(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
2014 年 11 月 20 日(20.11.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/185212 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/40 (2006.01) *A61Q 19/00* (2006.01)
A61K 8/87 (2006.01) *C09D 5/00* (2006.01)
A61K 9/70 (2006.01) *C09D 5/02* (2006.01)
A61K 47/34 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/060933

(22) 国際出願日: 2014 年 4 月 17 日(17.04.2014)

(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 2013-102038 2013 年 5 月 14 日(14.05.2013) JP

(71) 出願人: 王子ホールディングス株式会社 (OJI HOLDINGS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1040061 東京都中央区銀座４丁目７番５号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小田 麻実 (ODA Asami); 〒1358558 東京都江東区東雲一丁目１０番６号 王子ホールディングス株式会社 東雲研究センター内 Tokyo (JP). 西村 匡樹 (NISHIMURA Masaki); 〒1358558 東京都江東区東雲一丁目１０番６号 王子ホールディングス株式会社 東雲研究センター内 Tokyo (JP). 高橋 義之 (TAKAHASHI Yoshiyuki); 〒1358558 東京都江東区東雲一丁目１０番６号 王子ホールディングス株式会社 東雲研究センター内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (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, LT, 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, 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**: GEL COMPOSITE SHEET

(54) 発明の名称 : ゲル複合シート

(57) **Abstract**: The present invention pertains to a gel composite sheet having a hydrogel layer, a plasma layer, and a base material sheet substantially comprising plastic. The gel composite sheet is characterized by: the base material sheet and the hydrogel layer being laminated via the plasma layer; the hydrogel layer including a hydrophilic polymer (A) and water; and the plasma layer substantially comprising a cationic urethane resin. As a result of the present invention, a gel composite sheet can be provided that is capable of being used in a wide variety of fields as a result of having a hydrogel layer adhered with sufficient adhesive force to a plastic film surface.

(57) 要約: 本発明は、プラスチックから実質的になる基材シートと、ヒドロゲル層と、プライマー層とを有するゲル複合シートであって、前記基材シートと前記ヒドロゲル層が、前記プライマー層を介して積層されており、前記ヒドロゲル層が、親水性重合体（Ａ）と、水とを含み、前記プライマー層が、カチオン性ウレタン樹脂から実質的になることを特徴とする、ゲル複合シートに関する。本発明によれば、プラスチックフィルム面にヒドロゲル層が十分な接着力で密着しているため、幅広い分野に応用可能なゲル複合シートを提供することができる。

WO 2014/185212 A1

明　細　書

発明の名称 ： ゲル複合シート

技術分野

[0001] 本発明は、打ち身、捻挫、肩こり等の慢性疼痛や発熱、頭痛等を緩和する目的、あるいは化粧用の目的で身体表面に直接貼着して使用される含水ゲルを、本質的には疎水性であるプラスチックフィルム上にシート状に重ね合わせて形成されているゲル複合シートに関する。特に、本発明は、十分な接着力で互いを接着させることが困難な含水ゲルと、疎水性基材シートとを、十分な接着力で密着させることを可能とするゲル複合シートの製造方法と、それにより製造されるゲル複合シートに関する。

本発明は、２０１３年５月１４日に日本国に出願された、特願２０１３－１０２０３８号に基づいて優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 皮膚を健康的に保ち、老化や乾燥などから保護するために身体表面に直接貼り付ける製品として、水分を含む材料をゼリー状あるいはゲル状に加工した製品が広く用いられている。特に、シート状に加工されたゲル製品は扱いが容易であり、手指が汚れにくいという特徴を有している。また、シート状に加工されたゲル製品は、比較的長時間にわたり皮膚を保護する目的、あるいは皮膚を健康的に保つための有効成分を皮膚に接触・浸透させる目的で広く用いられている。

[0003] ゼリー状あるいはゲル状の含水物質を身体貼付用のシート状製品に加工した場合、身体表面に直接貼付する側とは反対側の面は、プラスチックフィルムや不織布によって覆われている。このような身体貼付用のシート状製品は、通常、プラスチックフィルムや、不織布の上に、ゲル層を形成する方法によって製造される。不織布は細い繊維からなり、ゲルを前記不織布に塗布した場合、繊維間にゲルの一部が流れ込み、そこでゲルの架橋が進行する。その結果、ゲルは不織布と強く密着して一体的なゲル複合シートを形成するこ

とができる。不織布はその繊維間から水分を大気中に逃がすという性質を有するため、前記ゲル層が含水ゲル層である場合は使用中に次第に水分が失われていく。この現象をうまく利用したのが発熱時などに身体に貼って使用する冷却ゲルシートである。しかし、他の用途では、この水分が失われていくという現象は含水ゲル製品の安定利用の面で好ましくない場合もある。

[0004] 化粧品や医療品の場合は、含水ゲルの水分の蒸散を防ぐことの出来るプラスチックシートが使用されることが多い。しかし、プラスチックシートは本質的に疎水性で、かつ、その表面も特殊な加工をしない限り、通常は平滑であるので、ゲルとの絡み合いを利用して含水ゲル層を密着させることはできない。プラスチックシートの表面を繊維状に加工したり、あるいは、代替の構造を作ってゲル層を物理的につなぐことで、含水ゲル層とフィルムとの密着を図る技術や、それを利用した製品も実用化されているが、使えるフィルムが限られているか、あるいは加工が複雑でかなりの費用がかかるなどの欠点がある。

[0005] 一方、フィルムの表面に付加的な層、すなわちプライマー層を塗布・形成して、この層によって含水ゲルと本質的に疎水性のプラスチックフィルムを密着させようとする技術開発も行われている。特許文献１には、プライマー層としてアミノ基を含有するモノエチレン系不飽和ラジカル重合性モノマーと（メタ）アクリル酸アルキルエステルとの共重合体を用いる技術が開示されている。

[0006] 特許文献２には、プライマー層としてポリエステル系ポリウレタン樹脂を含む層を用いる技術が開示されている。さらに特許文献３には、プライマー層としてカチオン型アクリルエマルジョンからなる層を用いる技術が開示されている。また、特許文献４には、プライマー層として親水基を有する飽和ポリエステル樹脂とビニル単量体とを重合させて得られる水分散性変性飽和ポリエステル樹脂層を用いる技術が開示されている。

[0007] 特許文献１に開示されている技術において、アミノ基を含有するモノエチレン系不飽和ラジカル重合性モノマーは、プライマー層の親水性を調整する

ために入れられている。特許文献１には、プライマー層を構成する共重合体が、アミノ基を含有するモノエチレン系不飽和ラジカル重合性モノマーを含むことにより、プライマー層の親水性を調整して含水性接着剤層と疎水性の支持体に対する高い接着性が得られることが開示されている。また、特許文献１には、前記アミノ基を含有するモノエチレン系不飽和ラジカル重合性モノマーは、必要に応じて塩酸などによって第４級アンモニウム塩としたものを用いても良いことが開示されている。しかしながら、特許文献１に記載の発明の本質は、第３級アミンを前記重合性モノマーとして用いることである。従って、第３級アミンを塩酸などで処理してカチオンとしたものは、塗料や塗工層のｐＨによっては、その塩構造を保持できない。さらに前記プライマー層は、基本的にはアクリル系の共重合体であり、このようなアクリル系の共重合体は本質的に硬く、例えば柔軟で伸縮性のある材料と共に用いた場合には、材料の伸びに追随することができない。

[0008] 特許文献２は、ポリエステル系ポリウレタン樹脂をプライマー層として用いる技術が開示されている。しかしながら、このプライマー層によってフィルムと密着させようとする粘着層は、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤であり含水ゲル層ではない。

[0009] 特許文献３に開示されている技術は、プライマー層を形成する材料として、特許文献１と同様にアクリル系のポリマーを基本構造とするエマルジョンを用いている。そのため、前記エマルジョンから得られたプライマー層は基本的に硬く、例えば柔軟で伸縮性のある材料と共に用いた場合、材料の伸びに追随することができない。さらにフィルムと密着させようとするゲル形成材料として、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコールなど、広範囲のゲル材料を有効に使用できることが開示されていることから、特許文献３の技術はゲル材料の物理的、化学的特徴を利用して密着性の改善を図ったものではない。

[0010] 特許文献４には、水分散性変性飽和ポリエステル樹脂層よりなるプライマー層を設ける技術が開示されている。特許文献４の技術は、プライマー層を

親水性のプライマー層とすることによって水溶性高分子物質層との密着性を改善しているものであり、水溶性高分子物質と特別の相互作用を発揮するプライマー層を設けているものではない。

[0011] さらに、これらの各文献において、その密着効果を発揮させるために必要なプライマー層の厚みは、特許文献３、および４では０．２μｍ以上であり、特許文献１では０．１μｍ以上であることが開示されており、比較的プライマー層の厚みが大きくなっている。このような厚みを有する塗工層を必要とする背景には、プライマー層の親水性を改善することによって含水ゲル層との密着性を改善しようとしたことがあると考えられる。従って、プライマー層の厚みを上記従来技術よりも薄くし、かつ十分な密着性を発現できるプライマー層を有するゲル複合シートを得ることができれば、省資源化の観点からだけでなく、前記ゲル複合シートの製造時におけるプライマー層の乾燥負荷を軽減できるため、省エネルギーの観点からも大変望ましい。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開平０７－３１６０４３号公報

特許文献2：特開平２００６－１８２６５２号公報

特許文献3：特開平１１－１３０６６６号公報

特許文献4：特開平０８－１１９８５６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明は、従来の身体貼付用シートにおける上述の問題を解決するためになされたものであり、疎水性の基材シートとヒドロゲル層を有するゲル複合シートにおいて、前記基材シートとヒドロゲル層の密着性に優れたゲル複合シートを提供することを目的とする。特に伸縮性に富む疎水性プラスチックフィルムからなる基材シートと、ヒドロゲル層との密着性に優れた身体貼付用のゲル複合シートを提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らが鋭意検討した結果、疎水性のプラスチックフィルムからなる基材シートの上にヒドロゲルからなる層を積層して得られるゲル複合シートにおいて、前記基材シートと、前記ヒドロゲル層の間に、特定のカチオン単位を有するカチオン性ウレタン樹脂のエマルジョンから形成した薄膜のプライマー層を介在させることにより、上記課題を解決できるゲル複合シートが得られることを見出し、以下の発明を為すに至ったものである。

[0015] すなわち、本発明は以下の態様を有する。

（１）酸性基又はそのアルカリ塩を主要置換基として有する水溶性又は水易分散性の重合体を架橋してなる重合体を主要成分として含むヒドロゲルシートを、疎水性のプラスチックフィルムからなる基材シートに密着させているゲル複合シートであって、第四級アンモニウムカチオン型のカチオン性ウレタン樹脂を含有するエマルジョンにより前記基材シート上に形成されている薄膜プライマー層を介して前記ヒドロゲルシートを前記基材シートに密着させていることを特徴とするゲル複合シート。

[0016] （２）前記薄膜プライマー層を形成している前記カチオン性ウレタン樹脂が、脂環式多価イソシアネート化合物と、アミノ基を有するアミノポリオール化合物と、アミノ基を持たないポリオール化合物との重付加反応生成物からなるウレタン樹脂中に含まれるアミノ基部分を四級化して形成される第四級アンモニウムカチオン型のカチオン性ウレタン樹脂であることを特徴とする（１）項記載のゲル複合シート。

[0017] （３）前記ヒドロゲルシートが、酸性基又はそのアルカリ塩を主要置換基として有する水溶性または水易分散性の重合体を多価金属化合物により架橋処理して得られる重合体を主要成分として含むヒドロゲルシートであることを特徴とする（１）項又は（２）項に記載のゲル複合シート。

[0018] （４）前記薄膜プライマー層が、０．１ｇ／ｍ^{2}以下の塗工量で前記基材シート面に形成されている層であることを特徴とする（１）項～（３）項のいずれか１項に記載のゲル複合シート。

（５）前記薄膜プライマー層が、厚みが１００ｎｍ以下の層であることを特徴とする（１）項～（４）項のいずれか１項に記載のゲル複合シート。

[0019] （６）前記（１）項～（５）項のいずれか１項に記載のゲル複合シートよりなる、身体貼付用ヒドロゲルシート。

[0020] （７）前記（１）項～（５）項のいずれか１項に記載のゲル複合シートを製造する方法であって、疎水性のプラスチックフィルムからなる基材シート上に、第四級アンモニウムカチオン型のカチオン性ウレタン樹脂を含有するエマルジョンを固形分塗工量が０．１ｇ／ｍ^{2}以下の範囲で塗工して薄膜プライマー層を形成し、形成された薄膜プライマー層上に、酸性基又はそのアルカリ塩を主要置換基として含む水溶性又は水易分散性の重合体を架橋処理して得られる重合体を主要成分として含むヒドロゲルシートを重ね合わせ、密着させることを特徴とするゲル複合シートの製造方法。

[0021] （８）第四級アンモニウムカチオン型のカチオン性ウレタン樹脂を調製する工程として、ポリイソシアネート化合物と、アミノ基を有するポリオール化合物と、アミノ基を持たないポリオール化合物とを重付加反応させてウレタン樹脂を形成し、次いで、前記架橋ウレタン樹脂における前記アミノポリオール由来のアミノ基部分を四級化して第四級アンモニウムカチオン型のカチオン性ウレタン樹脂を形成する工程を有することを特徴とする（７）項に記載のゲル複合シートの製造方法。

[0022] また、本発明は以下の側面を有する。

＜１＞プラスチックから実質的になる基材シートと、ヒドロゲル層と、プライマー層とを有するゲル複合シートであって、

前記基材シートと前記ヒドロゲル層が、前記プライマー層を介して積層されており、

前記ヒドロゲル層が、親水性重合体（Ａ）と、水とを含み、

前記プライマー層が、カチオン性ウレタン樹脂から実質的になることを特徴とする、ゲル複合シート。

＜２＞前記カチオン性ウレタン樹脂が、第四級アンモニウムカチオン型のカ

チオン性ウレタン樹脂（Ｂ）であることを特徴とする、＜１＞に記載のゲル複合シート。

＜３＞前記カチオン性ウレタン樹脂（Ｂ）が、脂環式多価イソシアネート化合物と、アミノ基を有するポリオール化合物と、アミノ基を持たないポリオール化合物との重付加反応生成物からなるウレタン樹脂中に含まれるアミノ基部分を四級化して形成される第四級アンモニウムカチオン型のカチオン性ウレタン樹脂であることを特徴とする、＜２＞に記載のゲル複合シート。

＜４＞前記親水性重合体（Ａ）が、酸性基を有する水溶性または水易分散性の重合体であり、前記酸性基の少なくとも一部がアルカリ塩化されており、前記アルカリ塩化された酸性基が多価金属化合物によって架橋されていることを特徴とする、＜１＞～＜３＞のいずれか一項に記載のゲル複合シート。

＜５＞前記プライマー層の厚みが、1～１００ｎｍであることを特徴とする、＜１＞～＜４＞のいずれか一項に記載のゲル複合シート。

＜６＞プラスチックから実質的になる基材シート上に、カチオン性ウレタン樹脂を含有するエマルジョンを、固形分塗工量が０．１ｇ／ｍ^{2}以下となる範囲で塗工してプライマー層を形成する工程（１）と、

前記工程（１）で得られたプライマー層上に、ヒドロゲル層を積層する工程（２）とを含むことを特徴とする、ゲル複合シートの製造方法。

＜７＞前記カチオン性ウレタン樹脂が、第四級アンモニウムカチオン型のカチオン性ウレタン樹脂（Ｂ）である、＜６＞に記載のゲル複合シートの製造方法。

＜８＞更に前記工程（１）が、ポリイソシアネート化合物と、アミノ基を有するポリオール化合物と、アミノ基を有さないポリオール化合物とを反応させてウレタン樹脂を得る工程（１－１）と、前記工程（１－１）で得られたウレタン樹脂のアミノ基部分を四級化し、第四級アンモニウムカチオン型ウレタン樹脂（Ｂ）を得る工程（１－２）とを含むことを特徴とする、＜７＞に記載のゲル複合シートの製造方法。

＜９＞＜１＞～＜５＞のいずれか一項に記載のゲル複合シートと、剥離フィ

ルムとを有する皮膚貼付用シート。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、プラスチックフィルムからなる基材シートにヒドロゲル層を重ね合わせ、密着させて形成されるゲル複合シートにおいて、（１）基材シートとヒドロゲル層の間に極めて薄い層として介在させることができ、（２）従来にない新しいメカニズムで基材シートとヒドロゲル層とが強固に結合し、かつ（３）伸縮性が高く、基材シートと密着することが出来、かつその変形に完全に追随することができる、高い柔軟性を備えたプライマー層を有することを特徴とするゲル複合シート、特に身体貼付用のヒドロゲルシートとして有用なゲル複合シートを提供することができる。

[0024] 本発明のゲル複合シートは、プライマー層を構成する主要なウレタン樹脂がその構造中にカチオン単位を有しており、更にヒドロゲル層において、酸性基を有する水溶性又は水易分散性の重合体、またはそのアルカリ塩が架橋されている親水性重合体（Ａ）中のアニオン基とが、強く相互作用をし合うことにより、ヒドロゲル層とプライマー層間の密着性が著しく高くなる。

同時に、プライマー層を構成する主要なポリマー成分がその主鎖の中にウレタン構造を持つことにより、プライマー層の柔軟性が極めて高くなり、その結果、伸縮性の高いプラスチックフィルムからなる基材シートや柔軟性に富むヒドロゲル層の変形に完全に追随でき、密着性を高く保つことが可能となったものである。

発明を実施するための形態

[0025] ＜ゲル複合シート＞

本発明のゲル複合シートは、プラスチックから実質的になる基材シートと、ヒドロゲル層と、プライマー層とを有するゲル複合シートであって、前記基材シートと前記ヒドロゲル層が、前記プライマー層を介して積層されており、前記ヒドロゲル層が、親水性重合体（Ａ）と、水とを含み、前記プライマー層が、カチオン性ウレタン樹脂から実質的になることを特徴とする。また、本発明の１つの態様において、前記基材シートと前記ヒドロゲル層は、

前記プライマー層を介して密着されていることが好ましい。

[0026] なお、本明細書において、「実質的になる」とは、「特定の成分」が、特定の層の構造を構成している成分の「主成分」であることを意味する。例えば、プライマー層は、カチオン性ウレタン樹脂が前記プライマー層の構造をなす成分の主成分であるが、後述するように、前記成分には有効成分等のその他の成分を含んでいてもよい。

また、「主成分」とは、特定の層を構成している成分の全質量を１００質量％としたとき、特定の成分の割合が７０質量％以上であることを意味し、より好ましくは８０質量％以上であり、更に好ましくは９０質量％以上である。

[0027] ［ヒドロゲル層］

本発明の１つの態様において、ヒドロゲル層を形成している材料（以下、「ゲル材料」と言うこともある）は、親水性重合体（Ａ）と、水とを含有するものである。前記親水性重合体（Ａ）は、酸性基を有する水溶性または水易分散性の重合体であることが好ましい。また、前記酸性基の少なくとも一部がアルカリ塩化されており、前記アルカリ塩化された酸性基が多価金属化合物によって架橋されていてもよい。本明細書において、「水溶性または水易分散性の重合体」とは、水に対する溶解度あるいは分散濃度が、２～９５％である重合体のことを意味する。

また、本発明の１つの態様において、ゲル複合シートのヒドロゲル層には、用途に合わせて、種々の有効成分（任意成分）を含有することができる。ヒドロゲル層に含有させることのできる任意成分については後述する。

[0028] （親水性重合体（Ａ））

本発明の１つの態様において、親水性重合体（Ａ）は、酸性基を有する水溶性または水易分散性の重合体、またはそのアルカリ塩を架橋して得られるものであることが好ましい。また前記酸性基としては、カルボキシ基が好ましい。また、前記重合体のアルカリ塩としては、Ｎａ塩、Ｋ塩、Ｍｇ塩、およびＣａ塩等が挙げられる。このうち、Ｎａ塩、またはＫ塩が好ましい。

本発明の1つの態様において、前記親水性重合体（Ａ）は、脂肪族カルボン酸又はそのアルカリ塩類の水溶性又は水易分散性の重合体を、架橋剤で架橋して得られるものであることが好ましい。また、前記架橋剤としては、多価金属化合物が好ましい。

脂肪族カルボン酸又はそのアルカリ塩類の重合体としては、例えば、炭素数２～１０の一価、若しくは二価のカルボン酸を構成単位として含む重合体が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、またはそのアルカリ塩等を構成単位として含む重合体がより好ましい。

このような構成単位を含む重合体としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、カルボキシビニルポリマー、およびそのアルカリ塩などが挙げられる。

すなわち、本発明の１つの態様においては、ヒドロゲル層に含まれる親水性重合体（Ａ）は、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、カルボキシビニルポリマー、またはそのアルカリ塩と、水とを含むゲル材料を、多価金属化合物で架橋して得られるものである。

本発明の１つの態様において、親水性重合体（Ａ）は、その構造中に酸性基、すなわちアニオン性の基を有するものである。ヒドロゲル層が、その構造中にアニオン性の基を有する親水性重合体（Ａ）を特定量含むことにより、カチオン性のウレタン樹脂を含むプライマー層と強く結合して、ヒドロゲル層とプライマー層との密着性を向上させることができる。

本発明の１つの態様において、ヒドロゲル層中のアニオン濃度は、ゲル材料中の親水性重合体（Ａ）の割合によってコントロールすることができる。すなわち、ヒドロゲル層中の親水性重合体（Ａ）の割合は、ゲル材料の総質量に対して、１～７５質量％含まれることが好ましく、２～３０質量％含まれていることがより好ましく、３～１５質量％含まれていることが特に好ましい。

[0029] また、ヒドロゲル層中の水分の割合は、ヒドロゲル層を構成するゲル材料の総質量に対して、２５～８０質量％が好ましく、５０～７５質量％がより

好ましい。ヒドロゲル層中の水分の割合が２５質量％未満では「ヒドロゲル層」としての機能、例えば、瑞々しさ、やわらかさ、付着力等が不十分となる場合がある。また、ヒドロゲル層中の水分の割合が、８０質量％を超えると、ベタつき感が強くなり過ぎる傾向がある。

すなわち、ヒドロゲル層中の水分の割合が、ヒドロゲル層を構成するゲル材料の総質量に対して、２５～８０質量％であれば、べたつき感が強くなりすぎず、ヒドロゲル層としての機能が十分であるため好ましい。

なお、本明細書において、ヒドロゲル層中の水分の割合は、後述するように、ゲル複合シートを密閉容器等に入れた状態での水分の質量の割合を指すものとする。

[0030]（架橋剤）

本発明のゲル複合シートの１つの態様において、水溶性又は水易分散性の重合体の架橋に使用される架橋剤としての多価金属化合物としては、例えば、マグネシウム化合物、カルシウム化合物、亜鉛化合物、カドミウム化合物、アルミニウム化合物、チタン化合物錫化合物、鉄化合物、クロム化合物、マンガン化合物、コバルト化合物、ニッケル化合物等などを挙げることができる。これらの中で人体に貼付することから、アルミニウム化合物、マグネシウム化合物、カルシウム化合物が好ましい。

アルミニウム化合物の具体的な例としては、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、ジヒドロキシアウミニウムアミノアセテート等のような、アルミニウムの水酸化物、無機塩、有機塩あるいはキレート化合物等を含む広い範囲のアルミニウム化合物を挙げることができる。

カルシウム類化合物としては、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硝酸カルシウム、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、酸化カルシウム、リン酸カルシウムなどを挙げることができる。

さらにマグネシウム化合物としては、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、塩化マ

グネシウム、酸化マグネシウム、水酸化アルミナマグネシウム、メタケイ酸アルミン酸マグネシウム、合成ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、合成ヒドロタルサイトなどを挙げることができる。また、これらの多価金属化合物は１種単独で用いてもよく、複数を用いても良い。これら多価金属化合物の内、アルミニウム化合物を用いることがより好ましく、水酸化アルミニウムの有機塩、例えば、ジヒドロキシアルミニウムアミノアセテート等が特に好ましい。

また、本発明の１つの態様において、ヒドロゲル層に含まれる架橋剤の割合は、ヒドロゲル層を構成するゲル材料の総質量に対して、０．０１～１０質量％が好ましく、０．０１～１質量％がより好ましい。

[0031] （ｐＨ調整剤）

本発明の１つの態様において、上記架橋剤による架橋反応は、ゲル材料のｐＨを調整することによって制御することが可能である。特に、分子内にＯＨ基を含む有機酸またはその塩類を添加することによって、反応速度を速くすることが出来る。このような有機酸としては、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、サリチル酸等の一般にオキシ酸と呼ばれるものが好ましく、特に酒石酸が好ましい。

本発明の１つの態様において、ヒドロゲル層がｐＨ調整剤を含む場合、その割合は、ヒドロゲル層を構成するゲル材料の総質量に対して、０．０１～１０質量％が好ましく、０．１～１質量％がより好ましい。

[0032] 本発明のゲル複合シートの１つの態様において、前記ヒドロゲル層の厚みは、触感やコストの観点から、０．１～１０ｍｍであることが好ましく、０．５～５ｍｍであることがより好ましい。また、前記ヒドロゲル層の厚みは、プライマー層とヒドロゲル層の界面から、ヒドロゲル層の空気と接触する側の面までの厚みのことを意味する。前記厚みは、使用するスペーサーの厚みを変更することによって調整可能である。

[0033] ［基材シート］

本発明のゲル複合シートの１つの態様において、基材シートはプラスチッ

クから実質的になるシートである。基材シートとして使用されるプラスチックフィルムとしては、熱可塑性樹脂からなるプラスチックフィルムであれば、本発明の効果を有する限り特に制限はないが、本質的に疎水性のプラスチックフィルムを用いることができる。なお、本明細書において、本質的に疎水性のプラスチックフィルムとは、水に対する接触角が９０°以上のプラスチックフィルムを指すものとする。そのようなプラスチックフィルムの中でも、柔軟性、伸縮性を有すものが特に好ましい。このようなプラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－プロピレン共重合体、エチレン－アルキル（メタ）アクリレート共重合体、ポリブテン等のポリオレフィン系重合体；スチレン－イソプレン－スチレンブロック共重合体、スチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体及びこれらの水素添加物等のポリスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン－エチレン共重合体等の塩化ビニリデン系重合体；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル－エチレン共重合体、塩化ビニル－アクリル酸アルキルエステル共重合体等の塩化ビニル系（共）重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリウレタン；ポリアミド等が挙げられる。このうち、柔軟性やコストの観点から、ポリプロピレン、ポリウレタン、またはポリエチレンがより好ましい。上記フィルムは単層で用いられてもよく、二種以上の積層体として用いてもよい。

[0034] 上記基材シートとしてのプラスチックフィルムの厚みは、１μｍ以上５００μｍ以下が好ましく、より好ましくは２０～１００μｍである。前記基材シートの厚みは、プライマー層を塗工する前の厚みを意味し、２３℃、５０％ＲＨの条件で測定した値のことを指す。

また、プラスチックフィルムのプライマー層、およびヒドロゲル層を重ね合わせる側の面には、必要に応じて、コロナ放電処理、薬品酸化処理、オゾン処理などにより、表面改質が施されていてもよい。このような方法でプラスチックフィルムの表面を改質することによって、結着力を高める効果を得

ることができるため好ましい。

[0035] ［プライマー層］

本発明のゲル複合シートの１つの態様において、プライマー層は、カチオン性ウレタン樹脂からなることを特徴とする。カチオン性ウレタン樹脂とは、その構造中にカチオン基を有するウレタン樹脂のことを指す。本発明の1つの態様において、前記カチオン基は、第四級アンモニウム基であることが好ましい。すなわち、本発明の1つの態様において、前記カチオン性ウレタン樹脂は、第四級アンモニウムカチオン型のカチオン性ウレタン樹脂（Ｂ）であることが好ましい。

[0036] （第四級アンモニウムカチオン型のカチオン性ウレタン樹脂（Ｂ））

本発明の１つの態様において、前記第四級アンモニウムカチオン型のカチオン性ウレタン樹脂（Ｂ）（以下、単に「ウレタン樹脂（Ｂ）」と言うこともある）は、ポリイソシアネート化合物と、アミノ基を有するポリオール化合物と、アミノ基を有さないポリオール化合物との反応によって得られたウレタン樹脂のアミノ基部分を、第四級化することによって得られたものである。

なお、上記「アミノ基を有するポリオール化合物」や「ウレタン樹脂」中に含まれる「アミノ基」は、本技術分野において、「第三アミノ基」や「三級アミノ基」と称されることもあるアミノ基であり、第三級アミンに炭化水素基を結合させて四級化するための一般的な反応により第四級アンモニウムカチオンとなすことができる、窒素原子含有構造単位のことを意味する。

すなわち本発明の１つの態様において、前記第四級アンモニウムカチオン型のカチオン性ウレタン樹脂（Ｂ）は、前述のポリイソシアネート化合物と、ポリオール化合物との反応によって得られたウレタン樹脂と、第四級化剤とを反応させることによって得ることができる。また、前記第四級化剤としては、硫酸ジアルキル、アルキルハライド等が挙げられ、硫酸ジメチルが特に好ましい。

第四級アンモニウムカチオン型のカチオン性ウレタン樹脂（Ｂ）を製造す

る方法については後述する。

[0037] 本発明のゲル複合シートの１つの態様において、プライマー層は、前記カチオン性ウレタン樹脂を含むエマルジョン（以下、ウレタンエマルジョンと言うこともある）を基材シート上に塗工することで形成することができる。ウレタンエマルジョンとは、分散媒中に前述のカチオン性ウレタン樹脂、好ましくはウレタン樹脂（Ｂ）が分散したもののことを指す。

本発明の１つの態様において、ウレタンエマルジョン中のカチオン性ウレタン樹脂の含有量（固形分濃度と言うこともある）は、ウレタンエマルジョンの総質量に対して、５～７０質量％が好ましく、１５～３５質量％がより好ましい。

[0038] 本発明の１つの態様において、カチオン性ウレタン樹脂を形成するための原料であるポリイソシアネート化合物としては、構造中に２個以上のＮＣＯ基を有するジイソシアネート、または構造中に３個以上のＮＣＯ基を有する多官能イソシアネートのことを指す。このようなポリイソシアネート化合物としては、例えば、炭素数（ＮＣＯ基中の炭素を除く、以下同様）６～２０の芳香族ポリイソシアネート、炭素数２～１８の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数６～１５の脂環式ポリイソシアネート、炭素数８～１５のアラルキル型ポリイソシアネートおよびこれらのポリイソシアネートの変性物、およびこれらの２種以上の混合物が挙げられる。この中でも、炭素数６～１５の脂環式ポリイソシアネートは、得られるポリウレタン樹脂が柔軟性と強靭性に優れる点から好ましい。

[0039] ポリイソシアネート化合物としての芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、例えば１，３－フェニレンジイソシアネート、１，４－フェニレンジイソシアネート、２，４－トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、２，６－トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、２，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、４，４’－ジイソシアナトビフェニル、３，３’－ジメチル－４，４’－ジイソシアナトビフェニル、３，３’－ジメチル－４，４’－ジイ

ソシアナトジフェニルメタン等が挙げられる。

[0040] 脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、例えばエ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、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、ドデカメチレンジイソシアネート、１，６，１１－ウンデカントリイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられる。

[0041] 脂環式ポリイソシアネートの具体例としては、例えばイソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート（水添ＭＤＩ）、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、ビス（２－イソシアナトエチル）－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボキシレート、２，５－および／または２，６－ノルボルナンジイソシアネートが挙げられる。この中でもイソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）は、得られるポリウレタン樹脂の柔軟性と強靭性の点から特に好ましい。

[0042] アラルキル型ポリイソシアネートの具体例としては、例えばｍ－キシリレンジイソシアネート、ｐ－キシリレンジイソシアネート、α，α，α’，α’－テトラメチルキシリレンジイソシアネートが挙げられる。

[0043] また本発明の１つの態様において、アミノ基を有するポリオール化合物としては、水酸基価が２０～１５００ｍｇＫＯＨ／ｇのアミノポリオールが好ましく、具体的には、炭素数３～２０のアミノポリオール化合物を用いることが出来る。

ここで「水酸基価」とは、ポリオール化合物１ｇ中に含まれる水酸基をアセチル化するために必要な水酸化カリウムの量をｍｇで表したものである。

アミノ基を有する炭素数３～２０のポリオール化合物の具体例としては、ジヒドロキシエチルメチルアミン、ジヒドロキシエチルエチルアミン、ジヒドロキシエチルプロピルアミン、ジヒドロキシエチルブチルアミンなどを挙げることができる。これらは１種単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0044] また、アミノ基を有さないポリオール化合物としては、水酸基価が２０～１８００ｍｇＫＯＨ／ｇの低分子量ポリオール化合物、水酸基価が２０～１８００ｍｇＫＯＨ／ｇのポリオールオリゴマー化合物、及び水酸基価が２０～１８００ｍｇＫＯＨ／ｇの高分子量ポリオール化合物等を用いることが出来る。これらポリオール化合物は１種単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0045] アミノ基を有さない低分子量ポリオールおよびポリオールオリゴマー化合物としては、脂肪族ジオール、環状基を有するジオール等の２価アルコール、３価～１０価またはそれ以上の多価アルコール等が挙げられる。

脂肪族ジオールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオールなどの直鎖のジオール、プロピレングリコール、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－ジエチル－１，３－プロパンジオール、１，２－、１，３－もしくは２，３－ブタンジオールなどの分岐鎖を有するジオールが挙げられる。これらは１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

また、環状基を有するジオールとしては、１，４－ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、ｍ－またはｐ－キシリレングリコール等が挙げられる。これらは１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

３価～１０価またはそれ以上の多価アルコールとしては、例えばグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど糖類、蔗糖、メチルグルコシドなどの配糖体、およびこれらのアルキレンオキサイド付加物；並びにこれらの２種以上の混合物が挙げられる。多価アルコールとして、上述の糖類、または配糖体のアルキレンオキサイド付加物を用いる場合、アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、およびブチレンオキサイドからなる群より選択される少なくとも１つのアルキレンオキサイドであることが好ましい。

これらのうち好ましいものは脂肪族ジオールであり、さらに好ましいもの

は１，４－ブタンジオールおよびネオペンチルグリコールである。

[0046] アミノ基を有さない高分子量ポリオール化合物としては、ポリエステルポリオールやポリエーテルポリオール、およびこれら２種以上の混合物を用いることが出来る。これらのうち好ましいものは、前述の低分子量ポリオール（特に脂肪族ジオール）にエチレンオキシドやプロピレンオキシド等付加したものである。

[0047] 本発明の１つの態様において、ウレタン樹脂（Ｂ）の製造は、公知の方法で行うことができる。具体的には、原料物質としての化合物を全て一括して反応させる方法（ワンショット法）、およびこれらの反応成分の一部を予め反応させてイソシアネート基もしくは水酸基末端を有するウレタンプレポリマーを経由して多段反応させる方法（プレポリマー法）などが挙げられる。

[0048] イソシアネート基末端を有するウレタンプレポリマーは、ポリイソシアネート化合物（以下、「ポリイソシアネート化合物（Ｉ）」と言うこともある）と、第四級アンモニウムカチオン型のカチオン性ウレタン樹脂における、第四級アンモニウムカチオン部分の前駆体となるアミノ基を有するポリオール化合物（以下、「ポリオール化合物（ＣＤ）」と言うこともある）と、アミノ基を有さないポリオール化合物（以下、「ポリオール化合物（Ｐ）」と言うこともある）とを重付加反応することによって形成される。

上記重付加反応の際のポリイソシアネート化合物（Ｉ）とポリオール化合物（ＣＤ）およびポリオール化合物（Ｐ）の水酸基当量比は、ポリイソシアネート化合物（Ｉ）１当量に対し、（ＣＤ）は通常０．０１～０．３当量、好ましくは０．０５～０．２当量、（Ｐ）は通常０．７～０．９９当量、好ましくは０．８５～０．９５当量である。

このようにして、イソシアネート基末端を有するウレタンプレポリマーを形成した後、前記ウレタンプレポリマーとアルコール類とを反応させることにより、目的とするカチオン性ウレタン樹脂を得ることができる。前記ウレタンプレポリマーと反応させるアルコール類は、前述のポリオール化合物の他、メタノール、エタノール、プロパノール等の一価のアルコール類、また

はこれらの混合物であってもよい。

[0049] 最終的に得られるウレタン樹脂（Ｂ）の数平均分子量は、通常３，０００以上であり、好ましくは１０，０００～１，０００，０００である。また、ウレタン樹脂（Ｂ）の末端基は、通常、水酸基もしくはアミノ基であり、イソシアネート基ではない。

[0050] 本発明の１つの態様において、プライマー層を形成するためのウレタンエマルジョンは、本発明の効果を阻害しない範囲内で、必要に応じてその他の任意成分を含んでいてもよい。任意成分としては、水系エマルジョン、あるいは水溶性高分子化合物を混合してもよい。ウレタンエマルジョンに任意のエマルジョン、または水溶性高分子化合物を混合する場合、アニオン性のエマルジョンまたは水溶性高分子化合物は、カチオン性ウレタン樹脂を含むウレタンエマルジョンと混合した場合に、凝集などの芳しくない作用を示すため、使用できない。使用できる材料として、例えば、種々の分子量、またはけん化度を有するポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、メチルセルロース、ポリビニルピロリドンなどを挙げることができる。

ウレタンエマルジョン中の任意成分の割合は、ウレタンエマルジョンの総質量に対して、０．１～５０質量％が好ましく、１～２０質量％が好ましい。

[0051] 本発明のゲル複合シートの１つの態様において、ヒドロゲル層を形成するためのゲル材料には、必要に応じて、種々の化粧品の有効成分、生理活性成分が含まれていてもよい。それらは本質的には水溶性の成分・薬剤が好ましいが、微量であれば、すなわち、ゲル材料の総質量に対して、０．０１～１０質量％の範囲であれば、非水溶性の成分・薬剤を含有させることも出来る。

また、本発明の1つの態様において、ヒドロゲル層中の任意成分の割合は、ゲル材料の総質量に対して、０．０１～５０質量％が好ましく、０．１～５質量％がより好ましい。

[0052] 水溶性の薬剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、アスコ

ルビン酸系美白剤として、Ｌ－アスコルビン酸（ビタミンＣ）が挙げられる。また、ビタミンＣ誘導体として、例えば、Ｌ－アスコルビン酸モノリン酸エステル、Ｌ－アスコルビン酸－２－硫酸エステル、ｄｌ－α－トコフェロール－２－Ｌ－アスコルビン酸リン酸ジエステル等のアスコルビン酸無機塩エステル類；２－Ｏ－α－Ｄ－グルコピラノシル－Ｌ－アスコルビン酸等のアスコルビン酸－２－グリコシド等が挙げられる。

[0053] 上記水溶性薬剤としてのアスコルビン酸及びその誘導体は、塩として配合することが多く、このような塩としては、アルカリ金属塩（Ｎａ塩、Ｋ塩等）、アルカリ土類金属塩（Ｃａ塩、Ｍｇ塩等）、アンモニウム塩、アルカノールアミン塩、アミノ酸塩等が挙げられるが、好ましくはアルカリ金属塩である。

[0054] また、トラネキサム酸、さらには、トラネキサム酸誘導体に対しても本発明を適用することができる。トラネキサム酸誘導体としては、例えば、トラネキサム酸の二量体［例えば、塩酸トランス－４－（トランスアミノメチルシクロヘキサンカルボニル）アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸］、トラネキサム酸とハイドロキノンのエステル体（例えば、トランス－４－アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸－４’－ヒドロキシフェニルエステル）等が挙げられる。

[0055] また、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、トレオニン、フェニルアラニン、チロシン、アスパラギン酸、アスパラギン、グルタミン、タウリン、アルギニン、ヒスチジン等のアミノ酸及びこれらのアルカリ金属塩と塩酸塩；アシルサルコシン酸（例えばラウロイルサルコシンナトリウム）、グルタチオン；クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、乳酸等の有機酸；ビタミンＡ及びその誘導体；ビタミンＢ６塩酸塩、ビタミンＢ６トリパルミテート、ビタミンＢ６ジオクタノエート、ビタミンＢ２及びその誘導体、ビタミンＢ１２、ビタミンＢ１５及びその誘導体等のビタミンＢ類；ビタミンＥ類；ビタミンＤ類；ビタミンＨ、パントテン酸、パンテチン等のビタミン類；ニコチン酸アミド、ニコチン酸ベンジル、γ－オリザノール、アラントイン、グリチル

リチン酸（塩）、グリチルレチン酸及びその誘導体、ヒノキチオール、ビサボロール、ユーカリプトール、チモール、イノシトール、サイコサポニン、ニンジンサポニン、ヘチマサポニン、ムクロジサポニン等のサポニン類、パントテニルエチルエーテル、エチニルエストラジオール、アルブチン、セファランチン、プラセンタエキス等の各種薬剤も水溶性薬剤として挙げることができる。

[0056] その他、含有可能な水溶性成分は、通常、化粧品に用いられるものであれば、特に限定されない。例えば、アシタバ抽出液、アセンヤク抽出液、アルテア抽出液、アルニカ抽出液、アロエエキス、アロエベラ抽出液、イチョウ抽出液、イラクサ抽出液、ウイキョウ抽出液、エイジツ抽出液、エンメイソウ抽出液、オウゴン抽出液、オウバク抽出液、オウレン抽出液、オトギリソウ抽出液、オランダカラシ抽出液、海藻抽出液、ガイヨウ抽出液、褐藻エキス、カミツレ抽出液、カラス麦抽出液、カワラヨモギ抽出液、クチナシ抽出液、クマザサ抽出液、クララ抽出液、クレマティス抽出液、ゲンノショウコウ抽出液、紅茶抽出液、ゴボウ抽出液、米ぬか抽出液、コンフリー抽出液、サボテンエキス、サルビア抽出液、サンザシ抽出液、ジオウ抽出液、シソエキス、シモツケ抽出液、シャクヤク抽出液、ジュウヤク抽出液、ショウキョウチンキエキス、ショウブ根抽出液、シラカバ抽出液、水溶性シコン抽出液、西洋キズタ抽出液、西洋鋸草抽出液、西洋ハッカ抽出液、西洋菩提樹抽出液、ゼニアオイ抽出液、センブリ抽出液、ソウハクヒ抽出液、大豆エキス、タイム抽出液、タチジャコウソウ抽出液、茶エキス、チョウジ抽出液、チンピ抽出液、トウガラシチンキ抽出液、トウキ抽出液、トウキンセンカ抽出液、トウヒ抽出液、ニンジン抽出液、ノバラ抽出液、パセリ抽出液、ハマメリス抽出液、バラエキス、ビワ抽出液、ブドウリーフ抽出液、ヘチマ抽出液、ベニバナ抽出液、ホオウ抽出液、ボタンピ抽出液、ホップ抽出液、マルメロエキス、マロニエ抽出液、マンネンロウ抽出液、メリッサ抽出液、メリロート抽出液、桃葉エキス、ヤグルマギク抽出液、ユキノシタ抽出液、ユーカリ抽出液、ユリ抽出液、ヨクイニン抽出液、ラベンダー抽出液、レモンエキス

、ローズマリー抽出液、ローマカミツレ抽出液、ワレモコウ抽出液、キウイ抽出液、グレープフルーツ抽出液、ローヤルゼリーエキス等の抽出液、エタノール、イソプロパノール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、ソルビトール等のモノアルコールまたはポリオール等が挙げられる。

[0057] 本発明においては、通常外用組成物に配合され得る本質的に非水溶性の他の成分を、本発明の所期の効果を損なわない限りにおいて配合することができる。

それらは、例えば、流動パラフィン、スクワラン、ワセリン等の炭化水素類； マカデミアナッツ油、オリーブ柚、ラノリン、ヒマシ油等の油脂類；ホホバ油、カルナバロウ、キャンデリラロウ等のロウ類；ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルシロキサン等のシリコーン類；カプリルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、コレステロール、フィトステロール等の高級アルコール類；カプリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、ラノリン脂肪酸、リノール酸、リノレン酸等の高級脂肪酸；ブチルヒドロキシトルエン、トコフェロール、フィチン等の酸化防止剤；安息香酸、サリチル酸、ソルビン酸、パラオキシ安息香酸アルキルエステル、ヘキサクロロフェン等の抗菌剤等である。

[0058] また、ビタミンＡ及びその誘導体；ビタミンＢ６塩酸塩、ビタミンＢ６トリパルミテート、ビタミンＢ６ジオクタノエート、ビタミンＢ２及びその誘導体、ビタミンＢ１２、ビタミンＢ１５及びその誘導体等のビタミンＢ類；α－トコフェロール、β－トコフェロール、γ－トコフェロール、ビタミンＥアセテート等のビタミンＥ類；ビタミンＤ類；ビタミンＨ、パントテン酸、パンテチン等のビタミン類；ニコチン酸アミド、ニコチン酸ベンジル、γ－オリザノール、アラントイン、グリチルリチン酸（塩）、グリチルレチン酸及びその誘導体、ヒノキチオール、ビサボロール、ユーカリプトール、チモール、イノシトール、ギシギシ、クララ、コウホネ、オレンジ、セージ、ノコギリソウ、ゼニアオイ、センブリ、タイム、トウキ、トウヒ、バーチ、

スギナ、ヘチマ、マロニエ、ユキノシタ、アルニカ、ユリ、ヨモギ、シャクヤク、アロエ、クチナシ、サワラ等の各種の有機溶媒で抽出した天然エキス；中和剤、酸化防止剤、色素、香料、界面活性剤等を適宜配合することができる。

[0059] 前記界面活性剤としては、非イオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤を挙げることができ、非イオン系界面活性剤としては、例えば、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンセスキオレート、グリセリンモノステアレート、デカグリセリルモノラウレート、ヘキサグリセリンポリリシノレート、ポリオキシエチレン（９）ラウリルエーテル、ポリオキシエチレン（２）ラウリルエーテル、ポリオキシエチレン（４，２）ラウリルエーテル、ポリオキシエチレン（５）ノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン（７，５）ノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン（１０）ノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン（３）オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン（１０）オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン（１０）オイレルアミン、ポリオキシ（５）オレイルアミン、ポリオキシ（５）オレイン酸アミド、ポリオキシエチレン（２）モノラウレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンヒマシ油（硬化ヒマシ油）等が挙げられる。

[0060] 上記アニオン系界面活性剤としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、セチル硫酸ナトリウム、ラウロイルサルコシンナトリウム、ジ－２－エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（１０）ラウリルエーテルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（４）ラウリルエーテルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（５）セチルエーテルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（６）オイレルエーテルリン酸ナトリウム等が挙げられる。

[0061] 上記カチオン系界面活性剤としては、例えば、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム等が挙げられる。

[0062] 上記両性界面活性剤としては、例えば、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、２－アルキル－Ｎ－カルボキシメチル－Ｎ－ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン等が挙げられる。上記以外のものとして、ラウロイルジエタノールアミドも使用可能である。

[0063] 本発明の１つの態様において、前記ヒドロゲル層は、親水性重合体（Ａ）と水とを含むものである。

また、本発明の１つの態様において、前記ヒドロゲル層は、親水性重合体（Ａ）と、水と、界面活性剤とを含み、前記ヒドロゲル層の総質量に対して、前記親水性重合体（Ａ）の割合が、５～３０質量％であり、水の割合が５０～８０質量％であり、前記界面活性剤が０．１～５質量％であり、前記各成分の割合が１００質量％を超えないものであることが好ましい。

また、本発明の１つの態様において、前記ヒドロゲル層は、親水性重合体（Ａ）と、水と、界面活性剤と、ポリオールとを含み、前記ヒドロゲル層の総質量に対して、前記親水性重合体（Ａ）の割合が、５～３０質量％であり、水の割合が５０～８０質量％であり、前記界面活性剤が０．１～５質量％であり、前記ポリオールの割合が、５～３０質量％であり、前記各成分の割合が１００質量％を超えないものであることがより好ましい。

[0064] ＜ゲル複合シートの製造方法＞

本発明の１つの態様において、前述のゲル複合シートは、プラスチックフィルムからなる基材シート上に、カチオン性ウレタン樹脂を含有するエマルジョンを、固形分塗工量が０．１ｇ／ｍ^{2}以下となる範囲で塗工してプライマー層を形成する工程（１）と、前記工程（１）で得られたプライマー層上に、ヒドロゲル層を積層する工程（２）とを含むことを特徴とする。以下、本発明のゲル複合シートの製造方法について説明する。

[0065] ［工程（１）］

本発明のゲル複合シートの製造方法の１つの態様において、工程（１）は、プラスチックフィルムからなる基材シート上に、カチオン性ウレタン樹脂を含有するエマルジョンを、固形分塗工量が０．１ｇ／ｍ^{2}以下となる範囲で

塗工してプライマー層を形成する工程である。

本発明の１つの態様において、前記カチオン性ウレタン樹脂は、第四級アンモニウムカチオン型のカチオン性ウレタン樹脂（Ｂ）であることが好ましい。

更に、前記工程（１）は、ポリイソシアネート化合物と、アミノ基を有するポリオール化合物と、アミノ基を有さないポリオール化合物とを反応させてウレタン樹脂を得る工程（１－１）と、前記工程（１－１）で得られたウレタン樹脂のアミノ基部分を四級化し、第四級アンモニウムカチオン型ウレタン樹脂（Ｂ）を得る工程（１－２）とを含むことが好ましい。

工程（１－１）においては、前述したとおり、ワンショット法、プレポリマー法等の公知の方法で行うことができる。

また、工程（１－２）は、前記工程（１－１）で得られたウレタン樹脂の四級化する工程である。

[0066] プラスチックフィルムからなる基材シート上にプライマー層を形成する方法としては、プライマー層を形成する主成分であるカチオン性ウレタンエマルジョンをバーコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法、ミクログラビアコート法、エアナイフコート法などの従来既知のコート法が挙げられる。

[0067] ウレタンエマルジョンの塗工量は、基本的に微量でかまわない。本発明の１つの態様においては、前記ウレタンエマルジョンを、固形分塗工量で、０．０１ｇ／ｍ^{2}から５ｇ／ｍ^{2}の範囲で適宜設定することが可能である。一般的には０．０３ｇ／ｍ^{2}から１．０ｇ／ｍ^{2}の塗工量の範囲であり、０．０５ｇ／ｍ^{2}から０．５ｇ／ｍ^{2}が好ましい。固形分塗工量が０．０１ｇ／ｍ^{2}未満というのは、実際には測定する手段にも問題があるが、実質的にはプライマー層を均一に形成することが困難であり、それによってプラスチックフィルムとヒドロゲル層の密着性が低下してしまう。また、５ｇ／ｍ^{2}を超えて塗工しても、塗工量の増加に見合った密着性の向上効果を期待できないので、省資源の観点からも５ｇ／ｍ^{2}までの塗工量とすることが好ましい。

[0068] 本発明のゲル複合シートにおいては、プライマー層は、低塗工量、すなわちプライマー層の厚みが非常に薄い場合でも十分にプラスチックフィルムとヒドロゲル層の密着性を向上させることができる。これはヒドロゲル層中に含まれるアニオンと、プライマー層中のカチオンとが電気的に引き合うことによって、ヒドロゲル層とプライマー層の密着性を向上できるためである。実際、プライマー層を塗工したプラスチックフィルム上にアニオンゲルを近づけていくと、ある距離からは引力が働くように二つの材料が密着していく様子が観察される。また、密着にかかる時間は極めて短い。

[0069] このように、本発明のプライマー層は、非常に少ない塗工量で十分な密着効果を発現できるため、カチオン性ウレタンエマルジョンをプラスチックフィルムに塗布し、それをブレードで掻き落としてきわめて少ない塗工量で薄い塗工膜を形成させると、塗工直後から、プライマー層は自然に乾燥が進行し、通常塗工層を乾燥させるのに必要な高温の熱風処理などが全く不要となり、省エネルギーの観点からも非常に好ましい。本発明の１つの態様においては、塗工層を乾燥させるために通常必要とされる高温の熱風処理などを省略しても短時間で自然乾燥することが期待できる観点から、基材シート上に塗工するカチオン性ウレタンエマルジョンの固形分塗工量は、０．１ｇ／ｍ^{2}以下が好ましく、０．０３～０．１ｇ／ｍ^{2}であることがより好ましい。また、前述の通り基材シート上にカチオン性ウレタンエマルジョンを塗工した後、特に熱風乾燥等を行う必要はなく、常温で０．０５～２分間乾燥してプライマー層を形成することが好ましい。

[0070] ［工程（２）］

本発明のゲル複合シートの製造方法の１つの態様において、工程（２）は、前記工程（１）で得られたプライマー層上に、ヒドロゲル層を積層する工程である。具体的には、プライマー層を形成した基材シートの上に、スペーサーを２枚おいて塗工厚みを決定し、その後プライマー層上にゲル材料を置く。更に前記ゲル材料の上に１０～１５０μｍの厚みを有する樹脂フィルムを重ねて、ローラーで加圧延伸することによって基材シートのプライマー層

上に、シート状のヒドロゲル層を積層させて、密着させることが好ましい。

[0071] また、本発明のゲル複合シートは、化粧用シート、または医療用シートとして好適に用いることができる。

すなわち、本発明の１つの態様は、前記ゲル複合シートの、化粧用シートとしての使用、もしくはその使用方法である。

また、本発明の１つの態様は、前記ゲル複合シートの、医療用シートとしての使用、もしくはその使用方法である。

本発明のゲル複合シートを、化粧用シート、もしくは医療用シートに使用する場合は、使用時までは容器に入れるかフィルム等の包装材で包装した包装体として非吸湿性の雰囲気下で保管されることが望ましい。

[0072] 本発明の１つの態様において、ゲル複合シートは、ヒドロゲル層面に剥離フィルムを貼付して保管されるのが一般的である。剥離フィルムは、ヒドロゲル層面を保護し、不必要な粘着性の発現を防止し、さらにヒドロゲル層から水分が蒸散するのを抑制する効果を持つ。一般的には、剥離フィルムは、通気性、透湿性がともに極めて小さい合成樹脂製の薄いフィルムで形成されており、使用する直前にヒドロゲル層面から剥がし、露出したヒドロゲル層面を肌に貼着して使用する。

すなわち、本発明の１つの態様は、前記ゲル複合シートと、剥離フィルムからなる皮膚貼付用シートであって、前記ゲル複合シートの前記ヒドロゲル層の上に、前記剥離フィルムが直接積層されていることを特徴とする。

[0073] また、本発明のゲル複合シートのヒドロゲル層面が剥離フィルムで保護された状態の皮膚貼付用シートは、実際に使用に供されるまで、アルミパウチ等の非通気性で非透湿性の包装材によりシールされているか、水分の蒸発を防止する密閉容器に入れられていることが好ましい。これにより、本質的に外気との接触をなくした状態で輸送、保管することができる。ここで「アルミパウチ」とは、アルミ蒸着やアルミシートラミネートが施された樹脂フィルム製の袋のことを指す。

すなわち、本発明の１つの態様は、アルミパウチ等の非通気性および非透

湿性を有する包装材で包装された、前記ゲル複合シートである。また、本発明の別の態様は、前記皮膚貼付用シートと、アルミパウチとを含む化粧用キットであって、前記アルミパウチ内に、前記皮膚貼付用シートが密封されていることを特徴とする。

[0074] 本発明のゲル複合シートを、化粧用シートとして使用する場合、ヒドロゲル層は、前記親水性重合体（Ａ）と、美白剤等の水溶性薬剤と、水とを含むことが好ましく、前記ヒドロゲル層中の各成分の割合は、ヒドロゲル層を形成するゲル材料の総質量に対して、親水性重合体（Ａ）が１～２０質量％、美白剤等の水溶性薬剤が０．００５～２質量％、水が５０～８０質量％であることが好ましい。

[0075] 本発明のゲル複合シートを、化粧用シートとして使用する場合の使用方法の一例を以下に説明する。

本発明のゲル複合シートは、使用時にアルミパウチ等の包装材から取り出すことができる。ゲル複合シートは、使用に便利な形状に予め切断加工されていてもよく、使用時にはさみ等で切断して使用してもよい。また、本発明の剥離フィルムの全部または必要な一部分を剥がしてヒドロゲル層面を露出させた後、前記ヒドロゲル層が必要な肌部分に触れるようにゲル複合シートを貼付けする。肌に貼り付ける時間は、５分間～１２時間が好ましい。

このように本発明のゲル複合シートは、肌への水分補給、あるいは皮膚性状（例えば、しわ、たるみ、皮膚の色）を改善する目的で皮膚表面に貼付して使用する、化粧用シートとして好適に用いることができる。

実施例

[0076] 以下、本発明をより具体的に説明するが、本発明の技術的範囲は、以下に示す具体例等によって限定されるものではない。各例において、「％」は「質量％」を意味する。

[0077] ＜カチオン性ウレタン樹脂エマルジョンの調製＞

１．カチオン性ウレタン樹脂エマルジョン「ＣＵＥ１」

機械的撹拌機及び冷却器を取り付けたサーモスタットで制御する反応器に

、６．０ｇ（０．０５モル）のＮ－ジメチルジエタノールアミン及び８５．５ｇ（０．９５モル）の１，４－ブタンジオールを３０ｍＬのメチルエチルケトンに溶解した溶液として仕込む。この溶液を７０℃まで加熱し、次いで２２８．７ｇ（１．０３モル、ジオール類に対してわずかに過剰モル量）のイソホロンジイソシアネートを添加し、約２時間撹拌する。この添加の間に、温度は溶媒の還流温度まで上昇する。

試料を定期的に採取し、この試料のＩＲ吸収スペクトルをプロットして、イソシアナト基（－ＮＣＯ）の吸収波長（２２６０ｃｍ$^{-1}$）の変化を測定する。反応の進行と共に、ＮＣＯ吸収強度は弱くなっていき、反応開始後５時間後程度で、吸収強度がほぼ変化しなくなる。この後、反応混合物を放置して室温まで冷却し、次いで１００ｍＬのアセトンを添加して、反応液を希釈する。

次に、得られた混合物に１０ｍｌのエタノールを添加し、－ＮＣＯ官能基、すなわち２２６０ｃｍ$^{-1}$における吸収が完全に消失するまで、周囲温度で撹拌を継続して残りのＮＣＯ官能基を不活性化する。

次に、上記の混合液に６．３ｇ（０．０５モル）のジメチル硫酸を滴下し、その後、有機溶媒を４０℃の温度で真空下に蒸留して除去する。

有機相を除去した後、十分量の水を添加して、濃度約２４％で、ｐＨが７．０、粘度が約３００ｍＰａ・ｓであるカチオン性ウレタン樹脂エマルジョン「ＣＵＥ１」を調製した。

[0078] ２．カチオン性ウレタン樹脂エマルジョン「ＣＵＥ２」

上記カチオン性ウレタン樹脂エマルジョン「ＣＵＥ１」の調製方法において、６．０ｇ（０．０５モル）のＮ－メチルジエタノールアミン、８５．５ｇ（０．９５モル）の１，４－ブタンジオールおよび６．３ｇ（０．０５モル）のジメチル硫酸のかわりに、それぞれ１２．０ｇ（０．１０モル）のＮ－メチルジエタノールアミン、８１．０ｇ（０．９０モル）の１，４－ブタンジオールおよび１２．６ｇ（０．１０モル）のジメチル硫酸を用いた以外は同様に操作して、カチオン性ウレタン樹脂エマルジョン「ＣＵＥ２」を調製

した。濃度は約２４％で、ｐＨが７．０、粘度は約３００ｍＰａ・ｓであった。

[0079] ＜フィルムサンプルの調製＞

１．「フィルムサンプル１」

大倉工業（株）製、ＮＥＳ８５ポリウレタンフィルム（膜厚２５μｍ、ポリエチレン３５μｍのキャリアフィルム付）２５ｃｍ×１８ｃｍ、ぬれ指数によるフィルムの表面張力は４３ｄｙｎ／ｃｍ）に、前記カチオン性ウレタン樹脂エマルジョン「ＣＵＥ１」を少量のせ、それを厚み２ｍｍのアクリル製のブレードでフィルム面に塗布しつつ延展してプライマー層を設けたフィルムサンプル１を調製した。フィルムサンプル１のプライマー層を設ける前後の質量変化が３ｍｇであり、プライマー層の塗工量は０．０７ｇ／m^2であった。

[0080] ２．「フィルムサンプル２」

大倉工業（株）製、シルクロンＮＥＳ８５ポリウレタンフィルム（膜厚２５μｍ、ポリエチレン３５μｍのキャリアフィルム付）に、前記カチオン性ウレタン樹脂エマルジョン「ＣＵＥ１」を少量のせ、それを直径１０ｍｍのステンレス製の丸棒でフィルム面に塗布しつつ延展してプライマー層を設けたフィルムサンプル２を調製した。フィルムサンプル２のプライマー層を設ける前後の質量変化が２３ｍｇであり、プライマー層の塗工量は０．５ｇ／m^2であった。

[0081] ３．「フィルムサンプル３」

大倉工業（株）製、シルクロンＮＥＳ８５ポリウレタンフィルム（膜厚２５μｍ、ポリエチレン３５μｍのキャリアフィルム付）に２番の塗工バーを用い、前記カチオン性ウレタン樹脂エマルジョン「ＣＵＥ２」を塗工してプライマー層を設けたフィルムサンプル３を調製した。フィルムサンプル３のプライマー層を設ける前後の質量変化が４５ｍｇであり、プライマー層の塗工量は１ｇ／m^2であった。

[0082] ４．「フィルムサンプル４」

林一二（株）製、ハイシボフィルム（ポリプロピレンフィルム、膜厚７０μｍ、２５ｃｍ×１８ｃｍ、ぬれ指数によるフィルムの表面張力は４２ｄｙｎ／ｃｍ）に、前記カチオン性ウレタン樹脂エマルジョン「ＣＵＥ２」を少量のせ、それを厚み２ｍｍのアクリル製のブレードでフィルム面に塗布しつつ延展してプライマー層を設けたフィルムサンプル４を調製した。フィルムサンプル４のプライマー層を設ける前後の質量変化が４ｍｇであり、プライマー層の塗工量は０．０８ｇ／ｍ^{2}であった。

[0083] ５．「フィルムサンプル５」

ＯＪＫ（株）製、ＣＰＰフィルムＡ（膜厚３０μｍ、２５ｃｍ×１８ｃｍ、ぬれ指数によるフィルムの表面張力は２３ｄｙｎ／ｃｍであったので、事前にコロナ処理をした。）に、カチオン性ウレタン樹脂エマルジョン「ＣＵＥ１」をのせ、直径１０ｍｍのステンレス製の丸棒を用いてフィルム面に塗布しつつ延展してプライマー層を設けたフィルムサンプル５を調製した。フィルムサンプル５のプライマー層を設ける前後の質量変化が９ｍｇであり、プライマー層の塗工量は０．２ｇ／ｍ^{2}であった。

[0084] ＜ヒドロゲル塗工液の調製＞

表１に示す組成のヒドロゲル層形成用のヒドロゲル塗工液を調製した。

[0085] [表1]

成分名	添加量（部）
ポリアクリル酸ナトリウム	１０．０
ジヒドロキシアルミニウムアミノアセテート	０．０８
パラオキシ安息香酸エチル	０．１５
ジプロピレングリコール	２．０
濃グリセリン	１６．４２
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	０．３
酒石酸	０．６
精製水	７０．４５

[0086] ＜ゲル複合シートの作成＞

１．ゲル複合シートＡ

前記フィルムサンプル１上に、厚み１ｍｍのスペーサー２枚を置いて塗工厚を限定した状態で上記表１の組成の高粘度のヒドロゲル塗工液を置き、さらに該ヒドロゲル塗工液上に厚み４０μｍのエンボス加工したポリプロピレンフィルムを置いた後、ヒドロゲル塗工液をフィルムサンプル１とポリプロピレンフィルムで挟んだ状態でローラーにより加圧延展して厚み約１ｍｍのシート状のヒドロゲル層を形成した。その後、アルミパウチに入れて１日保管することによりヒドロゲル層の架橋反応を進行させて、プライマー層を設けたフィルムサンプル１上にヒドロゲル層を形成した複合シート構造のゲル複合シートＡを調製した。

[0087] ２．ゲル複合シートＢ

前記フィルムサンプル２上に、厚み１ｍｍのスペーサー２枚を置いて塗工厚を限定した状態で上記表１の組成の高粘度のヒドロゲル塗工液を置き、さらに該ヒドロゲル塗工液上に厚み４０μｍのエンボス加工したポリプロピレンフィルムを置いた後、ヒドロゲル塗工液をフィルムサンプル２とポリプロピレンフィルムで挟んだ状態でローラーにより加圧延展して厚み約１ｍｍのシート状のヒドロゲル層を形成した。その後、アルミパウチに入れて１日保管することによりヒドロゲル層の架橋反応を進行させて、プライマー層を設けたフィルムサンプル２上にヒドロゲル層を形成した複合シート構造のゲル複合シートＢを調製した。

[0088] ３．ゲル複合シートＣ

前記フィルムサンプル４上に、厚み１ｍｍのスペーサー２枚を置いて塗工厚を限定した状態で上記表１の組成の高粘度のヒドロゲル塗工液を置き、さらに該ヒドロゲル塗工液上に厚み４０μｍのエンボス加工したポリプロピレンフィルムを置いた後、ヒドロゲル塗工液をフィルムサンプル４とポリプロピレンフィルムで挟んだ状態でローラーで加圧延展して厚み約１ｍｍのシート状のヒドロゲル層を形成した。その後、アルミパウチに入れて１日保管することによりヒドロゲル層の架橋反応を進行させて、プライマー層を設けたフィルムサンプル４上にヒドロゲル層を形成した複合シート構造のゲル複合

シートＣを調製した。

[0089] ＜密着性試験＞

密着性試験１

表１の組成を有する高粘度のヒドロゲル塗工液を、厚み２ｍｍのスペーサー２枚を置いて塗工厚を限定したポリプロピレン製の不織布上に置き、その上に厚み４０μｍのエンボス加工したポリプロピレンフィルムを置き、ヒドロゲル塗工液を不織布とエンボス加工したポリプロピレンフィルムで挟んだ状態でローラーで延展してシート状のヒドロゲル層が形成されている不織布シートを作成した。その後、この不織布シートをアルミパウチに入れて１日保管することにより架橋反応を進行させてシート状ヒドロゲル層が形成されている不織布シートからなる試験用ヒドロゲル層を作成した。

[0090] 次に、前記フィルムサンプル１～５を用意し、それぞれのプライマー層形成面に、上記試験用ヒドロゲル層からエンボスフィルムを剥がして露出させたヒドロゲル層面を軽く接触させた。ヒドロゲル層面はプライマー層を有するフィルムサンプル１～５のそれぞれの面に吸引されるように吸い付き、瞬時にして強固に密着した。このように密着した状態から、試験用ヒドロゲル層の不織布端縁を摘んでそのヒドロゲル層をフィルムサンプル１～５のそれぞれの面から引き剥がそうとすると、いずれの場合もゲル層の破壊が起きてしまい、ヒドロゲル層をフィルムサンプル１～５のプライマー層を有する面から剥がすことはできなかった。

[0091] 密着性試験２

前記ゲル複合シートサンプルＡ、Ｂ、Ｃを用意し、各ゲル複合シートサンプルＡ、Ｂ、Ｃのヒドロゲル層の一端縁を摘んでヒドロゲル層をプライマー層を有するフィルムサンプル面から引き剥がそうとしたが、摘んだヒドロゲル層の端縁部が千切れてしまい、ヒドロゲル層をプライマー層を設けたフィルム面から剥がすことはできなかった。

[0092] 密着性試験３（比較試験例）

大倉工業（株）製、ＮＥＳ８５ポリウレタンフィルム（膜厚２５μｍ、ポ

リエチレン３５μｍのキャリアフィルム付、ぬれ指数によるフィルムの表面張力は４３ｄｙｎ／ｃｍ）に、前記密着性試験１で作成して使用しているものと同様に作成した試験用ヒドロゲル層からエンボスフィルムを剥がし、露出させたヒドロゲル層面を接触させた。接触後、不織布ごとヒドロゲル層を引き剥がす操作をすると、ヒドロゲル層は不織布と一体で上記ポリウレタンフィルム面からほとんど抵抗なく剥がれた。

[0093] 密着性試験４（比較試験例）

ＯＪＫ（株）製、ＣＰＰフィルムＡ（膜厚３０μｍ、２５ｃｍ×１８ｃｍ、ぬれ指数によるフィルムの表面張力は２３ｄｙｎ／ｃｍであったので、事前にコロナ処理をした）に、前記密着性試験１で作成して使用しているものと同様に作成した試験用ヒドロゲル層からエンボスフィルムを剥がし、露出させたヒドロゲル層面を接触させた。接触後、不織布ごとヒドロゲル層を引き剥がす操作をすると、ヒドロゲル層は不織布と一体でＣＰＰフィルムＡ面からほとんど抵抗なく剥がれた。

[0094] 密着性試験５（比較試験例）

まず、大倉工業（株）製、ＮＥＳ８５ポリウレタンフィルム（膜厚２５μｍ、ポリエチレン３５μｍのキャリアフィルム付、ぬれ指数によるフィルムの表面張力は４３ｄｙｎ／ｃｍ）に、ＰＶＡ（ポリビニルアルコール：クラレ製、ＰＶＡ－１１７Ｋ）の１０％水溶液を、８番バーを用いて乾燥後の塗工量が１ｇ／ｍ^{2}となるように塗工し、乾燥させ、ＰＶＡアンカーコートフィルムを製造した。これに、前記密着性試験１で作成して使用しているものと同じ試験用ヒドロゲル層からエンボスフィルムを剥がし、露出させたヒドロゲル層面を接触させた。接触後、不織布ごとヒドロゲル層を引き剥がす操作をすると、不織布と一体のヒドロゲル層はポリウレタンフィルム面からやや抵抗を受けながらも容易に剥がれた。

[0095] 密着性試験６（比較試験例）

まず、大倉工業（株）製、ＮＥＳ８５ポリウレタンフィルム（膜厚２５μｍ、ポリエチレン３５μｍのキャリアフィルム付、ぬれ指数によるフィルム

の表面張力は４３ｄｙｎ／ｃｍ）に、ＰＶＡ（ポリビニルアルコール：クラレ製、ＰＶＡ－１１７Ｋ）水溶液を、８番バーを用いて乾燥後の塗工量が１ｇ／ｍ^{2}となるように塗工し、乾燥させ、ＰＶＡアンカーコートフィルムを製造した。このフィルムに、厚み１ｍｍのスペーサー２枚を置いて塗工厚を限定した状態で、前記表１の組成の高粘度のヒドロゲル塗工液を置き、その上に厚み４０μｍのエンボス加工したポリプロピレンフィルムを置き、ヒドロゲル塗工液をＰＶＡアンカーコートフィルムとポリプロピレンフィルムで挟むようにローラーで加圧延展してヒドロゲル塗工シートとした。その後、アルミパウチに入れて１日保管することにより架橋反応を進行させてヒドロゲル層を有するヒドロゲルフィルムサンプルを調製した。このヒドロゲルフィルムサンプルのヒドロゲル層の一端縁を摘んでＰＶＡアンカーコートフィルム面から引き剥がす操作をすると、多少の抵抗はあるが、ヒドロゲル層はＰＶＡアンカーコートフィルム面から剥がれてしまった。

[0096] ＜密着性試験のまとめ＞

密着性試験１から明らかなように、本発明のカチオン性ウレタン樹脂エマルジョンにより形成されているプライマー層を有する基材フィルムのプライマー層形成面は、ヒドロゲル層に対して非常に強い密着性を示す。また、密着性試験２から明らかなように、本発明のカチオン性ウレタンエマルジョンを塗布してプライマー層を形成したフィルムにヒドロゲル層を重ね合わせて密着させたゲル複合シートからはヒドロゲル層を剥がすのは容易ではなかった。

[0097] 一方、密着性試験３として示すように、アンカーコート層を設けていないフィルムはヒドロゲルに対する特別な密着性は示さなかった。また、密着性試験４として示すように、コロナ処理によって基材シート面に親水性を増加させる処理をした場合も基材シート面とヒドロゲル層との密着性の改善効果は僅かであり、また、密着性試験５，６として示すように、一般的に用いられる親水性アンカーコート層を塗布した基材フィルムでも密着性の改善効果は僅かであった。これらの各密着性試験の結果から、本発明のゲル複合シー

トが疎水性の基材シート面にカチオン性ウレタン樹脂からなるプライマー層を有することにより、前記プライマー層上に形成されるヒドロゲル層と優れた密着性を示す効果を奏することは明らかである。

産業上の利用可能性

[0098] 本発明のゲル複合シートにおいて、疎水性で伸縮性に富む基材シート面に形成されているカチオン基を含むウレタン樹脂のエマルジョンから作られる薄膜のプライマー層は、このようなプライマー層がない状態の基材シート面には強固に接着させることの出来ないアニオン性のヒドロゲル体と強固に接着し、伸縮性に富む疎水性のプラスチックフィルム面に対してその伸縮変形に完全に追随できる柔軟性のある薄膜層として密着することができるため、ヒドロゲル体の特性を利用する製品が多い産業分野、特に化粧品や医療用品の分野での利用価値が高いのみならず、各種の特性を備えた多くの基材シートと利用価値の高い特性を備えたヒドロゲル体との組合せにより、従来よりも幅広い分野でのヒドロゲル体の応用展開が可能となるものである。

請求の範囲

[請求項1] プラスチックから実質的になる基材シートと、ヒドロゲル層と、プライマー層とを有するゲル複合シートであって、

前記基材シートと前記ヒドロゲル層が、前記プライマー層を介して積層されており、

前記ヒドロゲル層が、親水性重合体（Ａ）と、水とを含み、

前記プライマー層が、カチオン性ウレタン樹脂から実質的になることを特徴とする、ゲル複合シート。

[請求項2] 前記カチオン性ウレタン樹脂が、第四級アンモニウムカチオン型のカチオン性ウレタン樹脂（Ｂ）であることを特徴とする、請求項１に記載のゲル複合シート。

[請求項3] 前記カチオン性ウレタン樹脂（Ｂ）が、脂環式多価イソシアネート化合物と、アミノ基を有するポリオール化合物と、アミノ基を持たないポリオール化合物との重付加反応生成物からなるウレタン樹脂中に含まれるアミノ基部分を四級化して形成される第四級アンモニウムカチオン型のカチオン性ウレタン樹脂であることを特徴とする請求項２に記載のゲル複合シート。

[請求項4] 前記親水性重合体（Ａ）が、酸性基を有する水溶性または水易分散性の重合体であり、前記酸性基の少なくとも一部がアルカリ塩化されており、前記アルカリ塩化された酸性基が多価金属化合物によって架橋されていることを特徴とする、請求項１～３のいずれか一項に記載のゲル複合シート。

[請求項5] 前記プライマー層の厚みが、１～１００ｎｍであることを特徴とする、請求項１～４のいずれか一項に記載のゲル複合シート。

[請求項6] プラスチックから実質的になる基材シート上に、カチオン性ウレタン樹脂を含有するエマルジョンを、固形分塗工量が０．１ｇ／ｍ^{2}以下となる範囲で塗工してプライマー層を形成する工程（１）と、

前記工程（１）で得られたプライマー層上に、ヒドロゲル層を積層

する工程（２）とを含むことを特徴とする、ゲル複合シートの製造方法。

[請求項7] 前記カチオン性ウレタン樹脂が、第四級アンモニウムカチオン型のカチオン性ウレタン樹脂（Ｂ）である、請求項６に記載のゲル複合シートの製造方法。

[請求項8] 更に前記工程（１）が、ポリイソシアネート化合物と、アミノ基を有するポリオール化合物と、アミノ基を有さないポリオール化合物とを反応させてウレタン樹脂を得る工程（１－１）と、前記工程（１－１）で得られたウレタン樹脂のアミノ基部分を四級化し、第四級アンモニウムカチオン型ウレタン樹脂（Ｂ）を得る工程（１－２）とを含むことを特徴とする、請求項７に記載のゲル複合シートの製造方法。

[請求項9] 請求項１～５のいずれか一項に記載のゲル複合シートと、剥離フィルムとを有する皮膚貼付用シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/060933

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B27/40(2006.01)i, *A61K8/87*(2006.01)i, *A61K9/70*(2006.01)i, *A61K47/34*(2006.01)i, *A61Q19/00*(2006.01)i, *C09D5/00*(2006.01)i, *C09D5/02*(2006.01)i, *C09D175/04*(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)
B32B1/00-43/00, C09D1/00-10/00, A61K8/87, A61K9/70, A61K47/34, A61Q19/00, C09D175/04

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-63605 A (Nitto Denko Corp.), 11 April 2013 (11.04.2013), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2012-66407 A (Nitto Denko Corp.), 05 April 2012 (05.04.2012), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2012-232488 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 29 November 2012 (29.11.2012), entire text (Family: none)	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	Date of mailing of the international search report
08 July, 2014 (08.07.14)	22 July, 2014 (22.07.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/060933

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-92311 A (DIC Corp.), 17 May 2012 (17.05.2012), entire text (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６０９３３

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, A61K8/87(2006.01)i, A61K9/70(2006.01)i, A61K47/34(2006.01)i, A61Q19/00(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D175/04(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.　B32B1/00-43/00, C09D1/00-10/00, A61K8/87, A61K9/70, A61K47/34, A61Q19/00, C09D175/04

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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）

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
A	JP 2013-63605 A（日東電工株式会社）2013.04.11, 全文（ファミリーなし）	1-9
A	JP 2012-66407 A（日東電工株式会社）2012.04.05, 全文（ファミリーなし）	1-9
A	JP 2012-232488 A（三菱樹脂株式会社）2012.11.29, 全文（ファミリーなし）	1-9

☑　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	国際調査報告の発送日
０８．０７．２０１４	２２．０７．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｓ　３６４７
相田　元
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

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 2012-92311 A（ＤＩＣ株式会社）2012.05.17, 全文（ファミリーなし）	1-9