデル化合物は、触媒の持つ反応性基によりTable24に示す通りウレタン結合を有するタイプAとウレア結合のタイプBに分類できる。

モデル化合物のTG-DTAによる熱分解温度の測定結果をTable25、Fig.19に示す。熱分解温度は、触媒間において明らかに差があることが判る。即ち、TMAEE-P、DMAEE-Pは、比較的低温で熱分解を起こしており、この触媒系がNCO基と反応して生成したウレタン結合は、特に小さいエネルギーにより解離しやすいことが判った。また、DMEA-PとHX63-Pの熱分解温度はほぼ同じであるが、DMEA-PはHX63-Pよりも低温から重量減少が起り、比較

Table25 Thermal decomposition temperature of model compounds.

	TG-I (°C) ¹⁾	TG (°C) ²⁾	DTA (°C) ²⁾
DMEA-P	61	181	186
DMAEE-P	103	170	165
TMAEE-P	67	147	157
HX63*-P	118	178	178
HX70*-P	151	219	205

1) Temperature at the initiation of weight loss.

2) Temperature of the intersection between base line and a tangent line.

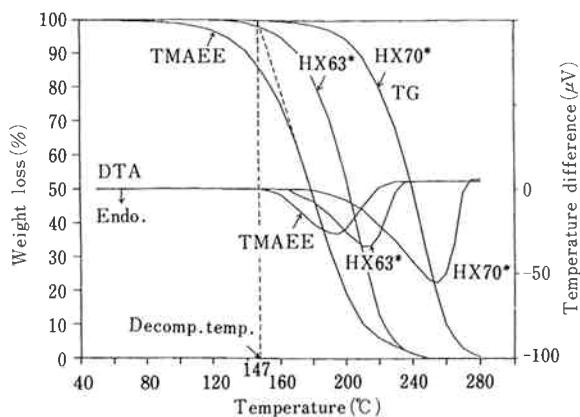


Fig. 19 TG-DTA profiles.

Table24 Model compounds

Amine	Model Compounds	Type
Catalysts	Abbreviation	
DMEA	DMEA-P	A
DMAEE	DMAEE-P	A
TMAEE	TMAEE-P	A
HX63* ¹	HX63*-P	A
HX70* ²	HX70*-P	B

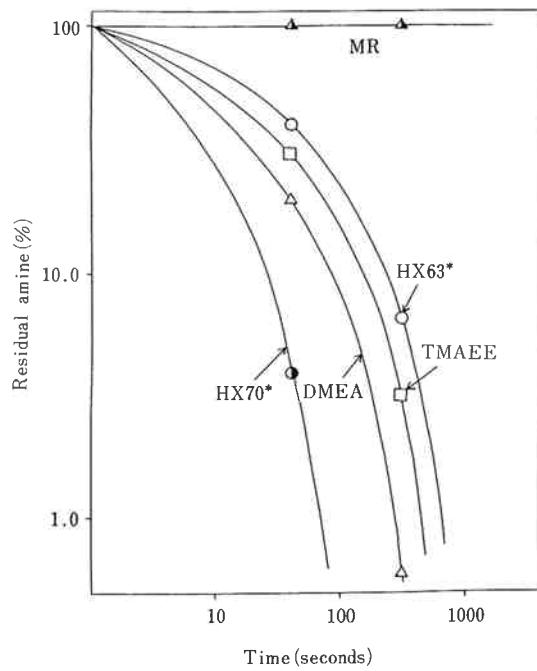
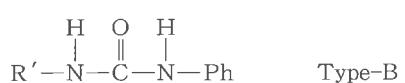
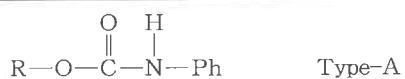


Fig. 21 Residual rate of amine catalyst during foaming.

的低温で徐々に分解していることが判る。このことよりヒドロキシル末端反応性アミン触媒、特に分解温度の低いTMAEE、DMAEEは、長時間のエージングでは、耐塩ビ変色性が悪化していくことが予想される。一方、HX70は、分解温度が200°C以上と高く、NCO基との反応により生成したウレア結合は、ウレタン結合に比べ高い熱安定性を持っていることが分かる。この事は、HX70が、長期のエージングに渡って耐塩ビ変色・劣化の改善された最も優れた触媒であることを示す。

c. 反応性アミン触媒自身の塩ビ脱塩酸反応速度

第3の要因として、熱分解により遊離した反応性アミン触媒の脱塩酸反応性が、塩ビ変色・劣化と関係していると考えられる。先の検討により、ある種の反応性アミン触媒は、高温下での長時間エージングによりポリマー骨格より遊離してくることが判った。従って、この遊離した反応性アミン触媒が塩ビ脱塩酸反応を促進し、PVC変色・劣化に大きな影響を及ぼすと考えられる。

一般にハロゲン化アルキル化合物の塩基存在下での脱ハロゲン化水素構造は、2分子脱離(E2機構)が提案されていることから、その反応速度は2次反応速度論に従うとして脱塩酸反応速度を求めた。各種反応性アミン触媒のPVC脱塩酸反応速度をFig.22に示す。TMAEE、DMEA、DMAEEの脱塩酸反応速度はHX63より大きく塩ビを変色・劣化させやすい触媒であるといえる。これは、TMAEE、DMEA、DMAEEの塩基度の強さおよび立体障害などが影響していると考えられる。この結果より、HX63は、最も塩ビの脱塩酸反応を起こし難く、耐塩ビ変色・劣化に優れた効果を持つことが予想される。

以上の結果より、次のことが明らかとなった。(1)塩ビの変色・劣化性は、発泡直後に残留する反応性アミン触媒が原因でないこと。(2)反応性アミン触媒-イソシアネート結合の種類によって、その結合の熱安定性には大きな差が見られること。即ち、TMAEE、DMAEE、DMEAは比較的低温より分解が開始しフォームより反応性アミンが遊離しやすい。一方、HX70は高い安定性を持ち、遊離し難い。(3)遊離した反応性アミン触媒自身の脱塩酸反応活性には大きな差がありHX63は脱塩酸反応活性が最も小さい。これらのことから、HX63およびHX70は、他の反応性アミン触媒と比べインスツルメントパネル半硬質フォームにおいて、優れた耐塩ビ変色・劣化性を発現すると予想される。

(2) インテグラルスキンフォーム処方

インテグラルスキンとは、ポリウレタン自身が表皮スキンを形成している製品のことであり、モールド成型時フォームを過充填発泡(パック率)させることにより、高密度な表層部(非発泡部)と低密度な中心部(発泡部)を同時に有する製品が得られる。その特性を利用して、主に自動車のハンドルに用いられる。この処方には、従来からCFC-11が発泡剤として使用されてきた。従って、フロン問題よりall水発泡処方が検討され始めているが、スキン形成が不十分であったり、キュア一性、成型性の問題もある。そこで、all水発泡処方をモデルに、スキン形成性、キュア一性、成型性に与えるアミン触媒の影響を検討した。評価結果をTable26に示す。

これまでCFC-11発泡は、やはりスキン形成性が良く、表層部にハッキリとしたスキン層が見られる。一方、all水発泡では表層部にハッキリとしたスキン層が見られていない。しかしながら、触媒間にはスキン形成性、キュア一性、成型性に差が現れている。これまでCFC-11発泡において広く使用してきたTEDAは、スキン形成が小さく、脱型時の膨れが大きいことによるキュア一性の悪化が見られる。TEDAより泡化活性の強い触媒NP、MRをTEDAと併用した系では、スキン形成はTEDAより悪くなった。一方、TEDAより樹脂化活性の強い触媒の内、F2はTEDA

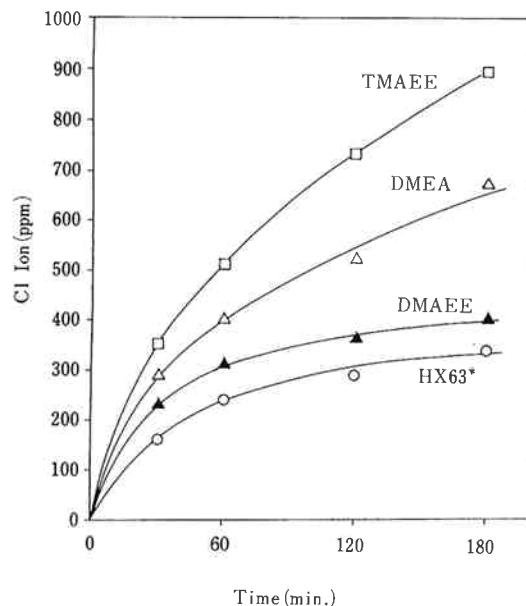


Fig.22 Cl ion concentration on the dehydrochlorination reaction of PVC powder (at 80°C).

Table26 Effect of catalysts on foam properties in all-water blown ISF.

Catalyst (pbw)	L33E	L33E /NP	L33E /MR	L33E /TMAEE	F2	F22 /M50	F22 /M50	F22 /F2	DBTDL ¹⁾	L33E CFC BLOWN
	1.5	0.9	0.8	0.9	2.2	1.1	0.25	0.25	0.25	0.22 1.8
		/0.9	/0.8	/0.9			/1.1	/0.8	/1.2	
								/0.4	/0.4	
Reaction Profiles										
Cream Time (sec)	15	14	13	13	13	19	14	13	12	18 10
Gell Time	26	25	25	25	26	24	25	26	24	25 20
Rise Time	31	31	32	33	33	27	31	31	30	29 25
Free Rise										
Density (Kg/m ³)	291	261	260	212	289	344	259	208	208	255 156
Molded Foam										
Foam Density										
Overall (Kg/m ³)	699	661	658	549	697	777	661	512	522	628 510
Skin Layer	720	683	681	551	745	785	709	568	566	712 616
Core	498	496	501	401	490	511	482	389	390	492 301
Skin-Core ²⁾	222	187	180	150	255	274	227	179	176	220 315
Expansion Ratio ³⁾										
at demolding (%)	3.7	2.3	2.6	3.7	5.1	1.8	1.8	0.0	0.9	0.6 0.5
one day later	1.1	0.0	0.6	0.6	1.7	0.6	0.3	-0.6	-0.6	-1.1 -2.0
Moldability ⁴⁾	3	2	1-2	2	2	4	2	1	2	4 1

1) Demolding Time=3min. (Other catalysts : 1.5min.)

2) The difference of foam densities between skin layer and core.

3) $(A-A+B-B)/(A+B) \times 100$

A, B : Length and width of the demolded foam, respectively.

A, B : Length and width of the mold, respectively.

4) 1 : Good, 2 : Fair, 3 : Poor, 4 : Worse.

と同等のスキン形成を示し、錫触媒DBTDLはTEDAより優れたスキン形成及び小さい膨れを示した。F22は、最も樹脂化活性の強い触媒であり、評価触媒の中では最も優れたスキン形成を示した。更に、F22は膨れが小さくキュア性に優れる特徴を示した。この特徴は、次に述べるよう、樹脂化活性以外の架橋活性及び感温性（活性化エネルギー）が大きいことにも起因していると考えられる。しかし、F22は強樹脂化触媒のためか、流动性が悪く、成型性が劣る傾向がある。この改良には他の泡化活性を有する触媒の併用が有効であった。スキン形成はF22に劣るもの、F2およびETをF22と併用した系は、スキン形成、キュア性及び成型性において、バランスの良い改良を示した。また、M50およびETをF22と併用した系は、特に成型性の面で改良効果が大きい。スキン形成がより重要な場合は、F22のブレンド比率を高めることが推奨される。

以上、スキン形成、キュア性及び成型性に与える触媒の影響は大きく、触媒の持つ泡化／樹脂化活性以外の架橋活性及び感温性（活性化エネルギー）も強く関連していると推察される。特に、インテグラルスキンフォームの場合、表層部と中心部の温度差により、密度に差が生じるものと考えられ、触媒の感温性とスキン形成性の関連性が示唆される。今回、モデル系での測定データ以外の方法として、実際の発泡反応による反応速度（ゲルタイム）、および粘度上昇プロファイルより感温性を測定した。反応速度から感温性を評価する方法としては、触媒量を一定にして、原料液温を20～60℃まで変化させてゲルタイムを測定し、その逆数を反応速度として感温性を算出した。その結果をTable27に示す。F22は、20℃と60℃の反応速度差が最も大きく、高い感温性を示した。錫触媒DBTDLもTEDAより高い感温性を示し、一方、MRはTEDAより低い感温性を示した。これらの感温性はモデル系の

Table 27 Thermosensitive Nature of Catalysts.

Catalyst	(pbw)	Gel Time			Ratio of Reaction Rate ¹⁾ (sec ⁻¹)	Viscosity Rise Rate at Gel Time ²⁾ (cps/sec)
		20°C	40°C	60°C		
L33E	0.45	100	48	27	3.6	125
NP	0.55	98	51	31	3.2	129
MR	0.42	92	50	31	3.0	120
F2	0.68	94	48	27	3.5	118
F22	0.30	157	50	16	9.8	175
DBTDL	0.05	122	43	16	7.6	140

1) Ratio of the reciprocal of the gel time between 20°C and 60°C.

2) Measured from viscosity rise profiles.

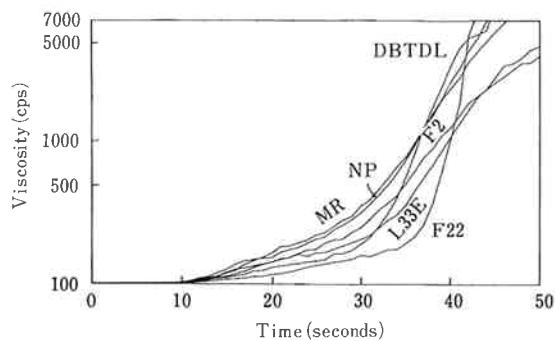


Fig. 23 Effect of catalysts on viscosity rise profiles.

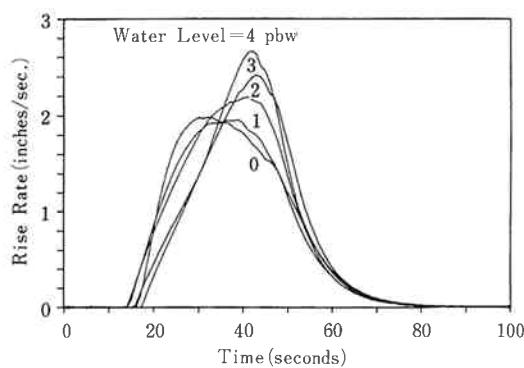


Fig. 24 Effect of water level on rise rate curve (catalyst = TEDA-L33).

感温性データと良い一致を見せており。粘度上昇プロファイルから感温性を評価する方法としては、ゲルタイムを40秒に設定して発泡を行い、粘度上昇の傾きから求めた。結果をFig. 23、Table 27に示す。F22は急激な粘度上昇カーブを見せ、高い感温性を示した。これら粘度上昇データは反応速度の感温性データと良い相関性を見せており。

以上、F22は、最も大きい樹脂化活性及び架橋活性(Table 1)に加え高い感温性も示していることが判った。この触媒機能が、スキン形成性に優れる効果を発現したものと考えられる。一方、F22と同じくTEDAより樹脂化活性の強い錫触媒DBTDLは、その感温性はF22より小さい。また架橋活性がないことから、反応後半の粘度上昇はF22ほど急激ではない。このことから、スキン形成性はF22の方が優れた結果を与えたものと推察される。

[3] 硬質フォーム

従来より、硬質フォームは、熱伝導率の低いCFC-11を発泡剤とすることによって、断熱性の高いフォーム製品を得てきた。しかし、前述したごとく、フロン問

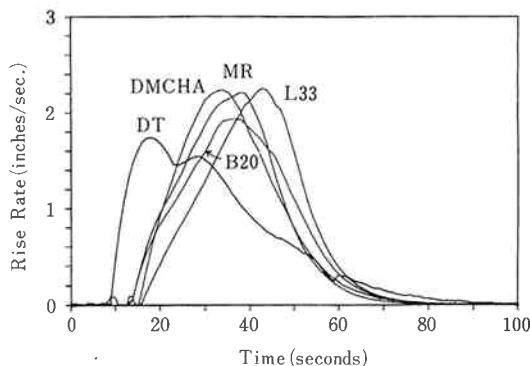


Fig. 25 Effect of catalysts on rise rate curve (water level = 3pbw).

題より、水を増加させた処方あるいは代替発泡剤を使用する処方が精力的に検討されている。しかし、これら水発泡処方あるいは代替発泡剤処方には改良すべき問題点が多い。水発泡処方では、フライアビリティー発生による接着性およびフォームの寸法安定性が悪化する。特に、水発泡処方では、熱伝導率の悪化は避け

Table 28 Reaction profiles with partial water blown system.

Catalyst	Water (pbw)	Reaction Profiles(s)*	Foam Density (kg/m ³)
	Water (pbw)	CT GT TFT RT	
L33	(4.00)	0 15 50 61 97	27.7
	(3.70)	0.5 15 50 62 91	27.5
	(3.50)	1.0 14 50 67 92	26.4
	(3.20)	2.0 14 51 75 97	27.5
	(3.00)	3.0 14 50 70 91	27.8
	(2.90)	4.0 15 50 74 91	28.9
MR	(6.00)	0 14 50 58 81	27.9
	(4.50)	0.5 13 51 57 83	27.3
	(3.80)	1.0 12 52 68 92	26.5
	(3.05)	2.0 11 48 60 87	26.5
	(2.30)	3.0 11 50 69 89	26.5
	(1.09)	4.0 12 50 71 95	28.3
L33	(3.00)	3.0 14 50 70 91	27.8
MR	(2.30)	3.0 11 50 69 89	26.5
DMCHA (2.80)	3.0	10 51 71 89	26.5
DT	(1.50)	3.0 4 51 77 92	26.7
B20	(2.60)	3.0 8 50 72 96	26.8

Free rise in 2 liters cup.

* CT(Cream Time), GT(Gel time),
TFT(Tack-free Time), RT(Rise Time).

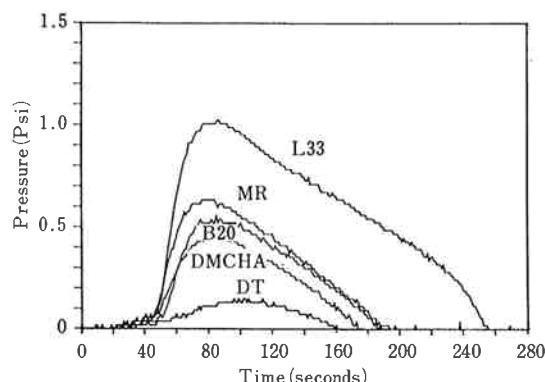


Fig. 26 Effect of catalysts on foaming pressure (water level=3pbw).

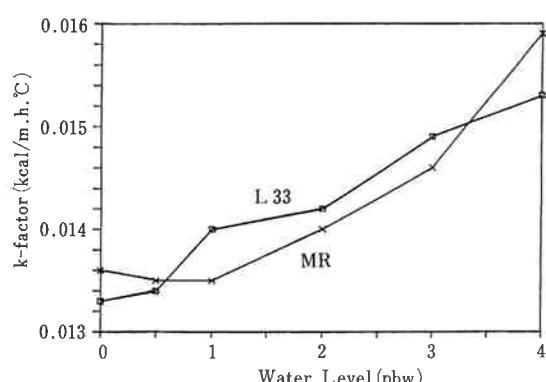


Fig. 27 Effect of catalysts on k-factor at various water level.

られず、代替発泡剤として、HCFC-141bが採用されるに至っている。しかしながら、HCFC-141bはオゾン破壊係数が0ではなく、現在、ペンタン系の発泡剤が検討されている¹⁰⁾。そこで、これら種々の処方について、アミン触媒の観点から改良を試みるべく検討した。

(1) 水発泡処方

水量の増加が反応プロファイルに与える影響について検討した。その結果をTable 28、Fig. 24、Fig. 25及

びFig. 26に示す。水の増加は、水とイソシアネートの反応をリッチにするためか、発泡プロファイル的にはクリームタイムを速くし、後半に上昇速度のピークが見られる。このため、発泡後半のフォームの流動性が懸念される。触媒としては、泡化活性の強いDT、B20が発泡プロファイルの改良に効果を示している。水を増加したときの発泡圧は、樹脂化活性の強いTEDAが高く、泡化活性の強いDTが一番低い。発泡圧は泡化／樹脂化の活性比と良い相関性を見せている。

Table29 Reaction times and physical properties in 40% CFC reduced system.

Catalyst (pbw)	MR	DMCH	TE	TE/F94(7/3)	F94
Reaction times ¹⁾					
Cream time (sec)	1.9	2.2	1.9	2.1	2.9
Gel time (sec)					
Tack-free time (sec)	74	84	84	85	75
Rise time (sec)	99	104	103	95	93
Physical properties					
Core density (kg/m ³) ¹⁾	24.7	24.0	23.9	24.4	26.1
Open Mold Min. Fill dens. (kg/m ³) ²⁾	27.4	27.4	26.3	27.0	29.7
Overpacking Foam dens. (kg/m ³) ³⁾					
O.D.	32.2	31.8	30.7	31.4	34.8
C.D.	28.8	28.3	27.1	28.1	30.1
Compressive strength (kg/cm ²) ³⁾					
parallel	2.33	2.35	2.33	2.47	2.92
perpendicular	1.22	1.36	1.22	1.34	1.56
Dimensional stability (%) ³⁾					
at 70°C × 48Hrs					
parallel	-1.4	-1.0	-0.7	-0.6	-0.8
perpendicular	-0.3	-0.3	-0.3	-0.2	-0.2
K Factor (Kcal/m.h. °C) ³⁾	0.0149	0.0147	0.0148	0.0147	0.0148
Adhesive Strength (g/cm ²) ¹⁾	25	12	28	36	52

1) Free rise. Mold : 2ℓ PE-cup

2) Minimum fill panel densities in a 50×50×4.5(cm) Mold.

3) Panel (Mold : 50×50×4.5(cm)), Pack percent=115%

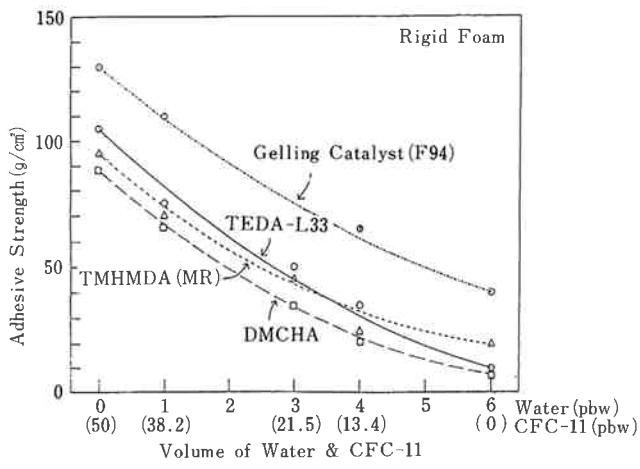
K Factor : ANACON MODEL 88 (after one day at 25°C)
adhesive Strength (paper 5 × 5 cm)

Fig. 28 Effect of catalysts and the volume of water & CFC-11 on the adhesive strength.

Adhesive strength is measured between the foam and paper fixed on the polyethylene cup conditioned at 25°C.

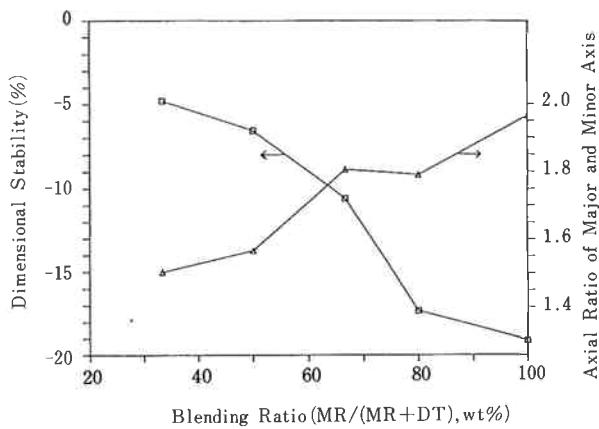


Fig. 29 Effect of blending ratio of a blowing catalyst on dimensional stability at 70°C and the shape of cell.

水量の増加がフォーム物性に与える影響について検討した。その結果をTable29、Fig. 27、Fig. 28及びFig. 29に示す。水量の増加はフォームに脆さを与え、

フライアビリティー発生による接着性の低下を招いています。熱伝導率についても、熱伝導率の高い炭酸ガスの増加を招く結果、悪化している。また、炭酸ガスは樹脂透過性が高く、セルの中が負圧になる結果、寸法安定性を悪化させる。接着性の改良にはイミダゾール系触媒であるF94が有効である。寸法安定性の改良には、異方性の小さいセルを形成し易いDTのブレンドが有効である。

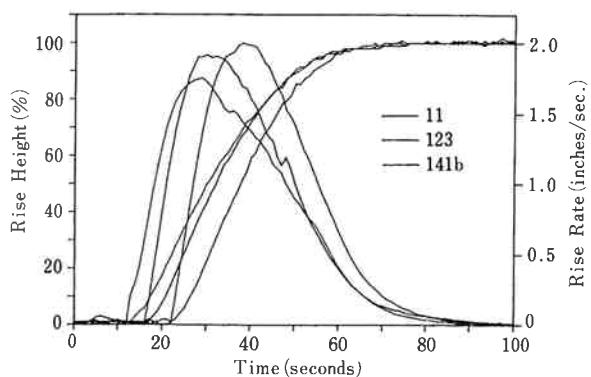


Fig. 30 Effect of catalyst (TEDA-L33) on rise rate curve with HCFC-123 and HCFC-141b compared to CFC-11.

(2) 代替発泡剤処方

1) 141b処方

発泡剤の種類が反応プロファイルに与える影響について検討した。その結果をFig. 30に示す。発泡剤は、その沸点に比例して初期の発泡を遅らせると共に、後半に上昇速度のピークがくる。このため、後半のフォームの流動性が懸念される。従って、泡化活性の強い触媒が有効に作用すると推察される。

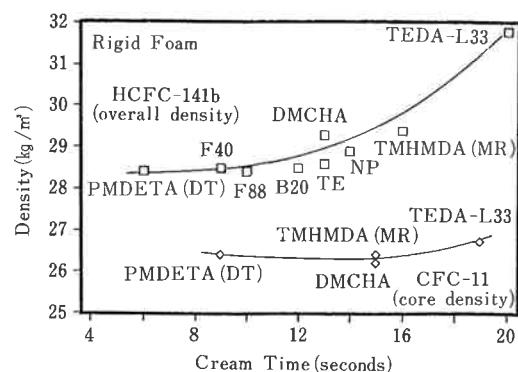


Fig. 31 Relationship of cream time and foam density in CFC-11 & HCFC-141b blown systems.

Table 30 Reaction times and physical properties in HCFC-blown system

Catalyst (pbw)	L33	MR	NP	DMCH	TE	ET	B20
	2.6	2.2	3.7	3.0	2.4	2.5	2.3
Reaction times ¹⁾							
Cream time (sec)	20	16	14	13	13	4	12
Gel time (sec)	59	60	60	61	61	60	61
Tack-free time (sec)	70	73	80	85	91	65	74
Rise time (sec)	95	99	96	101	98	99	99
Physical properties							
Core density (Kg/m³) ¹⁾	24.5	23.4	22.9	22.9	23.1	23.1	23.5
Open Mold ²⁾							
Density overall (Kg/m³)	31.8	29.4	28.9	29.3	28.6	28.8	28.5
core	27.6	25.7	25.2	24.9	25.2	26.0	25.0
Compressive strength (Kg/cm²) ²⁾							
parallel	1.91	1.63	1.59	1.44	1.34	1.71	1.48
perpendicular	0.64	0.54	0.59	0.52	0.47	0.60	0.50
Dimensional stability (%) ²⁾							
at -30°C × 48Hrs							
parallel	-1.1	-0.9	-2.2	-3.0	-7.1	-1.3	-7.8
perpendicular	-34.3	-37.1	-35.1	-35.2	-48.0	-31.0	-46.4
K Factor (Kcal/m.h.°C) ²⁾	0.0155	0.0154	0.0159	0.0158	0.0156	0.0164	0.0158

1) Free rise. Mold : 2 ℥ PE-cup

2) Panel (Mold : 50×50×4.5(cm))

K Factor : ANACON MODEL 88 (after one day at 25°C)

Table31 Reaction and physical properties on 141b blown rigid foam system.

Catalyst	MR	MR	DMCH	DMCH	NP	MR/DT	MR/TMF	DMCH/TMF	NP/TMF	F75/NP
(pbw)	2.32	2.20	3.00	2.80	2.32	1.46/0.46	1.57/1.00	2.20/1.00	2.75/1.00	3.0/1.7
H ₂ O (pbw)	2.0	2.4	2.0	2.4	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Free rise foam ¹⁾										
Reaction profiles (sec)										
Cream time	14	12	12	13	12	9	10	9	8	8
Gel time	49	50	49	49	50	50	50	50	50	49
Tack-free time	65	68	69	58	65	66	65	66	65	67
Rise time	73	74	77	70	75	77	77	78	77	78
Core density (Kg/m ³)	24.0	22.6	23.8	22.4	23.8	23.8	22.7	22.8	22.8	22.4
Panel mold foam ²⁾										
100% packing foam										
Minimum fill density (Kg/m ³)	30.7	28.9	29.9	28.2	30.0	29.7	28.8	28.7	28.6	28.0
Core density (Kg/m ³)	26.7	25.4	25.9	24.6	26.3	26.0	25.3	24.9	24.9	24.8
Dimensional stability (%)	-20.7	-38.4	-13.1	-17.8	-11.7	-12.9	-11.3	-4.7	-4.0	-1.1
No.1 part	17.1	17.4	17.3	17.6	17.3	17.4	17.1	17.1	16.9	16.9
112% packing foam										
Over all density (Kg/m ³)	34.3	32.4	33.6	31.7	33.9	33.1	32.5	32.5	32.0	31.6
Packing ratio (%)	118.8	111.1	112.6	112.5	112.8	111.4	112.8	113.3	111.8	112.7
Compressive strength (Kgf/cm ²)										
Parallel	2.21	1.97	1.92	1.87	2.09	1.94	1.97	1.79	1.76	1.83
Perpendicular	1.13	1.06	1.08	1.01	1.23	1.04	1.05	1.02	1.09	1.06
Ratio (%)	1.96	1.86	1.78	1.85	1.70	1.87	1.88	1.75	1.61	1.73
Dimensional stability (%)										
Max.	-1.8	-3.1	-0.8	-1.3	-0.2	-2.0	-0.2	-0.2	-0.2	0.0
K-Factor (mW/m.K)	17.6	17.8	17.6	17.8	17.6	17.7	17.3	17.4	17.3	17.3

1) : Free rise foam, mold=21 polyethylene cup.

2) : Open mold foam, mold=50×50×4.5cm

141b処方に与えるアミン触媒の影響を検討した。

結果をTable30、Table31、に示す。樹脂化活性の強いTEDAは、流動性が悪くフォーム密度が高い。比較的泡化／樹脂化活性比のバランスが良いDMCH、NPは流動性の改良が見られ、泡化活性が強くなるに従い流動性が良くなる傾向と言える。この触媒による流動性の改善効果は、Fig.31に示す通り、従来のCFC-11発泡に比較して高い。この傾向は、低温寸法安定性にも見られる。熱伝導率は、泡化活性が強くなるに従い、悪くなる傾向を示し、流動性などと逆の結果となっている。これは、泡化活性が強くなるに従いセルの成長を促進する結果、熱伝導率の悪化に繋がるセルの粗大化を招いたものと推察される。これに対し、TMFは泡化活性が強いにも関わらず、熱伝導率が悪化せず、また流動性、低温寸法安定性にも優れる、特異的な挙

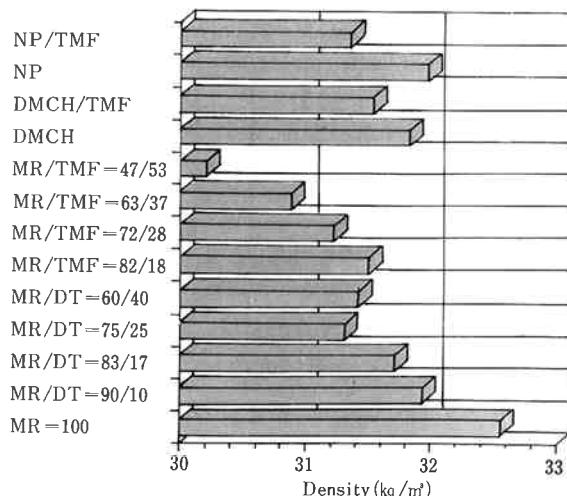


Fig. 32 Effect of blowing amine catalyst on foam density.

Table32 Reaction and phisical properties on Cyclopentane blown rigid foam system.

Catalyst (pbw)	L33 2.70	MR 2.50	DMCH 3.47	NP 4.20	TE 2.68	PMDPTA 2.63	B20 2.60
Free rise foam ¹⁾							
Reaction profiles (sec)							
Cream time	19	14	12	13	12	12	10
Gel time	50	50	50	49	50	50	49
Tack-free time	65	62	68	58	75	57	67
Rise time	71	72	74	70	80	71	77
Core density (Kg/m ³)	26.6	25.9	25.7	25.8	25.5	25.8	25.3
Panel mold foam ²⁾							
Minimum fill density (Kg/m ³)	34.3	32.6	31.8	32.0	31.5	32.2	31.1
Core density (Kg/m ³)	30.9	28.7	27.8	28.2	27.6	28.3	27.4
Density distribution (Kg/m ³)							
No.1 part (Bottom)	30.9	30.8	30.1	30.8	30.1	30.8	30.0
No.2 part (Middle)	33.8	33.2	31.8	32.2	32.1	32.8	31.6
No.3 part (Middle)	36.1	35.8	34.7	34.6	34.7	35.1	33.9
No.4 part (Top)	33.5	33.0	32.1	32.6	31.9	32.8	31.7
No.5 part (Top)	33.2	33.0	31.9	32.5	32.1	32.5	31.7
Max.-Min.	5.2	5.0	4.6	3.8	4.7	4.2	3.9
Dimensional stability (%)							
No.1 part (Bottom)	-12.1	-4.7	-4.4	-1.3	-2.2	-2.4	-1.8
No.2 part (Middle)	-1.7	-0.4	-1.6	-0.7	-2.2	-0.9	-2.0
No.3 part (Middle)	-1.5	-1.3	-0.9	-0.9	-2.4	-0.9	-2.4
No.4 part (Top)	-8.3	-4.4	-2.8	-2.2	-4.8	-2.2	-2.8
No.5 part (Top)	-13.2	-5.5	-6.0	-1.8	-4.0	-3.1	-5.0
Average	-7.4	-3.3	-3.1	-1.4	-3.1	-1.9	-2.8
Cell size (μm)							
Parallel	355	348	331	315	335	330	310
Perpendicular	195	206	211	210	215	212	205
Ratio	1.82	1.69	1.57	1.50	1.56	1.56	1.51
K-Factor (mW/m.K)	18.9	19.0	19.2	19.0	19.2	19.0	19.0

1) : Free rise foam, mold=21 polyethylene cup.

2) : Open mold foam, mold=50×50×4.5cm

動を示した。

2) シクロペンタン処方

従来系のアミン触媒を用いて、シクロペンタン処方に与えるアミン触媒の影響を検討した。結果をTable32に示す。反応プロファイル的には、初期の発泡を遅らせると共に、後半に上昇速度のピークがくる141b処方のプロファイルに似ている。従って、比較的泡化活性の強い、TE、B20が流動性、低温寸法安定性に優れる。NPは比較的流動性が良く、特に低温寸法安定性に優れる触媒と言える。

シクロペンタン処方に於いても、泡化触媒が有効に

作用することから、DT及びTMFの効果について検討した。結果をTable33に示す。流動性は、Fig.32より明らかにごとく、MRに泡化活性の強いDTをブレンドすることにより、流動性が改善される。DTのブレンド量は25%でフォーム密度が最小となり、それ以上のDTブレンドは効果がない。TMFの流動性改良効果は大きく、ブレンド量とフォーム密度の減少が比例している。低温寸法安定性及び熱伝導率についてFig.33に示す。低温寸法安定性も流動性と同様な傾向を示し、DT、TMFのブレンドによる改善効果は大きい。これは、Fig.34、Fig.35より明らかにごとく、泡化／樹脂化

Table 33 Reaction and physical properties on Cyclopentane blown rigid foam system.

Catalyst (pbw)	MR	MR/DT(3/1)	MR/DT(3/2)	MR/TMF	MR/TMF	NP/TMF	DMCH/TMF
	2.50	1.57/0.53	1.20/0.80	1.75/1.05	1.40/1.60	3.40/0.74	2.80/0.74
Ratio	100/0	75/25	60/40	63/37	47/53		
Blowing/gelling ratio ¹⁾	2.85	14.1	19.8	12.9	18.0	10.6	11.5
Free rise foam ²⁾							
Reaction profiles (sec)							
Cream time	14	9	8	9	9	10	10
Gel time	50	49	49	50	51	49	49
Tack-free time	62	67	66	66	67	66	72
Rise time	72	77	78	80	80	78	81
Core density (Kg/m ³)	25.9	25.5	25.5	25.2	24.9	25.2	25.1
Panel mold foam ³⁾							
Minimum fill density (Kg/m ³)	32.6	31.3	31.4	30.9	30.2	31.3	31.5
Density decrease (%)	0	3.8	3.5	5.1	7.2	3.7	3.1
Core density (Kg/m ³)	28.7	27.8	27.6	27.3	26.9	27.4	27.3
Density distribution (Kg/m ³)							
Max.-Min.	5.0	3.4	3.4	3.5	3.4	3.6	4.0
Dimensional stability (%)							
No.1 part (Bottom)	-4.7	-1.5	-1.3	-1.3	-1.5	-1.3	-2.9
Average	-3.3	-1.6	-1.5	-1.9	-2.3	-1.5	-2.4
Cell size (μm)							
Parallel	348	349	359	299	290	279	290
Perpendicular	206	244	253	196	190	192	194
Ratio	1.69	1.43	1.42	1.53	1.53	1.45	1.49
K-Factor (mW/m.K)	19.0	19.3	19.7	19.0	19.0	18.7	19.2

1) : Reaction rate constant ratio : H₂O-TDI(l²/eq.mol.h)/DEG-TDI(l²/eq.mol.h)

2) : Free rise foam, mold=21 polyethylene cup.

3) : Open mold foam, mold=50×50×4.5cm

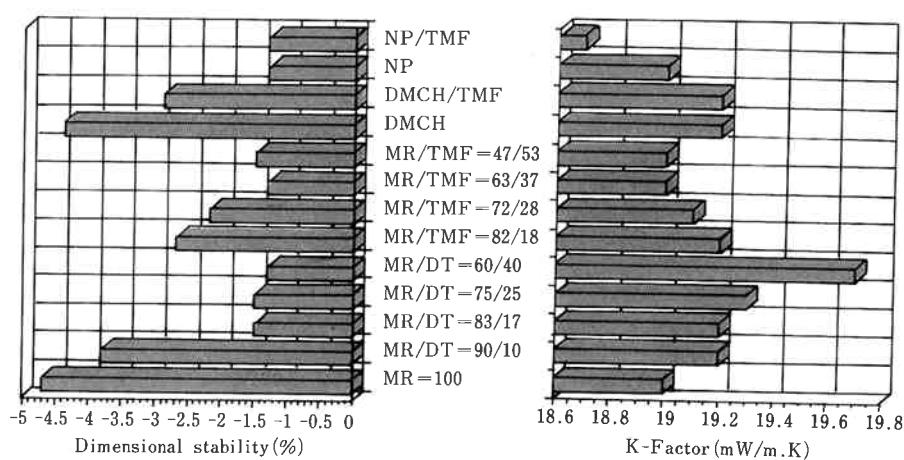


Fig. 33 Effect of blowing amine catalyst on dimensional stability and K-Factor.

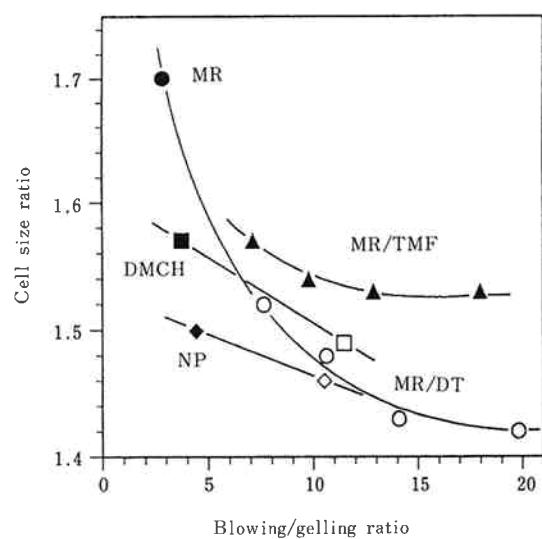


Fig. 34 The relationship between blowing/gelling ratio of amine catalyst and isotropy of foam cell. MR(●), MR/DT(○), MR/TMF(▲), DMCH(■), DMCH/TMF(□), NP(◆), NP/TMF(◇)

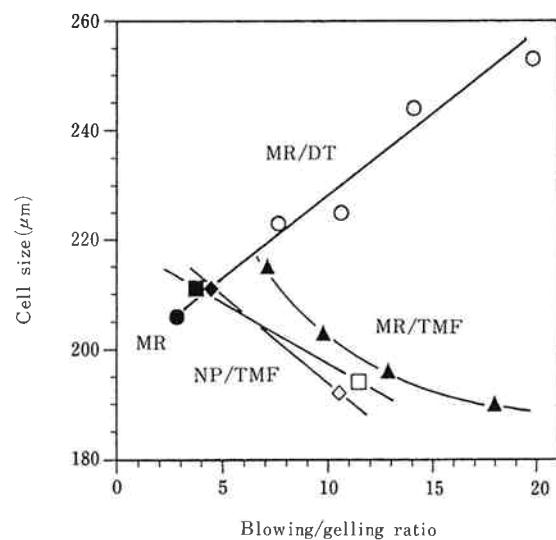


Fig. 36 The relationship between blowing/gelling ratio of amine catalyst and cell size. MR(●), MR/DT(○), MR/TMF(▲), DMCH(■), DMCH/TMF(□), NP(◆), NP/TMF(◇)

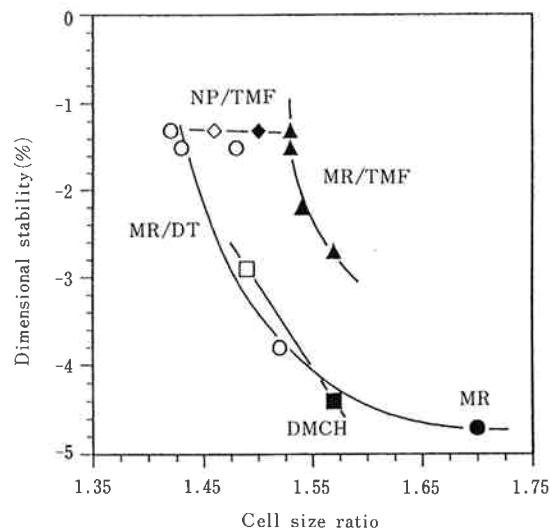


Fig. 35 The relationship between isotropy of foam cell and dimensional stability. MR(●), MR/DT(○), MR/TMF(▲), DMCH(■), DMCH/TMF(□), NP(◆), NP/TMF(◇)

活性比が高くなるに従い、異方性の小さいセル形状となる結果、低温寸法安定性が改善されると言える。一方、熱伝導率は、DTのブレンドにより悪化する。ところが、TMFについては、若干改善される方向となっている。熱伝導率は、フォームのセル径の影響を受け、セル径が細かくなるに従って熱伝導率が低くなる。Fig. 36より明らかなどとく、DTのブレンドはセル径

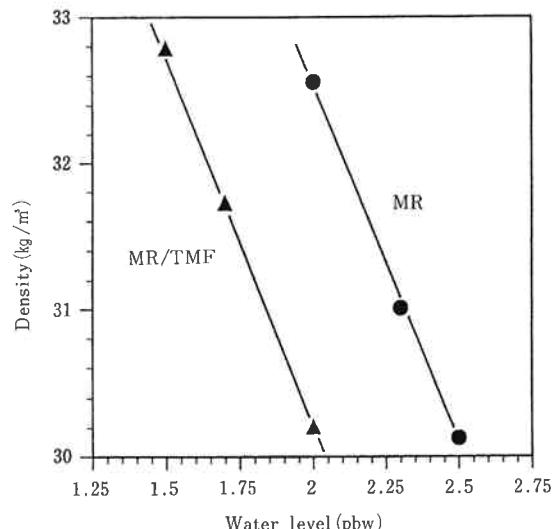


Fig. 37 Effect of amine catalyst and water level on foam density.

の粗大化を招き、一方、TMFのブレンドはセル径を細かくする傾向が見られる。

新規開発した強泡化触媒TMFは、その使用量に比例して流動性を高め、フォーム密度を減少させる。このため、発泡剤である水の使用レベルを低減することが可能となる。Fig. 37、Fig. 38及びFig. 39には、フォーム密度、低温寸法安定性、熱伝導率に与える水部数の影響を示した。これらの結果より、TMFは低密度化が要求されない場合、水部数の低減、ひいては一層の

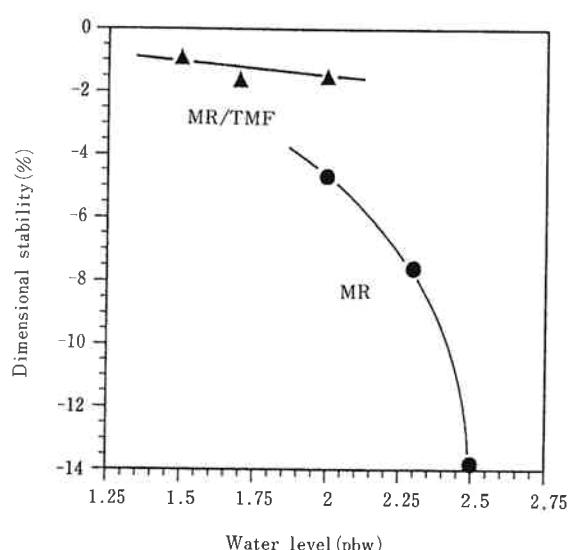


Fig. 38 Effect of amine catalyst and water level on dimensional stability.

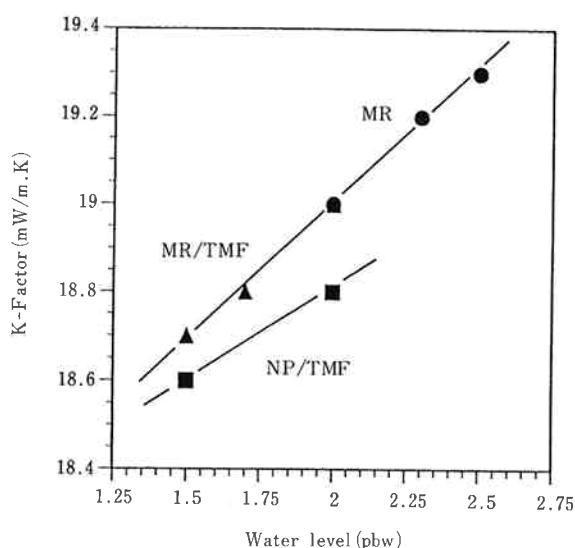


Fig. 39 Effect of amine catalyst and water level on K-Factor.

寸法安定性及び熱伝導率の向上が図れる触媒と言える。

4. ま と め

著者らは、PUフォーム用に種々の第三級アミン化合物を評価した。その結果、各用途に適合するアミン触媒を明らかにした。

第三級アミン化合物は、PUフォームの生成反応に於いて、泡化活性、樹脂化活性及び温度依存性を持つことがモデル系にて測定され判っている。本報告にて、

これらの触媒機能が、実際の発泡における反応プロファイル、発泡倍率、成型性、生産性に強く関連することを明らかにすることができた。また、発泡剤として使用されていた、特定フロンの削減に寄与する、特殊なアミン触媒を開発することができた。更に、アミン触媒自体の問題である、臭気、毒性及び他の材料への汚染性を考慮したアミン触媒を選択した。

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) a) 船津、稻田、喜多、工業化学雑誌、65、1462 (1962)
- b) J. S. Saunders, K. C. Frisch, Polyurethanes Chemistry and Technoiogy Partl Chemistry
- 3) 荒井、玉野、雲井、堤、東洋曹達研究報告、28 [1], 23 (1984)
- 4) S. Okuzono, H. Kisaka, Y. Tamano, Proseedings of Polyurethane World Congress, 473 (1993)
- 5) a) Hennington, R. H., V. Zellmen, M. Klincke, Proseedings of SPI 33th Annual Technical/Marketing Conference, 492 (1992)
- b) Piperna, J. Wojtasinski, International Cellular Plastics Conference (1972)
- 6) Turner, R. B., J. B. Nichols, R. A. Kuklies, Proseedings of SPI 31th Annual Technical/Marketing Conference, 18 (1988)
- 7) a) C. Blundell, J. Wuestenek, Conference Paper UTECH92, 76 (1992)
- b) K. Diblits, D. Hoell, Conference Paper UTECH92, 80 (1992)
- 8) F. M. H. Casati, F. W. Arber, D. S. Rader, Proseeding of SPI 27th Annual Technical/ Marketing Conference, 35 (1982)
- 9) S. Arai, Y. Tamano, Y. Tsutsumi, Proseeding of SPI 30th Annual Technical/ Marketing Conference 149 (1986)
- 10) G. Biesmans, R. De. Vos, I. D. Rosbotham, Conference Paper UTECH94, 32 (1994)



著 者
氏名 玉野 豊
Yutaka TAMANO
入社 昭和45年3月5日
所属 南陽研究所
主任研究員



著 者
氏名 吉村 浩幸
Hiroyuki YOSHIMURA
入社 昭和61年4月1日
所属 南陽研究所
副主任研究員



著 者
氏名 石田 政喜
Masaki ISHIDA
入社 昭和52年4月16日
所属 南陽研究所
副主任研究員



著 者
氏名 奥園 修一
Shuichi OKUZONO
入社 昭和53年4月3日
所属 南陽研究所
主任研究員