

令和 3 年 6 月 25 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K11723

研究課題名(和文) リサイクルに利用可能な解体性と高耐熱性を併せ持つ易解体性高耐熱粘着技術の開発

研究課題名(英文) Development of pressure-sensitive adhesive technologies that has both dismantability and high heat resistance for recycling

研究代表者

館 秀樹 (Hideki, Tachi)

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、リサイクルに利用可能な解体性と耐熱性を併せ持つ易解体性高耐熱粘着技術の開発を行った。一つの分子内に重合可能部位と光分解可能部位を併せ持つ光分解性架橋剤を合成した。これらを用いて、高い耐熱性と解体性を併せ持つ新しい粘着剤を作製することができた。この粘着剤は、200℃まで安定であり、光照射および250℃以上の加熱によって粘着強度が低下し、耐熱性を有する易解体性粘着剤として利用可能であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、これまでに報告例のなかった耐熱性と解体性を併せ持つ、解体性粘着剤の実用化への指針を得ることができた。この粘着剤は、ある程度の耐熱性を有しながら、光照射または高温での加熱によって解体性を発現させることが可能であり、新しい易解体性材料としての可能性を見出した。本研究成果は、粘着剤にとどまらず様々な高分子材料の解体性と耐熱性向上に展開が可能であることから、従来の粘・接着技術への利用のみならず、多くの分野(家電、自動車、建材、航空宇宙等)へ応用が可能であるため、循環型社会構築を目指すための材料の一つになりえるためその社会的意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed an easy-peelable pressure-sensitive adhesive (PSA) technology with high heat resistant that can be used for recycling. We synthesized photolabile crosslinkers that have both polymerizable and photodegradable moieties in a single molecule. Using these crosslinkers, we were able to prepare PSAs with dismantability. We found that the PSAs were stable up to 200 °C, and that the peel strength decreased with photo-irradiation and heating above 250 °C. It was found that these PSAs can be used as an easy-peelable PSAs adhesive with heat resistance.

研究分野：粘・接着剤

キーワード：粘着剤 易剥離 易解体 ポリイミド 耐熱性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

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、低コスト化を目指し、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。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可能な製品設計・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方法で容易に解体でき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・接着特性の両立は非常に難しく、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確立されていない。

さらに、近年では、電子部品・機器の小型化・高密度化(モバイル端末の高性能化、家電機器のインバータ化、自動車の電動・電装化およびパワーモジュールの増加等)が進み、使用される各種部材への耐熱性の要求が高まっている。解体性粘着剤についても、解体性の向上と共に、耐熱性の向上(高温での使用中に解体性が発現しない、加えて、使用後に一定の条件で解体性が発現すること)が不可欠となっている。

耐熱性粘着剤は、様々なメーカーが開発を行っているが、汎用の有機材料では十分な耐熱性の付与は困難である。耐熱性粘着テープとしてポリイミドフィルムと架橋アクリルまたはシリコーン粘着剤を組み合わせたものがあるが、その耐熱性は粘着剤の耐熱性に依存するため、使用可能温度は高くない。解体性粘着剤について、使用時の耐熱性を向上させ、使用後の解体性発現が可能な易解体性高耐熱粘着技術の研究例、報告例は調べた限りでは皆無である。

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)となる粘着剤の開発を行ってきた。易解体性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1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する必要がある。一般に上市されている耐熱性粘着剤の粘着層は、シリコーン系または物理的に架橋したアクリル系粘着剤がほとんどである。なお、耐熱性粘着剤の使用可能温度は、アクリル系粘着剤の場合は 200 前後、シリコーン系粘着剤では 300 程度であり、産業界

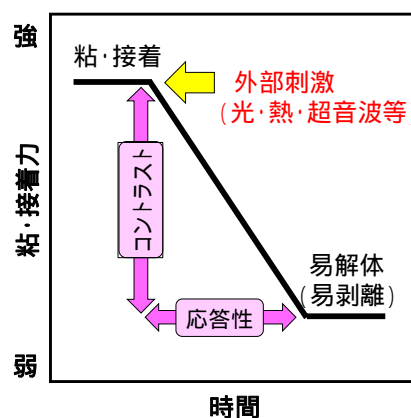


図1 易解体性粘・接着剤

からは更なる耐熱性の向上が求められている。一方、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る。

本研究では、リサイクルに利用可能な解体性と高耐熱性を併せ持つ易解体性高耐熱粘着技術の開発を行った。まず、ポリイミド等の芳香族骨格と柔軟なシリコーン骨格や脂肪族架橋構造などを組み合わせて耐熱性の高分子粘着剤を作製し、さらに、作製した高分子に様々な反応性官能基を導入する。反応性官能基の導入により光や熱などの外部刺激による分解や架橋反応の誘起を可能とし、上記粘着剤に解体性を付与する。耐熱性と易解体性の両立し、300 以上の温度で粘着剤として使用可能、かつ、使用後には外部刺激に応答し粘着強度が初期粘着強度の 10 分の 1 以下になる易解体性高耐熱粘着技術の創製を目標に開発を行った。

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) 高耐熱性を有する芳香族高分子粘着剤の開発

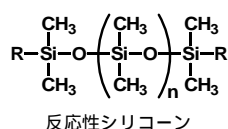


図2に示す化合物を用いて、縮合反応により粘着剤の合成を行った。具体例を以下に示す。シリコーン骨格を有する酸無水物(信越シリコーン、X-22-168A)とジアミン

官能基 R	品名	官能基当量 (g/mol)
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	DMS-A11	425
	DMS-A12	450
	DMS-A15	1500
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}^n-\text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	X-22-168AS	500
	X-22-168A	1000
	X-22-168B	1500

図2 粘着剤作製に用いた化合物

(アズマックス DMS-A11)をそれぞれ N-メチルピロリドン (NMP) に溶解した。官能基が等モルになるように調製・混合し、アプリケーションを用いてポリイミドフィルム上に製膜した。得られたフィルムを 120 °C にて 1 時間、続いて 250 °C にて 2 時間加熱処理を行い、粘着シートを作製した (膜厚 ca. 30 μm)。得られた粘着シートを 20 mm 幅に切断し、SUS 板、PET 板に張り付け 180 度剥離試験により粘着特性の評価を行った (JIS K 0237 準拠)。また、タック、耐熱性などの評価を実施した。

(2) 解体性付与を目的とする分解性架橋剤の合成と粘着剤の作製

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、対応する芳香族ケトンをおキシム化により前駆体を調製し、その後、塩化メタクリロイルと反応させることで得た [図 3 および 4、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)]。なお、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) をそのまま用いた。

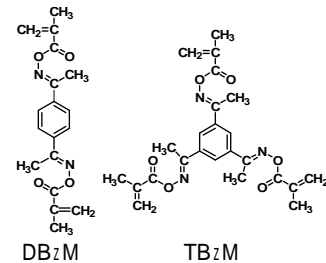


図3 光分解性架橋剤の構造

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 モル比 0.5 : 1,000 で仕込んだ溶液を熱重合した。熱重合後、再沈殿を行い精製し、DBzM-BA および TBzM-BA 共重合体を得た。

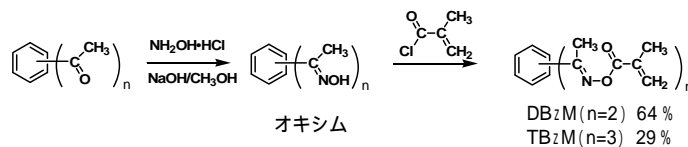


図4 光分解性架橋剤の合成方法

(3) 粘着剤への易解体性付与および評価

易解体性を有する粘着剤の合成は以下の手順で行った。シリコン骨格を有する酸無水物とジアミンをそれぞれ NMP に溶解した。光分解性架橋剤の前駆体 (1,3,5-トリアセチルベンゼントリオキシム) と多官能イソシアネート (東ソー コロネート HX) を NMP に溶解後、酸無水物 (X-22-168A) とジアミン (DMS-A11) の NMP 溶液を加え、均一になるまで攪拌した。アプリケーションを用いて粘着液をポリイミドフィルム上にキャストし、120 °C で 1 時間、その後、200 °C で 24 時間加熱処理を行い、粘着シート (膜厚 ca. 30 μm) を作製した。得られた粘着シートを 20 mm 幅に切断し、SUS 板、ガラス板および PET 板などに張り付け 180 度剥離試験により粘着特性を評価した (JIS K 0237 準拠)。

照射による分解は、増感剤共存下、水銀キセノンランプを用いて全波長照射 (2.0 mW/cm²) を行い、照射前後の 180 度剥離試験により粘着特性を評価した。また、耐熱性の評価は、所定温度で加熱処理後および加熱後に照射を行った上で、粘着特性について検討した。

4. 研究成果

(1) 高耐熱性を有する芳香族高分子粘着剤の開発

シリコン骨格を有する酸無水物とジアミンを用いて縮合重合を行い、ポリマーを合成した。合成に用いたジアミン、酸無水物とともに得られたポリマーの一覧、180 度剥離試験結果と TG-DTA による耐熱性 (10% 重量減少温度) を表 1 に示す。官能基当量の大きいジアミン (DMS-A12 および A15) を用いたポリマーでは、堅い皮膜を形成し、粘着性は示さなかった。DMS-A12 と X-22-168B により作製したポリマー 2

表 1 ポリマーの180度剥離強度と耐熱性

ポリマー No.	ジアミン	酸無水物	180度剥離強度 (N/20mm vs SUS)	10%熱分解温度 (°C)
1	DMS-A11	X-22-168A	4.82 (凝集破壊)	285
2	DMS-A12	X-22-168A	× 粘着性示さず	-
3	DMS-A15	X-22-168A	× 粘着性示さず	-
4	DMS-A11	X-22-168AS	3.69 (凝集破壊)	270
5	DMS-A11	X-22-168B	4.97 (凝集破壊)	302
6	DMS-A11	BPDA	3.02 (凝集破壊)	355
7	DPA	BPDA	× 粘着性示さず	> 500

では、PET 板で 5.10 N/20 mm、SUS 板で 4.82 N/20 mm を示した。酸無水物にシリコン骨格を有しない 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) を用いた場合は、PET 板で 3.19 N/20 mm、SUS 板で 3.02 N/20 mm を示した (ポリマー 6) が、時間の経過に伴い粘着性が低下した。一方、酸無水物は、官能基当量の大小によらず粘着性を示すポリマーを得ることができた。最も大きい 180 度剥離強度を示したのはポリマー 5 であり、PET 板で 5.75 N/20 mm、SUS 板で 4.97 N/20 mm を示した。得られたポリマーの架橋密度と分子量とのバランスによって、粘着性に影響を与えることがわかった。粘着性を有するポリマーの耐熱性はおよそ 300 °C 前後であり、比較的良好な耐熱性を有していることが認められた。得られた粘着フィルムは、250 °C、2 時間または 300 °C、1 時間の加熱処理後であっても、PET または SUS 基板に対し、約 5-10 N/20 mm の剥離強度を示し、加熱後も粘着性が維持できることがわかった。

(2) 解体性付与を目的とする分解性架橋剤の合成

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を形成し、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 付近に光吸収極大を有し、光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、光照射に伴う UV や IR スペクトルの変化から、254 nm 光照射

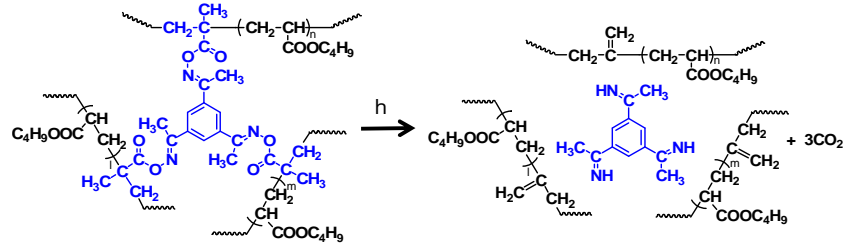


図5 ポリマー中へ導入されたTBzMの光分解反応

または増感剤共存化で 365 nm 光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。ポリマーや粘着剤に導入した光分解性架橋剤は、光照射に伴い、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光分解が起こり、架橋点が減少し、大きな物性変化を生じる(図5)。

光分解性架橋剤と BA が共重合した粘着ポリマー (DBzM-BA、TBzM-BA) は強い凝集力を有し、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。得られた粘着ポリマーは、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、光照射に伴い剥離強度が激減し、初期剥離強度の約 1/5 程度まで低下することで易剥離性が発現した。なお、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 であった。

(3) 粘着剤への易解体性付与および評価

シリコン骨格を有する酸無水物 (X-22-168A) とジアミン (DMS-A11)、TBzM の前駆体 (1,3,5-トリアセチルベンゼントリオキシム) および多官能イソシアネート (コロネート HX) を含む NMP 溶液を作製し、ポリイミドフィルムにキャストした。後加熱処理を行い、硬化反応およびイミド化を行った。シリコンとポリイミド骨格の導入による耐熱

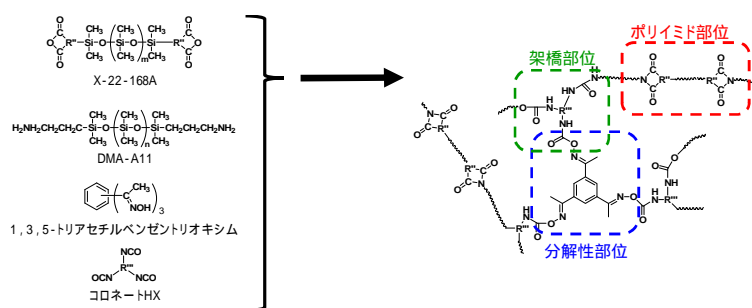


図6 得られた粘着剤の構造

性、また、架橋部位の導入により高い凝集力、さらに光分解性架橋剤の前駆体の導入により光分解による易解体性の発現を設計した(図6)。

得られた皮膜は高い粘着性を有し、前駆体や多官能イソシアネートの配合量を増加させることで、剥離強度の向上を確認した(180度剥離強度 8.05~10.12 N/20 mm)。しかし、20 mol%以上を配合では、架橋密度の上昇に伴う皮膜の硬度上昇が起こり、粘着性の低下や著しいゲル化が生じ、それ以上の配合は困難であった。

図7に、光照射または加熱処理に伴う剥離強度の乖司変化を示す。まず、得られたフィルムに 365 nm 光照射を行った。その結果、20 mol%配合した粘着テープでは、剥離強度の低下が確認された(10.12→7.95 N/20 mm)が、易剥離させることはできなかった。これは、前駆体の導入量が少なく、易解体性を示すほどの分解が起こらなかったためと考えられる。さらに、得られた粘着フィルムに加熱処理を行い、剥離試験を行った。200 の加熱処理では粘着強度の変化はなかった。一方、未照射で 250 にて加熱処理を行った結果、粘着強度の低下が確認された。さらに 300 での加熱処理は皮膜の硬化と顕著な粘着強度の低下が確認された。これは、マトリックスに導入された前駆体とイソシアネートの架橋部位の熱分解温度が 250 前後であり、熱分解後に再架橋による硬化が進行し粘着特性が低下したと推察された。本研究により、200 以上で利用可能かつ光照射または 250 以上の加熱処理によって粘着強度が低下する粘着剤を作製することに成功した。

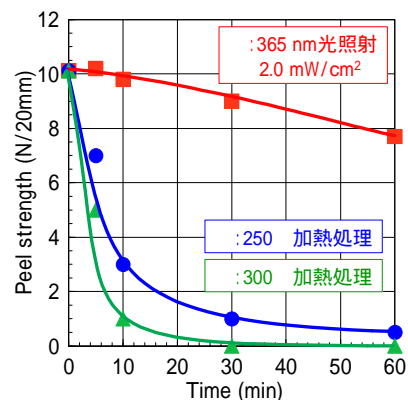


図7 光照射および加熱処理に伴う剥離強度の変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3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 館秀樹	4. 巻 38 (1)
2. 論文標題 解体性接着材料	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 接着の技術	6. 最初と最後の頁 53-55
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 -

1. 著者名 Suyama Kanji, Tachi Hideki	4. 巻 31
2. 論文標題 Multifunctional Methacryloyloximes: Molecules Playing the Role of Monomer, Photoinitiator, and Photolabile Units	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 517 ~ 522
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.31.517	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 陶山 寛志、館 秀樹	4. 巻 41
2. 論文標題 光分解性架橋剤からなる架橋樹脂の光分解	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ネットワークポリマー論文集	6. 最初と最後の頁 260 ~ 264
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11364/networkedpolymer.41.6_260	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8件（うち招待講演 4件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 陶山寛志, 館秀樹
2. 発表標題 オキシムエステル型光分解性架橋剤からなる架橋樹脂の光分解
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019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 日本接着学会 第56回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kanji Suyama, Hideki Tachi
2. 発表標題 Multifunctional Methacryloyloximes: Molecules Playing the Role of Monomer, Photoinitiator, and Photolabile Units
3. 学会等名 The 35th International Conference of Photopolymer Science and Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 館秀樹, 陶山寛志
2. 発表標題 三官能光分解性架橋剤を組み込んだ架橋樹脂の合成と光反応
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 館秀樹, 陶山寛志
2. 発表標題 マイクロカプセル化潜在性化合物を用いる超音波剥離粘着剤の開発
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 館秀樹, 陶山寛志
2. 発表標題 マイクロカプセル化潜在性化合物を用いる超音波剥離粘着剤の開発
3. 学会等名 グリーンケミストリー研究会-近未来の環境を考える高分子素材 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 館秀樹
2. 発表標題 様々な外部刺激に追うお等する解体性材料の開発
3. 学会等名 第238回フォトポリマー講演会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 館秀樹
2. 発表標題 外部刺激に応答する粘・接着剤の開発
3. 学会等名 接着・接合技術コンソーシアム 第8回企業ワークショップ (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 市村國宏, 館秀樹, 陶山寛志	4. 発行年 2019年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 333
3. 書名 光機能性有機・高分子材料における新たな息吹	

〔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
連携研究者	陶山 寛志 (Suyama Kanji) (90305649)	大阪府立大学・高等教育推進機構・准教授 (24403)	

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