

明 細 書

発明の名称：

ポリウレタンゲル材料、ポリウレタンゲル、疑似生体材料、および、ポリウレタンゲルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリウレタンゲル材料、ポリウレタンゲル、疑似生体材料、および、ポリウレタンゲル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。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。

[0004] 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、下記特許文献1参照。）。

[0005] しかし、下記特許文献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。そのため、可塑剤のブリードを抑制するとともに、表面タック性を低減することが要求されている。

[0006] そこで、ポリウレタンゲル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、ゲル層と、ゲル層を被覆するコート層とを備え、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

、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ポリウレタンゲルが、提案されている（例えば、下記特許文献2参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2011-79985号公報

特許文献2：国際公開WO2017/010422号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 一方、ポリウレタンゲルの生産性の向上を図るため、上記特許文献2に記載のポリウレタンゲルにおける表皮層を除くことが検討されている。

[0009] 換言すれば、表皮層がなくとも、可塑剤のブリードを抑制するとともに、表面タック性を低減できるポリウレタンゲルが、要求されている。

[0010] また、ポリウレタンゲルには、用途に応じて、硬化性、機械特性（伸びなど）、適度な硬度などが要求される。

[0011] 本発明は、可塑剤のブリードを抑制するとともに、表面タック性を低減でき、硬化性、機械特性および硬度に優れるポリウレタンゲルを得ることができるポリウレタンゲル材料、そのポリウレタンゲル材料から得られるポリウレタンゲル、擬似生体材料、および、そのポリウレタンゲルの製造方法である。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明[1]は、平均官能基数2.3以上3.2以下の脂肪族ポリイソシアネート(A)と、平均官能基数2.0以上2.3以下のポリオール(B)と、エステル基を含有する可塑剤(C)とを含有するポリウレタンゲル材料であって、前記脂肪族ポリイソシアネート(A)は、脂肪族ジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体、および／または、脂肪族ジイソシアネートの

アルコール変性イソシアヌレート誘導体を含み、前記ポリオール（Ｂ）は、エチレンオキシドの含有量が３０質量％以下であるポリオキシアルキレン（炭素数２～３）ポリオール、および／または、ポリテトラメチレンエーテルグリコールを含み、前記ポリオール（Ｂ）の平均水酸基価が３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上７０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であり、前記可塑剤（Ｃ）の割合が、前記ポリオール成分（Ｂ）１００質量部に対して、５０質量部以上４００質量部以下である、ポリウレタンゲル材料を含んでいる。

[0013] 本発明〔２〕は、前記ポリオール（Ｂ）の平均官能基数が、２．０である、上記〔１〕に記載のポリウレタンゲル材料を含んでいる。

[0014] 本発明〔３〕は、前記ポリオール（Ｂ）の平均水酸基価が３７ｍｇＫＯＨ／ｇ以上５６ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である、上記〔１〕または〔２〕に記載のポリウレタンゲル材料を含んでいる。

[0015] 本発明〔４〕は、前記脂肪族ポリイソシアネート（Ａ）の平均官能基数が２．３以上３．０以下である、上記〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載のポリウレタンゲル材料を含んでいる。

[0016] 本発明〔５〕は、前記脂肪族ジイソシアネートが、ペンタメチレンジイソシアネートおよび／またはヘキサメチレンジイソシアネートを含む、上記〔１〕～〔４〕のいずれか一項に記載のポリウレタンゲル材料を含んでいる。

[0017] 本発明〔６〕は、前記可塑剤（Ｃ）の割合が、前記ポリオール成分（Ｂ）１００質量部に対して、１００質量部以上２００質量部以下である、上記〔１〕～〔５〕のいずれか一項に記載のポリウレタンゲル材料を含んでいる。

[0018] 本発明〔７〕は、前記可塑剤（Ｃ）が、シクロヘキサンジカルボン酸エステル類および／またはアジピン酸エステル類である、上記〔１〕～〔６〕のいずれか一項に記載のポリウレタンゲル材料を含んでいる。

[0019] 本発明〔８〕は、上記〔１〕～〔７〕のいずれか一項に記載のポリウレタンゲル材料の反応生成物である、ポリウレタンゲルを含んでいる。

[0020] 本発明〔９〕は、前記ポリウレタンゲル材料において、ポリオール（Ｂ）中の水酸基に対する脂肪族ポリイソシアネート（Ａ）中のイソシアネート基

の当量比（NCO／水酸基）が、0.8以上1.2以下である、上記〔8〕に記載のポリウレタンゲルを含んでいる。

〔0021〕 本発明〔10〕は、上記〔8〕または〔9〕に記載のポリウレタンゲルからなる、疑似生体材料を含んでいる。

〔0022〕 本発明〔11〕は、上記〔1〕～〔7〕のいずれか一項に記載のポリウレタンゲル材料を準備する準備工程と、前記ポリウレタンゲル材料を反応および硬化させ、ポリウレタンゲルを得る反応工程とを備え、前記反応工程において、ポリオール（B）中の水酸基に対する脂肪族ポリイソシアネート（A）中のイソシアネート基の当量比（NCO／水酸基）が、0.8以上1.2以下である、ポリウレタンゲルの製造方法を含んでいる。

発明の効果

〔0023〕 本発明のポリウレタンゲル材料によれば、可塑剤のブリードを抑制するとともに、表面タック性を低減でき、硬化性、機械特性および硬度に優れるポリウレタンゲルを得ることができる。

〔0024〕 また、本発明のポリウレタンゲルは、可塑剤のブリードを抑制するとともに、表面タック性を低減でき、硬化性、機械特性および硬度に優れる。

〔0025〕 また、本発明のポリウレタンゲルの製造方法によれば、可塑剤のブリードを抑制するとともに、表面タック性を低減でき、硬化性、機械特性および硬度に優れるポリウレタンゲルを得ることができる。

発明を実施するための形態

〔0026〕 本発明のポリウレタンゲル材料は、後述するウレタン化反応によりゲル化し、ポリウレタンゲル（後述）を形成する材料である。すなわち、ポリウレタンゲル材料は、ポリウレタンゲル（後述）の原料組成物である。

〔0027〕 ポリウレタンゲル材料は、平均官能基数2.3以上3.2以下の脂肪族ポリイソシアネート（A）と、平均官能基数2.0以上2.3以下のポリオール（B）と、エステル基を含有する可塑剤（C）とを含有し、好ましくは、平均官能基数2.3以上3.2以下の脂肪族ポリイソシアネート（A）と、平均官能基数2.0以上2.3以下のポリオール（B）と、エステル基を含有する。

有する可塑剤（C）とのみを含有している。

[0028] なお、脂肪族ポリイソシアネート（A）の官能基とは、イソシアネート基を示す。また、ポリオール（B）の官能基とは、水酸基を示す。

[0029] 脂肪族ポリイソシアネート（A）は、脂肪族ジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体、および／または、アルコール変性イソシアヌレート誘導体を含んでおり、好ましくは、アルコール変性イソシアヌレート誘導体を含んでいる。

[0030] このような脂肪族ポリイソシアネート（A）は、脂肪族炭化水素基とイソシアヌレート基とを併有するため、脂肪族炭化水素基によってポリウレタンゲルに適度な柔軟性を付与するとともに、イソシアヌレート基によって適度な剛性および極性を付与し、可塑剤（C）との親和性を付与することができ、さらに、平均官能基数を後述の範囲に調整できる。

[0031] 脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、1，2-ブ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ロエートなどが挙げられる。

[0032] これら脂肪族ジイソシアネートは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0033] 脂肪族ジイソシアネートとして、機械特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、耐ブリード性、低タック性、機械特性および硬度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。

[0034] すなわち、脂肪族ジ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（PDI）を用いれば、耐ブリード性、低タック性、機械特性および硬度に優れるポリウレタンゲルを得ることができる。

[0035] そして、脂肪族ジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体は、上記の脂肪族ジイソシアネートが公知の方法でイソシアヌレート化されることにより、得ることができる。

[0036] より具体的には、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、イソシアヌレート化反応させることにより、得ることができる。

[0037] なお、イソシアヌレート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。

[0038] 脂肪族ジイソシアネートのアルコール変性イソシアヌレート誘導体は、脂肪族ジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を、アルコール類で変性することにより、得ることができる。

[0039] 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（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。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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、0.1質量部以上、好ましくは、0.5質量部以上、より好ましくは、1.0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、より好ましくは、2質量部以下、さらに好ましくは、1.5質量部以下である。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] そのような場合、脂肪族ジイソシアネートのアルコール変性イソシアヌレート誘導体における、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、好ましくは、0.1モル以上、より好ましくは、0.2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。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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）、反応停止剤（塩化ベンゾイルなど）、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。

[0050] また、上記反応終了後、必要に応じて、未反応の脂肪族ジイソシアネートを、例えば、薄膜蒸留（スミス蒸留）などの蒸留や抽出などの公知の方法により除去することもできる。

[0051] 未反応の脂肪族ジイソシアネートの含有割合（イソシアネートモノマー濃度）は、上記反応で得られる反応液の総量に対して、例えば、1質量%以下、好ましくは、0.5質量%以下である。

[0052] また、脂肪族ポリイソシアネート（A）は、脂肪族ジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体、および／または、アルコール変性イソシアヌレート誘導体を含有していれば、さらに、その他の誘導体を含有してもよい。

[0053] その他の誘導体は、脂肪族ジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体およびアルコール変性イソシアヌレート誘導体を除く、脂肪族ジイソシアネートの誘導体であり、例えば、脂肪族ジイソシアネートのアロファネート誘導体、脂肪族ジイソシアネートのウレトジオン誘導体、脂肪族ジイソシアネートのウレア誘導体、脂肪族ジイソシアネートのカルボジイミド誘導体、脂肪族ジイソシアネートのピウレット誘導体、脂肪族ジイソシアネートのオキサ

ジアジントリオン誘導体、脂肪族ジイソシアネートのウレトニミン誘導体、脂肪族ジイソシアネートのポリオール変性体などが挙げられる。

[0054] これらその他の誘導体は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0055] その他の誘導体として、好ましくは、脂肪族ジイソシアネートのアロファネート誘導体が挙げられる。

[0056] 脂肪族ジイソシアネートのアロファネート誘導体は、上記した脂肪族ジイソシアネートと、上記したアルコール類（好ましくは、1価脂肪族アルコール）とをウレタン化反応させ、次いで、公知のアロファネート化触媒（例えば、オクチル酸ビスマス、トリス（2-エチルヘキサン酸）ビスマスなど）の存在下でアロファネート化反応させることにより、得ることができる。なお、ウレタン化反応およびアロファネート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。

[0057] その他の誘導体（好ましくは、アロファネート誘導体）の含有割合は、本発明の優れた効果を損なわない範囲において、目的および用途に応じて、適宜設定される。例えば、脂肪族ポリイソシアネート（A）の総量100質量部に対して、その他の誘導体が、例えば、0質量部以上、例えば、50質量部以下、好ましくは、40質量部以下、より好ましくは、20質量部以下である。

[0058] さらに、脂肪族ポリイソシアネート（A）は、必要に応じて、脂肪族ポリイソシアネートモノマーを含有してもよい。

[0059] 脂肪族ポリイソシアネートモノマーとしては、例えば、上記の脂肪族ジイソシアネート（2官能の脂肪族ポリイソシアネートモノマー）などが挙げられる。

[0060] これら脂肪族ポリイソシアネートモノマーは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0061] 脂肪族ポリイソシアネートモノマーの含有割合は、本発明の優れた効果を損なわない範囲において、目的および用途に応じて、適宜設定される。例え

ば、脂肪族ポリイソシアネート（A）の総量100質量部に対して、脂肪族ポリイソシアネートモノマーが、例えば、0質量部以上、例えば、50質量部以下、好ましくは、40質量部以下、より好ましくは、20質量部以下である。

[0062] そして、脂肪族ポリイソシアネート（A）において、脂肪族ジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体および／またはアルコール変性イソシアヌレート誘導体と、その他の誘導体と、脂肪族ポリイソシアネートモノマーとの割合は、脂肪族ポリイソシアネート（A）の平均官能基数が2.3～3.2の範囲になるように、本発明の優れた効果を損なわない範囲において、適宜調整される。

[0063] より具体的には、脂肪族ポリイソシアネート（A）の総量100質量部に対して、脂肪族ジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体および／またはアルコール変性イソシアヌレート誘導体が、例えば、50質量部以上、好ましくは、60質量部以上、より好ましくは、80質量部以上、例えば、100質量部以下であり、その他の誘導体および／または脂肪族ポリイソシアネートモノマーが、例えば、0質量部以上、例えば、50質量部以下、好ましくは、40質量部以下、より好ましくは、20質量部以下である。

[0064] また、耐ブリード性および機械特性の観点から、好ましくは、脂肪族ポリイソシアネート（A）は、脂肪族ジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体および／またはアルコール変性イソシアヌレート誘導体からなり、より好ましくは、脂肪族ジイソシアネートのアルコール変性イソシアヌレート誘導体からなり、さらに好ましくは、ペンタメチレンジイソシアネートのアルコール変性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（イソシアヌレート基を含まない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。）。

[0065] 脂肪族ポリイソシアネート（A）の平均官能基数は、硬化性および機械特性の観点から、2.3以上、好ましくは、2.5以上、より好ましくは、2

． 6 以上、さらに好ましくは、 2． 7 以上であり、 3． 2 以下、好ましくは、 3． 1 以下、より好ましくは、 3． 0 以下、さらに好ましくは、 2． 9 以下である。

[0066] なお、脂肪族ポリイソシアネート（A）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。

[0067] また、脂肪族ポリイソシアネート（A）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、 22． 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。

[0068] ポリオール（B）は、エチレンオキシドの含有量が 30 質量％以下であるポリオキシアルキレン（炭素数 2～3）ポリオール、および／または、ポリテトラメチレンエーテルグリコールを含んでいる。ポリオール（B）がこれらを含んでいれば、柔軟なポリウレタンゲルを得ることができる。

[0069] ポリオキシアルキレン（炭素数 2～3）ポリオールは、例えば、低分子量ポリオールや公知の低分子量ポリアミンなどを開始剤とする、炭素数 2～3 のアルキレンオキシドの付加重合物である。

[0070] 低分子量ポリオールは、例えば、分子中に水酸基を 2 つ以上有し、分子量 50 以上 400 以下の化合物であって、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－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（C7～20）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－ジヒドロキシー 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、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価アルコールなどが挙げられる。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。低分子量ポリオールとして、好ましくは、2価アルコール、3価アルコールが挙げられ、より好ましくは、2価アルコールが挙げられる。

[0071] ポリオキシアルキレン（炭素数2～3）ポリオールは、開始剤の官能基数に応じた平均官能基数のポリオキシアルキレンポリオールとして得られる。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。

[0072] 炭素数2～3のアルキレンオキサイドとして、具体的には、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどが挙げられる。なお、アルキレンオキサイドの付加形式は、特に制限されず、ブロックまたはランダムのものであってもよい。

[0073] ポリオキシアルキレン（炭素数2～3）ポリオールにおいて、エチレンオキサイドの含有量は、耐ブリード性の観点から、30質量%以下、好ましくは、20質量%以下、より好ましくは、10質量%以下、さらに好ましくは、5質量%以下であり、とりわけ好ましくは、0質量%である。

[0074] すなわち、ポリオキシアルキレン（炭素数2～3）ポリオールとしては、プロピレンオキサイドの付加単独重合体（ポリオキシプロピレンポリオール）と、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイドの付加共重合体（ランダムおよび／またはブロック共重合体）とが挙げられる。また、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイドの付加共重合体において、エチレンオキサイドの含有量が上記範囲である。

[0075] なお、エチレンオキサイドの含有量は、ポリオキシアルキレン（炭素数2～3）ポリオールの製造における仕込み比から算出することができる。

- [0076] これらポリオキシアルキレン（炭素数2～3）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。
- [0077] ポリオキシアルキレン（炭素数2～3）ポリオールとして、耐ブリード性の観点から、好ましくは、ポリオキシプロピレンポリオールが挙げられる。
- [0078] 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（結晶性ポリテトラメチレンエーテルグリコール）や、テトラヒドロフランなどの重合単位に上記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などが挙げられる。なお、結晶性とは、常温（25℃）において固体であることを示し、非晶性とは、常温（25℃）において液状であることを示す。
- [0079] 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）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）などとして、得ることができる。
- [0080] 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。
- [0081] 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。
- [0082] ポリテトラメチレンエーテルグリコールとして、機械物性および硬度の観点から、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、また、耐ブリード性および低タック性の観点から、好ましくは、結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。

- [0083] ポリオール（B）として、耐ブリード性、機械特性および硬度の観点から、好ましくは、ポリオキシプロピレングリコール、結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、より好ましくは、ポリオキシプロピレングリコールが挙げられる。
- [0084] また、ポリオール（B）は、上記ポリオキシアルキレン（炭素数2～3）ポリオール、および／または、上記ポリテトラメチレンエーテルグリコールを含有していれば、その他のポリオールを含有することができる。
- [0085] その他のポリオールとしては、例えば、上記した低分子量ポリオール、公知の高分子量ポリオール（ポリオキシアルキレン（炭素数2～3）ポリオール、および、上記ポリテトラメチレンエーテルグリコールを除く）などが挙げられる。高分子量ポリオールは、分子量（GPC測定によるポリスチレン換算の数平均分子量）が400を超過し、水酸基を2つ以上有する化合物であって、例えば、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、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などが挙げられる。
- [0086] これらその他のポリオールは、単独使用または2種類以上併用することができる。
- [0087] ポリオール（B）において、その他のポリオールの含有割合は、本発明の優れた効果を損なわない範囲において、適宜調整される。
- [0088] ポリオール（B）は、耐ブリード性、低タック性、機械特性および硬度の観点から、好ましくは、その他のポリオールを含有せず、ポリオキシアルキレン（炭素数2～3）ポリオール、および／または、ポリテトラメチレンエーテルグリコールからなり、より好ましくは、ポリオキシアルキレン（炭素数2～3）ポリオールからなる。
- [0089] また、ポリオール（B）は、その平均官能基数および平均水酸基価（OH価）が後述の範囲となるように、単独使用または2種類以上併用される。
- [0090] 具体的には、ポリオール（B）の平均官能基数は、硬化性の観点から、2

． 0 以上であり、また、機械特性の観点から、2． 3 以下、好ましくは、2． 2 以下、より好ましくは、2． 1 以下である。ポリオール（B）の平均官能基数として、耐ブリード性および低タック性の観点から、とりわけ好ましくは、2． 0 である。

[0091] また、ポリオール（B）の平均水酸基価（OH 価）は、耐ブリード性および低タック性の観点から、30 mg KOH / g 以上、好ましくは、35 mg KOH / g 以上、より好ましくは、37 mg KOH / g 以上、さらに好ましくは、40 mg KOH / g 以上であり、70 mg KOH / g 以下、好ましくは、65 mg KOH / g 以下、より好ましくは、56 mg KOH / g 以下である。

[0092] なお、ポリオール（B）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] また、ポリオール（B）の数平均分子量（平均官能基数および水酸基価から算出される数平均分子量）は、硬化性、機械特性、耐ブリード性および低タック性の観点から、例えば、1600 以上、好ましくは、1800 以上、より好ましくは、2000 以上であり、例えば、4300 以下、好ましくは、3500 以下、より好ましくは、3000 以下、さらに好ましくは、2500 以下である。

[0094] 水酸基価および数平均分子量が上記の範囲であれば、得られるポリウレタンゲルに疎水性を付与することができ、可塑剤（C）との親和性を向上させて、ブリードを抑制することができる。

[0095] ポリウレタンゲル材料において、脂肪族ポリイソシアネート（A）およびポリオール（B）の含有割合は、ポリオール（B）中の水酸基に対する脂肪族ポリイソシアネート（A）中のイソシアネート基の当量比（NCO / 水酸基）が、0． 8 ～ 1． 2 となるように、調整される。

[0096] 可塑剤（C）は、エステル基を含有している。エステル基を含有する可塑剤（C）を用いることにより、エステル基を含有しない可塑剤（例えば、ク

ロロパラフィンなど）を用いる場合に比べ、硬化性の向上を図ることができる。

[0097] また、可塑剤（C）がエステル基を含有することにより、脂肪族ポリイソシアネート（A）およびポリオール（B）の反応により得られるウレタン基に対する親和性を得ることができる。

[0098] エステル基を含有する可塑剤（C）として、より具体的には、例えば、シクロヘキサンジカルボン酸エステル類、フタル酸エステル類、イソフタル酸エステル類、テトラヒドロフタル酸エステル類、アジピン酸エステル類、アゼライン酸エステル類、セバシン酸エステル類、フマル酸エステル類、マレイン酸エステル類、トリメリット酸エステル類、ピロメリット酸エステル類、クエン酸エステル類、イタコン酸エステル類、オレイン酸エステル類、リシノール酸エステル類、ステアリン酸エステル類、その他の脂肪酸エステル類、リン酸エステル類などが挙げられる。

[0099] シクロヘキサンジカルボン酸エステル類としては、例えば、ジメチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボキシレート、ジエチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボキシレート、ジブチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボキシレート、ジ（2-エチルヘキシル）シクロヘキサン-1, 2-ジカルボキシレート、ジオクチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボキシレート、ジイソデシルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボキシレート、ジイソノニルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボキシレート、ジメチルシクロヘキサン-1, 3-ジカルボキシレート、ジエチルシクロヘキサン-1, 3-ジカルボキシレート、ジブチルシクロヘキサン-1, 3-ジカルボキシレート、ジ（3-エチルヘキシル）シクロヘキサン-1, 3-ジカルボキシレート、ジオクチルシクロヘキサン-1, 3-ジカルボキシレート、ジイソデシルシクロヘキサン-1, 3-ジカルボキシレート、ジイソノニルシクロヘキサン-1, 3-ジカルボキシレート、ジメチルシクロヘキサン-1, 4-ジカルボキシレート、ジエチルシクロヘキサン-1, 4-ジカルボキシレート、ジブチルシクロヘキサン-1, 4-ジカルボキシレート、ジ（4-エチルヘキシル）シク

ロヘキサン-1, 4-ジカルボキシレート、ジオクチルシクロヘキサン-1, 4-ジカルボキシレート、ジイソデシルシクロヘキサン-1, 4-ジカルボキシレート、ジイソノニルシクロヘキサン-1, 4-ジカルボキシレート、3, 4-エポキシジメチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボキシレート、3, 4-エポキシジエチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボキシレート、3, 4-エポキシジブチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボキシレート、3, 4-エポキシジ(2-エチルヘキシル)シクロヘキサン-1, 2-ジカルボキシレート、4, 5-エポキシジメチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボキシレート、4, 5-エポキシジエチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボキシレート、4, 5-エポキシジブチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボキシレート、4, 5-エポキシジ(2-エチルヘキシル)シクロヘキサン-1, 2-ジカルボキシレートなどが挙げられる。

[0100] フタル酸エステル類としては、例えば、ジブチルフタレート、イソブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ-(2-エチルヘキシル)フタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジノニルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジフェニルフタレートなどが挙げられる。

[0101] イソフタル酸エステル類としては、例えば、ジ-(2-エチルヘキシル)イソフタレート、ジイソオクチルイソフタレートなどが挙げられる。

[0102] テトラヒドロフタル酸エステル類としては、例えば、ジ-(2-エチルヘキシル)テトラヒドロフタレートなどが挙げられる。

[0103] アジピン酸エステル類としては、例えば、ジ-(2-エチルヘキシル)アジペート、ジブトキシエチルアジペート、ジイソノニルアジペートなどが挙げられる。

[0104] アゼライン酸エステル類としては、例えば、ジ-n-ヘキシルアゼレート、ジ-(2-エチルヘキシル)アゼレートなどが挙げられる。

[0105] セバシン酸エステル類としては、例えば、ジ-n-ブチルセバケートなど

が挙げられる。

- [0106] フマル酸エステル類としては、例えば、ジー n-ブチルフマレート、ジー (2-エチルヘキシル) フマレートなどが挙げられる。
- [0107] マレイン酸エステル類としては、例えば、ジー n-ブチルマレエート、ジー (2-エチルヘキシル) マレエートなどが挙げられる。
- [0108] トリメリット酸エステル類としては、例えば、トリー (2-エチルヘキシル) トリメリテート、トリー n-オクチルトリメリテート、トリーソオクチルトリメリテートなどが挙げられる。
- [0109] ピロメリット酸エステル類としては、例えば、テトラ (2-エチルヘキシル) ピロメリテート、テトラ n-オクチルピロメリテートなどが挙げられる。
- [0110] クエン酸エステル類としては、例えば、トリー n-ブチルシトレート、アセチルトリブチルシトレートなどが挙げられる。
- [0111] イタコン酸エステル類としては、例えば、ジメチルイタコネート、ジエチルイタコネート、ジブチルイタコネート、ジー (2-エチルヘキシル) イタコネートなどが挙げられる。
- [0112] オレイン酸エステル類としては、例えば、グリセリルモノオレート、ジエチレングリコールモノオレートなどが挙げられる。
- [0113] リシノール酸エステル類としては、例えば、グリセリルモノリシノレート、ジエチレングリコールモノリシノレートなどが挙げられる。
- [0114] ステアリン酸エステル類としては、例えば、グリセリンモノステアレート、ジエチレングリコールジステアレートなどが挙げられる。
- [0115] その他の脂肪酸エステル類としては、例えば、ジエチレングリコールジペラルゴネート、ペンタエリスリトール脂肪酸エステルなどが挙げられる。
- [0116] リン酸エステル類としては、例えば、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、ジフェニルデシルホスフェート、ジフェニルオクチルホスフェートなどが挙げられる。
- [0117] これらエステル基を含有する可塑剤 (C) は、単独使用または2種類以上

併用することができる。

- [0118] エステル基を含有する可塑剤（C）として、硬化性および耐ブリード性の観点から、好ましくは、シクロヘキサンジカルボン酸エステル類、フタル酸エステル類、アジピン酸エステル類が挙げられ、より好ましくは、シクロヘキサンジカルボン酸エステル類、アジピン酸エステル類およびそれらの併用が挙げられ、さらに好ましくは、シクロヘキサンジカルボン酸エステル類が挙げられる。
- [0119] 可塑剤（C）の沸点は、例えば、180℃以上、好ましくは、200℃以上、より好ましくは、220℃以上である。沸点の上限は、工業的な入手の観点から、400℃程度である。
- [0120] ポリウレタンゲル材料において、エステル基を含有する可塑剤（C）の含有割合は、耐ブリード性、低タック性および硬度の観点から、ポリオール成分（B）100質量部に対して、50質量部以上、好ましくは、80質量部以上、より好ましくは、100質量部以上、さらに好ましくは、150質量部以上であり、400質量部以下、好ましくは、300質量部以下、より好ましくは、250質量部以下、さらに好ましくは、200質量部以下である。
- [0121] このようなポリウレタンゲル材料によれば、可塑剤のブリードを抑制するとともに、表面タック性を低減でき、硬化性、機械特性および硬度に優れるポリウレタンゲルを得ることができる。
- [0122] なお、可塑剤（C）の含有割合が比較的多い場合、好ましくは、平均水酸基価が比較的高いポリオール（B）を用いる。
- [0123] 例えば、可塑剤（C）の含有割合が、ポリオール成分（B）100質量部に対して300質量部以上の場合、ポリオール（B）の平均水酸基価は、好ましくは、40 mg KOH/g 以上、より好ましくは、50 mg KOH/g 以上、より好ましくは、55 mg KOH/g 以上であり、70 mg KOH/g 以下である。
- [0124] そして、ポリウレタンゲルを得るには、まず、上記のポリウレタンゲル材

料を準備し（準備工程）、その後、脂肪族ポリイソシアネート（A）とポリオール（B）とを、エステル基を含有する可塑剤（C）とともに所定の金型内に入れ、好ましくは、溶剤の不存在下でウレタン化反応（無溶剤反応、バルク重合）させる（反応工程）。

[0125] 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。

[0126] ワンショット法では、例えば、脂肪族ポリイソシアネート（A）と、ポリオール（B）とを、ポリオール（B）中の水酸基に対する脂肪族ポリイソシアネート（A）中のイソシアネート基の当量比（NCO／水酸基）が、0.8以上、好ましくは、0.9以上、かつ、1.2以下、好ましくは、1.1以下、より好ましくは、1.05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。

[0127] ポリオール（B）中の水酸基に対する脂肪族ポリイソシアネート（A）中のイソシアネート基の当量比（NCO／水酸基）が、上記範囲であれば、可塑剤（C）のブリードを抑制しながら、ポリウレタンゲルの柔軟性および形状保持性（剛性）の両立を図ることができる。

[0128] 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。

[0129] 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（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。

[0130] 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。

- [0131] 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。
- [0132] 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。
- [0133] 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。
- [0134] 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、脂肪族ポリイソシアネート（Ａ）、および、ポリオール（Ｂ）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。
- [0135] 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。
- [0136] 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（オートルエンスルホンアミド、ｐー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。
- [0137] 添加剤の添加のタイミングは、特に制限されず、例えば、脂肪族ポリイソシアネート（Ａ）、および、ポリオール（Ｂ）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。

[0138] このようなポリウレタンゲルは、脂肪族ポリイソシアネート（A）およびポリオール（B）の反応生成物であるポリウレタンと、可塑剤（C）とを含有し、ポリウレタンの高次構造（3次元ネットワーク）により、高い粘性を有し、可塑剤（C）がポリウレタン中に内包されることにより流動性を失い、系全体としては固体状となっているものである。

[0139] ポリウレタンゲルの25℃における剪断弾性率は、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ Paである。剪断弾性率は、固体粘弾性測定装置により測定される。

[0140] このようなポリウレタンゲルは、特定の平均官能基数を有する脂肪族ポリイソシアネート（A）と、特定の平均官能基数を有するポリオール（B）との反応により形成されるポリウレタンの高次構造（3次元ネットワーク）に、エステル基を有する可塑剤（C）が特定の割合で含まれる。これにより、可塑剤（C）が3次元ネットワーク内に閉じ込められる。その結果、ポリウレタンゲルは、耐ブリード性の抑制と、表面タック性の低減とを両立することができる。

[0141] すなわち、上記のポリウレタンゲルは、上記したポリウレタンゲル材料から得られるため、可塑剤のブリードを抑制するとともに、表面タック性を低減でき、硬化性、機械特性および硬度に優れる。

[0142] また、上記のポリウレタンゲルの製造方法によれば、可塑剤のブリードを抑制するとともに、表面タック性を低減でき、硬化性、機械特性および硬度に優れるポリウレタンゲルを得ることができる。

[0143] ポリウレタンゲルのサイズは、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、0.03 mm以上、好ましくは、0.05 mm以上であり、例えば、500 mm以下、好ましくは、400 mm以下である。

[0144] また、上記のポリウレタンゲルを、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。

[0145] 具体的には、ポリウレタンゲルは、超低硬度ポリウレタンエラストマーであって、そのアスカーC硬度（J I S K 7 3 1 2（1 9 9 6年））は、例えば、0以上であり、例えば、40以下、好ましくは、30以下、より好ましくは、20以下、さらに好ましくは、15以下、さらに好ましくは、12以下、とりわけ好ましくは、10以下である。

[0146] アスカーC硬度が上記範囲、とりわけ、40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として、とりわけ好適に用いることができる。

[0147] また、このようなポリウレタンゲルを、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。

[0148] そして、このような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エア、アイウエアの耳・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、疑似生体材料などとして好適に用いることができ、とりわけ、疑似生体材料として好適に用いることができる。

[0149] 本発明のポリウレタンゲルは、特に人体を構成する各種器官や各種臓器、それらを構成する組織に近い触感、弾力性および柔軟性を有するため、医療分野、ヘルスケア分野などにおける疑似生体材料などとして、好適に用いられる。

[0150] より具体的には、上記のポリウレタンゲルからなる疑似生体材料は、骨格

系を構成する、軟骨および関節、筋系を構成する、筋肉、骨格筋、平滑筋および心筋、循環器系を構成する、心臓および血管、呼吸器系を構成する、上部気道、下部気道および肺、感覚器系を構成する、皮膚、耳および鼻、消化器系を構成する、口腔、咽頭、食道、胃、小腸、大腸、肛門管、肛門、消化腺、肝臓、胆嚢および膵臓、泌尿器系を構成する、腎臓、腎盂、尿管、膀胱および尿道、生殖器系を構成する、精巣、前立腺、精嚢、陰茎、卵巣、卵管、子宮および膣、内分泌系を構成する、視床下部、下垂体、甲状腺、副甲状腺、副腎、膵臓、精巣および卵巣、神経系を構成する、脳、脊髄、脳脊髄神経および自律神経などの擬似生体モデルなどとして形成され、例えば、各種医療手術の練習用擬似生体モデルや、各種検査（超音波検査、ＣＴスキャンなど）の練習用擬似生体モデル、遠隔医療や診療における擬似生体モデル、ヘルスケア分野におけるウェアラブル機器や端末機器、その他、展示見本、教育のための器材、玩具などとして、好適に用いられる。

実施例

[0151] 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值（「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。

[0152] 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。

[0153] 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、Ｊ

I S 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。

[0154]
$$\text{イソシアネート基の転化率} = 100 - \left(\frac{\text{反応終了後の反応混合液のイソシアネート基濃度}}{\text{反応前の反応液のイソシアネート基濃度}} \times 100 \right)$$

<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。

[0155] 装置; Prominence (島津製作所社製)
ポンプ LC-20AT
デガッサ DGU-20A3
オートサンプラ 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; 0.2 mL/min
検出方法; UV 225 nm
<粘度(単位: mPa·s) >

東機産業社製のE型粘度計TV-30(ローター角度: 1° 34'、ローター半径: 24 cm)を用いて、JIS K5600-2-3(2014年

）のコーンプレート粘度計法に準拠して、25℃で測定試料の粘度を測定した。測定時のコーンプレートの回転数は、粘度が高くなるのに合わせて、100rpmから2.5rpmまでの間で順次変更した。

[0156] <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、D⁶-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：D⁶-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（CH₂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）

<平均イソシアネート基数（平均官能基数）>

脂肪族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。

[0157] 平均イソシアネート基数＝A／B×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）を直列連結

検出器：示差屈折率計

測定条件

注入量：100 μ L

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）>

水酸基価を、ポリオキシアルキレンポリオール1 g中の水酸基に相当する水酸化カリウムのmg数と定義した。そして、JIS K1557（2007年）6.4項「水酸基価」に従って、ポリオールの水酸基価を測定した。

[0158] 2. 原料

（1）脂肪族ポリイソシアネート（A）

調製例1（イソシアネート（a-1）（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、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（以下、PDIとする。）を500質量部、イソブチルアルコールを6.9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。

[0159] 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.

0.5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、48.3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%）に達したところで、 α -トルエンスルホンアミドを0.12質量部添加した。得られた反応混合液を薄膜蒸留装置（温度：150℃、真空度：0.093kPa）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、得られたろ物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、PDIのアルコール変性イソシアヌレート誘導体を得た。これを、イソシアネート（a-1）とした。

[0160] イソシアネート（a-1）の平均イソシアネート基数は、2.8、イソシアネートモノマー濃度は0.4質量%、イソシアネート基濃度は23.4質量%、25℃における粘度は950mPa・sであった。

[0161] また、 $^1\text{H-NMR}$ 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＝33.0／100であった。

[0162] 調製例2（イソシアネート（a-2）（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、PDI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。

[0163] 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0.05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、 α -トルエンスルホンアミドを0.12質量部添加した。得られた反応混合液を薄膜蒸留装

置（温度：150℃、真空度：0.093kPa）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、PDIのアルコール変性イソシアヌレート誘導体を得た。これを、イソシアネート（a-2）とした。

[0164] イソシアネート（a-2）の平均イソシアネート基数は、3.1、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24.7質量%、25℃における粘度は2000mPa・sであった。

[0165] また、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であった。

[0166] 調製例3（イソシアネート（a-3）（PDIの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、PDIを500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℃に加温した。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0.05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49.0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。得られた反応混合液を薄膜蒸留装置（温度：150℃、真空度：0.093kPa）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、PDIのイソシアヌレート誘導体を得た。これを、イソシアネート（a-3）とした。

- [0167] イソシアネート (a-3) の平均イソシアネート基数は3.2、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24.9質量%、25℃における粘度は2800 mPa・sであった。
- [0168] また、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=0／100であった。
- [0169] 調製例4 (イソシアネート (a-4) (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、PDI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。
- [0170] 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40.3質量% (すなわち、転化率26質量%) に至るまで反応を継続した。130分後に所定の転化率 (転化率26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。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モノマーを除去し、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、PDIのアルコール変性イソシアヌレート誘導体を得た。これを、イソシアネート (a-4) とした。
- [0171] イソシアネート (a-4) の平均イソシアネート基数は、3.8、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23.1質量%、25℃における粘度は9000 mPa・sであった。
- [0172] また、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＝5.0／100であった。

[0173] 調製例5（イソシアネート（a-5）（PDIのアロファネート誘導体））

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、窒素雰囲気下、PDIを1500質量部、イソブタノールを24質量部、2,6-ジ（t-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質量部装入し、85℃で3時間ウレタン化反応させた。

[0174] 次に、アロファネート化触媒としてトリス（2-エチルヘキサン酸）ピスマスを0.02質量部添加し、イソシアネート基濃度が計算値（46.7質量%、すなわち、転化率10質量%）に達するまで反応させた後、オートルエンスルホンアミドを0.02質量部添加した。

[0175] 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、得られたろ物100質量部に対し、オートルエンスルホンアミドを0.02質量部添加し、PDIのアロファネート誘導体を得た。これを、イソシアネート（a-5）とした。

[0176] イソシアネート（a-5）の平均イソシアネート基数は、2.0、イソシアネート基濃度は、20.4質量%であり、25℃における粘度は、24mPa・sであり、イソシアネートモノマー濃度は、0.2質量%であった。

[0177] また、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＝100／0であった。

[0178] 調製例6（イソシアネート（a-6）（HDIのアルコール変性イソシアヌレート誘導体））

PDIをヘキサメチレンジイソシアネート（三井化学社製、商品名：タケネート700（以下、HDIとする。））に変更した以外は、調製例1と同

じ方法で、HDIのアルコール変性イソシアヌレート誘導体を得た。これを、イソシアネート(a-6)とした。

[0179] イソシアネート(a-6)の平均イソシアネート基数は、2.9、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22.1質量%、25℃における粘度は840 mPa・sであった。

[0180] また、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=34.3/100であった。

[0181] 調製例7(イソシアネート(a-7)(PDIのポリオール誘導体(TMP変性体))

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、PDIを200質量部装入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら95℃まで昇温した。次いで滴下ロートにトリメチロールプロパン(以下、TMPとする。)を21.1質量部仕込み、リボンヒーターにより加熱した。

[0182] 溶融したTMPを約60分間かけて滴下した。その後、イソシアネート基濃度が計算値に達するまで、約3時間ウレタン化反応を継続した。得られた反応液を薄膜蒸留装置(真空度50 Pa、温度130℃)に通液して未反応のPDIを除去し、PDIのポリオール誘導体(TMP変性体)を得た。これを、イソシアネート(a-7)とした。

[0183] イソシアネート(a-7)の平均イソシアネート基数は3.7、イソシアネート基濃度は13.8質量%、3.7、25℃における粘度は450 mPa・sであった。

[0184] (2) ポリオール(B)

準備例1(ポリオール(b-1))

ポリオキシアルキレンポリオール(プロピレングリコールにプロピレンオキサイドを付加重合したポリエーテルポリオール、数平均分子量(Mn)=2000、平均官能基数2、水酸基価56 mg KOH/g、全オキシアルキレン中のエチレンオキサイド濃度=0質量%)を、ポリオール(b-1)と

した。

[0185] なお、ポリオール (b-1) は、ポリオキシプロピレングリコール (PPG) である。

[0186] 準備例 2 (ポリオール (b-2))

ポリオキシアルキレンポリオール (プロピレングリコールにプロピレンオキサイドを付加重合したポリエーテルポリオール、数平均分子量 (Mn) = 1000、平均官能基数 2、水酸基価 112 mg KOH/g、全オキシアルキレン中のエチレンオキサイド濃度 = 0 質量%) を、ポリオール (b-2) とした。

[0187] なお、ポリオール (b-2) は、ポリオキシプロピレングリコール (PPG) である。

[0188] 準備例 2-1 (ポリオール (b-2-1))

数平均分子量 2000 のポリオール (b-1) と、数平均分子量 1000 のポリオール (b-2) とを、1 : 1 (b-1 : b-2 (質量比)) となるように混合し、混合物として、ポリオール (b-2-1) を得た。ポリオール (b-2-1) の数平均分子量は約 1300 (1335)、平均官能基数 2、水酸基価 84 mg KOH/g、全オキシアルキレン中のエチレンオキサイド濃度 0 質量%であった。

[0189] なお、ポリオール (b-2-1) は、ポリオキシプロピレングリコール (PPG) である。

[0190] 準備例 2-2 (ポリオール (b-2-2))

数平均分子量 2000 のポリオール (b-1) と、数平均分子量 1000 のポリオール (b-2) とを、4 : 1 (b-1 : b-2 (質量比)) となるように混合し、混合物として、ポリオール (b-2-2) を得た。ポリオール (b-2-2) の数平均分子量は約 1700 (1674)、平均官能基数 2、水酸基価 67 mg KOH/g、全オキシアルキレン中のエチレンオキサイド濃度 0 質量%であった。

[0191] なお、ポリオール (b-2-2) は、ポリオキシプロピレングリコール (

P P G) である。

[0192] 準備例 3 (ポリオール (b-3))

ポリオキシアルキレンポリオール (プロピレングリコールにプロピレンオキサイドを付加重合したポリエーテルポリオール、数平均分子量 (Mn) = 3000、平均官能基数 2、水酸基価 37 mg KOH/g、全オキシアルキレン中のエチレンオキサイド濃度 = 0 質量%) を、ポリオール (b-3) とした。

[0193] なお、ポリオール (b-3) は、ポリオキシプロピレングリコール (P P G) である。

[0194] 準備例 4 (ポリオール (b-4))

ポリオキシアルキレンポリオール (プロピレングリコールにプロピレンオキサイドを付加重合したポリエーテルポリオール、数平均分子量 (Mn) = 4000、平均官能基数 2、水酸基価 28 mg KOH/g、全オキシアルキレン中のエチレンオキサイド濃度 = 0 質量%) を、ポリオール (b-4) とした。

[0195] なお、ポリオール (b-4) は、ポリオキシプロピレングリコール (P P G) である。

[0196] 準備例 5 (ポリオール (b-5))

ポリオキシアルキレンポリオール (グリセリンにプロピレンオキサイドを付加重合したポリエーテルポリオール、数平均分子量 (Mn) = 3000、平均官能基数 3、水酸基価 56 mg KOH/g、全オキシアルキレン中のエチレンオキサイド濃度 = 0 質量%) を、ポリオール (b-5) とした。

[0197] なお、ポリオール (b-5) は、ポリプロピレントリオール (P P T) である。

[0198] 準備例 6 (ポリオール (b-6))

ポリオキシアルキレンポリオール (グリセリンにプロピレンオキサイドを付加重合し、次いでエチレンオキサイドを付加重合したポリエーテルポリオール、数平均分子量 (Mn) = 2000、平均官能基数 2、水酸基価 56 m

g KOH/g、全オキシアルキレン中のエチレンオキサイド濃度＝20質量％)を、ポリオール(b-6)とした。

[0199] なお、ポリオール(b-6)は、エチレンオキサイド(EO)・プロピレンオキサイド(PO)共重合体である。

[0200] 準備例7(ポリオール(b-7))

ポリオキシアルキレンポリオール(グリセリンにプロピレンオキサイドを付加重合し、次いでエチレンオキサイドを付加重合したポリエーテルポリオール、数平均分子量(Mn)＝2000、平均官能基数2、水酸基価56mg KOH/g、全オキシアルキレン中のエチレンオキサイド濃度＝40質量％)を、ポリオール(b-7)とした。

[0201] なお、ポリオール(b-7)は、エチレンオキサイド(EO)・プロピレンオキサイド(PO)共重合体である。

[0202] 準備例8(ポリオール(b-8))

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(PTMEG、保土谷化学社製、商品名：PTG-2000SN、水酸基価56mg KOH/g、平均官能基数2)を、ポリオール(b-8)とした。

[0203] 準備例9(ポリオール(b-9))

数平均分子量1000のポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMEG、保土谷化学社製、商品名：PTG-1000、水酸基価112mg KOH/g、平均官能基数2)を、ポリオール(b-9)とした。

[0204] 準備例10(ポリオール(b-10))

数平均分子量1800の非晶性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、水酸基価60mg KOH/g、平均官能基数2、テトラヒドロフランとネオペンチルグリコールとの共重合体)を、ポリオール(b-10)とした。

[0205] (3)可塑剤(c)

準備例11(可塑剤(c-1))

ジイソニルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボキシレート(BASF社

製、商品名：Hexamol DINCH、沸点394℃)を、可塑剤(c-1)とした。

[0206] 準備例12(可塑剤(c-2))

ジイソノニルアジペート(三菱ケミカル社製、商品名：DINA、沸点250℃)を、可塑剤(c-2)とした。

[0207] 準備例13(可塑剤(c-3))

ジー(2-エチルヘキシル)フタレート(三菱ケミカル社製、商品名：DOP、沸点386℃)を、可塑剤(c-3)とした。

[0208] 準備例14(可塑剤(c-4))

クロロパラフィン(SIGMA-ALDRICH社製、商品名：Chloroparaffin)を、可塑剤(c-4)とした。

(4) 触媒(d)

東京化成工業社製、試薬 ジブチルチンジラウレート

(5) 消泡剤(e)

ビックケミー・ジャパン社製、商品名：BYK-088

3. ポリウレタンゲルの製造

実施例1

表1に示す質量割合で、イソシアネート(a-1)と、ポリオール(b-1)と、可塑剤(c-1)とを準備し、ポリウレタンゲル材料を得た(準備工程)。

[0209] 次いで、25℃に調整したポリオール(b-1)100質量部と、ポリイソシアネート(a-1)17.93質量部(水酸基に対するイソシアネート基の当量比($\text{NCO}/\text{水酸基} = 1.0$))と、可塑剤(c-1)200重量部と、触媒のジブチルチンジラウレート(d)0.03重量部と、消泡剤(e)0.2重量部とを、プラスチック容器に入れ、スリーワンモーター(新東科学社製：商品名：HEIDOM FBL3000)を使用して、7000rpmの攪拌下、1分間攪拌混合した。

[0210] その後、直ちに減圧脱泡し、混合液の泡を取り除いた後、テフロン(登録

商標) で予めコーティングし 80℃に温調した下記金型に、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、ウレタンゲルを得た。

[0211] ・厚さ 2 mm のシート金型

・ 5 cm × 5 cm × 高さ 15 mm の角ブロック金型

・ 直径 29 mm × 高さ 13 mm の円柱状金型

このポリウレタンゲルを 23℃、相対湿度 55% の室内で 7 日間静置した後、各種物性測定に供した。

[0212] 実施例 2 ～ 17 および比較例 1 ～ 12

表 1 ～ 表 4 に示す処方に変更した以外は、実施例 1 と同じ方法で、ポリウレタンゲルを得た。

[0213] 4. 評価

＜ポリウレタンゲルの硬化性＞

ブロック金型にポリウレタンゲル材料の混合液を流し込み、80℃にて2時間反応させた。その後のポリウレタンゲル材料の流動性を確認し、ポリウレタンゲルの硬化性を評価した。評価の基準を下記する。

[0214] ×：ポリウレタンゲル材料に流動性があり、脱型後に形状を保持できない。

[0215] ○：ポリウレタンゲル材料に流動性があり、脱型後形状を保持できている。

[0216] ＜ポリウレタンゲルの機械特性（破断点伸度（EL）（単位：%））＞

2 mm シート金型で作成したポリウレタンゲルを、3 号形試験片形状に打ち抜いて測定試料を作製した。測定試料に対して、引張圧縮試験機（インテスコ社製、Model 205N）を用いて、JIS K-6400（2012 年）に従って引張試験し、破断時における伸びを算出した。

[0217] ＜ポリウレタンゲルの耐ブリード性＞

円柱状金型で得られたポリウレタンゲルを、円柱状試験片に打ち抜いて測定試料を作製し、重量を測定した（W1）。

[0218] 試料の上下面をろ紙（ADVANTEC社製 FILTER PAPER No. 5C）で挟んで80℃のオーブンに5日間処理した後、23℃相対湿度55%の室内で1日間静置した後、表面をさらにろ紙でよくふき取った後に再度重量を測定した（W2）。

[0219] 処理前後の重量変化（ $W : W = (W1 - W2) / W1 \times 100$ （単位：%））により耐ブリード性を評価した。

[0220] <ポリウレタンゲルの低タック性>

ブロック金型で得られたポリウレタンゲルに、厚み1mm×4cm×4cmのステンレス板（材質：JIS G 4305 SUS304、表面仕上げBA、表面粗度：JIS

B0601、公差 $Ra = 50 \pm 25 \text{ nm}$ ）を乗せ、23℃、相対湿度55%の室内で1日間静置した後、プッシュプルゲージでステンレス板を剥がすときに必要な応力（ $\text{kgf} / 16 \text{ cm}^2$ ）を測定した。

[0221] <ポリウレタンゲルのアスカーC硬度>

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

[0222]

[表1]

表 1		No.									
イソ ン （ A ア リ ネ ー ト ）	配合 処 方 （ 質 量 部 ）	No.									
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3		
イソ ン （ A ア リ ネ ー ト ）	調整例1（PD10741-1変性メタクリレート誘導体）	a-1	-	-	-	-	-	-	-		
	調整例2（PD10741-1変性メタクリレート誘導体）	a-2	100	-	60	-	-	30	-		
	調整例3（PD10741-1変性メタクリレート誘導体）	a-3	-	100	-	-	-	-	-		
	調整例4（PD10741-1変性メタクリレート誘導体）	a-4	-	-	-	-	100	-	-		
	調整例5（PD10741-1変性メタクリレート誘導体）	a-5	-	-	-	40	-	70	-		
	調整例6（HD10741-1変性メタクリレート誘導体）	a-6	-	-	-	100	-	-	-		
	調整例7（PD10741-1変性メタクリレート誘導体）	a-7	-	-	-	-	-	-	100		
	平均官能基数	2.8	3.1	3.2	2.5	2.9	3.8	2.2	3.7		
	準備例1（PPG：Mn2000）	b-1	100	100	100	100	100	100	100		
	準備例2-1（PPG：Mn1300）	b-2-1	-	-	-	-	-	-	-		
ポリ オ ー ル （ B ）	準備例2-2（PPG：Mn1700）	b-2-2	-	-	-	-	-	-	-		
	準備例3（PPG：Mn3000）	b-3	-	-	-	-	-	-	-		
	準備例4（PPG：Mn4000）	b-4	-	-	-	-	-	-	-		
	準備例5（PPT：Mn3000）	b-5	-	-	-	-	-	-	-		
	準備例6（EPO：Mn2000）	b-6	-	-	-	-	-	-	-		
	準備例7（EPO：Mn2000）	b-7	-	-	-	-	-	-	-		
	準備例8（PTMEG：Mn2000）	b-8	-	-	-	-	-	-	-		
	準備例9（PTMEG：Mn1000）	b-9	-	-	-	-	-	-	-		
	準備例10（非酸性PTMEG：Mn1800）	b-10	-	-	-	-	-	-	-		
	平均官能基数	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		
可 塑 剤 （ C ） （ 質 量 部 ） 対 ポ リ オ ー ル 100 （ 質 量 部 ）	EO含有量（質量%）	56	56	56	56	56	56	56	56		
	平均水酸価（mgKOH/g）	0	0	0	0	0	0	0	0		
	ジメチルジメチルシラン-1,2-ジメチルシラン（DINCH）	c-1	200	200	200	200	200	200	200		
	ジメチルジメチルシラン（DINA）	c-2	-	-	-	-	-	-	-		
	ジ（2-エチルヘキシル）アセート（DOP）	c-3	-	-	-	-	-	-	-		
	ジメチルシラン	c-4	-	-	-	-	-	-	-		
	硬化性	○	○	○	○	○	○	○	○		
	玻璃転移温度（℃）	190	118	102	233	185	78	-	54		
	耐グリース性（重量減少率：％）	0.6	0.3	0.2	0.9	0.7	0.2	-	0.8		
	低タック性（引張強度：kgf/16cm ² ）	1.1	0.9	0.8	1.3	1.2	0.7	-	1.3		
評 価	アスカ-C硬度	7	19	28	<1	8	30	-	14		

[0223]

[表2]

表 2	No.										
イ ソ シ ポ ア リ ネ ー ト (A A リ ネ ー ト)	調製例1 (PD107の1-4変性ポリスチレン誘導体)	a-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	調製例2 (PD107の1-4変性ポリスチレン誘導体)	a-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	調製例3 (PD107の1-4変性ポリスチレン誘導体)	a-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	調製例4 (PD107の1-4変性ポリスチレン誘導体)	a-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	調製例5 (PD107の1-4変性ポリスチレン誘導体)	a-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	調製例6 (HD107の1-4変性ポリスチレン誘導体)	a-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	調製例7 (PD107の1-4変性ポリスチレン誘導体)	a-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	平均官能基数		2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
	配合例1 (PPG : Mn2000)	b-1	-	-	-	-	-	-	-	90	-
	配合例2-1 (PPG : Mn1300)	b-2-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ポ リ オ ー ル (B)	配合例2-2 (PPG : Mn1700)	b-2-2	100	-	-	-	-	-	-	-	-
	配合例3 (PPG : Mn3000)	b-3	-	100	-	-	-	-	-	-	-
	配合例4 (PPG : Mn4000)	b-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	配合例5 (PPT : Mn3000)	b-5	-	-	-	-	-	-	-	10	-
	配合例6 (EOPG : Mn2000)	b-6	-	-	-	-	-	-	100	-	-
	配合例7 (EOPG : Mn2000)	b-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	配合例8 (PTMEG : Mn2000)	b-8	-	-	-	100	-	-	-	-	-
	配合例9 (PTMEG : Mn1000)	b-9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	配合例10 (非晶性PTMEG : Mn1800)	b-10	-	-	-	-	-	-	-	-	100
	平均官能基数		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.1	2.0	2.0
可 溶 部 (無 溶 部 対 ホ ル 100 部)	平均水腫量 (mgKOH/g)		67	37	56	56	56	56	56	60	60
	EO含有量 (質量%)		0	0	0	0	0	20	0	0	0
	ジメチルジメチル-1,2-ジメチル*ポリマー (DINCH)	c-1	200	200	200	200	200	200	200	200	200
	ジメチルジメチル*ポリマー (DINA)	c-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ジメチルジメチル*ポリマー (DOP)	c-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ジメチルジメチル*ポリマー (DOP)	c-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	硬化性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
	軟化点 (°C)		173	284	160	160	186	178	175	175	175
	面力 (N/cm ²)		2.4	0.3	0.4	0.4	1.5	0.6	0.6	0.6	0.6
	低圧力性 (引張強度: kgf/16cm ²)		1.1	1.2	1.0	0.9	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1
評 価	アスカー-C硬度		20	2	2	37	18	10	10	30	30

[0224]

[表3]

表 3		No.									
イ ソ ポ レ ン ア リ ン エ ー ト	比較例4 比較例5 比較例6 比較例7 比較例8 比較例9	比較例4 比較例5 比較例6 比較例7 比較例8 比較例9	比較例4 比較例5 比較例6 比較例7 比較例8 比較例9	比較例4 比較例5 比較例6 比較例7 比較例8 比較例9	比較例4 比較例5 比較例6 比較例7 比較例8 比較例9	比較例4 比較例5 比較例6 比較例7 比較例8 比較例9	比較例4 比較例5 比較例6 比較例7 比較例8 比較例9	比較例4 比較例5 比較例6 比較例7 比較例8 比較例9	比較例4 比較例5 比較例6 比較例7 比較例8 比較例9	比較例4 比較例5 比較例6 比較例7 比較例8 比較例9	比較例4 比較例5 比較例6 比較例7 比較例8 比較例9
イ ソ ポ レ ン ア リ ン エ ー ト	調整例1 (PDのポリ-4-メチルペンタフル-1-スルホネート)	a-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	調整例2 (PDのポリ-4-メチルペンタフル-1-スルホネート)	a-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	調整例3 (PDのポリ-4-メチルペンタフル-1-スルホネート)	a-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	調整例4 (PDのポリ-4-メチルペンタフル-1-スルホネート)	a-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	調整例5 (PDのポリ-4-メチルペンタフル-1-スルホネート)	a-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	調整例6 (PDのポリ-4-メチルペンタフル-1-スルホネート)	a-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	調整例7 (PDのポリ-4-メチルペンタフル-1-スルホネート)	a-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	平均官能基数		2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
	調整例1 (PPG : Mn2000)	b-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	調整例2-1 (PPG : Mn1300)	b-2-1	100	-	-	-	-	-	-	-	-
ポ リ オ ー ル (B)	調整例2-2 (PPG : Mn1700)	b-2-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	調整例3 (PPG : Mn3000)	b-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	調整例4 (PPG : Mn4000)	b-4	-	100	-	-	-	-	-	-	-
	調整例5 (PPT : Mn3000)	b-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	調整例6 (EPO : Mn2000)	b-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	調整例7 (EPO : Mn2000)	b-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	調整例8 (PTMEG : Mn2000)	b-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	調整例9 (PTMEG : Mn1000)	b-9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	調整例10 (非晶性PTMEG : Mn1800)	b-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	平均官能基数		2.0	2.0	3	3	2.5	2.0	2.0	2.0	2.0
可 塑 剤 (C) 対 ポ リ オ ー ル 100 部 に 対 し	平均水酸基値 (mgKOH/g)		84	28	56	56	56	112	56	56	56
	EO含有量 (質量%)		0	0	0	0	0	0	0	40	40
	ジ(メチルヘキシル)-1,2-ジ-メチルキレート (DINCH)	c-1	200	200	200	200	200	200	200	200	200
	ジ(メチルヘキシル)-1,2-ジ-メチルキレート (DINA)	c-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ジ(2-エチルヘキシル)-1,2-ジ-メチルキレート (DOP)	c-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ジ(2-エチルヘキシル)-1,2-ジ-メチルキレート (DOP)	c-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	酸化性		Q	Q	Q	Q	Q	Q	Q	Q	Q
	硬化性		104	301	36	36	45	170	165	165	165
	耐フット性 (重量減少率 : %)		5.1	0.1	0.2	0.2	0.3	4.8	4.9	4.9	4.9
	低タック性 (引張強度 : kgf/16cm ²)		0.9	1.9	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
評 価	アスターC硬度		30	<1	34	20	43	43	10	10	10

[0225]

[表4]

表4 No.	配合処方 (質量部)	実施例12 100	実施例13 100	実施例14 100	実施例15 100	実施例16 100	実施例17 100	比較例10 100	比較例11 100	比較例12 100
イソシアネート (A)	調整例1 (PDIOH-4変性ポリウレタン誘導体)	a-1	-	-	-	-	-	-	-	-
	調整例2 (PDIOH-4変性ポリウレタン誘導体)	a-2	-	-	-	-	-	-	-	-
	調整例3 (PDIOH-4変性ポリウレタン誘導体)	a-3	-	-	-	-	-	-	-	-
	調整例4 (PDIOH-4変性ポリウレタン誘導体)	a-4	-	-	-	-	-	-	-	-
	調整例5 (PDIOH-4変性ポリウレタン誘導体)	a-5	-	-	-	-	-	-	-	-
	調整例6 (HDIのH-4変性ポリウレタン誘導体)	a-6	-	-	-	-	-	-	-	-
	調整例7 (PDIOH-4変性ポリウレタン誘導体)	a-7	-	-	-	-	-	-	-	-
ポリオール (B)	平均官能度数	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
	準備例1 (PPG : Mn2000)	b-1	100	100	100	-	100	100	100	100
	準備例2-1 (PPG : Mn1300)	b-2-1	-	-	-	-	-	-	-	-
	準備例2-2 (PPG : Mn1700)	b-2-2	-	-	-	100	-	-	-	-
	準備例3 (PPG : Mn3000)	b-3	-	-	-	-	-	-	-	-
	準備例4 (PPG : Mn4000)	b-4	-	-	-	-	-	-	-	-
	準備例5 (PPT : Mn3000)	b-5	-	-	-	-	-	-	-	-
	準備例6 (EPO : Mn2000)	b-6	-	-	-	-	-	-	-	-
	準備例7 (EPO : Mn2000)	b-7	-	-	-	-	-	-	-	-
	準備例8 (PTMEG : Mn2000)	b-8	-	-	-	-	-	-	-	-
可塑剤 (C) (質量部 対ポリオール 100質量部)	準備例9 (PTMEG : Mn1000)	b-9	-	-	-	-	-	-	-	-
	準備例10 (非反応性PTMEG : Mn1800)	b-10	-	-	-	-	-	-	-	-
	平均官能度数	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	平均水酸基値 (mgKOH/g)	55	56	56	56	62	56	56	56	56
	EO含有量 (質量%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ジ(1,2-ジメチルエチル)ジイソシアネート (DINCH)	c-1	-	400	50	-	400	10	450	-
	ジ(1,2-ジメチルエチル)ジイソシアネート (DNA)	c-2	200	-	-	-	100	-	-	-
	ジ(2-エチルヘキシル)カルバート (DOP)	c-3	-	-	-	200	-	-	-	-
	加硫剤	c-4	-	-	-	-	-	-	-	200
	硬化性	O	O	O	O	O	O	O	O	x
評価	靱断点強度 (%)	196	198	173	183	185	193	236	152	-
	耐アブロード性 (重量減少率 : %)	0.4	2.5	0.1	1.8	2.8	0.5	0.0	3.3	-
	低タツグ性 (引張加圧値 : kgf/16cm ²)	1.1	0.3	1.5	1.0	1.1	1.1	2.0	0.2	-
	アスカ-C硬度	9	<1	38	10	<1	8	52	<1	-

[0226] 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。当該当技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記請求の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0227] 本発明のポリウレタンゲル材料、ポリウレタンゲル、疑似生体材料、および、ポリウレタンゲルの製造方法は、例えば、医療分野、ヘルスケア分野な

どの疑似生体材料の分野において、好適に用いられる。