

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 浩 幸
石 田 政 喜
奥 園 修 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、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量に用いられ、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。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-体/2,6-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、三井デュポン社製フレオン-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: シクロペンタン、日本ゼオン社製ゼオンソルブ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、日本ユニカー社製、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℃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℃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.	Allophanate	Biuret	k 3 w
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 dipropylenetriamine	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		
Polyisocyanate T-80 ⁶⁾	Index=105		

- 1) Partially EO-capped polyetherpolyol from Sanyo Chemical Industries Ltd.
- 2) Glycerin based polypropyleneglycol. (Mw=3000, OHV=56mgKOH/g)
- 3) EO-capped glycerin based polypropyleneglycol. (Mw=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., Ltd.

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℃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 1A-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℃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(45℃)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℃)中にてオーバーパック発泡した。測定項目は前記と同様。

キュアー性と成型性の評価: 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

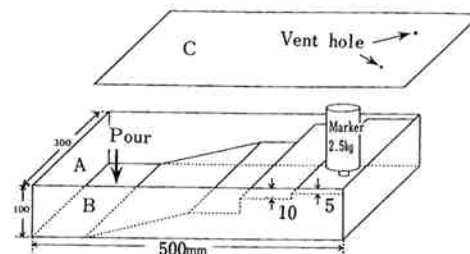


Fig. 1 Test mold for curing function and moldability.

モールド(30℃)中にて発泡成型したフォームより評価。キュアー性は、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。成型性はキュアー性評価フォームの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℃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℃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℃でのCl⁻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℃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 (40℃) 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。

キュアー性と成型性の評価: Fig. 3に示すアルミ製モールド (34℃) 中にて発泡成型したフォームより評価。キュアー性は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℃のオープ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 Industry Co., Ltd.

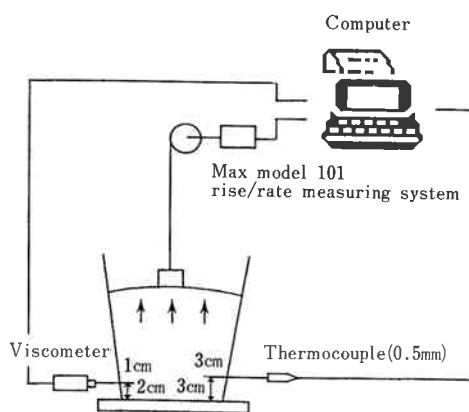


Fig. 2 Measurement system for rise, viscosity and temperature profiles.

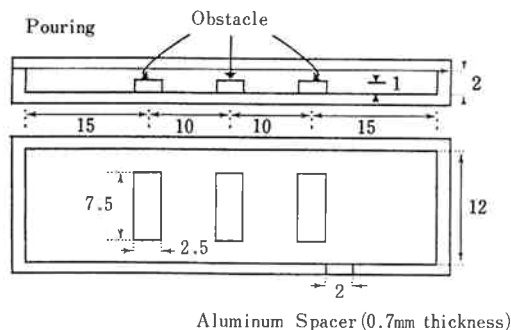


Fig. 3 Test mold for moldability evaluation. (length: cm)

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℃×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C 1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。

キューア性と成型性の評価：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。キューア性は、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及びシクロペンタン発泡処方を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
Ethylene glycol	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	

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25×22×5cm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(7×5cm)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20×20×3cm寸法(スキナなし)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：5×5cm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 Profiles (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

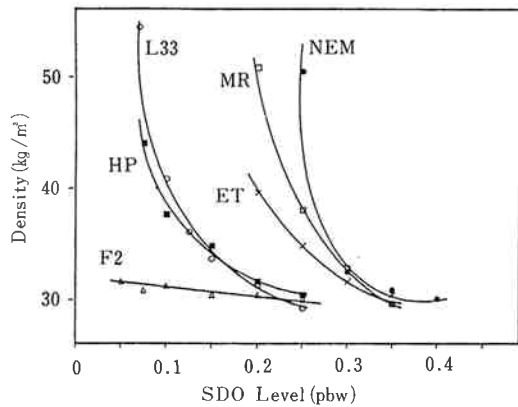


Fig. 4 The influence of SDO level on foam density for each amine catalyst (Recipe 1).

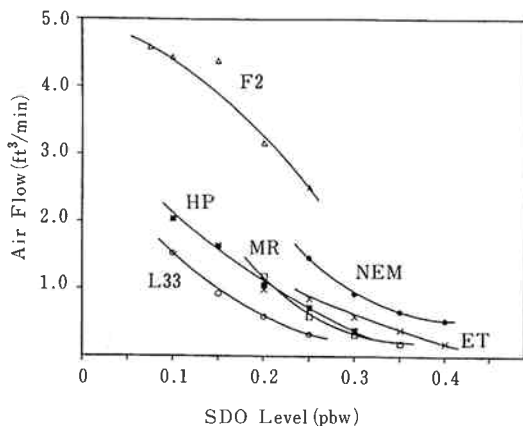


Fig. 5 The influence of SDO level on aer flow for each amine catalyst (Recipe 1).

できるポリウレアドメインがセルオープンポイントとなり、さらにセル中の炭酸ガス発生も促進される結果、セルオープン化を起し易くなるものと推察される。これらのことが、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見えよう。

しかしながら、Fig. 4、及びFig. 5より明らかなように、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、ポリオール改良、ソフト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

Table12 Effect of amine catalysts on all-water blown flexible slabstock foam system.
(Recipe2, PO-terminated polyol based)

Catalyst	L33					F2					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

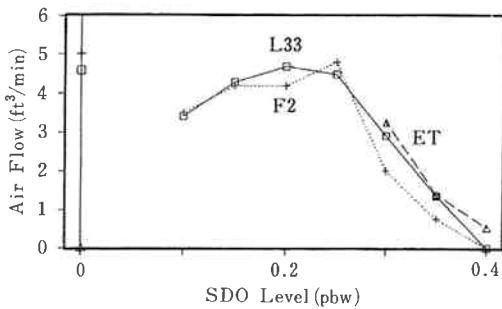


Fig. 6 The influence of SDO level on air flow for each amine catalyst (Recipe 2, PO-terminated polyol based).

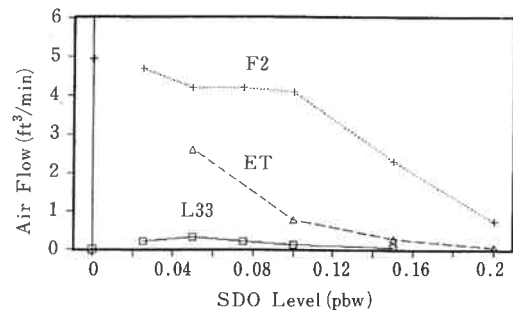


Fig. 7 The influence of SDO level on air flow for each amine catalyst (Recipe 3, EO-terminated polyol based).

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る。また、Hot処方で見られたF2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に関連性

Hotのall水発泡処方に於いて、新規触媒F2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シド (EO) 末端ポリオール系であり、後者はプロピレンオキシド

(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、Table13、及びFig. 7に示す。

ポリオールBの系では、L33、ET及びF2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、L33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	0.15	0.20	
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	0.36	0.26	
Reaction Profiles (sec)															
Cream Time	5	4	6	6	3	3	4	5	6	4	4	5	5	5	
Gel Time	61	61	60	59	61	59	58	56	65	59	58	60	59	60	
Rise Time	72	87	120	140	92	74	73	71	102	86	90	76	70	85	
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	6.28	6.70	
Settling (%)	defoam	1.8	2.5	0.8	defoam	5.0	3.0	1.8	0.4	3.7	2.0	1.0	0.9	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	26.9	26.4	
Air Flow (cfm)	—	0.27	0.10	<0.1	—	2.60	0.78	0.26	<0.1	4.90	4.20	4.10	2.30	0.73	

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

Table 15 Reaction rate constants and activation energies of urea and urethane formation reactions.

Amine Catalysts	TDI-PO(1)		TDI-EO(2)		TDI-H ₂ O(3)		Ratio	
	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 (l²/gmolh), △E (kcal/mol)

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

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

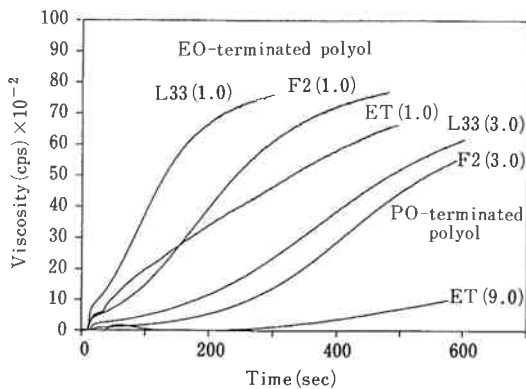


Fig. 8 Viscosity rising profiles in the model reaction of PO- and EO-terminated polyol with polyisocyanate T-80. (Parentheses show amine catalyst level (pbw))

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好な通気性を示した。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。

Table 14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Table 15、Fig. 8に示す。Table 15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のように、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る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