

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年1月19日(19.01.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/010422 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/40 (2006.01) C08G 18/72 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01) C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/070269
- (22) 国際出願日: 2016年7月8日(08.07.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-138568 2015年7月10日(10.07.2015) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 長谷川 大輔(HASEGAWA, Daisuke); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 景岡 正和(KAGEOKA, Masakazu); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 中川 俊彦(NAKAGAWA, Toshihiko); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 桑村 五郎(KUWAMURA, Goro); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 森田 広一(MORITA, Hirokazu); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 山崎 聡(YAMA-

SAKI, Satoshi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

- (74) 代理人: 岡本 寛之, 外(OKAMOTO, Hiroyuki et al.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原4丁目5番36号 セントラル新大阪ビル3階 いくみ特許事務所内 Osaka (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

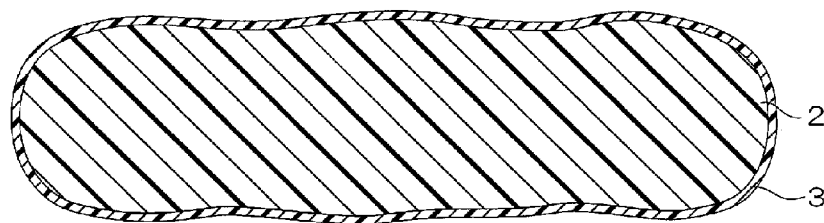
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYURETHANE GEL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: ポリウレタンゲルおよびその製造方法

図1



1

(57) Abstract: A polyurethane gel 1 which is provided with a gel layer 2 and a coating layer 3 covering the gel layer 2, and wherein: the gel layer 2 is obtained by at least reacting an aliphatic polyisocyanate having an average number of functional groups of more than 2.0 with a polyol having an average number of functional groups of 3.0 or less; and the coating layer 3 is obtained by at least reacting a bifunctional active hydrogen compound with an aliphatic diisocyanate and/or an alicyclic diisocyanate.

(57) 要約: ゲル層2と、ゲル層2を被覆するコート層3とを備えるポリウレタンゲル1において、ゲル層2を、平均官能基数が2.0を超過する脂肪族ポリイソシアネートと、平均官能基数が3.0以下のポリオールとを少なくとも反応させることにより得て、コート層3を、脂肪族ジイソシアネートおよび/または脂環族ジイソシアネートと、2官能性活性水素化合物とを少なくとも反応させることにより得る。



WO 2017/010422 A1

明 細 書

発明の名称：ポリウレタンゲルおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリウレタンゲルおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、防振・免振部材、衝撃吸収部材、緩衝部材、表面保護部材などの分野においては、低硬度のポリウレタンゲルが用いられている。

[0003] このようなポリウレタンゲルには、柔軟性が要求されるため、通常、可塑剤が添加されている。

[0004] しかし、その可塑剤がブリードして、ポリウレタンゲルの表面が汚染されるという不具合を生ずる場合がある。

[0005] そこで、例えば、可塑剤を含まないポリウレタンゲルとして、平均官能基数が2.5～3.5のヌレート型ポリイソシアネート（A）と、数平均分子量800～5000の変性ポリテトラメチレングリコール（B）とを、前記（A）と前記（B）とのNCO／OH当量比を1.0未満で反応させて得られるアスカーC硬度が50以下である超低硬度熱硬化性ポリウレタンエラストマー形成組成物が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

[0006] 特許文献1の超低硬度熱硬化性ポリウレタンエラストマー形成組成物では、可塑剤のブリードがない一方、表面の粘着性（タック性）が高く、取り扱い性に不便を生じる。

[0007] そこで、ポリウレタンゲルからなるコア部を、表面層によって被覆することが提案されており、具体的には、ポリオキシポリプロピレントリオール100重量部と、イソホロンジイソシアネート6重量部とを反応させて得られるコア部、および、ポリオキシポリプロピレントリオール100重量部と、イソホロンジイソシアネート12重量部とを反応させて得られる、厚さ約1mmの表面層を有するポリウレタンエラストマー成形体が提案されている（例えば、特許文献2参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開 2 0 1 1 － 7 9 9 8 5 号公報

特許文献2：特開 2 0 1 5 － 1 0 1 3 9 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかし、特許文献 2 に記載のポリウレタンエラストマー成形体では、機械特性および耐熱性が実用上不十分な場合がある。

[0010] より具体的には、本発明者らの検討によれば、上記特許文献 1 の様な脂環族イソシアネートを含むゲルの態様では、表面の粘着性（タック性）が高く、取り扱い性に不便を生じ、また、上記特許文献 2 の様にコート層を設けても、ゲルを含む成形体の表面の触感、機械特性（破断伸びなど）、耐熱性などが十分とは言えない問題点が見出された。また、上記特許文献 2 の実施例に開示されている様な 2 価のイソシアネートと、3 価のポリオール成分とから得られるポリウレタンゲルもやはり上記の機械特性（破断伸びなど）、耐熱性などが十分とは言えない問題点が見出された。

[0011] そこで、本発明の目的は、取り扱い性の向上と、機械特性および耐熱性の向上とを両立することのできるポリウレタンゲルおよびその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、

[1] ゲル層と、前記ゲル層を被覆するコート層とを備え、前記ゲル層は、平均官能基数が 2. 0 を超過する脂肪族ポリイソシアネートと、平均官能基数が 3. 0 以下のポリオールとを少なくとも反応させることにより得られ、前記コート層は、脂肪族ジイソシアネートおよび／または脂環族ジイソシアネートと、2 官能性活性水素化合物とを少なくとも反応させることにより得られることを特徴とする、ポリウレタンゲル、

〔2〕前記平均官能基数が2.0を超過する脂肪族ポリイソシアネートの、平均官能基数が、2.5以上4.0以下であることを特徴とする、上記〔1〕に記載のポリウレタンゲル、

〔3〕前記平均官能基数が2.0を超過する脂肪族ポリイソシアネートが、脂肪族ポリイソシアネートのイソシアヌレート誘導体であることを特徴とする、上記〔1〕または〔2〕に記載のポリウレタンゲル、

〔4〕前記脂肪族ポリイソシアネートのイソシアヌレート誘導体が、ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体であることを特徴とする、上記〔3〕に記載のポリウレタンゲル、

〔5〕前記脂肪族ジイソシアネートおよび／または脂環族ジイソシアネートが、脂環族ジイソシアネートであることを特徴とする、上記〔1〕～〔4〕のいずれか一項に記載のポリウレタンゲル、

〔6〕前記脂環族ジイソシアネートが、ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンであることを特徴とする、上記〔5〕に記載のポリウレタンゲル、

〔7〕前記平均官能基数が3.0以下のポリオールが、モノオールを含有することを特徴とする、上記〔1〕～〔6〕のいずれか一項に記載のポリウレタンゲル、

〔8〕前記コート層が、500 μ m以下であることを特徴とする、上記〔1〕～〔7〕のいずれか一項に記載のポリウレタンゲル、

〔9〕平均官能基数が2.0を超過する脂肪族ポリイソシアネートと、平均官能基数が3.0以下のポリオールとを反応させてゲル層を得る工程、および、脂肪族ジイソシアネートおよび／または脂環族ジイソシアネートと、2官能性活性水素化合物とを反応させてコート層を得る工程を備え、前記コート層を得る工程は、前記脂肪族ジイソシアネートおよび／または脂環族ジイソシアネートと、前記2官能性活性水素化合物の一部とを、前記2官能性活性水素化合物の一部中の活性水素基に対する、前記脂肪族ジイソシアネートおよび／または脂環族ジイソシアネート中のイソシアネート基の当量比が1.0を超過する割合で反応させてイソシアネート基末端プレポリマーを得る

工程、および、前記イソシアネート基末端プレポリマーと、前記２官能性活性水素化合物の残部とを反応させてコート層を得る工程を備えることを特徴とする、ポリウレタンゲルの製造方法である。

発明の効果

- [0013] 本発明のポリウレタンゲルによれば、取り扱い性の向上と、機械特性および耐熱性の向上とを両立することができる。
- [0014] また、本発明のポリウレタンゲルの製造方法によれば、取り扱い性の向上と、機械特性および耐熱性の向上とを両立することができるポリウレタンゲルを得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0015] [図１]図１は、本発明のポリウレタンゲルの一実施形態を示す概略断面図である。
- [図２]図２は、図１に示すポリウレタンゲルの製造方法の一実施形態を示す概略図であり、図２Ａは、金型の表面にコート層を形成する工程、図２Ｂは、コート層が形成された金型内においてゲル層を成型する工程、図２Ｃは、コート層およびゲル層を脱型する工程、図２Ｄは、ゲル層の露出面にコート層を形成する工程を、それぞれ示す。

発明を実施するための形態

- [0016] 図１において、ポリウレタンゲル１は、ゲル層２と、ゲル層２を被覆するコート層３とを備えている。ポリウレタンゲル１は、好ましくは、ゲル層２とコート層３とからなる。
- [0017] 図１において、ゲル層２は、所定厚みを有し、その表面全体が、後述するコート層３によって被覆されている。
- [0018] このようなゲル層２は、平均官能基数が２．０を超過する脂肪族ポリイソシアネートと、平均官能基数が３．０以下のポリオールとを、少なくとも反応させることにより得られる。
- [0019] なお、ポリイソシアネートの官能基とは、イソシアネート基を示し、ポリ

オール（ジオールを含む。）の官能基とは、水酸基を示す。

[0020] 平均官能基数が2.0を超過する脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、脂肪族ジイソシアネート（2官能性モノマー）の誘導体が挙げられ、具体的には、平均官能基数が2.0を超過するように脂肪族ジイソシアネート（2官能性モノマー）を変性して得られる脂肪族ジイソシアネートの誘導体などが挙げられる。

[0021] 脂肪族ジイソシアネート（2官能性モノマー）としては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、1,2-ブチレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート）、ペンタメチレンジイソシアネート（PDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、2,4,4-または2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアネートメチルカプエートなどが挙げられる。

[0022] これら脂肪族ジイソシアネート（2官能性モノマー）は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0023] 脂肪族ジイソシアネート（2官能性モノマー）として、機械特性および耐熱性の向上を図る観点から、好ましくは、ペンタメチレンジイソシアネート（PDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）が挙げられ、さらに、触感（柔軟性）および外観（透明性）の向上を図る観点から、より好ましくは、ペンタメチレンジイソシアネート（PDI）が挙げられる。

[0024] すなわち、脂肪族ジイソシアネート（2官能性モノマー）として、ペンタメチレンジイソシアネート（PDI）を用いれば、機械特性および耐熱性に優れ、さらには、触感（柔軟性）および外観（透明性）に優れるゲル層2を得ることができる。

[0025] そして、脂肪族ジイソシアネートの誘導体は、上記の脂肪族ジイソシアネートが公知の方法で変性されることにより、得ることができる。

[0026] 脂肪族ジイソシアネートの誘導体としては、例えば、脂肪族ジイソシアネ

ートの多量体（2量体を除く。）、アロファネート誘導体、ビウレット誘導体、オキサジアジントリオン誘導体、ウレトニイミン誘導体などが挙げられ、好ましくは、脂肪族ジイソシアネートの多量体が挙げられる。また、脂肪族ジイソシアネートの誘導体は、好ましくは、無溶剤タイプとして調製される。

[0027] 脂肪族ジイソシアネートの多量体（2量体を除く。）は、脂肪族ジイソシアネートを多量化反応させることにより得られる。脂肪族ジイソシアネートの多量体（2量体を除く。）としては、例えば、3量体（例えば、イソシアヌレート誘導体、イミノオキサジアジンジオン誘導体など）、5量体、7量体などが挙げられ、好ましくは、3量体が挙げられ、より好ましくは、イソシアヌレート誘導体が挙げられる。

[0028] 脂肪族ジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体は、例えば、脂肪族ジイソシアネートを、公知のイソシアヌレート化触媒（例えば、N-（2-ヒドロキシプロピル）-N, N, N-トリメチルアンモニウム-2-エチルヘキサノエートなど）の存在下において反応させ、3量化反応させることにより、得ることができる。

[0029] なお、3量化反応における反応条件は、特に制限されず、適宜設定される。

[0030] また、脂肪族ジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体は、好ましくは、アルコール類により変性される。アルコール類により変性された脂肪族ジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を用いれば、機械特性および耐熱性のさらなる向上を図ることができる。

[0031] アルコール類としては、特に制限されないが、例えば、脂肪族アルコール、芳香族アルコールなどが挙げられ、好ましくは、脂肪族アルコールが挙げられ、具体的には、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール（別名：イソブチルアルコール）、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、デカノールなどの

1 価脂肪族アルコール、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールなどの2 価脂肪族アルコール、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパンなどの3 価脂肪族アルコール、例えば、テトラメチロールメタンなどの4 価以上の脂肪族アルコールなどが挙げられる。

[0032] また、アルコール類としては、例えば、分子量250～3000のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールなども挙げられる。

[0033] これらアルコール類は、単独使用または2種類以上併用することができる。アルコール類として、好ましくは、1 価脂肪族アルコールが挙げられ、より好ましくは、炭素数1～4の1 価脂肪族アルコールが挙げられ、さらに好ましくは、イソブタノール（別名：イソブチルアルコール）が挙げられる。

[0034] 脂肪族ジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を、アルコール類により変性する方法としては、例えば、まず、脂肪族ジイソシアネートとアルコール類とを反応させ、次いで、イソシアヌレート化触媒の存在下にイソシアヌレート化反応させる方法や、例えば、まず、脂肪族ジイソシアネートのみをイソシアヌレート化した後、得られたポリイソシアヌレートとアルコール類とを反応させる方法などが挙げられる。

[0035] 好ましくは、まず、脂肪族ジイソシアネートとアルコール類とを反応させ、次いで、イソシアヌレート化触媒の存在下にイソシアヌレート化反応させる。

[0036] このような反応において、脂肪族ジイソシアネートとアルコール類との配合割合は、目的および用途に応じて、適宜設定されるが、脂肪族ジイソシアネート100質量部に対して、アルコール類が、例えば、0.05質量部以上、好ましくは、0.1質量部以上であり、また、例えば、10質量部以下、好ましくは、5質量部以下である。

[0037] また、脂肪族ジイソシアネートとアルコール類との反応条件は、目的およ

び用途に応じて、適宜設定される。

[0038] なお、脂肪族ジイソシアネートとアルコール類との反応は、ウレタン化反応およびアロファネート化反応であり、脂肪族ジイソシアネートのアロファネート誘導体が、副生成物として生成する場合がある。すなわち、アルコール類により変性された脂肪族ジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体は、イソシアヌレート基と、アロファネート基とを併有する場合がある。

[0039] そのような場合、アロファネート基のモル比率は、イソシアヌレート基のモル比率より少なく、具体的には、イソシアヌレート基 1 モルに対して、アロファネート基が、例えば、0.05 モル以上であり、例えば、1.0 モル未満、好ましくは、0.5 モル以下である。

[0040] アロファネート基のモル比率が上記範囲であれば、機械特性および耐熱性の向上を図ることができる。

[0041] なお、アロファネート基とイソシアヌレート基とのモル比率は、後述する実施例に準拠して求めることができる。

[0042] また、平均官能基数が 2.0 を超過する脂肪族ジイソシアネートの誘導体としては、上記の他、例えば、脂肪族ジイソシアネートのポリオール変性体（例えば、トリメチロールプロパンアダクト体など）なども挙げられる。しかし、脂肪族ジイソシアネートのポリオール変性体は、溶液として調製されるので、無溶剤反応（バルク重合）に適さない。そのため、後述するように、ゲル層 2 の成型において無溶剤反応（バルク重合）が採用される場合には、好ましくは、脂肪族ジイソシアネートのポリオール変性体は用いられず、つまり、脂肪族ジイソシアネートのポリオール変性体は、平均官能基数が 2.0 を超過する脂肪族ジイソシアネートの誘導体から除かれる。

[0043] また、平均官能基数が 2.0 を超過する脂肪族ポリイソシアネートは、上記した脂肪族ジイソシアネートの誘導体（好ましくは、イソシアヌレート誘導体）のみからなることもできるが、例えば、平均官能基数が 2.0 を超過する範囲において、平均官能基数が 2.0 以下の脂肪族ジイソシアネートの誘導体や、例えば、上記した脂肪族ジイソシアネート（2 官能性モノマー）

などを含有してもよい。

[0044] 平均官能基数が2.0以下の脂肪族ジイソシアネートの誘導体としては、例えば、脂肪族ジイソシアネートのウレトジオン誘導体（2量体）、ウレア誘導体、カルボジイミド誘導体などが挙げられ、好ましくは、脂肪族ジイソシアネートのウレトジオン誘導体が挙げられる。

[0045] 脂肪族ジイソシアネートのウレトジオン誘導体は、例えば、脂肪族ジイソシアネートを不活性ガス雰囲気中で加熱するなど、公知の2量化反応により得ることができる。

[0046] 平均官能基数が2.0以下の脂肪族ジイソシアネートの誘導体（ウレトジオン誘導体など）は、平均官能基数が2.0を超過する脂肪族ジイソシアネートの誘導体（イソシアヌレート誘導体など）と、混合して用いられる。

[0047] 例えば、脂肪族ジイソシアネートのウレトジオン誘導体と、脂肪族ジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体とが混合される場合、その混合物は、ウレトジオン基と、イソシアヌレート基とを併有する。このような場合、ウレトジオン基のモル比率は、イソシアヌレート基のモル比率より少なく、具体的には、イソシアヌレート基1モルに対して、ウレトジオン基が、例えば、0.05モル以上であり、例えば、1.0モル未満、好ましくは、0.5モル以下である。

[0048] また、平均官能基数が2.0以下の脂肪族ジイソシアネートの誘導体と、平均官能基数が2.0を超過する脂肪族ジイソシアネートの誘導体とが混合される場合、その混合割合は、得られる脂肪族ポリイソシアネート（混合物）の平均官能基数が2.0を超過するように調整される。

[0049] 具体的には、平均官能基数が2.0以下の脂肪族ジイソシアネートの誘導体と、平均官能基数が2.0を超過する脂肪族ジイソシアネートの誘導体との総量100質量部に対して、平均官能基数が2.0以下の脂肪族ジイソシアネートの誘導体が、例えば、1質量部以上、好ましくは、5質量部以上であり、例えば、60質量部以下、好ましくは、30質量部以下である。また、平均官能基数が2.0を超過する脂肪族ジイソシアネートの誘導体が、例

えば、40質量部以上、好ましくは、70質量部以上であり、例えば、99質量部以下、好ましくは、95質量部以下である。

[0050] また、平均官能基数が2.0を超過する脂肪族ポリイソシアネートは、必要に応じて、3官能以上の脂肪族ポリイソシアネートモノマーを含有してもよい。

[0051] 3官能以上の脂肪族ポリイソシアネートモノマーとしては、例えば、1, 6, 11-ウンデカメチレントリイソシアネート、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアナトメチルオクタン、2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアネート-5-イソシアナトメチルオクタン、リシントリイソシアネートなどの脂肪族トリイソシアネートなどが挙げられる。

[0052] これら3官能以上の脂肪族ポリイソシアネートモノマーが用いられる場合、その含有割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0053] なお、平均官能基数が2.0を超過する脂肪族ポリイソシアネートは、機械特性および耐熱性の向上を図る観点から、好ましくは、平均官能基数が2.0を超過する脂肪族ジイソシアネートの誘導体のみからなり、より好ましくは、脂肪族ジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体のみからなり、さらに好ましくは、ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体からなる（ただし、イソシアヌレート誘導体の製造時に副生するアロファネート誘導体およびウレトジオン誘導体の含有を許容する。）。

[0054] 平均官能基数が2.0を超過する脂肪族ポリイソシアネートの平均官能基数は、好ましくは、2.5以上、より好ましくは、2.8以上、さらに好ましくは、3.0以上であり、例えば、5.0以下、好ましくは、4.0以下、より好ましくは、3.5以下、さらに好ましくは、3.3以下である。

[0055] なお、脂肪族ポリイソシアネートの平均官能基数は、後述する実施例に準拠して算出される。

[0056] また、平均官能基数が2.0を超過する脂肪族ポリイソシアネートのイソシアネート基濃度は、例えば、20.0質量%以上、好ましくは、24.0

質量%以上であり、例えば、30.0質量%以下、好ましくは、25.0質量%以下、より好ましくは、24.6質量%以下である。

[0057] 平均官能基数が3.0以下のポリオールとしては、例えば、平均官能基数が3.0以下の高分子量ポリオール、または、平均官能基数が3.0以下の低分子量ポリオールが単独使用されるか、例えば、高分子量ポリオールおよび／または低分子量ポリオールが、平均官能基数3.0以下となるように混合して用いられる。

[0058] 高分子量ポリオールは、水酸基を2つ以上有する数平均分子量400以上、通常、10000以下の化合物であって、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール、エポキシポリオール、植物油ポリオール、ポリオレフィンポリオール、アクリルポリオール、ビニルモノマー変性ポリオールが挙げられ、好ましくは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオールが挙げられる。

[0059] ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリオキシアルキレンポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリトリメチレンエーテルグリコールなどが挙げられる。

[0060] ポリオキシアルキレンポリオールとしては、例えば、後述する低分子量ポリオールまたは芳香族／脂肪族ポリアミンを開始剤とする、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドの付加重合物（2種以上のアルキレンオキサイドのランダムおよび／またはブロック共重合体を含む。）が挙げられる。なお、ポリオキシアルキレンポリオールの官能基数は、開始剤の官能基数に応じて決定される。例えば、官能基数2の開始剤を用いた場合には、平均官能基数2のポリオキシアルキレンジオールが得られ、官能基数3の開始剤を用いた場合には、平均官能基数3のポリオキシアルキレントリオールが得られる。

[0061] ポリテトラメチレンエーテルグリコールとしては、例えば、テトラヒドロ

フランのカチオン重合により得られる開環重合体や、テトラヒドロフランの重合単位に後述する2価アルコールを共重合した非晶性ポリテトラメチレンエーテルグリコール（平均官能基数2）などが挙げられる。なお、非晶性とは、常温（25℃）において液状であることを示す。

[0062] 非晶性ポリテトラメチレンエーテルグリコールは、例えば、テトラヒドロフランと、アルキル置換テトラヒドロフラン（例えば、3-メチルテトラヒドロフランなど）との共重合体（テトラヒドロフラン／アルキル置換テトラヒドロフラン（モル比）＝15／85～85／15、数平均分子量500～4000、好ましくは、800～2500）や、例えば、テトラヒドロフランと、分岐状グリコール（例えば、ネオペンチルグリコールなど）との共重合体（テトラヒドロフラン／分岐状グリコール（モル比）＝15／85～85／15、数平均分子量500～4000、好ましくは、800～2500）などとして、得ることができる。

[0063] また、非晶性ポリテトラメチレンエーテルグリコールとしては、市販品を用いることができ、そのような市販品としては、例えば、旭化成せんい社製「PTXG」シリーズ、保土谷化学工業社製「PTGL」シリーズなどが挙げられる。

[0064] また、フルフラールなどの植物由来原料をもとに製造されたテトラヒドロフランを出発原料とした植物由来のポリテトラメチレンエーテルグリコールも使用することができる。

[0065] ポリトリメチレンエーテルグリコールとしては、例えば、植物由来の1,3-プロパンジオールの縮重合により製造されるポリオールが挙げられる。

[0066] ポリエステルポリオールとしては、例えば、後述する低分子量ポリオール（好ましくは、2価アルコール）と多塩基酸とを、公知の条件下、反応させて得られる重縮合物が挙げられる。

[0067] 多塩基酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1,1-ジメチル-1,3-ジカルボキシプロパン、3-メチル-3-エチルグルタル酸、アゼライン酸、セバシ

ン酸、その他の飽和脂肪族ジカルボン酸（炭素数 11～13）、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、その他の不飽和脂肪族ジカルボン酸、例えば、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トルエンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、その他の芳香族ジカルボン酸、例えば、ヘキサヒドロフタル酸、その他の脂環族ジカルボン酸、例えば、ダイマー酸、水添ダイマー酸、ヘット酸などのその他のカルボン酸、および、それらカルボン酸から誘導される酸無水物、例えば、無水シュウ酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水 2-アルキル（C12～C18）コハク酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水トリメリット酸、さらには、これらのカルボン酸などから誘導される酸ハライド、例えば、シュウ酸ジクロライド、アジピン酸ジクロライド、セバシン酸ジクロライドなどが挙げられる。

[0068] また、ポリエステルポリオールとして、例えば、後述する低分子量ポリオールと、ヒドロキシル基含有植物油脂肪酸（例えば、リシノレイン酸を含有するひまし油脂肪酸、12-ヒドロキシステアリン酸を含有する水添ひまし油脂肪酸など）などのヒドロキシカルボン酸とを、公知の条件下、縮合反応させて得られる植物油系ポリエステルポリオールなどが挙げられる。

[0069] また、ポリエステルポリオールとして、例えば、後述する低分子量ポリオール（好ましくは、2価アルコール）を開始剤として、例えば、ε-カプロラクトン、γ-バレロラクトンなどのラクトン類を開環重合して得られる、ポリカプロラクトンポリオール、ポリバレロラクトンポリオール、さらには、それらに後述する2価アルコールを共重合したラクトン系ポリエステルポリオールなどが挙げられる。

[0070] ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、後述する低分子量ポリオール（好ましくは、2価アルコール）を開始剤とするエチレンカーボネートの開環重合物や、例えば、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオールや1,6-ヘキサンジオールなどの2価アルコールと、開環重合物とを共重合した非晶性ポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。

- [0071] また、ポリカーボネートポリオールとして、例えば、植物由来のポリカーボネートポリオールが挙げられ、具体的には、植物由来原料であるグルコースなどから誘導されたイソソルビドなどの脂環式ジヒドロキシ化合物や、後述する低分子ポリオールを、炭酸ジフェニルとエステル交換反応させて得られるポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。
- [0072] また、ポリウレタンポリオールは、上記により得られたポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールおよび／またはポリカーボネートポリオールを、イソシアネート基に対する水酸基の当量比（ OH/NCO ）が1を超過する割合で、公知のポリイソシアネートと反応させることによって、ポリエステルポリウレタンポリオール、ポリエーテルポリウレタンポリオール、ポリカーボネートポリウレタンポリオール、あるいは、ポリエステルポリエーテルポリウレタンポリオールなどとして得ることができる。
- [0073] これら高分子量ポリオールは、単独使用または2種類以上併用することができる。
- [0074] 高分子量ポリオールとして、タック性の低減、機械特性および耐熱性の向上を図る観点から、好ましくは、ポリエーテルポリオールが挙げられ、より好ましくは、ポリテトラメチレンエーテルグリコールが挙げられる。
- [0075] また、高分子量ポリオールとして、好ましくは、触感（柔軟性）および外観（透明性）の向上を図る観点から、好ましくは、非晶性の高分子量ポリオールが挙げられ、より好ましくは、非晶性のポリエーテルポリオールが挙げられる。
- [0076] そして、高分子量ポリオールとして、機械特性および耐熱性の向上を図るとともに、触感（柔軟性）および外観（透明性）の向上を図る観点から、とりわけ好ましくは、非晶性ポリテトラメチレンエーテルグリコールが挙げられる。
- [0077] 低分子量ポリオールは、水酸基を2つ以上有する数平均分子量60以上400未満の化合物であって、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブチレングリコール、1, 3-

ーブチレングリコール、1，2ーブチレングリコール、1，5ーペンタンジオール、1，6ーヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、3ーメチルー1，5ーペンタンジオール、2，2，2ートリメチルペンタンジオール、3，3ージメチロールヘプタン、アルカン（C7～20）ジオール、1，3ーまたは1，4ーシクロヘキサジメタノールおよびそれらの混合物、1，3ーまたは1，4ーシクロヘキサジオールおよびそれらの混合物、水素化ビスフェノールA、1，4ージヒドロキシー2ーブテン、2，6ージメチルー1ーオクテンー3，8ージオール、ビスフェノールA、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどの2価アルコール、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリイソプロパノールアミンなどの3価アルコール、例えば、テトラメチロールメタン（ペンタエリスリトール）、ジグリセリンなどの4価アルコール、例えば、キシリトールなどの5価アルコール、例えば、ソルビトール、マンニトール、アリトール、イジトール、ダルシトール、アルトリトール、イノシトール、ジペンタエリスリトールなどの6価アルコール、例えば、ペルセイトールなどの7価アルコール、例えば、ショ糖などの8価アルコールなどが挙げられる。

[0078] これら低分子量ポリオールは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0079] そして、平均官能基数が3.0以下のポリオールとしては、上記した通り、平均官能基数が3.0以下の高分子量ポリオール、または、平均官能基数が3.0以下の低分子量ポリオールが単独使用されるか、例えば、高分子量ポリオールおよび／または低分子量ポリオールが、平均官能基数3.0以下となるように混合して用いられる。

[0080] 高分子量ポリオールおよび／または低分子量ポリオールが混合される場合には、それらの混合割合は、混合物の平均官能基数が3.0以下となるように、適宜設定される。

[0081] また、ポリオールは、モノオール（1価アルコール）を含有することができる。

[0082] ポリオールがモノオールを含有していれば、柔軟性などの機械特性に優れるゲル層2を得ることができる。

[0083] モノオール（1価アルコール）としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、s-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール（1-ヘキサデカノールなど）、ヘプタデカノール、オクタデカノール（1-オクタデカノールなど）、ノナデカノール、エイコサノール（1-エイコサノールなど）、テトラコサノール（1-テトラコサノールなど）、およびそれらの異性体、さらには、その他のアルカノール（C20～50アルコール）や、例えば、オレイルアルコール、リノリルアルコールなどのアルケニルアルコール、例えば、オクタジエノールなどのアルカジエノールなどの脂肪族モノオールが挙げられる。また、モノオールとして、例えば、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノールなどの脂環族モノオール、例えば、ベンジルアルコールなどの芳香脂肪族モノオールなども挙げられる。

[0084] また、モノオールとしては、例えば、上記した高分子量ポリオールの片末端の水酸基がアルキルエステル基に置換されたモノアルキルエステルや、例えば、上記した高分子量ポリオールの片末端の水酸基がアルキルエーテル基に置換されたモノアルキルエーテル（例えば、ポリオキシエチレンモノアルキルエーテルなど）が挙げられる。

[0085] これらモノオールは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0086] また、モノオールの配合割合は、目的および用途に応じて、適宜設定されるが、機械特性の向上を図る観点から、例えば、ポリオールの総質量に対して、例えば、1質量%以上、好ましくは、2質量%以上であり、例えば、40質量%以下、好ましくは、30質量%以下である。

[0087] ポリオールとして、触感（柔軟性）の向上を図る観点から、好ましくは、平均官能基数が3.0以下の高分子量ポリオールが挙げられ、より好ましく

は、平均官能基数が2.0の高分子量ポリオールが挙げられる。

[0088] また、ポリオールとして、好ましくは、非晶性の高分子量ポリオールが挙げられ、より好ましくは、非晶性のポリエーテルポリオールが挙げられ、さらに好ましくは、非晶性ポリテトラメチレンエーテルグリコール（平均官能基数2）が挙げられる。

[0089] ポリオールとして、非晶性ポリテトラメチレンエーテルグリコールが用いられる場合には、機械特性および耐熱性の向上を図ることができる。

[0090] ポリオールの平均官能基数は、3.0以下、好ましくは、2.5以下であり、好ましい下限としては、1.8以上、より好ましくは、2.0以上である。ポリオールの平均官能基数として、とりわけ好ましくは、2.0である。

[0091] また、ポリオールの平均水酸基価（OH価）は、例えば、10mg KOH/g以上、好ましくは、12mg KOH/g以上、より好ましくは、15mg KOH/g以上であり、例えば、150mg KOH/g以下、好ましくは、120mg KOH/g以下、より好ましくは、100mg KOH/g以下である。

[0092] なお、ポリオールの平均官能基数は、仕込みの配合処方から算出され、ポリオールの水酸基価は、JIS K 1557-1（2007年）の記載に準拠して測定される。

[0093] そして、ゲル層2を得るには、好ましくは、平均官能基数が2.0を超過する脂肪族ポリイソシアネートと、平均官能基数が3.0以下のポリオールとを、所定の金型内において、好ましくは、溶剤の不存在的でウレタン化反応（無溶剤反応、バルク重合）させる。

[0094] ウレタン化反応では、例えば、ワンショット法、プレポリマー法などの公知の方法が採用され、好ましくは、ワンショット法が採用される。

[0095] ワンショット法では、例えば、平均官能基数が2.0を超過する脂肪族ポリイソシアネートと、平均官能基数が3.0以下のポリオールとを、ポリオール中の活性水素基（水酸基）に対する脂肪族ポリイソシアネート中のイソ

シアネート基の当量比（NCO／活性水素基）が、例えば、0.2以上、好ましくは、0.4以上、例えば、0.8以下、好ましくは、0.7以下となるように処方（混合）した後、例えば、室温～120℃、好ましくは、室温～100℃で、例えば、5分～72時間、好ましくは、2～10時間硬化反応させる。なお、硬化温度は、一定温度であってもよく、あるいは、段階的に昇温または冷却することもできる。

[0096] また、上記反応においては、必要に応じて、例えば、アミン類や有機金属化合物などの公知のウレタン化触媒を添加することができる。

[0097] アミン類としては、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ビスー（2-ジメチルアミノエチル）エーテル、N-メチルモルホリンなどの3級アミン類、例えば、テトラエチルヒドロキシルアンモニウムなどの4級アンモニウム塩、例えば、イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類などが挙げられる。

[0098] 有機金属化合物としては、例えば、酢酸錫、オクチル酸錫、オレイン酸錫、ラウリル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジメチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジメルカプチド、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジラウレート（ジラウリン酸ジブチル錫（IV））、ジブチル錫ジネオデカノエート、ジオクチル錫ジメルカプチド、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジクロリドなどの有機錫系化合物、例えば、オクタン酸鉛、ナフテン酸鉛などの有機鉛化合物、例えば、ナフテン酸ニッケルなどの有機ニッケル化合物、例えば、ナフテン酸コバルトなどの有機コバルト化合物、例えば、オクテン酸銅などの有機銅化合物、例えば、オクチル酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマスなどの有機ビスマス化合物などが挙げられる。

[0099] さらに、ウレタン化触媒として、例えば、炭酸カリウム、酢酸カリウム、オクチル酸カリウムなどのカリウム塩が挙げられる。

[0100] これらウレタン化触媒は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0101] ウレタン化触媒として、好ましくは、有機金属化合物が挙げられ、より好

ましくは、有機錫系化合物が挙げられ、さらに好ましくは、ジブチル錫ジラウレート（ジラウリン酸ジブチル錫（Ⅳ））が挙げられる。

[0102] ウレタン化触媒の添加のタイミングは、特に制限されず、例えば、平均官能基数が2.0を超過する脂肪族ポリイソシアネート、および、平均官能基数が3.0以下のポリオールの両方、または、いずれか一方に、予め添加してもよく、また、それらの配合と同時に添加してもよく、さらには、それらを配合した後に、別途添加してもよい。

[0103] また、ウレタン化触媒の添加割合は、特に制限されず、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0104] また、上記反応では、必要に応じて、さらに、公知の添加剤、例えば、貯蔵安定剤（*o*-トルエンスルホンアミド、*p*-トルエンスルホンアミドなど）、ブロッキング防止剤、耐熱安定剤、耐光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、消泡剤、離型剤、顔料、染料、滑剤、フィラー、加水分解防止剤などを、適宜の割合で配合することができる。

[0105] 添加剤の添加のタイミングは、特に制限されず、例えば、平均官能基数が2.0を超過する脂肪族ポリイソシアネート、および、平均官能基数が3.0以下のポリオールの両方、または、いずれか一方に、予め添加してもよく、また、それらの配合と同時に添加してもよく、さらには、それらを配合した後に、別途添加してもよい。また、添加剤の添加割合は、特に制限されず、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0106] なお、上記反応では、可塑剤が添加されると、ゲル層2にブリードを生じる場合があるため、好ましくは、添加剤として、可塑剤を添加しない。通常、可塑剤を添加しない場合には、ゲル層2は、破断伸びなどの機械特性や耐熱性に劣る場合があるが、本発明によれば、可塑剤を添加しなくとも、機械特性に優れたゲル層2を得ることができる。すなわち、上記のゲル層2は、可塑剤のブリードがなく、また、機械特性および耐熱性に優れる。

[0107] とりわけ、上記のゲル層2は、平均官能基数が3.0以下のポリオール（好ましくは、平均官能基数が2.0のポリオール）が用いられるため、低硬

度を発現することができ、かつ、平均官能基数が2.0を超過する脂肪族ポリイソシアネート（好ましくは、平均官能基数が3.0以上の脂肪族ポリイソシアネート、さらに好ましくは、脂肪族ポリイソシアネートのイソシアヌレート誘導体）が用いられるため、優れた強度を得ることができる。さらに、上記のゲル層2において、脂肪族ポリイソシアネートとして、ペンタメチレンジイソシアネートが用いられる場合には、ヘキサメチレンジイソシアネートが用いられる場合に比べて、脂肪族ポリイソシアネートの誘導体におけるイソシアネート基濃度が高いため、ゲル層2の製造におけるウレタン化反応の当量比（NCO／活性水素基）（後述）が同程度であっても、ゲル層2の単位質量当たりのポリオール配合量を増加させることができ、その結果、ポリオールに由来する触感（柔軟性）を、良好に発現させることができる。また、ペンタメチレンジイソシアネートおよびその誘導体は、ヘキサメチレンジイソシアネートおよびその誘導体に比べて結晶化し難いため、優れた外観（透明性）を得ることができる。

[0108] ゲル層2のサイズは、用いられる金型の種類などに応じて設定されるが、例えば、厚みが、例えば、0.03mm以上、好ましくは、0.05mm以上であり、例えば、500mm以下、好ましくは、400mm以下である。

[0109] また、上記のゲル層2を、例えば、革、人工あるいは合成皮革、不織布、フェルト、シート、フィルムなどの基材にコーティングすることもできる。

[0110] 一方、上記のゲル層2は、表面の粘着性（タック性）が比較的高い場合がある。そこで、取扱性の向上を図るため、ゲル層2の表面が、コート層3により被覆される。

[0111] コート層3は、脂肪族ジイソシアネートおよび／または脂環族ジイソシアネートと、2官能性活性水素化合物とを少なくとも反応させることにより得られ、好ましくは、脂肪族ジイソシアネートおよび／または脂環族ジイソシアネートと、2官能性活性水素化合物と、必要により配合される1官能性活性水素化合物（後述）とのみを反応させることにより得られ、とりわけ好ましくは、脂肪族ジイソシアネートおよび／または脂環族ジイソシアネートと

、2官能性活性水素化合物とのみを反応させることにより得られる。

[0112] 脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、上記した脂肪族ジイソシアネート（2官能性モノマー）が挙げられる。

[0113] 脂環族ジイソシアネートとしては、例えば、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 3-シクロペンテンジイソシアネート、シクロヘキサジイソシアネート（1, 4-シクロヘキサジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサジイソシアネート）、3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（イソホロジイソシアネート）（IPDI）、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（4, 4'-、2, 4'-または2, 2'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート、これらのTrans, Trans-体、Trans, Cis-体、Cis, Cis-体、もしくはその混合物））（H₁₂MDI）、メチルシクロヘキサジイソシアネート（メチル-2, 4-シクロヘキサジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサジイソシアネート）、ノルボルナンジイソシアネート（各種異性体もしくはその混合物）（NBDI）、ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（1, 3-または1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンもしくはその混合物）（H₆XDI）などが挙げられる。

[0114] 脂肪族ジイソシアネートおよび／または脂環族ジイソシアネートとして、コート層3の厚み、表面タック低減性、および、触感（手触り）、さらには、耐熱性および耐光性（耐候性）の向上を図る観点から、好ましくは、脂環族ジイソシアネートが挙げられ、より好ましくは、ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンが挙げられ、さらに好ましくは、1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンが挙げられる。

[0115] 2官能性活性水素化合物は、2つの活性水素基を有する化合物である。なお、2官能性活性水素化合物において、活性水素基とは、後述する反応において1つの活性水素基から1つの活性水素が放出されるものを示し、例えば、水酸基、アミノ基、メルカプト基などが挙げられ、好ましくは、水酸基、

アミノ基が挙げられる。

[0116] 2官能性活性水素化合物として、具体的には、ジオール、ジアミンが挙げられる。

[0117] ジオールは、2つの水酸基を有するポリオールであって、例えば、高分子量ジオール、低分子量ジオールなどが挙げられる。

[0118] 高分子量ジオールは、2つの水酸基を有し、数平均分子量、例えば、400以上、通常、5000以下の2官能のポリオールであり、上記した高分子量ポリオール中、平均官能基数が2のポリオールが挙げられる。

[0119] 高分子量ジオールとして、具体的には、例えば、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオールなどが挙げられる。

[0120] ポリエーテルジオールとしては、例えば、ポリオキシアルキレンジオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリトリメチレンエーテルグリコールなどが挙げられる。

[0121] ポリオキシアルキレンジオールとしては、上記した2価アルコールを開始剤とする、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドの付加重合物（2種以上のアルキレンオキサイドのランダムおよび／またはブロック共重合体を含む。）が挙げられる。

[0122] ポリテトラメチレンエーテルグリコールとしては、例えば、テトラヒドロフランのカチオン重合により得られる開環重合物や、テトラヒドロフランの重合単位に後述する2価アルコールを共重合した非晶性ポリテトラメチレンエーテルグリコール（平均官能基数2）などが挙げられる。

[0123] また、フルフラールなどの植物由来原料をもとに製造されたテトラヒドロフランを出発原料とした植物由来のポリテトラメチレンエーテルグリコールも使用することができる。

[0124] ポリトリメチレンエーテルグリコールとしては、例えば、植物由来の1,3-プロパンジオールの縮重合により製造されるポリオールが挙げられる。

[0125] ポリエステルジオールは、上記したジカルボン酸と、上記した2価アルコールとの縮合反応や、上記したジカルボン酸のアルキルエステルと、上記し

た2価アルコールとのエステル交換反応により得ることができる。また、二塩基酸のアルキルエステルとしては、例えば、上記した二塩基酸のC 1～4アルキルエステルが挙げられる。

[0126] ポリカーボネートジオールとしては、例えば、上記した2価アルコールを開始剤とするエチレンカーボネートの開環重合物や、例えば、1，4－ブタンジオール、1，5－ペンタンジオール、3－メチル－1，5－ペンタンジオールや1，6－ヘキサンジオールなどの2価アルコールと、開環重合物とを共重合した非晶性ポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。

[0127] また、ポリカーボネートジオールとして、例えば、植物由来のポリカーボネートジオールが挙げられ、具体的には、植物由来原料であるグルコースなどから誘導されたイソソルビドなどの脂環式ジヒドロキシ化合物や、上記した2価アルコールを、炭酸ジフェニルとエステル交換反応させて得られるポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。

[0128] これら高分子量ジオールは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0129] 高分子量ジオールとして、好ましくは、ポリエーテルジオールが挙げられ、より好ましくは、ポリテトラメチレンエーテルグリコールが挙げられ、さらに好ましくは、非晶性ではない（結晶性の）ポリテトラメチレンエーテルグリコールが挙げられる。

[0130] 低分子量ジオールとしては、例えば、上記した2価アルコールが挙げられ、具体的には、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1，3－プロパンジオール、1，4－ブチレングリコール、1，3－ブチレングリコール、1，2－ブチレングリコール、1，5－ペンタンジオール、1，6－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、3－メチル－1，5－ペンタンジオール、2，2，2－トリメチルペンタンジオール、3，3－ジメチロールヘプタン、アルカン（C 7～20）ジオール、1，3－または1，4－シクロヘキサンジメタノールおよびそれらの混合物、1，3－または1，4－シクロヘキサンジオールおよびそれらの混合物、水素化ビスフェノー

ルA、1, 4-ジヒドロキシ-2-ブテン、2, 6-ジメチル-1-オクテン-3, 8-ジオール、ビスフェノールA、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどの2価アルコールなどが挙げられる。

[0131] これら低分子量ジオールは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0132] 低分子量ジオールとして、好ましくは、炭素数2~4の低分子量ジオールが挙げられ、より好ましくは、1, 4-ブチレングリコール、エチレングリコールが挙げられる。

[0133] ジアミンは、2つのアミノ基を有するポリアミンであって、例えば、エチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、1, 3-プロピレンジアミン、1, 4-ブチレンジアミン、1, 5-ペンタメチレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、3-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、トリエチレンジアミン、m-キシリレンジアミン、ピペラジン、o-, m-およびp-フェニレンジアミン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、N, N-(メチレン-4, 1-フェニレン)ビス[2-(エチルアミノ)-ウレア]、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ヒドラジン、3-アミノメチル-3, 5-5-トリメチルシクロヘキシルアミン(別名: イソホロンジアミン)、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、2, 5(2, 6)-ビス(アミノメチル)ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、1, アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ジアミノシクロヘキサン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンなどの分子量60以上400未満の低分子量ジアミンなどが挙げられる。

[0134] また、ジアミンとしては、さらに、例えば、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロ

ロピルメチルジメトキシシランなどのアルコキシシラン含有ジアミンが挙げられる。

[0135] これらジアミンは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0136] ジアミンとして、好ましくは、低分子量ジアミン、より好ましくは、エチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミンが挙げられる。

[0137] 2官能性活性水素化合物としてジアミンを用いれば、コート層3中にポリウレタンウレア構造を形成することができる。

[0138] これら2官能性活性水素化合物は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0139] 2官能性活性水素化合物として、好ましくは、高分子量ジオールと、低分子量ジオールおよび／またはジアミンとの併用が挙げられ、より好ましくは、高分子量ジオールと低分子量ジオールとの併用が挙げられる。

[0140] また、コート層3の製造においては、必要に応じて、2官能性活性水素化合物と1官能性活性水素化合物とを併用することができる。

[0141] 1官能性活性水素化合物は、1つの活性水素基を有する化合物であり、具体的には、例えば、モノオール、モノアミンなどが挙げられる。

[0142] モノオールは、水酸基を1つ有する化合物であって、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、s-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール（テトラデカノール）、ペンタデカノール、セチルアルコール（ヘキサデカノール）、ヘプタデカノール、ステアリルアルコール（オクタデカノール）、ノナデカノール、その他のアルカノール（C20～50）、オレイルアルコール、ポリエチレンエーテルモノオール、ポリブチレンエーテルモノオールなどの脂肪族モノオール、例えば、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノールなどの脂環族モノオール、例えば、ベンジルアルコールなどの芳香脂肪族モノオールなどが挙げられる。

[0143] モノアミンは、アミノ基を1つ有する化合物であって、例えば、ジメチル

アミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*t*-ブチルアミン、ジヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-(2-エチルヘキシルオキシプロピルアミン)、3-(ドデシルオキシ)プロピルアミン、モルホリンなどが挙げられる。

[0144] また、モノアミンとしては、さらに、例えば、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシランなどのアルコキシシラン含有モノアミンが挙げられる。

[0145] これら1官能性活性水素化合物は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0146] 1官能性活性水素化合物が用いられる場合、その種類および配合割合は、2官能性活性水素化合物の種類および配合割合に応じて、適宜設定される。

[0147] 例えば、2官能性活性水素化合物としてジアミンが用いられる場合、1官能性活性水素化合物として、好ましくは、モノアミンが挙げられ、より好ましくは、ジエチルアミンが挙げられる。ジアミンとモノアミンとが併用されることにより、後述するポリウレタン樹脂の溶液の塗工性の向上を図ることができる。

[0148] また、モノアミンが用いられる場合の配合割合は、例えば、ジアミンとモノアミンとが併用される場合には、ジアミンのアミノ基とモノアミンのアミノ基との総量に対して、ジアミンのアミノ基の割合が、例えば、80モル%以上、好ましくは、85モル%以上、より好ましくは、90モル%以上であり、例えば、99モル%以下、好ましくは、97モル%以下、より好ましくは、95モル%以下である。また、モノアミンのアミノ基の割合が、例えば、1モル%以上、好ましくは、3モル%以上、より好ましくは、5モル%以上であり、例えば、20モル%以下、好ましくは、15モル%以下、より好ましくは、10モル%以下である。

- [0149] そして、コート層3を得るには、上記した脂肪族ジイソシアネートおよび／または脂環族ジイソシアネートと、上記した2官能性活性水素化合物とを、ウレタン化反応させる。
- [0150] ウレタン化反応では、例えば、ワンショット法、プレポリマー法などの公知の方法が採用され、好ましくは、プレポリマー法が採用される。
- [0151] プレポリマー法では、例えば、まず、上記した脂肪族ジイソシアネートおよび／または脂環族ジイソシアネートと、2官能性活性水素化合物の一部（好ましくは、高分子量ジオール）とを反応させて、分子末端にイソシアネート基を有するイソシアネート基末端プレポリマーを合成する。次いで、得られたイソシアネート基末端プレポリマーと、2官能性活性水素化合物の残部（好ましくは、低分子量ジオール）とを反応させて、鎖伸長反応させる。なお、プレポリマー法において、2官能性活性水素化合物の残部は、鎖伸長剤として用いられる。
- [0152] より具体的には、イソシアネート基末端プレポリマーを合成するには、脂肪族ジイソシアネートおよび／または脂環族ジイソシアネートと、2官能性活性水素化合物の一部（好ましくは、高分子量ジオール）とを、2官能性活性水素化合物の一部（好ましくは、高分子量ジオール）中の活性水素基（好ましくは、水酸基）に対する、脂肪族ジイソシアネートおよび／または脂環族ジイソシアネート中のイソシアネート基の当量比（NCO／活性水素基）が、1.0を超過する割合、例えば、1.1～2.0、好ましくは、1.3～1.0、さらに好ましくは、1.3～6となるように処方（混合）し、反応容器中にて、例えば、室温～150℃、好ましくは、50～120℃で、例えば、0.5～18時間、好ましくは、2～10時間反応させる。なお、この反応においては、必要に応じて、上記したウレタン化触媒を適宜の割合で添加してもよく、また、後述する溶剤を適宜の割合で配合してもよい。好ましくは、溶剤を配合せず、無溶剤下で反応させる。
- [0153] 上記成分を無溶剤下で反応させた場合、好ましくは、反応終了後に溶剤を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーを溶剤に溶解させる。

[0154] 溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、例えば、アセトニトリルなどのニトリル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどのアルキルエステル類、例えば、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素類、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、例えば、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、メチルカルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネートなどのグリコールエーテルエステル類、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、例えば、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、臭化メチル、ヨウ化メチレン、ジクロロエタンなどのハロゲン化脂肪族炭化水素類、例えば、*N*-メチルピロリドン、*N*, *N*'-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*'-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホニルアミドなどの極性非プロトン類などが挙げられる。

[0155] これら溶剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0156] 溶剤として、好ましくは、極性非プロトン類が挙げられ、より好ましくは、*N*, *N*'-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*'-ジメチルアセトアミドが挙げられる。なお、溶剤の配合割合は、特に制限されず、目的および用途に応じて、適宜設定される。また、この方法では、必要に応じて、未反応の脂肪族ジイソシアネートおよび／または脂環族ジイソシアネートを、例えば、蒸留や抽出などの公知の除去手段により、除去することもできる。

[0157] 次いで、この方法では、得られたイソシアネート基末端プレポリマーと、2官能性活性水素化合物の残部（好ましくは、低分子量ジオール）とを、好ましくは、上記溶剤の存在下で反応させる（溶液重合）。

[0158] 例えば、2官能性活性水素化合物の残部として、低分子量ジオールが用い

られる場合、ソシアネート基末端プレポリマーと、2官能性活性水素化合物の残部（低分子量ジオール）とを反応させるには、イソシアネート基末端プレポリマーと、2官能性活性水素化合物の残部（低分子量ジオール）とを、2官能性活性水素化合物の残部（低分子量ジオール）中の活性水素基（水酸基）に対するイソシアネート基末端プレポリマー中のイソシアネート基の当量比（NCO／活性水素基）が、例えば、0.75～1.3、好ましくは、0.9～1.1となるように処方（混合）し、例えば、室温～250℃、好ましくは、室温～200℃で、例えば、5分～72時間、好ましくは、1～24時間硬化反応させる。なお、この反応においては、必要に応じて、上記したウレタン化触媒を適宜の割合で添加してもよい。

[0159] これにより、ポリウレタン樹脂の溶液が得られる。

[0160] また、2官能性活性水素化合物の残部として、ジアミン（および必要により配合されるモノアミン）が用いられる場合、イソシアネート基末端プレポリマーと、2官能性活性水素化合物の残部（ジアミン（およびモノアミン））とを反応させるには、イソシアネート基末端プレポリマーと、2官能性活性水素化合物の残部（ジアミン（およびモノアミン））とを、2官能性活性水素化合物の残部（ジアミン（およびモノアミン））中の活性水素基（アミノ基）に対するイソシアネート基末端プレポリマー中のイソシアネート基の当量比（NCO／活性水素基）が、例えば、0.75～1.3、好ましくは、0.9～1.1となるように処方（混合）し、例えば、室温～80℃、好ましくは、室温～40℃で、例えば、5分～8時間、好ましくは、10分～2時間硬化反応させる。

[0161] これにより、ウレア結合を有するポリウレタン樹脂の溶液が得られる。

[0162] なお、ポリウレタン樹脂の溶液には、目的および用途に応じて、上記した添加剤を、添加することができる。添加剤の添加割合は、特に制限されず、適宜設定される。

[0163] このようにして得られるポリウレタン樹脂の溶液において、ポリウレタン樹脂の固形分濃度は、例えば、10質量%以上、好ましくは、15質量%以

上であり、例えば、40質量%以下、好ましくは、30質量%以下である。

[0164] また、ポリウレタン樹脂の溶液の25℃における粘度（20質量%）は、例えば、10000 mPa・s以上、好ましくは、15000 mPa・s以上、より好ましくは、23000 mPa・s以上であり、例えば、100000 mPa・s以下、好ましくは、50000 mPa・s以下、より好ましくは、35000 mPa・s以下である。

[0165] そして、コート層3を形成するには、上記で得られたポリウレタン樹脂の溶液を、例えば、所望の箇所（ゲル層2の表面、後述する金型の内側面など）に塗布し、乾燥させる。

[0166] 乾燥条件としては、不活性ガス雰囲気下において、乾燥温度が、例えば、20℃以上、好ましくは、40℃以上、より好ましくは、60℃以上であり、例えば、100℃以下、好ましくは、90℃以下である。また、乾燥時間が、例えば、10分以上、好ましくは、30分以上であり、例えば、24時間以下、好ましくは、8時間以下、より好ましくは、2時間以下である。

[0167] これにより、ポリウレタン樹脂からなるコート層3（ポリウレタン膜）が形成され、このようなコート層3でゲル層2が被覆されることによって、ポリウレタンゲル1が得られる。

[0168] コート層3の厚みは、例えば、1000 μm以下、好ましくは、500 μm以下、より好ましくは、400 μm以下、さらに好ましくは、300 μm以下、さらに好ましくは、200 μm以下、さらに好ましくは、150 μm以下、とりわけ好ましくは、100 μm以下であり、例えば、1 μm以上、好ましくは、2 μm以上、より好ましくは、5 μm以上、さらに好ましくは、10 μm以上、とりわけ好ましくは、15 μm以上である。

[0169] コート層3の厚みが上記範囲であれば、ゲル層2の表面の粘着性（タック性）を良好に低減するとともに、優れた触感（手触り）を得ることができる。

[0170] すなわち、通常、コート層3の厚みが比較的薄い場合には、優れた触感（手触り）を得ることができる一方、ゲル層2の表面の粘着性（タック性）の

低減性に劣る場合がある。また、ゲル層 2 の表面の粘着性（タック性）を低減するため、コート層 3 を比較的厚くすると、触感（手触りに劣る）場合がある。

[0171] これらに対して、上記したコート層 3 によれば、とりわけ、コート層 3 において上記した脂環族ジイソシアネート（好ましくは、ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン）が用いられている場合には、コート層 3 の厚みが上記のように比較的薄い場合にも、ゲル層 2 の表面の粘着性（タック性）を良好に低減するとともに、優れた触感（手触り）を得ることができる。

[0172] なお、コート層 3 は、例えば、ゲル層 2 の表面に直接形成してもよく、また、ゲル層 2 を成型するための金型内に予め形成してもよく、また、その両方であってもよい。

[0173] コート層 3 をゲル層 2 の表面に直接形成する場合には、例えば、予め成型したゲル層 2 の表面に、上記したポリウレタン樹脂の溶液を、塗布し、乾燥させる。これにより、ポリウレタンゲル 1 が得られる。

[0174] また、金型内にコート層 3 を予め成型する場合には、例えば、ゲル層 2 を成型する前に、金型内に、上記したポリウレタン樹脂の溶液を、塗布し、乾燥させて、コート層 3 を形成する。そして、コート層 3 が形成された金型内において、ゲル層 2 を成型する。これにより、ポリウレタンゲル 1 が得られる。

[0175] ポリウレタンゲル 1 を得る方法として、好ましくは、上記の方法を複合的に採用する。

[0176] 具体的には、まず、図 2 A に示すように、金型 5 の表面に、上記で得られたポリウレタン樹脂の溶液を注ぎ込み、乾燥させることにより、金型 5 の内側形状に沿ってコート層 3 a を形成する。

[0177] 次に、図 2 B に示すように、コート層 3 a が形成された金型 5 に、ゲル層 2 の原料（脂肪族ポリイソシアネートおよびポリオール）を注ぎ込み、金型 5 内におけるコート層 3 a の表面上で反応させてゲル層 2 を形成する。

[0178] その後、図 2 C に示すように、ゲル層 2 およびコート層 3 a を脱型し、そ

の後、コート層 3 a が形成されていないゲル層 2 の露出面に対して、上記したポリウレタン樹脂の溶液を塗布および乾燥させ、コート層 3 b を形成する。

[0179] これにより、ゲル層 2 の表面全体がコート層 3 で被覆された、ポリウレタンゲル 1 を得る。

[0180] このようなポリウレタンゲル 1 は、ゲル層 2 と、ゲル層 2 を被覆するコート層 3 とを備え、ゲル層 2 は、平均官能基数が 3.0 以上の脂肪族ポリイソシアネートと、平均官能基数が 3.0 以下のポリオールとを少なくとも反応させることにより得られ、コート層 3 は、脂肪族ジイソシアネートおよび／または脂環族ジイソシアネートと、ポリオールとを少なくとも反応させることにより得られる。

[0181] そのため、このようなポリウレタンゲル 1 によれば、取り扱い性の向上と、機械特性および耐熱性、さらには、耐光性（耐候性）の向上とを両立することができる。

[0182] 具体的には、ポリウレタンゲル 1 は、超低硬度ポリウレタンエラストマーであって、そのショア C 硬度（JIS K 7312（1996 年）は、例えば、0 以上であり、例えば、15 以下、好ましくは、13 以下、より好ましくは、10 以下、さらに好ましくは、7 以下、さらに好ましくは、5 以下、とりわけ好ましくは、2 以下である。

[0183] ショア C 硬度が上記範囲、とりわけ、10 以下であれば、人間の皮膚に近い触感、弾力性および柔軟性を有するゲル（以下、人肌ゲルとする。）として、とりわけ好適に用いることができる。また、本発明のポリウレタンゲルは、特定の官能基数の脂肪族イソシアネートと、特定の官能基数のポリオールとを用いているので、従来のポリウレタンゲルに比して、機械特性（破断伸びなど）、耐熱性などの物性バランスに優れている。このような物性バランスを発現する要因は定かではないが、本発明で用いられるイソシアネート成分が比較的均一なネットワーク構造を形成し得ることが一要因ではないかと考えられる。

- [0184] また、上記のポリウレタンゲル1は、耐熱性に優れており、具体的には、例えば、2mmのゲル層2に20 μ mのコート層3を積層したポリウレタンゲル1の軟化温度（測定方法：動的粘弾性（ずりモード、昇温速度：3℃／min、測定周波数：10Hz）の接線法）が、例えば、150℃以上、好ましくは、180℃以上、さらに好ましくは、200℃以上である。
- [0185] 軟化温度が上記範囲であれば、ポリウレタンゲル1の使用が想定される環境（熱環境）において、触感の変化を抑制することができる。
- [0186] また、ポリウレタンゲル1は、耐光性（耐候性）に優れており、具体的には、例えば、2mmのゲル層2に20 μ mのコート層3を積層したポリウレタンゲル1の、10日間のキセノン照射試験前後（照射強度：100W／m²、ブラックパネル温度：89℃、相対湿度：50％）における色相変化（ ΔE ）が、例えば、5以下、好ましくは、3以下、より好ましくは、2以下、さらに好ましくは、1以下である。
- [0187] 色相変化が上記範囲であれば、ポリウレタンゲル1の使用が想定される環境（光環境）において、外観の変化を抑制することができる。
- [0188] このようなポリウレタンゲル1は、防振・免振部材、衝撃吸収部材、緩衝部材、表面保護部材、クッション材、肘あて、腕あて、スイッチ類、ロボット部材、ロボット表皮、マネキン、モビリティの部材、パット類、衣料部材、航空機部材、化粧用品、医療器具、おむつや床ずれ防止材など介護・衣料用品、ウェアブル素材、フレームなどのアイウェア、アイウェアの耳・鼻パッド、イヤホン、ヘッドフォン、グリップなどのスポーツ部材、玩具、遊具、ヘルメットなどの保護具、家具、柔軟センサー、シート、柔軟ロッド、不織布、フェルトとの複合材、靴底、靴擦れ防止、アクチュエーター、人肌ゲルなどとして、好適に用いることができ、とりわけ、人肌ゲルとして好適に用いることができる。
- [0189] また、このようなポリウレタンゲル1を、さらに、綿、絹、合成繊維などの布帛、天然皮革、合成皮革、紙類、不織布、樹脂フィルム、軟質フォームなどに内包させて使用することもできる。

[0190] なかでも、ゲル層2の原料成分として、脂肪族ジイソシアネートの誘導体（好ましくは、ペンタメチレンジイソシアネートの誘導体）が用いられ、かつ、コート層3の原料成分として、脂環族ジイソシアネート（好ましくは、ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン）が用いられていれば、ポリウレタンゲル1は、ゲル層2の触感（柔軟性）と、コート層3の触感（手触り）とを両立でき、さらには、耐熱性および耐光性（耐候性）にも優れる。そのため、人肌ゲルとして、極めて好適に用いられる。

[0191] また、上記のポリウレタンゲルの製造方法によれば、取り扱い性の向上と、機械特性および耐熱性の向上とを両立することができ、さらには、耐光性（耐候性）にも優れるポリウレタンゲル1を得ることができる。

実施例

[0192] 次に、本発明を、製造例、実施例および比較例に基づいて説明するが、本発明は、下記の実施例によって限定されるものではない。なお、「部」および「%」は、特に言及がない限り、質量基準である。また、以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限値（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限値（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。

[0193] また、各製造例、各実施例および各比較例において採用される測定方法を下記する。

1. 測定方法

＜イソシアネート基濃度（単位：質量%）、イソシアネート基の転化率（単位：質量%）＞

電位差滴定装置（京都電子工業社製、型番：AT-510）を用いて、JIS K-1603-1（2007年）に準拠したトルエン／ジブチルアミン・塩酸法によりイソシアネート基濃度（イソシアネート基含有率）を測定し、以下の式により、測定試料のイソシアネート基の転化率を算出した。

[0194] イソシアネート基の転化率＝〔（反応前の反応液のイソシアネート基濃度－反応終了後の反応液のイソシアネート基濃度）／反応前の反応液のイソシアネート基濃度〕×１００

＜イソシアネートモノマー濃度（単位：質量％）＞

国際公開第２０１２／１２１２９１号パンフレットの明細書における実施例１と同様にして製造されたペンタメチレンジイソシアネートまたは市販のヘキサメチレンジイソシアネートを標準物質として用い、ジベンジルアミンによりラベル化させ、以下のＨＰＬＣ測定条件下で得られたクロマトグラムの面積値から作成した検量線により、未反応のイソシアネートモノマー（ペンタメチレンジイソシアネートモノマーまたはヘキサメチレンジイソシアネートモノマー）の濃度を算出した。

[0195] 装置；Prominence（島津製作所社製）

ポンプ LC-20AT

デガッサ DGU-20A3

オートサンブラ SIL-20A

カラム恒温槽 COT-20A

検出器 SPD-20A

カラム；SHISEIDO SILICA SG-120

カラム温度；４０℃

溶離液；n-ヘキサン／メタノール／１，２-ジクロロエタン＝９０／５／５（体積比）

流量；０．２ｍＬ／min

検出方法；UV 225nm

＜粘度（単位：mPa・s）＞

E型粘度計（東機産業株式会社製、商品名：TOKIMEC TV-30 VISCOMETER）を用いて、１°３４′×R24のサイズのローターにより、温度２５℃の条件下で、ポリウレタン樹脂溶液の粘度（単位：Pa・s）を測定した。その際のサンプル量は、１～１．２ｍＬ程度とした。

[0196] < ^1H -NMRによるアロファネート基とイソシアヌレート基とのモル比率>

下記の装置および条件にて ^1H -NMRを測定し、脂肪族ポリイソシアネートにおける、イソシアヌレート基1モルに対するアロファネート基の含有割合（アロファネート基／イソシアヌレート基のモル比率）を以下の式により算出した。なお、化学シフトppmの基準として、 D^6 -DMSO溶媒中のテトラメチルシラン（0ppm）を用いた。

装置； JNM-AL400（JEOL製）

条件； 測定周波数：400MHz、溶媒： D^6 -DMSO、溶質濃度：5質量%

イソシアヌレート基（イソシアヌレート基に直接結合するメチレン基（ CH_2 基））のプロトンの帰属ピーク（6H）：3.8ppm

アロファネート基（アロファネート基内のNH基）のプロトンの帰属ピーク（1H）：8.3～8.7ppm

アロファネート基／イソシアヌレート基（モル比率）＝アロファネート基のプロトンの帰属ピークの積分値／（イソシアヌレート基のプロトンの帰属ピークの積分値／6）

< ^{13}C -NMRによるウレトジオン基とイソシアヌレート基とのモル比率の算出>

下記の装置および条件にて ^{13}C -NMRを測定し、ポリイソシアネート誘導体またはポリイソシアネート組成物における、イソシアヌレート基1モルに対するウレトジオン基の含有割合（ウレトジオン基／イソシアヌレート基のモル比率）を以下の式により算出した。なお、化学シフトppmの基準として、 CDCl_3 溶媒中のテトラメチルシラン（0ppm）を用いた。

装置； JNM-AL400（JEOL製）

条件； 測定周波数：100MHz、溶媒： CDCl_3 、溶質濃度：50質量%

ウレトジオン基（ウレトジオン基内のCO基）の炭素の帰属ピーク（2H）

: 157.8 ppm

イソシアヌレート基（イソシアヌレート基内のC=O基）の炭素の帰属ピーク（3H）: 149.1 ppm

ウレトジオン基／イソシアヌレート基（モル比率）＝（ウレトジオン基の炭素の帰属ピークの積分値／2）／（イソシアヌレート基の炭素の帰属ピークの積分値／3）

<平均イソシアネート基数（平均官能基数）>

ポリイソシアネートの平均イソシアネート基数を、イソシアネート基濃度、固形分濃度（NV）、および、以下の装置および条件にて測定されるゲルパーミエーションクロマトグラフィーの数平均分子量から、下記式により算出した。

[0197] 平均イソシアネート基数＝ $A/B \times C/42.02$

（式中、Aは、イソシアネート基濃度を示し、Bは、固形分濃度を示し、Cは、数平均分子量を示す。）

装置：HLC-8220GPC（東ソー製）

カラム：TSKgel G1000HXL、TSKgel G2000HXL、およびTSKgel G3000HXL（東ソー製）を直列に連結した

検出器：示差屈折率計

測定条件

注入量：100 μL

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：0.8 mL/min

温度：40℃

検量線：106～22450の範囲の標準ポリエチレンオキシド（東ソー製、商品名：TSK標準ポリエチレンオキシド）

<平均水酸基数（平均官能基数）>

ポリオールのア平均官能基数を、水酸基価および数平均分子量から下記式により算出した。

[0198] 平均水酸基数 = 水酸基価 × 数平均分子量 / 56100

水酸基価は、JIS K1557-1 (2007) に準拠したA法（アセチル化法）により測定した。

[0199] 製造例1（ペンタメチレンジイソシアネート（a）の製造）

国際公開パンフレットWO2012/121291号の明細書における実施例1と同様の操作にて、99.9質量%のペンタメチレンジイソシアネート（a）（以後PDI（a）と略する場合がある。）を得た。

[0200] より具体的には、電磁誘導攪拌機、自動圧力調整弁、温度計、窒素導入ライン、ホスゲン導入ライン、凝縮器、原料フィードポンプを備え付けたジャケット付き加圧反応器に、o-ジクロロベンゼン2000質量部を仕込んだ。次いで、ホスゲン2300質量部をホスゲン導入ラインから加え、攪拌を開始した。反応器のジャケットには冷水を通し、内温を約10℃に保った。そこへ、ペンタメチレンジアミン（a）400質量部をo-ジクロロベンゼン2600質量部に溶解した溶液を、フィードポンプにて60分かけてフィードし、30℃以下、常圧下で冷ホスゲン化を開始した。フィード終了後、加圧反応器内は淡褐色スラリー状液となった。

[0201] 次いで、反応器の内液を徐々に160℃まで昇温しながら、0.25MPaに加圧し、さらに圧力0.25MPa、反応温度160℃で90分間熱ホスゲン化した。なお、熱ホスゲン化の途中で、ホスゲン1100質量部を、さらに添加した。熱ホスゲン化の過程で、加圧反応器内液は、淡褐色澄明溶液となった。熱ホスゲン化終了後、100～140℃において、窒素ガスを100L/時で通気し、脱ガスした。

[0202] 次いで、減圧下でo-ジクロロベンゼンを留去した後、同じく減圧下でペンタメチレンジイソシアネートを留去させ、純度98.7%のペンタメチレンジイソシアネート（a₀）を558質量部得た。

[0203] 次いで、ペンタメチレンジイソシアネート（a₀）558質量部、およびトリス（トリデシル）ホスファイト（城北化学製、商品名：JP-333E）をペンタメチレンジイソシアネート100質量部に対し0.02質量部を、

攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに装入し、窒素を導入しながら、常圧下で、210℃、2時間加熱処理し、純度98.3%のペンタメチレンジイソシアネート(a₁)を553質量部得た。熱処理におけるペンタメチレンジイソシアネートの収率は、99.6%であった。

[0204] 次いで、加熱処理後のペンタメチレンジイソシアネート(a₁)を、ガラス製フラスコに装入し、充填物(住友重機械工業社製、商品名:住友/スルザーラボパッキングEX型)を4エレメント充填した蒸留管、還流比調節タイマーを装着した蒸留塔(柴田科学社製、商品名:蒸留頭K型)、および、冷却器を装備する精留装置を用いて、127~132℃、2.7KPaの条件下、さらに還流しながら精留し、留出率20~80%の留分を採取し、ペンタメチレンジイソシアネート(a)を得た。PDI(a)は、電位差滴定装置を用いて、JIS K-1603-1(2007年)に準拠したトルエン/ジブチルアミン・塩酸法により純度を測定した結果、99.9質量%であった。

[0205] 製造例2(脂肪族ポリイソシアネート(A):PDIのイソシアヌレート誘導体)

攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、ペンタメチレンジイソシアネート(a)を500質量部、2,6-ジ(tert-ブチル)-4-メチルフェノールを0.25質量部、トリス(トリデシル)ホスファイトを0.25質量部装入し、60℃に昇温した。

[0206] 次いで、イソシアヌレート化触媒としてN-(2-ヒドロキシプロピル)-N,N,N-トリメチルアンモニウム-2-エチルヘキサノエートを0.1質量部添加した。1時間反応させた後、o-トルエンスルホンアミドを0.12質量部添加した(イソシアネート基の転化率:10質量%)。

[0207] その後、得られた反応液を薄膜蒸留装置(真空度0.093KPa、温度150℃)に通液して未反応のペンタメチレンジイソシアネートを除去し、さらに、得られた組成物100質量部に対し、o-トルエンスルホンアミド

を0.02質量部添加し、脂肪族ポリイソシアネート（A）を得た。

[0208] この脂肪族ポリイソシアネート（A）のイソシアネートモノマー濃度は0.5質量%、イソシアネート基濃度は25.8質量%、25℃における粘度は1500 mPa・sであった。

[0209] 製造例3（脂肪族ポリイソシアネート（B）：PDIのアルコール変性イソシアヌレート誘導体）

温度計、攪拌装置、還流管、および、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、製造例1により得られたペンタメチレンジイソシアネート（a）を500質量部、イソブチルアルコールを0.5質量部、2,6-ジ（tert-ブチル）-4-メチルフェノールを0.3質量部、トリス（トリデシル）ホスファイトを0.3質量部、それぞれ、装入し、80℃で2時間反応させた。

[0210] 次に、イソシアヌレート化触媒としてN-（2-ヒドロキシプロピル）-N,N,N-トリメチルアンモニウム-2-エチルヘキサノエートを0.05質量部配合した。イソシアネート基濃度を測定し、その濃度が48.9質量%（すなわち、転化率10質量%）に至るまで反応を継続した。50分後に所定の転化率（転化率10質量%）に達したところで、o-トルエンスルホンアミドを0.12質量部添加した。

[0211] その後、得られた反応混合液を薄膜蒸留装置（温度：150℃、真空度：0.093 kPa）に通液して未反応のペンタメチレンジイソシアネートを除去し、さらに、得られたろ物100質量部に対し、o-トルエンスルホンアミドを0.02質量部および塩化ベンゾイルを0.003質量部添加し、脂肪族ポリイソシアネート（B）を得た。

[0212] この脂肪族ポリイソシアネート（B）のイソシアネートモノマー濃度は0.5質量%、イソシアネート基濃度は24.6質量%、25℃における粘度は2000 mPa・sであった。

[0213] また、この脂肪族ポリイソシアネート（B）の¹H-NMR測定によるアロファネート基とイソシアヌレート基とのモル比率は、アロファネート基／イ

ソシアヌレート基 = $7.4 / 100$ (すなわち、アロファネート基の含有割合は、イソシアヌレート基 1 モルに対して、 0.074 モル) であった。

[0214] 製造例 4 (脂肪族ポリイソシアネート (C) : PDI のアルコール変性イソシアヌレート誘導体)

温度計、攪拌装置、還流管、および、窒素導入管を備えた 4 つ口フラスコに、製造例 1 により得られたペンタメチレンジイソシアネート (a) を 500 質量部、イソブチルアルコールを 9.6 質量部、 $2,6$ -ジ(*tert*-ブチル)- 4 -メチルフェノールを 0.3 質量部、トリス(トリデシル)ホスファイトを 0.3 質量部、それぞれ、装入し、 80°C で 2 時間反応させた。

[0215] 次に、イソシアヌレート化触媒として *N*-(2-ヒドロキシプロピル)-*N,N,N*-トリメチルアンモニウム-2-エチルヘキサノエートを 0.05 質量部配合した。イソシアネート基濃度を測定し、その濃度が、 47.1 質量% (すなわち、転化率 10 質量%) に至るまで反応を継続した。20 分後に所定の転化率 (転化率 10 質量%) に達したため、 α -トルエンスルホンアミドを 0.12 質量部添加した。

[0216] その後、得られた反応混合液を薄膜蒸留装置 (温度: 150°C 、真空度: 0.093 kPa) に通液して未反応のペンタメチレンジイソシアネートモノマーを除去し、さらに、得られたる物 100 質量部に対し、 α -トルエンスルホンアミドを 0.02 質量部および塩化ベンゾイルを 0.003 質量部添加し、脂肪族ポリイソシアネート (C) を得た。

[0217] 脂肪族ポリイソシアネート (C) のイソシアネートモノマー濃度は 0.6 質量%、イソシアネート基濃度は 23.5 質量%、 25°C における粘度は $900\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

[0218] また、このイソシアネート組成物 (C) の $^1\text{H-NMR}$ 測定によるアロファネート基とイソシアヌレート基とのモル比率は、アロファネート基/イソシアヌレート基 = $54.7 / 100$ (すなわち、アロファネート基の含有割合は、イソシアヌレート基 1 モルに対して、 0.547 モル) であった。

[0219] 製造例 5（脂肪族ポリイソシアネート（D）：PDI のウレトジオン誘導体）

温度計、攪拌装置、窒素導入管および冷却管が装着された反応機において、製造例 1 により得られたペンタメチレンジイソシアネート（a）を 500 質量部装入し、窒素を、そのペンタメチレンジイソシアネートの液相（反応液）に 1 時間導入した。その後、反応液を 150℃に昇温した。

[0220] 次に、同温度で 10 時間反応を継続した後、反応を終了させた。そして、得られた反応混合液を、薄膜蒸留装置（温度：120℃、真空度：93.3 Pa）に通液して、未反応のペンタメチレンジイソシアネートモノマーを除去し、脂肪族ポリイソシアネート（D）を得た。

[0221] 得られた脂肪族ポリイソシアネート（D）の、イソシアネートモノマー濃度は、0.5 質量%、イソシアネート基濃度は、26.5 質量%、25℃における粘度は、24 mPa・s であった。

[0222] また、この脂肪族ポリイソシアネート（D）の¹H-NMR 測定の結果、イソシアヌレート基、アロファネート基は確認されず、¹³C-NMR の測定の結果、ウレトジオン基 100% であった。

[0223] 製造例 6（脂肪族ポリイソシアネート（E1））

製造例 3 で得られた脂肪族ポリイソシアネート（B）80 質量部と、製造例 5 で得られた脂肪族ポリイソシアネート（D）20 質量部とを配合して、脂肪族ポリイソシアネート（E1）とした。

[0224] 脂肪族ポリイソシアネート（E1）のイソシアネートモノマー濃度は 0.5 質量%、イソシアネート基濃度は 25.0 質量%、25℃における粘度は 560 mPa・s であった。

[0225] また、脂肪族ポリイソシアネート（E1）の¹H-NMR 測定によるアロファネート基とイソシアヌレート基とのモル比率は、アロファネート基／イソシアヌレート基 = 5.9 / 100（すなわち、アロファネート基の含有割合は、イソシアヌレート基 1 モルに対して、0.059 モル）であった。また、¹H-NMR 測定によるウレトジオン基とイソシアヌレート基とのモル比率

は、ウレトジオン基／イソシアヌレート基＝34／100（すなわち、ウレトジオン基の含有割合は、イソシアヌレート基1モルに対して、0.34モル）であった。

[0226] 製造例7（脂肪族ポリイソシアネート（E2））

製造例3で得られた脂肪族ポリイソシアネート（B）60質量部と、製造例5で得られた脂肪族ポリイソシアネート（D）40質量部とを配合して、脂肪族ポリイソシアネート（E2）とした。

[0227] 脂肪族ポリイソシアネート（E2）のイソシアネートモノマー濃度は0.5質量%、イソシアネート基濃度は25.0質量%、25℃における粘度は150 mPa・sであった。

[0228] また、脂肪族ポリイソシアネート（E2）の¹H-NMR測定によるアロファネート基とイソシアヌレート基とのモル比率は、アロファネート基／イソシアヌレート基＝3.0／100（すなわち、アロファネート基の含有割合は、イソシアヌレート基1モルに対して、0.03モル）であった。また、¹H-NMR測定によるウレトジオン基とイソシアヌレート基とのモル比率は、ウレトジオン基／イソシアヌレート基＝60／100（すなわち、ウレトジオン基の含有割合は、イソシアヌレート基1モルに対して、0.60モル）であった。

[0229] 製造例8（ポリウレタン樹脂溶液（F）：HDI系PU溶液）

窒素雰囲気下、錨形アンカー翼、温度計および水冷式コンデンサーを備え、攪拌トルクを継続的に測定できる反応機に、予め減圧脱水処理した、PTG-2000SN（数平均分子量2000のポリテトラメチレンエーテルグリコール、保土ヶ谷化学社製）155.9質量部、および、ヘキサメチレンジイソシアネート（タケネート700 三井化学社製）39.3質量部を仕込み、攪拌速度200 rpmにて、80℃まで昇温した。

[0230] 次いで、80℃で1時間反応させた後、触媒として、オクチル酸第一錫（スタノクト）0.004質量部を添加した。同温度にてさらに2時間反応させた後、イソシアネート基濃度が6.7質量%になるまで反応させることに

より、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（f）を得た。

[0231] 次いで、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（f）を50℃まで冷却した後、攪拌速度300rpmにて、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（f）濃度が20質量%となるように、予めモレキュラーシーブス4Aを浸漬して脱水したジメチルホルムアミド（以下、DMFと略する。）781質量部を徐々に添加して、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（f）を溶解させた。

[0232] その後、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（f）のDMF溶液を再び80℃以下まで加温した。DMFにて40質量%に希釈したエチレングリコール（以下、EGと略する。）（和光純薬製 特級グレード）22.8質量部、オクチル酸第一錫0.15質量部を装入した。

[0233] 次いで、80℃にて6時間反応させた後、DMFにて40質量%に希釈したEG2.3質量部を装入した。更に80℃にて1時間反応させた。

[0234] 更に、それぞれDMFに10質量%に溶解した、イルガノックス245（BASF社製 耐熱安定剤）6.1質量部（固形分0.61質量部）、チヌビン234（BASF社製 HALS）5.1質量部（固形分0.51質量部）、および、アデカスタブLA-72（ADEKA社製 紫外線吸収剤）3.0質量部（固形分0.30質量部）を装入し、ポリウレタン樹脂溶液（F）を得た。ポリウレタン樹脂の固形分濃度は20質量%、25℃で測定した粘度は32,000mPa・sであった。

[0235] 製造例9（1,4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン）

¹³C-NMR測定によるトランス／シス比が86／14の1,4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（三菱瓦斯化学社製）（以下、1,4-BICと略する。）を原料として、冷熱2段ホスゲン化法を加圧下で実施した。

[0236] 電磁誘導攪拌機、自動圧力調整弁、温度計、窒素導入ライン、ホスゲン導入ライン、凝縮器および原料フィードポンプを備え付けたジャケット付き加圧反応器に、オルトジクロロベンゼン2500質量部を仕込んだ。次いで、ホスゲン1425質量部をホスゲン導入ラインより加え攪拌を開始した。反

応器のジャケットには冷水を通し、内温を約10℃に保った。そこへ、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン400質量部をオルトジクロロベンゼン2500質量部に溶解した溶液を、フィードポンプにて60分かけてフィードし、30℃以下、常圧下で冷ホスゲン化を実施した。フィード終了後、フラスコ内は淡褐色スラリー状液となった。

[0237] 次いで、反応器内液を60分で140℃に昇温しながら0.25MPaに加圧し、さらに圧力0.25MPa、反応温度140℃で2時間熱ホスゲン化した。また、熱ホスゲン化の途中でホスゲンを480質量部追加した。熱ホスゲン化の過程でフラスコ内液は淡褐色澄明溶液となった。熱ホスゲン化終了後、100～140℃で窒素ガスを100L/時で通気し、脱ガスした。

[0238] 次いで、減圧下で溶媒のオルトジクロロルベンゼンを留去した後、ガラス製フラスコに、充填物(住友重機械工業株式会社製、商品名:住友/スルザーラボパッキングEX型)を4エレメント充填した蒸留管、還流比調節タイマーを装着した蒸留塔(柴田科学株式会社製、商品名:蒸留頭K型)および冷却器を装備する精留装置を用いて、138～143℃、0.7～1kPaの条件下、さらに還流しながら精留し、1, 4-BICを382質量部得た。

[0239] 得られた1, 4-BICのガスクロマトグラフィー測定による純度は99.9%、APHA測定による色相は5、¹³C-NMR測定によるトランス/シス比は86/14であった。

[0240] 製造例10(ポリウレタン樹脂溶液(G):1, 4-BIC系PU溶液)

窒素雰囲気下、錨形アンカー翼、温度計および水冷式コンデンサーを備え、攪拌トルクを継続的に測定できる反応機に、予め減圧脱水処理した、PTG-2000SN(数平均分子量2000のポリテトラメチレンエーテルグリコール、保土ヶ谷化学社製)146.6質量部、および、製造例9で得た1, 4-BIC 42.7質量部を仕込み、攪拌速度200rpmにて、80℃まで昇温した。

- [0241] 次いで、80℃で1時間反応させた後、触媒として、予めオクチル酸第一錫（スタノクト）0.004質量部を添加した。同温度にてさらに2時間反応させた後、イソシアネート基濃度が6.5質量%になるまで反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（g）を得た。
- [0242] 次いで、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（g）を50℃まで冷却した後、攪拌速度300rpmにて、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（g）濃度が20質量%となるように、予めモレキュラーシーブス4Aを浸漬して脱水したDMF772質量部を徐々に添加して、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（g）を溶解させた。
- [0243] その後、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（g）のDMF溶液を再び80℃以下まで加温した。DMFにて40質量%に希釈したエチレングリコール（EG）（和光純薬製 特級グレード）20.7質量部、オクチル酸第一錫0.15質量部を装入した。80℃にて6時間反応させた後、DMFにて40質量%に希釈したEG2.3質量部を装入した。更に80℃にて1時間反応させた。
- [0244] 更に、それぞれDMFに10質量%に溶解した、イルガノックス245（BASF社製 耐熱安定剤）6.1質量部（固形分0.61質量部）、チヌビン234（BASF社製 HALS）5.1質量部（固形分0.51質量部）、および、アデカスタブLA-72（ADEKA社製 紫外線吸収剤）3.0質量部（固形分0.30質量部）を装入し、ポリウレタン樹脂溶液（G）を得た。ポリウレタン樹脂の固形分濃度は20質量%、25℃で測定した粘度は25,000mPa・sであった。
- [0245] 製造例11（ポリウレタン樹脂溶液（H）：IPDI系PU溶液（プレポリマー法）

窒素雰囲気下、錨形アンカー翼、温度計および水冷式コンデンサーを備え、攪拌トルクを継続的に測定できる反応機に、予め減圧脱水処理した、PTG-2000SN（数平均分子量2000のポリテトラメチレンエーテルグリコール、保土ヶ谷化学社製）145.6質量部、および、イソホロンジイ

ソシアネート（VESTANAT IPDI エボニック社製） 48.9 質量部を仕込み、攪拌速度 200 rpm にて、80℃まで昇温した。

[0246] 次いで、80℃で1時間反応させた後、触媒として、予めオクチル酸第一錫（スタノクト）0.004 質量部を添加した。

[0247] 同温度にてさらに2時間反応させた後、イソシアネート基濃度が6.3 質量%になるまで反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（h）を得た。

[0248] 次いで、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（h）を50℃まで冷却した後、攪拌速度 300 rpm にて、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（h）濃度が20 質量%となるように、予めモレキュラーシーブス 4A を浸漬して脱水した DMF 782 質量部を徐々に添加して、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（h）を溶解させた。

[0249] その後、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（h）の DMF 溶液を再び80℃以下まで加温した。DMF にて40 質量%に希釈したエチレングリコール（EG）（和光純薬製 特級グレード）20.2 質量部、オクチル酸第一錫0.15 質量部を装入した。80℃にて6時間反応させた後、DMF にて40 質量%に希釈した EG 2.3 質量部を装入した。更に80℃にて1時間反応させた。

[0250] 更に、それぞれDMFに10 質量%に溶解した、イルガノックス 245（BASF 社製 耐熱安定剤）6.1 質量部（固形分0.61 質量部）、チヌビン 234（BASF 社製 HALS）5.1 質量部（固形分0.51 質量部）、および、アデカスタブ LA-72（ADEKA 社製 紫外線吸収剤）3.0 質量部（固形分0.30 質量部）を装入し、ポリウレタン樹脂溶液（H）を得た。ポリウレタン樹脂の固形分濃度は20 質量%、25℃で測定した粘度は17,000 mPa・sであった。

[0251] 製造例 12（ポリウレタン樹脂溶液（I）：H₁₂MDI 系 PU 溶液）

窒素雰囲気下、錨形アンカー翼、温度計および水冷式コンデンサーを備え、攪拌トルクを継続的に測定できる反応機に、予め減圧脱水処理した、PT

G-2000SN（数平均分子量2000のポリテトラメチレンエーテルグリコール、保土ヶ谷化学社製）140.4質量部、および、ジシクロヘキシルメタン4,4'-ジイソシアナート（VESTANAT H₁₂MDI エポニック社製）55.3質量部を仕込み、攪拌速度200rpmにて、80℃まで昇温した。

[0252] 次いで、80℃で1時間反応させた後、触媒として、予めオクチル酸第一錫（スタノクト）0.004質量部を添加した。同温度にてさらに2時間反応させた後、イソシアネート基濃度が6.0質量%になるまで反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（i）を得た。

[0253] 次いで、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（i）を50℃まで冷却した後、攪拌速度300rpmにて、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（i）濃度が20質量%となるように、予めモレキュラーシーブス4Aを浸漬して脱水したDMF782質量部を徐々に添加して、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（i）を溶解させた。

[0254] その後、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（i）のDMF溶液を再び80℃以下まで加温した。DMFにて40質量%に希釈したエチレングリコール（EG）（和光純薬製 特級グレード）20.3質量部、オクチル酸第一錫0.15質量部を装入した。80℃にて6時間反応させた後、DMFにて40質量%に希釈したEG2.3質量部を装入した。更に80℃にて1時間反応させた。

[0255] 更に、それぞれDMFに10質量%に溶解した、イルガノックス245（BASF社製 耐熱安定剤）6.1質量部（固形分0.61質量部）、チヌビン234（BASF社製 HALS）5.1質量部（固形分0.51質量部）、および、アデカスタブLA-72（ADEKA社製 紫外線吸収剤）3.0質量部（固形分0.30質量部）を装入し、ポリウレタン樹脂溶液（I）を得た。ポリウレタン樹脂の固形分濃度は20質量%、25℃で測定した粘度は22,000mPa・sであった。

[0256] 製造例13（ポリウレタン樹脂溶液（J）：IPDI系PU溶液（ワン

ショット法))

窒素雰囲気下、錨形アンカー翼、温度計および水冷式コンデンサーを備え、攪拌トルクを継続的に測定できる反応機に、予め減圧脱水処理した、PTG-2000SN（数平均分子量2000のポリテトラメチレンエーテルグリコール、保土ヶ谷化学社製）145.6質量部、および、イソホロンジイソシアネート（VESTANAT IPDI エボニック社製）48.9質量部、予めモレキュラーシーブス4Aを浸漬して脱水したDMF 307質量部、エチレングリコール8.8質量部を仕込み、攪拌速度200rpmにて、80℃まで昇温した。次いで、80℃で1時間反応させた後、触媒として、予めオクチル酸第一錫（スタノクト）0.20質量部を添加した。

[0257] 同温度にてさらに10時間反応させた後、ポリウレタン樹脂濃度が20質量%になるよう、DMF 489質量部を添加した。

[0258] 更に、それぞれDMFに10質量%に溶解した、イルガノックス245（BASF社製 耐熱安定剤）6.1質量部（固形分0.61質量部）、チヌビン234（BASF社製 HALS）5.1質量部（固形分0.51質量部）、および、アデカスタブLA-72（ADEKA社製 紫外線吸収剤）3.0質量部（固形分0.30質量部）を装入し、ポリウレタン樹脂溶液（J）を得た。ポリウレタン樹脂の固形分濃度は20質量%、25℃で測定した粘度は12,000mPa・sであった。

[0259] 製造例14（ポリウレタン樹脂溶液（K）：1,4-BIC系PU溶液（ポリウレタンウレア））

窒素雰囲気下、錨形アンカー翼、温度計および水冷式コンデンサーを備え、攪拌トルクを継続的に測定できる反応機に、予め減圧脱水処理した、PTG2000SN 130.7質量部、および、製造例9で得た1,4-BIC 19.0質量部を仕込み、攪拌速度200rpmにて、60℃まで昇温した。

[0260] 次いで、80℃で1時間反応させた後、触媒として、オクチル酸第一錫（スタノクト）0.004質量部を添加した。

[0261] 同温度においてイソシアネート基濃度が1.83質量%になるまで反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(k)を得た。

[0262] 次いで、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(k)を50℃まで冷却した後、攪拌速度300rpmにて、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(k)濃度が15.3質量%となるように、予めモレキュラーシーブス4Aを浸漬していたDMF829質量部を徐々に添加して、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(k)を溶解させた。

[0263] その後、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(k)のDMF溶液を15℃以下まで冷却した。30℃を越えないように、エチレンジアミン(和光純薬製)1.57質量部、1,2-プロパンジアミン(和光純薬製)0.49質量部、および、ジエチルアミン(和光純薬製)0.48質量部との混合アミンの10質量%DMF溶液を滴下して、混合アミン溶液を滴下後、50℃まで昇温し、同温度にて1時間、鎖伸長反応させた。

[0264] 更に、それぞれDMFに10質量%に溶解した、イルガノックス245(BASF社製 耐熱安定剤)6.1質量部(固形分0.61質量部)、チヌビン234(BASF社製 HALS)5.1質量部(固形分0.51質量部)、および、アデカスタブLA-72(ADEKA社製 紫外線吸収剤)3.0質量部(固形分0.30質量部)を装入しポリウレタン樹脂溶液(K)を得た。ポリウレタン樹脂溶液(K)の固形分濃度は15.2質量%、25℃で測定した粘度は47000mPa・sであった。

[0265] 実施例1

予め、厚さ2mmのシート金型および厚さ15mmの5cm角ブロック金型の表面に、製造例10で調製したポリウレタン樹脂溶液(G)を、アプリケーションを用いて0.1mm程度の厚みに均一に塗布した。次いで、窒素気流下の80℃のオーブン中で、1時間程度、溶剤を揮発させ、20μm程度の均一なポリウレタン膜(コート層)を形成した。

[0266] その後、80℃に調整した非晶質ポリテトラメチレンエーテルグリコール

(旭化成せんい社製、商品名：PTXG-1800) 91.9質量部、および、製造例2で得られた脂肪族ポリイソシアネート(A) 8.1質量部(水酸基に対するイソシアネート基の当量比($\text{NCO}/\text{水酸基}$) = 0.49)と、さらに、イルガノックス245(BASF社製 耐熱安定剤) 0.3質量部、チヌビン234(BASF社製 HALS) 0.15質量部、および、アデカスタブルA-72(ADEKA社製 紫外線吸収剤) 0.15質量部、触媒のジラウリン酸ジブチルスズ(IV)(和光純薬工業社製) 0.01質量部、および、消泡剤(ビックケミー・ジャパン社製、商品名：BYK-088) 0.01質量部とを、ステンレス容器に入れ、スリーワンモータ(新東科学社製、商品名：HEIDOM FBL3000)を使用して、700rpmの撹拌下、1分間撹拌混合した。その後、直ちに減圧脱泡し、混合液中の泡を取り除いた後、80℃に温調した各金型(コート層形成済)に泡が入らないように注意しながら、混合液を流し込み、80℃にて2時間反応させ、ゲル層を形成した。

[0267] その後、得られた成形体を金型から取り外し、コート層が形成されていない面(露出面)に、ポリウレタン樹脂溶液Gを刷毛で塗布し、80℃の窒素気流下で、1時間程度、乾燥させ、コート層を形成した。これにより、ポリウレタンゲル(A)を得た。

[0268] このポリウレタンゲル(A)を、23℃、相対湿度55%の室内にて7日間静置した後、各種物性測定に供した。

[0269] 実施例2～4、8～15、19～22、および、比較例1～3

表1～3に示す処方に変更した以外は、実施例1と同様の方法によって、ポリウレタンゲル(B)～(D)、(H)～(O)、(P)～(R)、(Z)、(AA)～(AC)を得た。

[0270] 実施例5

特許第3905638公報の実施例2記載の方法により、ホスファゼニウム化合物を触媒として、ジプロピレングリコールにプロピレンオキシドを付加重合し、水酸基価31.2mg KOH/gのポリオキシジプロピレングリコ

ールを得た。

[0271] 次いで、得られたポリオキシプロピレングリコールと、非晶質ポリテトラメチレンエーテルグリコール（旭化成せんい社製、商品名：PTXG-1800）とを用い、表1～3に示す処方に変更し、さらに、ゲル層の硬化条件を80℃5時間に変更した以外は、実施例1と同様の方法によって、ポリウレタンゲル（E）を得た。

[0272] 実施例6および7

表1～3に示す処方に変更し、さらに、ゲル層の硬化条件を50℃2時間に変更した以外は、実施例1と同様の方法によって、ポリウレタンゲル（F）および（G）を得た。

[0273] 実施例16

金型に対してポリウレタン樹脂溶液（G）を1mm程度の厚みに均一に塗布し、窒素気流下の80℃のオーブン中で、1時間程度、溶剤を揮発させ、200μm程度の均一なポリウレタン膜（コート層）を形成した他は、実施例2と同様の方法により、ポリウレタンゲル（U）を得た。

[0274] 実施例17

金型に対してポリウレタン樹脂溶液（G）を2.5mm程度の厚みに均一に塗布し、窒素気流下の80℃のオーブン中で、1時間程度、溶剤を揮発させ、500μm程度の均一なポリウレタン膜（コート層）を形成した他は、実施例2と同様の方法により、ポリウレタンゲル（V）を得た。

[0275] 実施例18

金型に対してポリウレタン樹脂溶液（G）を1mm程度の厚みに均一に塗布し、窒素気流下の80℃のオーブン中で、1時間程度、溶剤を揮発させ、200μm程度の均一なポリウレタン膜を形成した他は、実施例13と同様の方法により、ポリウレタンゲル（W）を得た。

[0276] 比較例4

金型に対してポリウレタン樹脂溶液（F）を塗布せず、コート層を形成しない以外は、実施例2と同様の方法により、ポリウレタンゲル（S）を得た。

。

[0277] 比較例 5

ポリウレタン樹脂溶液（J）に代えて、アクトコール T-3000（分子量 3000 のオキシプロピレントリオール 三井化学社製）100 質量部、イソホロンジイソシアネート（VESTANAT IPDI エボニック社製）11.3 質量部、トリエチレンジアミンを 0.05 質量部、および、消泡剤（ビックケミー・ジャパン社製、商品名：BYK-088）0.01 質量部を混合した組成物を用い、その混合組成物を、予め、厚さ 2 mm のシート金型および厚さ 15 mm の 5 cm 角ブロック金型の表面に、アプリケーションを用いて 20 μ m 程度の厚みに均一に塗布し、窒素気流下の 80℃ のオーブン中で 30 分間反応させて、均一なポリウレタン膜（コート層）を形成した以外は、比較例 1 と同様の方法によりポリウレタンゲル（T）を得た。

[0278] 比較例 6

ポリウレタン樹脂溶液（J）を 1 mm 程度の厚みに均一に塗布し、窒素気流下の 80℃ のオーブン中で、1 時間程度、溶剤を揮発させ、200 μ m 程度の均一なポリウレタン膜（コート層）を形成した他は、比較例 1 と同様の方法により、ポリウレタンゲル（X）を得た。

[0279] 比較例 7

混合組成物を、予め、厚さ 2 mm のシート金型および厚さ 15 mm の 5 cm 角ブロック金型の表面に 200 μ m 程度の厚みに均一に塗布し、窒素気流下の 80℃ のオーブン中で 30 分間反応させて、均一なポリウレタン膜を形成させた以外は、比較例 5 と同様の方法によりポリウレタンゲル（Y）を得た。

[0280] <<評価>>

<硬度（単位：C）>

ブロック金型で得られたポリウレタンゲルの硬度を、JIS K 7312（1996 年）のタイプ C 硬さ試験により測定した。

[0281] <タックの評価>

ブロック金型で得られたポリウレタンゲルを、ポリプロピレン板（PP板）上に並べて、23℃、相対湿度55%の室内にて1日静置した。

[0282] 次いで、PP板を逆さまに反転し、落下状況からタック性を評価した。

[0283] なお、評価の基準を下記する。

5：反転する最中に滑り出し、そのまま落下する。

4：反転した瞬間に落下する。

3：反転した後、数秒張り付き、落下する。

2：反転した後、1分以上張り付いた後、落下する。

1：5分以上、落下しない。

[0284] <触感評価>

ブロック金型で得られたポリウレタンゲル（5cm角、15mm厚み）の中心を、直径3cmの円柱棒を用いて、室温にて25%圧縮した。10分間の圧縮後、開放してから元の状態に戻るまでの時間を計測した。その時間が短いほど、人の肌のような柔軟性および弾力性を有するとして評価した。評価の基準を下記する。

5：10秒以内

4：30秒以内（10秒より長い）

3：1分以内（30秒より長い）

2：5分以内（1分より長い）

1：5分より長い

変形：タックが大きく、円柱棒に密着し、取り外す際に変形して評価不可能。

[0285] <外観>

ポリウレタンゲルの外観（透明性）を、目視で評価した。

[0286] <破断強度（単位：kPa）>

シート金型で得られたポリウレタンゲルを、JIS-3号ダンベルにて打ち抜いた。

[0287] 次いで、引張試験機（エー・アンド・デイ社製、モデル：RTG-131

0) を用いて、23℃、相対湿度55%の雰囲気下、引張速度300mm/min、チャック間距離20mmの条件で引張試験した。これにより、破断強度を測定した。

[0288] <破断伸度（単位：％）>

破断強度と同様の条件にて引張試験し、破断伸度を測定した。

[0289] <引裂強度（単位：kN/m）>

シート金型で得られたポリウレタンゲルを、JIS-B型ダンベルにて打ち抜いた。次いで、破断強度と同様の条件にて引張試験し、引裂強度を測定した。

[0290] <耐熱試験>

各ポリウレタンゲルを100℃で10日間保管し、熱曝露させた。

[0291] その後、外観を目視で確認し、また、上記の方法によって触感およびタックを評価した。

[0292] さらに、上記の方法により、破断強度、破断伸度および引裂強度を測定し、それらの保持率を下記式により求めた。

[0293] 保持率（％） = （熱曝露の後の物性値／熱曝露の前の物性値）× 100

[0294]

[表1]

表1		No.	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
ポリウレタンゲル	脂肪族ポリイソシアネート(A)	製造例2	0.49	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	脂肪族ポリイソシアネート(B)	製造例3	-	0.51	0.51	0.53	0.54	0.61	0.65	0.51	0.51	0.51
	脂肪族ポリイソシアネート(C)	製造例4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	脂肪族ポリイソシアネート(E1)	製造例6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	脂肪族ポリイソシアネート(E2)	製造例7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	HDI 3量体	D-170N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	IPDI モノマー	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	HDI モノマー	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	官能基数	-	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
	非晶性ポリテトラメチレンエーテルグリコール	PTXG	1	1	1	1	0.97	0.80	0.80	1	1	1
ポリオール	3官能性ポリオキシアルキレンポリオール	EP-505S	-	-	-	-	-	0.05	0.05	-	-	-
	ポリオキシエチレンモノメチルエーテル	M-550	-	-	-	-	-	0.15	0.15	-	-	-
	2官能性ポリオキシアルキレンポリオール	ED-26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ポリオキシアルキレングリコールA	-	-	-	-	-	0.03	-	-	-	-	-
	3官能性ポリオキシアルキレングリコール	T-3000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ポリウレタン樹脂溶液			G	F	G	G	G	G	G	H	I	J
評価	コート層		1	1	1	10	15	1	10	1	1	1
	硬度(G)		5	4	5	5	4	5	5	5	5	5
	触感評価		透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明
	外観		5	5	5	5	5	5	5	5	4	4
	タック性		5	5	5	5	5	5	5	5	4	4
	破断強度(kPa)		1150	880	1250	1450	1630	900	1050	920	820	850
	破断伸度(%)		680	520	620	550	410	850	730	480	510	380
	引裂強度(kN/m)		2	1.5	2.4	2.9	3.1	1.8	2.7	1.6	1.8	1.2
	触感評価		5	4	5	5	4	5	5	4	4	変形
	外観変化		無	やや白濁	無	無	無	無	無	無	無	無
耐熱試験	タック性		5	5	5	5	5	5	5	4	4	3
	破断強度保持率(%)		92	88	93	95	96	92	96	78	82	76
	破断伸度保持率(%)		97	93	99	99	98	95	98	90	95	91
	引裂強度保持率(%)		95	88	95	97	97	93	96	80	82	78

[0295]

[表2]

表2

No.	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
ポリウレタンゲル	脂防族ホリイソシアネート(A)	製造例2	-	-	-	-	-	-	-
	脂防族ホリイソシアネート(B)	製造例3	-	-	-	-	-	-	-
	脂防族ホリイソシアネート(C)	製造例4	0.53	-	-	0.60	0.65	-	-
	脂防族ホリイソシアネート(E1)	製造例6	-	0.51	-	-	-	0.67	-
	脂防族ホリイソシアネート(E2)	製造例7	-	-	-	-	-	-	0.70
	HDI 3量体	D-170N	-	0.48	-	-	-	-	-
	IPDI モノマー	-	-	-	-	-	-	-	-
	HDI モノマー	-	-	-	-	-	-	-	-
	官能基数	2.8	2.9	3.4	3.1	3.1	2.8	2.9	2.5
	非晶性ホリイソシアネート/グリコール PTXG	1	1	1	-	1	1	1	1
ポリオール	3官能性ホリイソシアネート/グリコール EP-505S	-	-	-	1	-	-	-	-
	ホリイソシアネート/グリコール M-550	-	-	-	-	-	-	-	-
	2官能性ホリイソシアネート/グリコール ED-26	-	-	-	-	-	-	-	-
	ホリイソシアネート/グリコール A	-	-	-	-	-	-	-	-
	3官能性ホリイソシアネート/グリコール T-3000	-	-	-	-	-	-	-	-
	ポリウレタン樹脂溶液	G	G	G	G	K	G	G	G
	硬度 (G)	1	1	1	5	1	10	20	20
	触感評価	5	5	5	4	5	5	5	5
	外観	透明	透明	不透明	透明	透明	透明	透明	透明
	タック性	5	5	5	5	5	5	5	5
評価	破断強度 (kPa)	1090	1070	980	1080	1420	1250	1200	1120
	破断伸び (%)	670	720	550	380	580	610	600	590
	引裂強度 (kN/m)	2.1	1.9	2	1.4	2.8	2.6	2.2	2
	耐熱試験	触感評価	4	4	3	5	5	5	5
		外観変化	無	無	無	無	無	無	無
		タック性	5	5	5	5	5	5	5
		破断強度保持率 (%)	91	92	85	94	95	93	90
		破断伸び保持率 (%)	99	98	95	95	99	98	94
		引裂強度保持率 (%)	93	93	88	92	97	94	92

[0296]

[表3]

No.		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
表3	ポリウレタンゲル	P	Q	R	S	T
	脂肪族ホリイソシアネート(A)	-	-	-	-	-
	製造例2					
	脂肪族ホリイソシアネート(B)	-	-	-	0.51	-
	製造例3					
	脂肪族ホリイソシアネート(C)	-	-	-	-	-
	製造例4					
	脂肪族ホリイソシアネート(E1)	-	-	-	-	-
	製造例6					
	脂肪族ホリイソシアネート(E2)	-	-	-	-	-
	製造例7					
ゲル層処方(当量比)	HDI 3量体	-	-	-	-	-
	D-170N					
	IPDI モノマー	0.63	0.63	-	-	0.63
	HDI モノマー	-	-	0.60	-	-
	官能基数	2.0	2.0	2.0	3.1	2.0
	非晶性ホリトリメチレンジイソシアネート	-	-	-	1	-
	PTXG					
	3官能性ホリキソシアネート	-	-	-	-	-
	EP-505S					
	ホリキシエチレンモノメチルエーテル	-	-	-	-	-
ポリオール	M-550					
	2官能性ホリキソシアネート	-	-	-	-	-
	ED-26					
	ホリキソシアネート	-	-	-	-	-
	ホリキソシアネート	-	-	-	-	-
	ホリキソシアネート	-	-	-	-	-
	ホリキソシアネート	-	-	-	-	-
	ホリキソシアネート	-	-	-	-	-
	ホリキソシアネート	-	-	-	-	-
	ホリキソシアネート	-	-	-	-	-
コート層	3官能性ホリキソシアネート	1	1	-	-	1
	T-3000					
	ポリウレタン樹脂溶液	J	G	G	なし	IPDI / T-3000
	硬度 (G)	3	3	1	1	3
	触感評価	3	3	3	変形	3
	外観	透明	透明	不透明	透明	透明
	タック性	4	4	4	1	1
	破断強度 (kPa)	380	450	470	950	360
	破断伸び (%)	220	330	380	1000	240
	引裂強度 (kN/m)	0.5	0.8	0.9	2.1	0.5
評価	触感評価	変形	変形	変形	変形	変形
	外観変化	白濁	やや白濁	無	無	無
	タック性	1	2	2	1	1
	破断強度保持率 (%)	48	52	80	90	50
	破断伸び保持率 (%)	82	88	95	98	82
	引裂強度保持率 (%)	58	58	88	92	55

[0297]

[表4]

表4											
No.			実施例3	実施例16	実施例17	実施例13	実施例18	比較例1	比較例6	比較例5	比較例7
ポリウレタンゲル											
ゲル層処方(当量比)	イソシアネート	脂族ポリイソシアネート(B)	0.51	0.51	0.51	-	-	-	-	-	-
		HDI 3量体	-	-	-	0.48	0.48	-	-	-	-
		IPDI モノマー	-	-	-	-	-	0.63	0.63	0.63	0.63
		官能基数	3.1	3.1	3.1	3.4	3.4	2.0	2.0	2.0	2.0
	オポリアル	非晶性ポリテトラメチレンエーテルグリコール	1	1	1	1	1	-	-	-	-
		3官能性ポリオキシプロピレングリコール	-	-	-	-	-	1	1	1	1
ポリウレタン樹脂溶液			G	G	G	G	G	J	J	IPDI/T-3000	IPDI/T-3000
コート層											
	厚み	μm	20	200	500	20	200	20	200	20	200
	硬度(G)		1	1	1	1	2	3	3	3	3
	触感評価		5	5	4	5	4	3	2	3	1
	外観		透明	透明	透明	不透明	不透明	透明	透明	透明	透明
	タック性		5	5	5	5	5	4	5	1	3
評価	破断伸度(%)		620	550	380	550	540	220	160	240	120
	耐熱試験	触感評価	5	5	4	4	4	変形	1	変形	1
		外観変化	無	無	無	無	無	白濁	白濁	無	無
		タック性	5	5	5	5	5	1	3	1	2
		破断伸度保持率(%)	99	99	98	95	94	82	70	82	64

[0298] 表中の略号の詳細を下記する。

D-170N：ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体（HDI系ポリイソシアヌレート誘導体）、商品名タケネートD-170N、イソシアネート基濃度20.7質量%、三井化学社製

PTXG：非晶質ポリテトラメチレンエーテルグリコール、商品名PTXG-1800、旭化成せんい社製、平均官能基数2

EP-550S：エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体の3官能性ポリオキシアルキレンポリオール、商品名アクトコールEP-505S、三井化学社製、平均官能基数3

M-550：ポリオキシエチレンモノメチルエーテル、商品名ユニオックスM-550、日油社製、平均官能基数1

ED-26：エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体の2官能性ポリオキシアルキレンポリオール、アクトコールED-26、三井化学社製、平均官能基数2

T-3000：3官能性ポリオキシプロピレントリオール、商品名アクトコールT-3000、三井化学社製、平均官能基数3

なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記の請求の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0299] 本発明のポリウレタンゲルは、防振・免振部材、衝撃吸収部材、緩衝部材、表面保護部材、クッション材、肘あて、腕あて、スイッチ類、ロボット部材、ロボット表皮、マネキン、モビリティの部材、パット類、衣料部材、航空機部材、化粧用品、医療器具、おむつや床ずれ防止材など介護・衣料用品、ウェアブル素材、フレームなどのアイウェア、アイウェアの耳・鼻パッド、イヤホン、ヘッドフォン、グリップなどのスポーツ部材、玩具、遊具、ヘルメットなどの保護具、家具、柔軟センサー、シート、柔軟ロッド、不織布、フェルトとの複合材、靴底、靴擦れ防止、アクチュエーター、人肌ゲル

などとして、好適に用いることができ、とりわけ、人肌ゲル、パット類、クッション材として好適に用いることができる。

符号の説明

- [0300] 1 ポリウレタンゲル
 2 ゲル層
 3 コート層

請求の範囲

- [請求項1] ゲル層と、前記ゲル層を被覆するコート層とを備え、
 前記ゲル層は、平均官能基数が2.0を超過する脂肪族ポリイソシアネートと、平均官能基数が3.0以下のポリオールとを少なくとも反応させることにより得られ、
 前記コート層は、脂肪族ジイソシアネートおよび／または脂環族ジイソシアネートと、2官能性活性水素化合物とを少なくとも反応させることにより得られることを特徴とする、ポリウレタンゲル。
- [請求項2] 前記平均官能基数が2.0を超過する脂肪族ポリイソシアネートの、
 、
 平均官能基数が、2.5以上4.0以下であることを特徴とする、
 請求項1に記載のポリウレタンゲル。
- [請求項3] 前記平均官能基数が2.0を超過する脂肪族ポリイソシアネートが、
 、
 脂肪族ポリイソシアネートのイソシアヌレート誘導体であることを
 特徴とする、請求項1に記載のポリウレタンゲル。
- [請求項4] 前記脂肪族ポリイソシアネートのイソシアヌレート誘導体が、ペン
 タメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体であることを
 特徴とする、請求項3に記載のポリウレタンゲル。
- [請求項5] 前記脂肪族ジイソシアネートおよび／または脂環族ジイソシアネートが、脂環族ジイソシアネートであることを特徴とする、請求項1に
 記載のポリウレタンゲル。
- [請求項6] 前記脂環族ジイソシアネートが、ビス（イソシアナトメチル）シク
 ロヘキサンであることを特徴とする、請求項5に記載のポリウレタン
 ゲル。
- [請求項7] 前記平均官能基数が3.0以下のポリオールが、モノオールを含有
 することを特徴とする、請求項1に記載のポリウレタンゲル。
- [請求項8] 前記コート層が、500 μm 以下であることを特徴とする、請求項

1 に記載のポリウレタンゲル。

[請求項9]

平均官能基数が2.0を超過する脂肪族ポリイソシアネートと、平均官能基数が3.0以下のポリオールとを反応させてゲル層を得る工程、および、

脂肪族ジイソシアネートおよび／または脂環族ジイソシアネートと、2官能性活性水素化合物とを反応させてコート層を得る工程を備え、

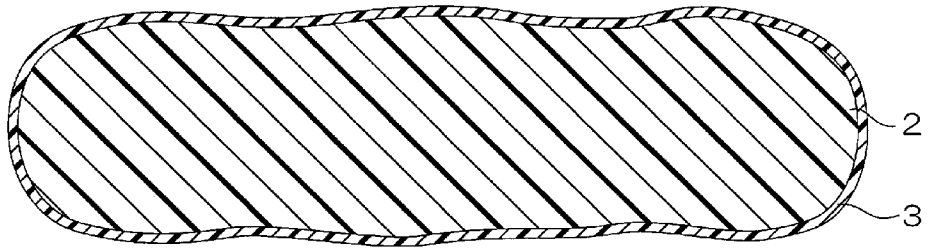
前記コート層を得る工程は、

前記脂肪族ジイソシアネートおよび／または脂環族ジイソシアネートと、前記2官能性活性水素化合物の一部とを、前記2官能性活性水素化合物の一部中の活性水素基に対する、前記脂肪族ジイソシアネートおよび／または脂環族ジイソシアネート中のイソシアネート基の当量比が1.0を超過する割合で反応させてイソシアネート基末端プレポリマーを得る工程、および、

前記イソシアネート基末端プレポリマーと、前記2官能性活性水素化合物の残部とを反応させてコート層を得る工程を備えることを特徴とする、ポリウレタンゲルの製造方法。

[図1]

図1



1

[図2]

図2A

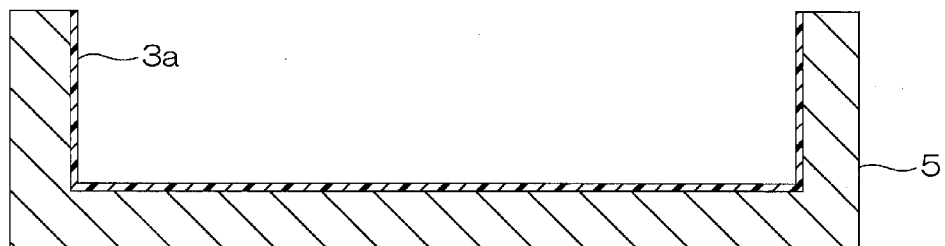


図2B

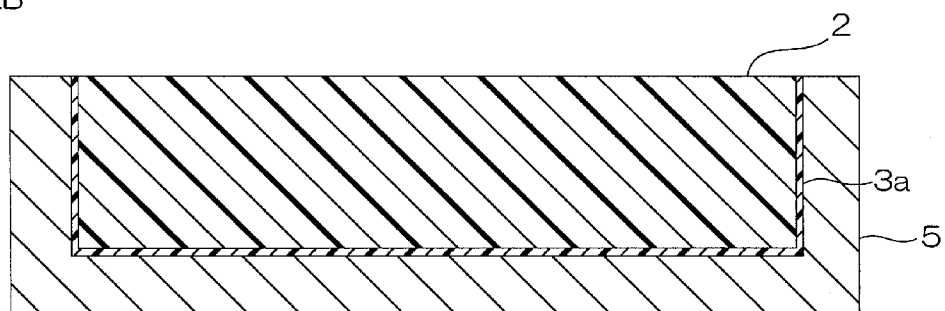


図2C

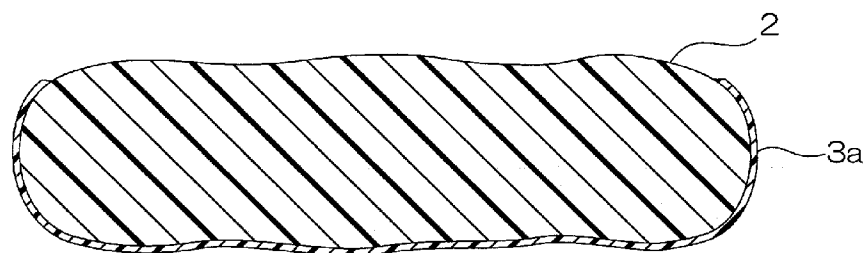
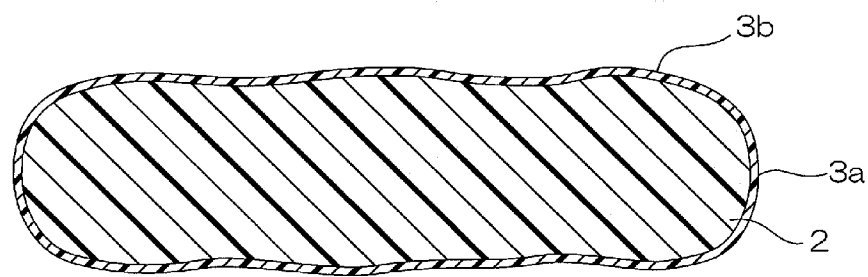


図2D



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070269

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/40(2006.01)i, C08G18/10(2006.01)i, C08G18/28(2006.01)i, C08G18/72(2006.01)i, C08G18/79(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B27/40, C08G18/10, C08G18/28, C08G18/72, C08G18/79

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

B32B1/00-43/00, C08G18/10, C08G18/28, C08G18/72, C08G18/79

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<u>X</u> Y	JP 2015-010139 A (Yugen Kaisha Nanshin Kako), 19 January 2015 (19.01.2015), claims; paragraphs [0001], [0009], [0014], [0016]; examples (Family: none)	<u>1-2, 5, 8</u> 3-4, 6-7, 9
<u>Y</u> A	JP 2011-079985 A (DIC Corp.), 21 April 2011 (21.04.2011), claims; paragraphs [0001], [0009] to [0010], [0013] (Family: none)	<u>3-4, 6-7, 9</u> 1-2, 5, 8
A	JP 2013-049852 A (Nitto Denko Corp.), 14 March 2013 (14.03.2013), entire text & US 2013/0052461 A1 & EP 2565245 A2	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 September 2016 (12.09.16)

Date of mailing of the international search report
20 September 2016 (20.09.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B27/40(2006.01)i, C08G18/10(2006.01)i, C08G18/28(2006.01)i, C08G18/72(2006.01)i, C08G18/79(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B27/40, C08G18/10, C08G18/28, C08G18/72, C08G18/79

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

B32B1/00-43/00, C08G18/10, C08G18/28, C08G18/72, C08G18/79

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
<u>X</u> Y	JP 2015-010139 A (有限会社南信化工) 2015.01.19, 特許請求の範囲、【0001】、【0009】、【0014】、【0016】、実施例 (ファミリーなし)	<u>1-2, 5, 8</u> 3-4, 6-7, 9
<u>Y</u> A	JP 2011-079985 A (D I C 株式会社) 2011.04.21, 特許請求の範囲、【0001】、【0009】 - 【0010】、【0013】 (ファミリーなし)	<u>3-4, 6-7, 9</u> 1-2, 5, 8

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.09.2016

国際調査報告の発送日

20.09.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

清水 晋治

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

3535

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-049852 A (日東電工株式会社) 2013.03.14, 全文 & US 2013/0052461 A1 & EP 2565245 A2	1-9