

ウレタン樹脂用触媒

榊原 徳

サンアプロ(株)研究所
チーフケミスト

[紹介製品のお問い合わせ先]
サンアプロ(株)
東京営業所
電話(03)3241-2491
大阪営業所
電話(06)6201-2077

ポリウレタンはポリオールとポリイソシアネートを主原料として製造される樹脂であり、ウレタン触媒はそれに伴う各種の反応を促進するために用いられる。

例えばポリウレタンフォーム製造時には、化学反応として主に樹脂化反応（ポリオールのOH基とポリイソシアネートのNCO基との反応によるウレタン結合の生成）と泡化反応（発泡剤として加えた水とNCO基との反応による炭酸ガスの発生とウレア結合の生成）が起る〔式1〕。これらの反応を促進するのにウレタン触媒が使用される。

ウレタン触媒はアミン触媒と金属触媒の2種類に大別され、一般的にはアミン触媒は樹脂化反応と泡化反応の両方を、金属触媒は樹脂化反応を促進する。ウレタン触媒はポリウレタンフォームの仕上がりが具合あるいは品質に大きな影響を及ぼすため、使用量は微量だが、その選定がポリウレタン製品の商品価値を左右するといっても過言ではない。

当社は有機超強塩基 DBU（1,8-

ジアザビシクロ(5,4,0)-ウンデセン-7)〔図1〕の各種有機酸塩類〔U-CAT SA シリーズ〕と特殊アミン系の〔U-CAT シリーズ〕をウレタン触媒として有しており、硬質・軟質フォーム、塗料、接着剤、エラストマー、シーラントなどの各種ポリウレタン用途に販売している。

本稿では当社の製品を中心に、ウレタン触媒の機能について概要を紹介する。

□ポリウレタン塗料用触媒

〈二液硬化型ポリウレタン塗料用触媒〉

フィラー、顔料、触媒等を配合したポリオールとポリイソシアネートを混合して塗装、硬化する二液硬化型のポリウレタン塗料では、特にスズ系のような金属触媒を使用すると硬化速度は速くなるものの可使時間が短くなり、混合した塗料が使い切らないうちに硬化し

てしまうことがある。このような問題は感温性触媒の使用により回避できる。

『U-CAT SA シリーズ』はDBUの塩で、常温では触媒活性は低い、高温では急速

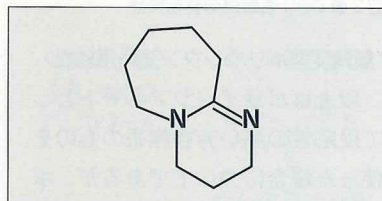


図1 ●DBU(1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-ウンデセン-7)

にウレタン触媒としての活性を發揮する感温性触媒である。これらの感温性触媒を二液硬化型のポリウレタン塗料に使用すると、常温での可使時間が長くなり、前述した問題が解決される。さらに、特殊アミン系の感温性触媒『U-CAT 1102』はDBU塩の『U-CAT SA 102』より2~3倍も可使時間が長い〔表1〕。

また、図2に示すようにDBUの塩は酸の強さにより触媒活性を發揮する温度が異なるため、ポリウレタン塗料の硬化温度に適した触媒を選定できる。

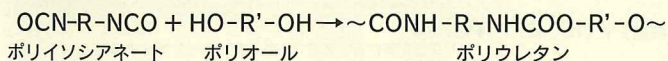
表1 ●二液硬化型ポリウレタンの硬化時間と可使時間

触媒	使用量 (部)	硬化時間 (min)	可使時間 (min)
なし	—	24.0	355
U-CAT 1102	0.2	10.2	158
	0.4	5.0	110
U-CAT SA 102	0.2	10.3	64
	0.4	5.2	40
ジブチルスズ ジラウレート	0.2	10.8	33
	0.6	5.0	17

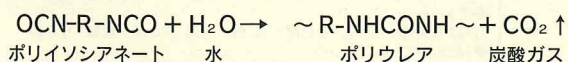
- ◆可使時間
25℃で粘度が2倍になるまでの時間
- ◆硬化時間
振り子型粘弾性測定装置で振動周期が減少し始める時間
- ◆昇温速度
室温→80℃ 25℃/min、80℃以上 5℃/min
- ◆ポリオール
ポリエステルポリオール 18.2部/溶剤 48.0部
- ◆イソシアネート
変性TDI 28.8部/トルエン 5.0部

式1 ●ポリウレタンフォーム製造時の主な化学反応

〈樹脂化反応〉



〈泡化反応〉



注) 図・表中の「部」はいずれも質量比を表す。

ウレタン樹脂用触媒

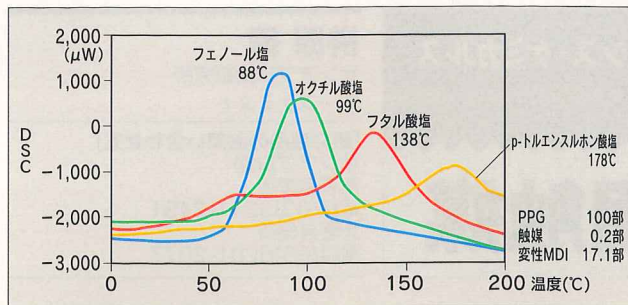


表2●脂肪族イソシアネートの硬化時間(120℃)

触媒	硬化時間(min)
DBU	5.5
U-CAT SA 1	21
U-CAT SA 102	50
トリエチレンジアミン	> 180
ジブチルスズジラウレート	3.0
オクチル酸鉛	26

◆硬化時間
ゲル化試験器の熱板から脱型できるまでの時間
◆PCL200 88.1部/1,4-BG 11.9部/IPDI 39.1部/触媒 0.5部

図2●DBU塩触媒の硬化発熱

〈無黄変型ポリウレタン塗料用触媒〉

以上はポリイソシアネートとして反応性の高い芳香族系のもので、ポリウレタン塗料には無黄変型の脂肪族ポリイソシアネートが使用されることがある。この場合、アミン触媒は金属触媒に比べて活性が弱く、通常は使用できないといわれている。しかし、DBUおよびDBUの塩『U-CAT SA シリーズ』は脂肪族ポリイソシアネートに対しても比較的高い触媒活性を示すため [表2]、無黄変型ポリウレタン塗料でも利用されている。

〈ブロックイソシアネートタイプの一液加熱硬化型ポリウレタン塗料用触媒〉

イソシアネート基に揮発性の活性水素化合物（ブロック剤。例えばフェノール、MEKオキシム、ε-カプロラクタム等）を付加させて、

常温では不活性としたものがブロックイソシアネートである。このブロックイソシアネートを加熱すると解離して、元のイソシアネート基を再生する [式2]。この原理を利用すると、ブロックイソシアネートとポリオールをあらかじめ混合しておいて、常温では安定で、加熱によって硬化する一液加熱硬化型ポリウレタン塗料を作ることができ [表2]、電線用塗料やカチオン電着塗料などの分野で実用化されている。

ブロックイソシアネートタイプの一液加熱硬化型ポリウレタン塗料に適切なウレタン触媒を加えると、解離温度（硬化温度）を低下させることができる。ブロックイソシアネート解離触媒としては一般にオクチル酸鉛やジブチルスズジラウレートなどの金属触媒が使用されているが、毒性や環境問題

から、これらの代替ニーズが高まっている。ブロック剤がフェノールの場合、DBUの塩『U-CAT SA 603』や特殊アミン系触媒『U-CAT 18X』を使うと金属触媒よりも硬化温度を低下できる。

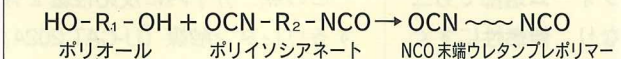
ブロック剤がMEKオキシムの場合、DBUの塩はあまり触媒効果がないが、特殊アミン系触媒『U-CAT 18X』は金属触媒に匹敵する硬化温度の低下を示し、金属触媒代替として有用である [表3]。

〈一液湿気硬化型ポリウレタン塗料用触媒〉

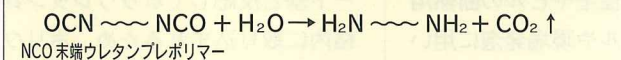
一液湿気硬化型ポリウレタン塗料は、ポリオールに過剰のポリイソシアネートを反応させたNCO末端ウレタンプレポリマーが、大気中の水分によって硬化するタイプのものである。イソシアネート基と水との反応であるため、尿素結合の生成と炭酸ガスの発生を伴う

式3●一液湿気硬化型ポリウレタン塗料の主な化学反応

〈NCO末端ウレタンプレポリマーの合成〉



〈NCO末端ウレタンプレポリマーの水分による硬化機構〉



[式3]。

一液湿気硬化型ポリウレタン塗料は無触媒では硬化に長時間かかるが、触媒を使用すると硬化が促進される。ただし、金属触媒では塗料の貯蔵安定性が悪くなるという問題がある。これに対し『U-CAT 651M』や『U-CAT 660M』は一液湿気硬化ポリウレタン用に開発された特殊アミン系触媒で、ウレタンプレポリマーに配合した状態でもすぐれた貯蔵安定性を示す。これらは低温硬化性にもすぐれ、一液湿気硬化型の接着剤、シーラントにも利用されている [表4]。

□ポリウレタンフォーム用触媒

〈全水発泡用触媒〉

ポリウレタンフォームを作る、すなわちポリウレタン中に均一な泡を作る（発泡）には、①水とNCO基とが反応した際に生成する炭酸ガスを利用する水発泡と、②低温揮発性のフロン化合物やペン

タンを使用し、ウレタン化反応により発生する熱を利用して発泡させるフロン発泡やペンタン発泡がある。しかし、フロン発泡剤として現在メインに使用されているHCFC-141b (CH₃-CFCl₂) は塩素原子を有し、大気中のオゾン層を破壊するため、2003年末に全廃されることになった。

HCFC-141bに代わる発泡剤として次世代フロンのHFC-245fa、HFC-365mfcやペンタンなどが盛んに検討されている。しかし、次世代フロンは地球温暖化係数がゼロでないこと、ペンタンには火災の危険性があること等の問題点がある。

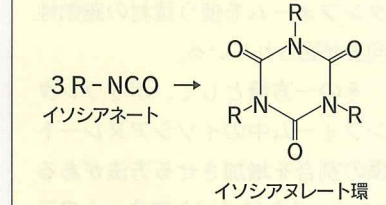
この点、水にはこれらの問題がなく、コストも安いことから、水だけによる発泡（全水発泡）あるいは水と他の発泡剤との併用方式も広く検討されている。

表4●一液湿気硬化型ポリウレタン樹脂の硬化性と安定性

触媒	使用量(部)	タックフリータイム(min)	粘度比
U-CAT 651M	0.4	24	1.8
U-CAT 660M	0.4	22	1.8
ジブチルスズジラウレート	1.2	24	ゲル化(2週間)

◆NCO末端ウレタンプレポリマー (NCO 12.4%)100部に対する部数
◆タックフリータイム min (25℃、50% R.H.)
◆粘度比 室温20カ月後の粘度/初期粘度

式4●イソシアネートの三量化(イソシアヌレート化)反応



水発泡の硬質モールドフォームでは、発泡剤として加える水とイソシアネート基の反応でウレア結合ができ、ウレア結合が増えるとポリウレタンはもろくなるため、フォーム表面のスキン層がはがれるという外観不良の問題が発生しやすい。

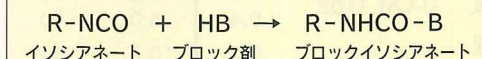
当社では、全水発泡の上記問題を解決すべく、検討の結果、このほど新しい触媒『U-CAT 420A』を開発した。この触媒の特徴は、スキン形成性が非常にすぐれていることで、『U-CAT 420A』を用いて発泡した硬質ポリウレタンフォームの表面は、従来の触媒を使ったそれに比べて非常に滑らかである [写真1]。また『U-CAT 420A』は次世代フロン発泡剤と水の併用系による発泡でも、フォーム表面を改善できる触媒として注目されている。

〈三量化触媒〉

ポリウレタンフォームは住宅やビルの断熱材としても広く用いられている。ポリウレタン系断熱材を製造するには、紙等の面材あるいはパネルの間にフォームを注入したボード、パネルの形で成形される工場生産方式と、施工現場で

式2●ブロックイソシアネートの化学反応

〈ブロックイソシアネートの生成〉



〈ブロックイソシアネートの解離とウレタン化〉



表3●ブロックイソシアネートの硬化温度(℃)

触媒	ブロック剤	
	フェノール	MEKオキシム
なし	212	179
U-CAT 18X	147	162
U-CAT SA 603	142	176
U-CAT SA 102	155	176
ジブチルスズジラウレート	158	167
オクチル酸鉛	162	162

◆硬化時間
振り子型粘弾性測定装置で振動周期が減少し始める温度
◆昇温速度
フェノールブロック 室温→106℃ 15℃/min、106℃以上 6℃/min
MEKオキシムブロック 室温→80℃ 18℃/min、80℃以上 5℃/min
◆フェノールブロック
TDI系主剤 20部/硬化剤 10部/溶剤 70部/触媒 0.3部
◆MEKオキシムブロック
水添MDI系主剤 100部/硬化剤 25部/溶剤 20部/触媒 0.15部

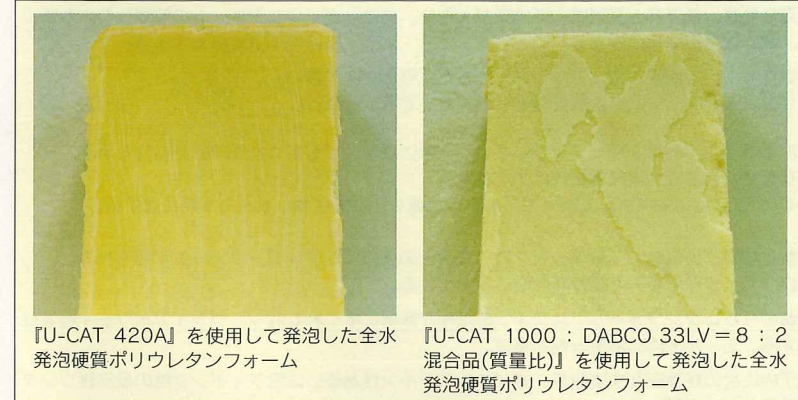


写真1●全水発泡硬質ポリウレタンフォームのスキン形成性比較

ウレタン樹脂用触媒

ポリオール成分とポリイソシアネート成分を混合、スプレーする現場発泡方式があり、いずれも防火上の理由からポリウレタンには難燃性が要求される。ところが、2000年6月に建築基準法が改定されて難燃性基準が厳しくなり(2002年6月発効予定)、ポリウレタンフォームを使う建材の難燃性向上が図られている。

その一方策として、ポリウレタンフォーム中のイソシアヌレート環の割合を増加させる方法がある[式4]。これはイソシアネートの三量体であるイソシアヌレート環が、熱に対してきわめて安定であることを利用したものである。通常のアミン触媒では三量化(イソシアヌレート化)は進行せず、触媒としてはもっぱらオクチル酸カリウムや酢酸カリウム等が使用されていた。

ところが、これらの金属触媒を用いたのでは反応温度の上がりにくいフォーム端部では三量化反応が進みにくいため、フォームの難燃性が不十分になりやすい。この

点、当社の特殊アミン系触媒『U-CAT 18X』を用いると反応温度の上がりにくいフォーム端部でも三量化率が高くなり、難燃性にすぐれたフォームが得られる[表5]。『U-CAT 18X』は住宅やビルの断熱用ボード・パネルや現場発泡に用いられ、冬場でも難燃性の高いフォームが得られると好評を得ている。

〈反応性ウレタン触媒〉

通常のアミン系触媒はポリウレタンフォーム製造後もフォーム中に残存するため、フォームから徐々に拡散してビニルステイン(塩ビシートに移行した触媒が脱塩酸反応を促進して塩ビシートを変色させること)やフォギング(自動車内装材から徐々に触媒等が蒸

散して窓ガラスに付着し曇らせること)といった問題を生じる。

この点、分子内に反応性基を有するウレタン触媒『U-CAT 2024』は、フォーム製造中にイソシアネート基と反応してポリウレタン骨格内に取り込まれるため、ポリウレタン製品中に遊離の状態が残らない。このため『U-CAT 2024』は非ビニルステイン性あるいは耐フォギング性のポリウレタンフォームを製造する反応性触媒として主に自動車分野で利用されている。

*

以上、当社の触媒を中心にウレタン触媒を概説した。当社ではこれからも時代のニーズに対応した製品を積極的に開発していきたい。

表5●難燃フォームのイソシアヌレート化率

触媒種類	触媒使用量(部)	イソシアヌレート化率		
		フォーム下端部	フォーム中心部	フォーム上端部
U-CAT 18X	4	69	95	76
	8	94	104	94
オクチル酸カリウム	4	57	97	75
	8	69	105	71
酢酸カリウム	4	54	95	65
	8	73	100	67

◆触媒の使用量 ポリオール100部に対する部数

◆イソシアヌレート化率 発泡した難燃フォームのIRチャートから下記計算式で算出
(ヌレートピークの高さ/ウレタンピークの高さ)×100

表6●当社のポリウレタン樹脂用触媒

製品名	組成	主な特徴と用途
U-CAT SA 1	DBU-フェノール塩	低温時には触媒活性が低く、高温時に急激に触媒活性が高くなる感温性触媒の代表グレード。酸が強いほど触媒活性の発現温度が高くなる。
U-CAT SA 102	DBU-オクチル酸塩	二液硬化型ポリウレタン塗料用触媒。エラストマー、接着剤では可使時間が長く、加熱時には急速に硬化する。ポリウレタンフォームでは脱型促進用触媒として用いられる。
U-CAT SA 603	DBU-ギ酸塩	感温性触媒。低温時と高温時の活性差が大きい。ブロックイソシアネートの解離性能にもすぐれ、特に電線用塗料に適する。
U-CAT 1102	特殊アミン	感温性触媒。二液硬化型ポリウレタン塗料では可使時間が長い。ポリウレタンフォームでは脱型促進用触媒として用いられる。
U-CAT 651M	特殊アミン	一液湿気硬化用触媒。ウレタンプレポリマー中に添加してもすぐれた貯蔵安定性を示す。5℃程度の低温でも湿気硬化性にすぐれる。
U-CAT 660M	特殊アミン	U-CAT 651MはU-CAT 660Mよりも沸点が高く、反応性ホットメルト用に適する。
U-CAT 18X	特殊アミン	三量化触媒。低温時の三量化にすぐれ、難燃性の高いポリウレタンフォームが得られる。ブロックイソシアネートの解離性能にもすぐれる。
U-CAT 420A	特殊アミン	硬質ポリウレタンフォームではスキン形成性が非常にすぐれており、フライアビリティ性を改善する。モールド内の液流れれ性も良好。
U-CAT 2024	特殊アミン	分子内に反応性基を有する触媒。非ビニルステイン性あるいは耐フォギング性の反応性ウレタン触媒として使用される。