

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05161

研究課題名（和文）複数回の接着と解体が実現できる解体性接着技術の創製

研究課題名（英文）Development of a dismantlable adhesive technology that can achieve multiple adhesion and dismantling

研究代表者

舘 秀樹（TACHI, HIDEKI）

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・主幹研究員

研究者番号：60359429

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、接着と解体が複数回可能な易解体性接着剤の開発を行った。光分解性架橋剤、アクリルモノマー、光開始剤、多官能ポリオールおよび多官能イソシアネートなどを含むフォーミュレーションに連続的に光照射を行うと、連続的に光重合と光分解が進行し、光照射後の加熱により再架橋可能な系の構築が可能となった。しかしながら、その後の光分解については、再分解がほとんど起こらず、大きな物性変化を伴う再解体性の発現には至らなかった。

また、粘着剤にイオン液体を組み込み、電圧印加による電気剥離性と繰り返し特性の評価を試みた。電圧印加により剥離可能かつ複数回使用が可能な新しい粘着剤を作製することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年のグリーンケミストリーやサステナブルなどの環境意識の高まりから解体性を有する易解体性材料は非常に注目を集めている。解体性は粘・接着剤の特徴である「くっつく、接合」という性質とは相反する性質であるため、解体性と粘・接着特性の両立が非常に難しい。解体性粘・接着剤の研究は報告例が少なく、実用に近い技術は十分には確立されていない。本研究は、報告例の少ない易解体性接着技術に関して新しい材料を提供するとともに、可逆性のある複数回利用に取り組んだものである。接着剤では重合後の解架橋、その後の再接着までを達成しており、粘着剤では新しい発想の基に複数回利用を達成することができた。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed a dismantled adhesive that can be bonded and dismantled repeatedly.

Continuous photo-irradiation of formulations containing photo-degradable crosslinkers, acrylic monomers, photoinitiators, multifunctional polyols, and multifunctional isocyanates resulted in continuous photo-polymerization and photo-degradation, enabling construction of recrosslinkable systems by heating after photo-irradiation. However, with respect to subsequent re-decomposition, re-decomposition occurred slightly, and re-crosslinkability with a significant change in physical properties was not achieved.

We also examined an ionic liquid into the adhesive and attempted to evaluate its electrical peelability and repeatability characteristics by applying voltage. We were able to fabricate a new adhesive that is peelable and can be used multiple times by the application of voltage.

研究分野：粘着・接着分野

キーワード：易解体 接着剤 粘着剤 光重合 光分解 熱架橋 電気剥離

### 1. 研究開始当初の背景

最近の家電製品や自動車などは、軽量化、低コスト化から、プラスチックと金属が大量に組み合わせて使用されており、両者は接着剤や粘着テープ・シートなどで固定され、それぞれを分離することは非常に困難である。近年、資源の有効利用やリサイクルの観点から、使用後の製品を解体する技術(解体性技術)に注目が集まっている。資源回収を考慮した材料選択と使用後に容易に解体することができる製品設計・開発が不可欠となっている。解体性粘・接着剤は、製品の使用時には十分な固定・接着強度を有しており、リサイクル時には何らかの外部刺激によって容易に解体できる特性を兼ね備えなければならない(図1)。近年、解体性技術は国内外を問わず注目を集めているが、解体性は粘・接着剤の特徴である「くっつく、接合」という性質とは相反する性質であるため、解体性と粘・接着特性の両立が非常に難しい。解体性粘・接着剤の研究は報告例が少なく、実用に近い技術は十分には確立されていない。

使用後に外部刺激を与えることで容易に解体可能となる解体性接着剤は、環境負荷の低減や省エネルギー、リサイクルなどの観点から、近年、新しい用途での需要が高まると共に新しい機能〔長期間使用後の解体性発現(長寿命化)、高温環境で使用後の解体性発現(高耐熱性)、複数回利用等〕が要求されている。これまでに報告されている解体性粘・接着剤は外部刺激として光や熱を用いて架橋や分解などの化学反応を引き起こし、解体性を発現するものが多い。しかしながら、その解体性の発現は1回のみで不可逆な反応であり、リサイクルの観点から、可逆または複数回利用可能な解体性接着材料の開発(図2)が望まれてきた。解体性接着剤について、使用後の再利用や複数回に及ぶ解体性発現が可能な易解体性接着技術の研究例、報告例は全く無い。

### 2. 研究の目的

これまでに、解体性を付与した粘着剤と活性種を生成する潜在性化合物を組み合わせ、光や熱により分解を引き起こし易剥離(易解体)となる粘・接着剤の開発を行ってきた。易解体性粘・接着剤の外部刺激に対する応答時間と粘着力の関係を図1に示す。使用時には通常の粘・接着剤として利用するため、十分な粘着力を必要とする。使用後(容易に剥がしたい場合)は、外部からの刺激を与えることで、速やかに粘着力が低下しなければならない。つまり、刺激応答性の易解体性粘・接着剤は、通常使用の状態では一定の粘・接着力を有するが、使用後に外部刺激を与えることにより短時間で粘・接着力が著しく低下し、被着体から容易に剥離することが可能となるような粘・接着剤である。これまでに報告されている解体性粘着剤は耐熱性が低く(使用温度 100~150)、使用時の熱による劣化や長期耐久性に大きな課題があった。さらに、解体性粘・接着剤について、使用後の再利用や複数回に及ぶ解体性発現が可能な易解体性粘・接着技術の研究例、報告例はほとんど無い。このような易解体性粘・接着技術には、解体性、複数回利用以外にも、耐熱性や製品としての使用環境による劣化や長期耐久性(製品としての信頼性)コストなど実用化に向けて要求される(信頼性を保つべき)項目が非常に多い。

本研究では、架橋と分解反応を組み合わせることで接着と解体が複数回利用可能な解体性接着材料の開発を行った(図3)。様々な反応性官能基を導入したモノマーを組み合わせることで分解や架橋、極性変換などの複数の化学反応を引き起こすことが可能となり、接着後に解体と再接着、さらには再接着が複数回可能な易解体性接着剤の開発を試みた。これまでに報告されている解体性接着材料は、架橋や分解などを用いるがその回数は1回限りかつ一方の不可逆な化学反応を利用したものがいくつか報告されているのみであり、化学反応を用いた複数回利用可能な解体性材料は報告されていない。一つの材料に架橋官能基と光分解性部位を併せ持つ光分解性架橋剤や複数の架橋剤や分解性モノマーを相互に組み合わせ、複数の外部刺激を用いることで複数回利用可能な解体性接着材料の開発を行った。また、新たな易解体性材料として高強度な粘着力を示す粘着剤にイオン液体を組み込み、電圧印加による電気剥離性と繰り返し特性

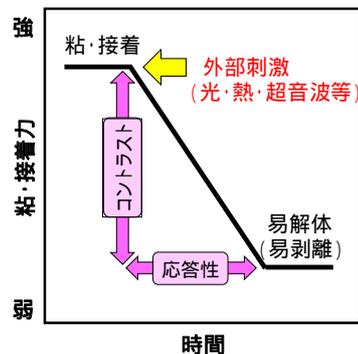


図1 易解体性粘・接着剤

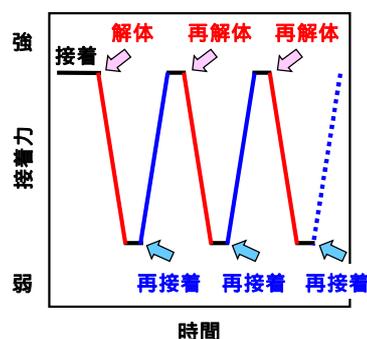


図2 可逆または複数回利用可能な解体性接着剤

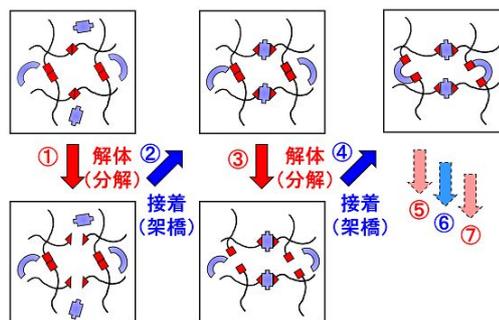


図3 接着と解体が複数回利用可能な易解体性接着剤の概念図

の評価を試みた。

### 3. 研究の方法

本研究では高耐熱性と解体性を併せ持つ粘着剤を作製するために以下の3点について検討を行った。

#### (1) 架橋と分解が可能な分解性架橋剤の開発

一つの分子内に重合可能なメタクリロイル基と光分解可能な *O*-アシルオキシム部位を併せ持つ光分解性架橋剤は、架橋と分解を制御することができるため、複数回利用可能な解体性材料の開発に非常に有用である。

光分解性架橋剤は、対応する芳香族ケトンをおキシム化により前駆体を合成し、その後、塩化メタクリロイルと反応させることで得た〔図4および5、2官能型光分解性架橋剤：1,4-ジアセチルベンゼン=1,4-ビス(*O*-メタクリロイル)ジオキシム (DBZM)、3官能型光分解性架橋剤：1,3,5-トリアセチルベンゼン=1,3,5-トリス(*O*-メタクリロイル)トリオキシム (TBZM)〕。粘着剤へ直接分解性架橋剤を導入する場合には、前駆体のオキシム(1,4-ジアセチルベンゼンジオキシムおよび1,3,5-トリアセチルベンゼントリオキシム)をそのまま用いて導入を行った。

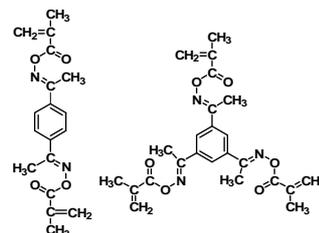


図4 光分解性架橋剤の構造

光分解性架橋剤とアクリル酸ブチル (BA) の共重合体を作製し、粘着性能の比較を行った。光分解性架橋剤と BA を 0.5 : 1,000 (mol/mol) で仕込んだ溶液を熱重合した。再沈殿を行い精製し、DBZM-

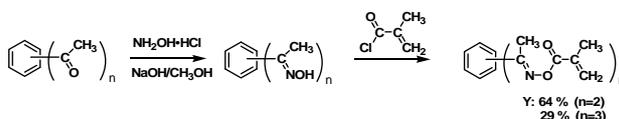


図5 光分解性架橋剤の合成方法

BA および TBZM-BA 共重合体を得た。また、ブチルアクリレート (BA)、増感剤として 2-イソプロピルチオキサントン-9-オン (ITX) を用いて、BA:架橋剤:ITX = 10000:10:1 (モル比) のサンプル溶液を調製した。回転式レオメータ (サーモサイエンティフィック社製 HAAKE MARS III) を用い、365nmLED 光をサンプル溶液に照射しながら、1 Hz のオシレーションモードで各粘弾性パラメータ変化を測定した。

#### (2) 複数回の接着と解体が可能な易解体性接着剤の創製

光分解性架橋剤モノマーまたは共重合体に、多官能ポリオールおよび多官能イソシアネートを加えたフォーミュレーションを作成し、再接着および再架橋可能な系の構築を行った。用いたポリオールおよびイソシアネートを Table 1 に示す。多官能ポリオールの水酸基とイソシアネートが 1:1 (モル比) になるように調整し、再架橋時の接着せん断強度が最も大きくなる配合量を最適値とし実験を行った。多官能イソシアネートや多官能ポリオールなどの再架橋性を有する添加剤を加えた際の光分解性架橋剤の光分解性評価 (UV レオメータ) の測定を実施した。接着せん断強度の測定は、365nm 光を透過するガラス板同士を張り合わせ、光照射または加熱処理を行った後に、せん断試験による接着強度変化の測定を実施した。

Table 1 用いたポリオールおよびイソシアネート

No.	メーカー	型番	分子量 (Mw)	OH価 (mg-KOH/ g)
1	AGC	エクセノール2020	2000	56.5
2	AGC	エクセノール5030	5100	32.5
3	ADEKA	BPX-33	580	196
4	ADEKA	BPX-55	800	141
5	DIC	OD-X-2376	1000	112
6	東亜合成	UH-2170	14000	88

No.	メーカー	型番	固形分 (%)	NCO含量%
1	東ソー	コロネートHX	100	21.25

#### (3) 電圧印加により繰り返し易解体が可能となる電気剥離粘着テープの開発

電気剥離粘着テープは、アクリル系ポリマー、イオン液体、グリコール、硬化剤等から構成され、フォーミュレーション作製後、PET フィルムに塗布、加熱処理により電気剥離粘着テープを作製した。得られた粘着シートを 20 mm幅に切断し、試験片を作成した。テープをアルミ板で挟み、それぞれの板に電極を固定した。直流電源 (松定プレジジョン製 PK-80) を用いて、所定の電圧で電圧印加を行った。複数回使用は、電圧印加による剥離後、24 時間後に再び新しい基材に貼り付け、電圧印加、剥離、24 時間放置を繰り返した。電圧印加前後の電気剥離粘着テープについて、180 度剥離試験、剥離界面の接触角測定、電子顕微鏡観察を行い、電気剥離性の評価を行った。複数回使用は、電圧印加による剥離後、24 時間後に再び新しい基材に貼り付け、電圧印加、剥離、24 時間放置を繰り返し行い、剥離強度を繰り返し測定した。

### 4. 研究成果

#### (1) 架橋と分解が可能な分解性架橋剤の開発

光分解性架橋剤は、中心のベンゼン環とメタクリル基を光分解性の *O*-アシルオキシム部位で連結した構造を有している。メタクリル基は、ラジカル開始剤により容易にアクリルポリマーの形成が可能であり、光分解性の *O*-アシルオキシム部位は、光照射によりカルボニル部位が切断

し、脱炭酸を経て分解が進行する。

DBzM は 270 nm 付近に、TBzM は 250 nm 付近に吸収極大を有しており、照射により速やかに分解が進行する。また、いずれの光分解性架橋剤も、200 以上の熱分解温度を有し、熱的に安定である。さらに、照射に伴う UV や IR スペクトルの変化から、254 nm 照射

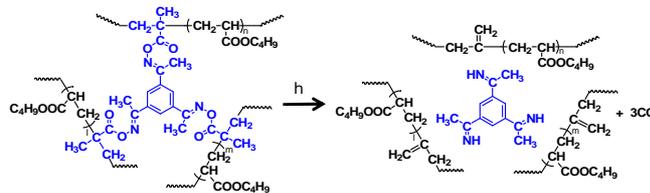


図6 ポリマー中へ導入されたTBzMの光分解反応

または増感剤共存化で 365 nm 照射を行うことで容易に光分解が起こることがわかった。架橋剤としてポリマーや粘着剤に導入した光分解性架橋剤は、照射に伴い、ポリマー中に導入された光分解性架橋剤の *o*-アシルオキシム部位の選択的な光分解が起こり、架橋点が減少することで大きな物性変化を引き起こすことが可能となった(図6)。

光分解性架橋剤と BA の共重合した粘着ポリマー (DBzM-BA、TBzM-BA) は強い凝集力を有し、分子量は、いずれも数平均分子量が約 10~70 万、重量平均分子量が約 30~300 万程度であった。得られたポリマーは、初期粘着強度が 4~6 N/20 mm (PET 板および SUS 板) と比較的大きく、また、照射に伴い剥離強度が激減し、初期剥離強度の約 1/5 程度まで低下する易剥離性を有した。得られたポリマーの耐熱性は BA に依存し、10 %熱分解温度は 210 °C であった。光分解性架橋剤を含む共重合体は、多官能ポリオールや多官能イソシアネートなどの添加剤と相溶が悪く、光分解後の熱による再架橋時に硬化のばらつきが大きく生じた。そのため、光分解後の再架橋(熱硬化)系を構築することはできなかった。

## (2) 複数回の接着と解体が可能な易解体性接着剤の創製

光分解性架橋剤の共重合ポリマーでは、光分解後の熱硬化系を構築することが困難であった。そのため、光分解性架橋剤をモノマーとして用いて、光重合と光分解を連続的に引き起こすことができないか検討を行った。使用する光分解性架橋剤は、ラジカル重合可能なメタクリル部位と光分解可能な *o*-アシルオキシム部位を 1 つの分子内に有しており、照射に伴い光重合と光分解を同時に引き起こすことが可能である。加えて、この系にポリオールやイソシアネートを組み込むことで光分解後の熱硬化が構築できないか、さらには、熱硬化後に照射による再分解ができないかを検討した。

BA/TBzM/ITX の 3 成分系溶液への照射に伴うレオロジー変化を図 7 に示す。

BA/TBzM/ITX の系では、照射 10 分までは、貯蔵弾性率  $G'$  および複素粘度  $|\eta^*|$  が増加したが、その後も照射を続けると、全てのレオロジーパラメータの減少が確認された。これは、初期の照射では BA および TBzM の光重合が優先的に進行するが、その後は、TBzM の光分解が進行したことを示している。一方、分解性官能基を含まない BA/TMPTMA/ITX の系では、照射に伴い  $G'$  および  $|\eta^*|$  の増加が確認されたが、長時間照射を行っても、減少に転じることはなかった。

BA/TBzM/ITX 系の予想される光重合および光分解の反応メカニズムを Scheme 1 に示す。照射に伴い ITX が励起され、水素引き抜きまたはエネルギー移動によりラジカルを発生する。発生したラジカルにより BA および TBzM の光重合が進行し、架橋体を形成する。その後、ITX からエネルギー移動により架橋体を形成していた *o*-アシルオキシム部位の光分解が進行し、分子量の低下が起こると予想された。

BA/TBzM/ITX の系にポリオールとイソシアネートを加え、照射後の熱硬化について検討した。これは他の多官能ポリオールに比べて分子量が小さいため、熱架橋時の分子量が十分に増加しなかったためと考えられる。図 8 に、照射および後加熱処理に伴う接着せん断強度試験結果を示す。試験は JIS K 6850 に準拠して行い、試験片には 365nm 光を透過するガラス板を用いた。以下に示す 1~5 の順番で条件を設定し、接着せん断強度を求めた。1: 照射前、2: 照射後 (10 分前後: 最も光重合

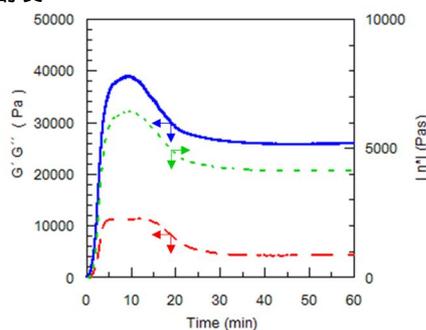
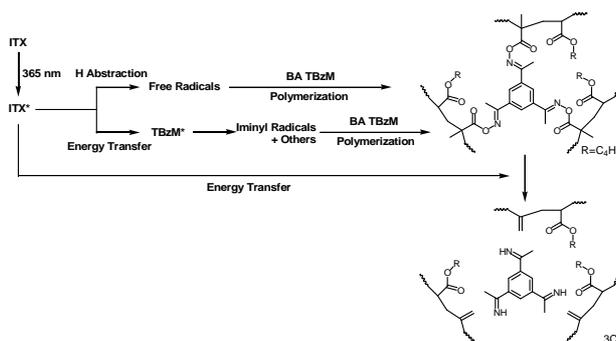


図7 BA/TBzM/ITXの3成分系溶液への照射に伴うレオロジー変化

$G'$  (—),  $G''$  (---), and  $|\eta^*|$  (····)

照射: 365 nm

BA/TBzM/ITX = 10000:10:1 (mol/mol)



Scheme 1. 光分解性架橋剤を用いた連続的光重合-光分解メカニズム

が進行した際のせん断強度) 3: 光照射 1 時間後、4: 3 の後、100 °C 1 時間加熱、5: 4 の後光照射 1 時間の時の後の結果を示す。BPX-33、BPX-55、OD-X-2376 については、再架橋時に接着せん断強度の上昇が確認できなかった。光照射を連続的に行うことで、接着せん断強度が約 1/3 まで減少した。その後、100 °C で加熱処理を行うことで、接着せん断強度の増加が確認できた。用いるポリオールによって後加熱後の強度増加量は異なっており、UH-2170 を用いた系が最も高い接着せん断強度を示した。各種ポリオールの水酸基価に合わせて水酸基とイソシアネートが 1:1 (モル比) になるように計算して配合しているため、各ポリオールの架橋密度とポリオールの分子量に依存して接着せん断強度が上昇したものと考えられる。

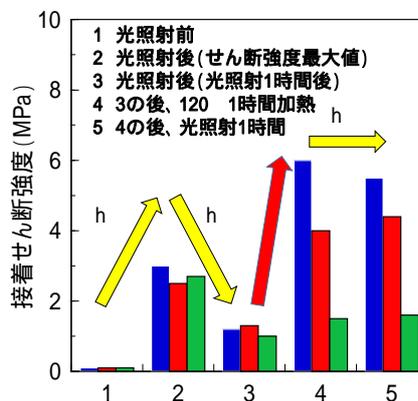


図8 光照射および加熱に伴う接着せん断強度変化  
 ( ) BA/TBzM/ITX/UH-2170/HX  
 ( ) BA/TBzM/ITX/エクセノール5030/HX  
 ( ) BA/TBzM/ITX/エクセノール2020/HX

光分解性架橋剤、アクリルモノマー、光開始剤、多官能ポリオールおよび多官能イソシアネートなどを含むフォーミュレーションに連続的に光照射を行うと、連続的に光重合と光分解が進行し、光照射後の加熱により再架橋可能な系の構築が可能となった。しかしながら、その後の再分解については、再分解がほとんど起こらず、大きな物性変化を伴う再解体性の発現には至らなかった。この理由として、多官能ポリオールやイソシアネートを加えた多成分系は、光分解や熱架橋反応のばらつきが大きいことに加えて、多官能ポリオールやイソシアネートの添加量が多いと熱再架橋が進みやすいが、その場合は再架橋後の光による再分解が小さくなることが挙げられる。本系では再架橋後の再分解する系の構築が難しいことがわかった。

### (3) 電圧印加により繰り返し易解体が可能となる電気剥離粘着テープの開発

図 9 に電圧印加時間に伴う粘着力の変化を示す。作製した粘着テープの初期強度は、約 35 N/25 mm と強粘着であった。この強度は、一般の接着剤を用いて測定した場合と比較して同等以上の性能を有していることを示している。この粘着テープに 10V 以上の電圧印加を 10 秒程度行うことで短時間に粘着力が 90% 以上低下した。粘着力の低下は印加電圧に依存し、印加電圧 2V では、粘着力の低下はわずかであったが、100V の電圧印加ではわずか数秒で粘着力が 0 N/25 mm まで低下した。電圧をかけない状態では凝集破壊を示したが、10V 以上の電圧印加を行うことにより、糊残り無く界面破壊で剥離させることが可能であった。

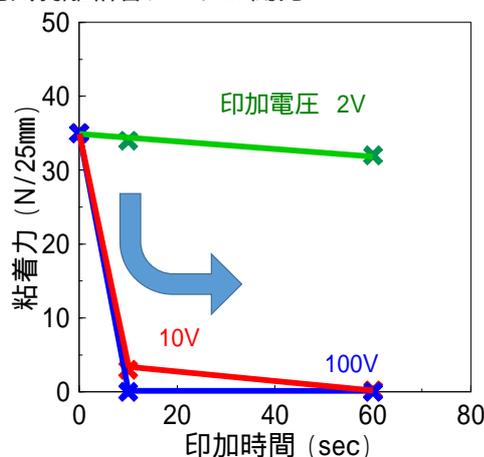


図9 電圧印加時間に伴う粘着力変化

次に、剥離界面について接触角の測定を行った。10V 以上の電圧印加により被着体である Al 板の接触角が大きく低下していることがわかった。また、剥離界面の電子顕微鏡観察の結果から、被着体である Al の表面にイオン液体に起因する N、S、F などの元素を定量的に検出した。以上の結果から、電気剥離粘着テープに電圧を印加することにより、内包されたイオン液体が負極側の粘着剤-被着体の界面に析出し、ぬれ性が向上するとともに粘着力が大きく低下し、容易に剥離が可能となることが推察された。

図 10 に繰り返し使用時の使用回数と粘着力回復率の関係を示す。電圧印加により粘着力がほぼ 0 N/25 mm まで低下するが、時間経過とともに徐々に粘着力が回復し 5 回以上の複数回使用ができることを確認した。

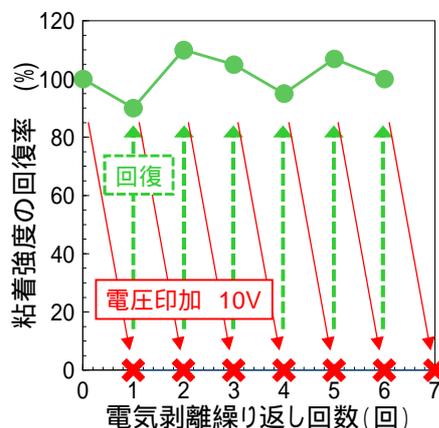


図10 電気剥離粘着テープの繰り返し特性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 H.Tachi, K.Suyama	4. 巻 -
2. 論文標題 Development of Degradable Pressure-sensitive Adhesives on UV and Ultrasound Irradiation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 2022 UV & EB Technical Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 館秀樹	4. 巻 Vol.24, No.1
2. 論文標題 様々な外部刺激を用いる易解体性粘・接着材料の開発	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 月刊MATERIAL STAGE	6. 最初と最後の頁 46-52
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 4件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 館秀樹
2. 発表標題 リサイクルに利用可能な分解や剥離機能を有する粘・接着剤の開発
3. 学会等名 日本接着学会 中部支部 接着マスターコース（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 館 秀樹
2. 発表標題 易解体性材料
3. 学会等名 日本接着学会 入門講座C（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 館 秀樹
2. 発表標題 外部刺激に応答して解体性を発現する粘・接着技術の開発
3. 学会等名 産業技術総合研究所 接着・接合技術コンソーシアム 第3回資源循環ワーキンググループ（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 館 秀樹
2. 発表標題 外部刺激に応答して分解や剥離を引き起こす高分子材料の開発
3. 学会等名 第72回ネットワークポリマー講演討論会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 館 秀樹、中川雅美、青木孝浩、共田陸史、日向淳悦
2. 発表標題 電気刺激に応答する易解体粘着テープの開発
3. 学会等名 第32回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 館 秀樹、中川雅美、青木孝浩、共田陸史、日向淳悦
2. 発表標題 直流電圧印加により剥離が可能となる解体性テープの開発
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 館 秀樹、中川雅美、青木孝浩、共田陸史、日向淳悦
2. 発表標題 電気刺激で剥離可能な粘着テープの開発
3. 学会等名 第61回日本接着学会年次大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 H.Tachi, K.Suyama
2. 発表標題 Development of Degradable Pressure-sensitive Adhesives on UV and Ultrasound Irradiation
3. 学会等名 2022 UV & EB Technical Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 館秀樹
2. 発表標題 光重合後に光分解可能なネットワークポリマーの開発
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 館秀樹
2. 発表標題 マイクロカプセル化熱酸発生剤を用いた超音波照射をトリガーとする易剥離粘着剤の開発
3. 学会等名 第71回ネットワークポリマー講演討論会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 館 秀樹、陶山 寛志
2. 発表標題 光分解性架橋剤を用いる光重合と光分解の制御
3. 学会等名 ネットワークポリマー講演討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 堀内 伸、館秀樹、他42名	4. 発行年 2022年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 448
3. 書名 接着界面解析と次世代接着接合技術	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------