

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：84415

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26340082

研究課題名(和文) 保存安定性に優れたダブルトリガー型刺激応答性易剥離粘着技術の開発

研究課題名(英文) Development of Double Trigger type Easy Peelable Pressure-Sensitive Adhesives with Excellent Storage Stability

研究代表者

舘 秀樹 (TACHI, Hideki)

地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所・その他部局等・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) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、保存安定性に優れたダブルトリガー型刺激応答性易剥離粘着剤の開発を行った。この粘着剤は、熱酸発生剤を内包するマイクロカプセルおよび酸分解性ポリウレタン粘着剤から構成され、外部刺激に対する易剥離挙動および剥離メカニズムについて詳細に検討を行った。その結果、この粘着剤は、熱と超音波照射の2つの外部刺激に反応し、選択的に剥離を引き起こすことがわかった。その剥離メカニズムは、熱、超音波照射またはその両方の外部刺激によって、マイクロカプセルから発生した酸が放出され、その酸によってウレタン粘着剤の分解反応が誘起され、易剥離粘着剤の剥離に至ることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed the double trigger type easy peelable pressure-sensitive adhesives (PSAs) with the excellent storage stability. These PSAs comprised the microcapsules containing thermal acid generators and the acid-degradable polyurethane adhesives. Particularly, we investigated their peelable behavior and peelable mechanism in detail. As a result, we found that these PSAs could be peeled off easily in response to external stimuli such as the stimulation of the heat treatment and the ultrasonic irradiation, selectively. The peeling mechanism is shown as follows. External stimuli such as the heat treatment and/or the ultrasonic irradiation led to degrade the microcapsules, and the acid was released from the broken microcapsules. And then, the generated acid induced to degrade the acid-degradable polyurethane adhesives, lastly the peeling of PSAs occurred.

研究分野：接・粘着剤

キーワード：易剥離 粘着剤 解体性 リサイクル マイクロカプセル

1. 研究開始当初の背景

最近の家電や自動車などには、軽量化、低コスト化の目的で、大量のプラスチックが金属と組み合わせて使用されている。これらは、接着剤や粘着テープなどで固定されており、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。メーカーでは、資源回収を考慮した材料選択と使用後は容易に解体することができる製品設計・開発が急務となっている。解体性技術をめぐる国内の動向として化学技術戦略推進機構(現、化学研究評価機構)は今後、リサイクルにおいて解体性技術が最重要課題になると考え、2008年に解体性粘・接着技術研究会を立ち上げている。

解体性粘・接着剤は、製品の使用時は十分な固定・接着強度を有しており、リサイクル時には何らかの方法で容易に解体する特性を兼ね備えなければならない。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、本来の粘・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く、解体性粘・接着剤の研究はあまり進んでいない。

研究代表者は、これまでに、解体性材料として、光や熱などの外部刺激に反応し、粘着力低下を引き起こす易剥離粘着剤を着想し開発を行ってきた。刺激反応後の粘着強度(180度剥離試験)が初期粘着強度に対して10分の1に低下する架橋型および分解型易剥離粘着剤の開発に成功している。また、超音波照射により易剥離可能な粘着剤の開発においても目標値を達成している。

易剥離粘着剤の実用化には、使用中に自発的に解体や分解することが無いように、2重、3重の安全装置的な機能が必要とされており、解体性と粘・接着特性の両立に加え、実用化を見据えた長期保存安定性を付与することが非常に重要である。

2. 研究の目的

これまでの研究で、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て、熱分解型の易剥離粘着剤の開発を行ってきた。易剥離粘着剤の使用イメージを図1に、易剥離粘着剤の外部刺激に対する応答時間と粘着力の関係を図2に示す。使用時には通常の粘着剤として利用するため、十分な粘着力が必要である。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、刺激応答性の易剥離粘着剤は、通常使用の状態では一定の粘着力を有するが、使用後に外部刺激を与えることにより短時間で粘着力が著しく低下し、被着体から容易に剥離できる粘着剤である。

本研究では、これまでの研究で得られた知見を生かし、保存安定性に優れたダブルトリガー型易剥離粘着剤の開発を行った。具体的には、単一の刺激には安定であるが、光や熱、超音波などのうち、2つの刺激により反応が進行し、易剥離に至る機能を有する粘着剤の開発を行った。作製した易剥離粘着剤について、外部刺激に対する応答性とそれによって引き起こされる化学反応および易剥離挙動との相関を明らかにするとともに、剥離メカニズムについて詳細に検討を行った。

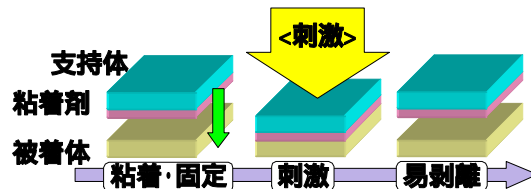


図1 易剥離粘着剤の使用イメージ

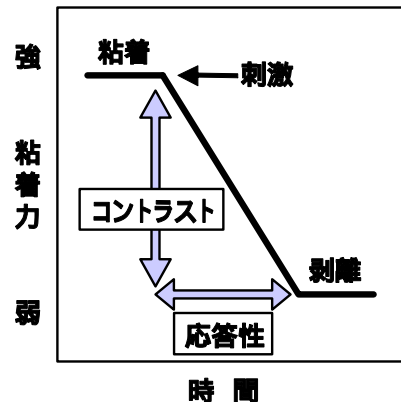


図2 易剥離粘着剤の外部刺激に対する応答時間と粘着力の関係

3. 研究の方法

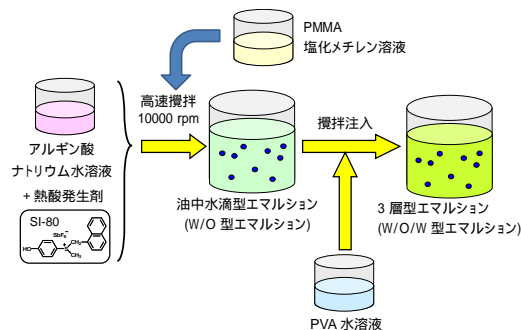
本研究では、保存安定性に優れたダブルトリガー型刺激応答性易剥離粘着剤の開発を行った。初期粘着強度10N以上および易剥離の際には2つの刺激により反応し、粘着強度が1N以下に低下する特徴を有する粘着剤の作製を目指した。主に(1)熱酸発生剤を内包したマイクロカプセルの作製、(2)易剥離粘着剤の合成、(3)粘着および剥離特性評価の3点について検討を行った。

実験方法

(1)熱酸発生剤を内包したマイクロカプセルの作製

マイクロカプセルはコアセルベーション法を用いて作製した(スキーム1)。アルギン酸ナトリウム2.0gと熱酸発生剤(サンエイドSI-80、80の加熱で強酸を生成、三新化学工業株式会社製)1.0gをイオン交換水200mlに溶解し、これをポリメタクリル酸メチル(PMMA、Mn:84,000、Mw:126,400、和光化学)8.0gを溶解させた塩化メチレン100mlに加え、ホモジナイザーを用いて10分間激しく混合し、W/O型のマイクロカプセルを得

た。続いて、ポリビニルアルコール 4.0 g を溶解したイオン交換水 400 ml に投入し、30 分間激しく攪拌した。エバポレータを用いて塩化メチレンを溜去し、水洗と遠心分離を繰り返し、水/オイル/水の三層型マイクロカプセルを得た。

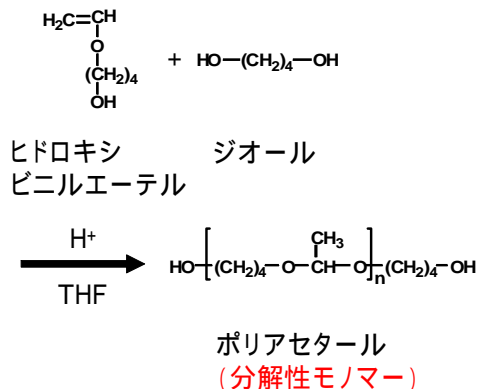


スキーム 1 マイクロカプセルの作製方法

(2) 易剥離粘着剤の合成

分解性モノマーの合成

ヒドロキシブチルビニルエーテル 40g、1,4-ブタンジオール 1.3 g、p-トルエンスルホン酸 86 mg を THF 100 ml に溶解し、室温で一昼夜攪拌を行った。反応溶媒を溜去後、THF を用いて洗浄を繰り返し、精製を行い、液状の分解性モノマーを得た（スキーム 2）。



スキーム 2 分解性モノマーの合成方法

酸分解型ウレタン粘着剤の合成

酸分解性を有するウレタン粘着剤は、分解性モノマーと粘着性を有する芳香族ポリエステルポリオールを用いて、触媒共存下で、市販のイソシアネートとの反応により合成した。

(3) 粘着および剥離特性評価

得られた酸分解型ウレタン粘着剤を所定の溶媒に溶解させた。熱酸発生剤を内包したマイクロカプセルを 5wt% 加え、自動フィルムアPLICレーターを用いて、PET フィルム上に約 50 μm の粘着層を形成した。得られた粘着フィルムは真空乾燥機を用いて 1 昼夜乾燥を行った。その後、20mm 幅に切断し、試験試料を作製した。獲られた試験試料を PET 基材に貼り付け、水中での超音波照射または循環

恒温送を用いた加熱処理を行った後、180 度剥離試験により粘着特性の評価を行った。

4. 研究成果

作製したマイクロカプセルの電子顕微鏡写真と粒度分布測定の結果を図 3 に示す。得られたマイクロカプセルの平均粒子径は 1.1 μm であり、80 °C で加熱してもその形状の変化は観測されなかった。

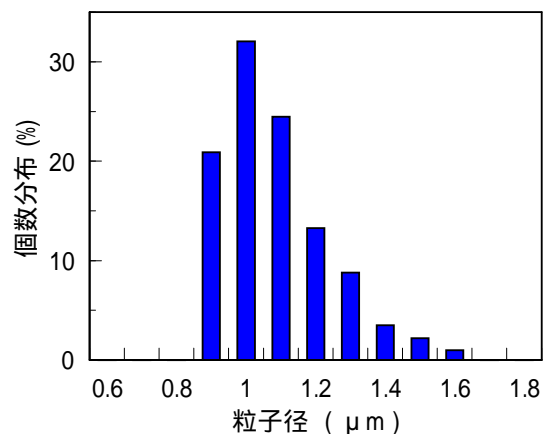
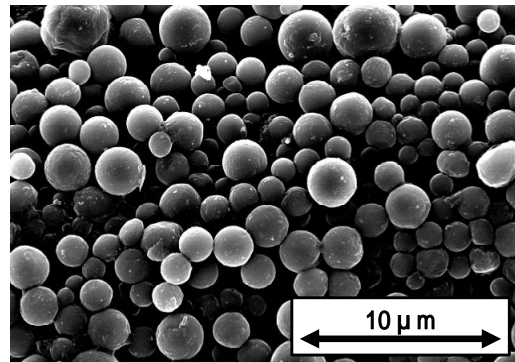


図 3 作製したマイクロカプセルの SEM 写真および粒度分布測定結果

超音波照射によるマイクロカプセルの分解特性の評価を行った。図 4 に超音波照射に伴う pH の変化を示す。熱酸発生剤を含むマイクロカプセルは、超音波照射に伴い pH が大きく減少した。一方、熱酸発生剤を含まないマイクロカプセルは、超音波照射による pH の変化を観測することができなかった。この結果は、超音波照射に伴って、マイクロカプセルに内包された熱酸発生剤から酸が発生すると共に、マイクロカプセルの外に酸が放出されていることを示している。

熱酸発生剤を含むマイクロカプセルと酸分解性ポリウレタン粘着剤を組み合わせ、易剥離粘着剤を作製した。図 5 に超音波照射に伴う易剥離粘着剤の剥離強度の変化を示す。熱酸発生剤を内包するマイクロカプセルを加えた易剥離粘着剤は、超音波照射によって剥離強度が大きく減少した。このときの破壊モードは凝集破壊であった。一方、熱酸発生剤を含まないマイクロカプセルを用いた

系では、剥離強度がほとんど減少しなかった。この結果は、マイクロカプセルから放出された酸が分解性ポリウレタンの主鎖の切断を引き起こし、粘着剤の凝集力を大きく低下させたことを示唆している。

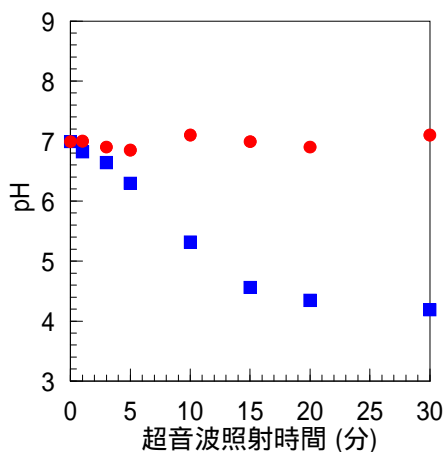


図4 水中での超音波照射に伴うマイクロカプセルスラリーのpH変化
 (●) 熱酸発生剤内包マイクロカプセル
 (■) 無内包マイクロカプセル
 超音波：28 kHz

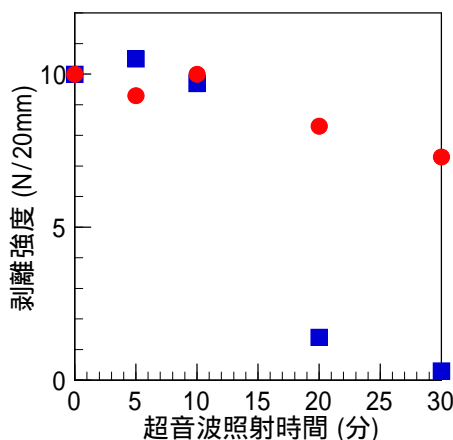


図5 超音波照射に伴う易剥離粘着剤の剥離強度の変化
 (●) 熱酸発生剤内包マイクロカプセル
 (■) 無内包マイクロカプセル
 超音波：28 kHz

さらに、加熱と超音波照射による易剥離粘着剤の剥離挙動を詳細に調査した (Table 1)。分解性ポリウレタン粘着剤単独では、80 までの加熱および超音波照射に対し安定であり、剥離強度に影響しないことがわかった。熱酸発生剤を内包したマイクロカプセル共存下では、この粘着剤は 100 以上の加熱または超音波照射により、剥離強度が減少することがわかった。この結果は、熱酸発生剤から発生した酸が加熱または超音波照射によって選択的にマイクロカプセルから放出されることを示唆している。

Table 1. 熱酸発生剤を内包するマイクロカプセルを含んだ粘着剤の剥離強度

加熱温度 ^a (°C)	剥離強度 (N/20mm)	
	超音波照射前	超音波照射 ^b 後
加熱無し	14.3	0.8
60	14.3	1.0
80	14.5	0.9
100	0.9	0.6
120	1.1	0.7
150	0.9	0.8

a) 1 時間
 b) 28 kHz, 30 分

以上の結果から、易剥離のメカニズムは、酸の発生および発生した酸による分解性ポリウレタンの分解反応によるものと推測される (図6 およびスキーム3)。加熱または超音波照射に従ってマイクロカプセル中で熱酸発生剤から酸が発生する。発生した酸の放出メカニズムは、加熱温度によって異なり、100 以上の加熱または超音波照射では、酸の発生とともにマイクロカプセルの破壊が起こり、一段階で酸の放出が起こることがわかった。一方、80 の加熱ではマイクロカプセルは変形しないことから、発生した酸はマイクロカプセル内に留まり、その後の超音波照射によってマイクロカプセルが破壊され、酸が放出されることが明らかとなった。放出された酸は、分解性ポリウレタンを分解し、分子量と凝集力の低下を引き起こし、易剥離に至ることがわかった。

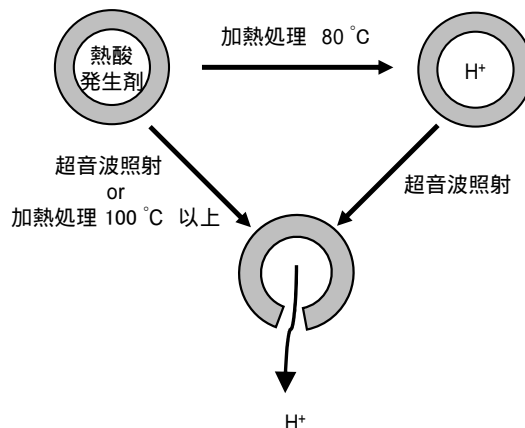
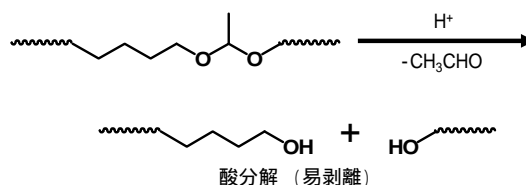


図6 粘着剤中における酸発生メカニズム



スキーム3 酸分解型ポリウレタンの分解メカニズム

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

H.Tachi and Y.Inoue, Development of Easy Peeling Pressure-Sensitive Adhesives by the use of Ultrasonic Irradiation, 2016 UV&EB Technical Conference Proceedings. 査読有

H.Tachi and K.Suyama, Development of Pressure-Sensitive Adhesives Degradable on Ultrasonic Irradiation, J. Photopolym.Sci.Technol., in press. 査読有

〔学会発表〕(計11件)

舘 秀樹、超音波照射を用いる易剥離粘着剤の開発、次世代ナノテクフォーラム 2017、2017.2.27、千里ライフサイエンスセンター(大阪府・豊中市)

舘 秀樹、外部刺激を用いる易剥離粘着剤の開発、第218回フォトポリマー講演会(招待講演)、2016.12.14、東京理科大学森戸記念館(東京都・新宿区)

舘 秀樹、超音波を外部刺激として用いる易剥離粘着剤の開発、日本接着学会関西支部第12回若手研究者の会、2016.10.12、関西大学(大阪府・吹田市)

H.Tachi、Development of Easy Peeling Pressure-Sensitive Adhesives by the use of Ultrasonic Irradiation, RadTech Asia 2016(国際学会)、2016.10.26、ヒルトンホテル東京(東京都・新宿区)

舘 秀樹、マイクロカプセルを用いた易剥離粘着剤の開発(2)、第65回高分子討論会、2016.9.14、神奈川大学横浜キャンパス(神奈川県・横浜市)

舘 秀樹、マイクロカプセルを用いた易剥離粘着剤の開発、第65回高分子年次大会、2016.5.26、神戸国際会議場(兵庫県・神戸市)

舘 秀樹、様々な外部刺激に応答する易剥離粘着剤の開発(2)、第64回高分子討論会、2015.9.16、東北大学川内キャンパス(宮城県・仙台市)

舘 秀樹、マイクロカプセルを用いた易剥離粘着剤の開発、第11回日本接着学会関西支部若手の会、2015.11.27、兵庫県立大姫路工学キャンパス(兵庫県・姫路市)

舘 秀樹、様々な外部刺激に応答する易剥離粘着剤の開発、第63回高分子討論会、2014.09.24、長崎大学(長崎県・長崎市)

舘 秀樹、新規な刺激応答性易剥離粘着剤の開発、第58回UV・EB研究会(招待講演)、2014.11.6、住友クラブ(大阪府・大阪市)

舘 秀樹、側鎖にオキセタン環を有する粘着剤の調製と易剥離挙動、第63回高分子年次大会、2014.5.28、名古屋国際会議場(愛知県・名古屋市)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕なし

6. 研究組織

(1)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・高分子機能材料研究部・主幹研究員
研究者番号: 60359429

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者

陶山寛志(SUYAMA, Kanji)
公立大学法人大阪府立大学・高等教育推進機構・准教授
研究者番号: 90305649

(4)研究協力者 なし