

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 25 日現在

機関番号：84415

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760802

研究課題名(和文) リサイクル分野で利用可能な易解体性粘着技術の開発

研究課題名(英文) The development of easy peelable Pressure Sensitive Adhesive usable in the field of recycle

研究代表者

館 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・研究員

研究者番号：60359429

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：主鎖にポリウレタンまたはポリアセタール骨格を有する易解体性粘着剤を開発した。作製したポリウレタン型およびポリアセタール型易解体性粘着剤はともに、初期粘着強度が10N/20mmと高いものを作製することができた。また、熱酸発生剤を加え加熱することで、粘着強度を0N/20mmに低下できることを示した。さらに、新たなトリガーとして超音波照射による易解体可能な粘着剤の開発を進めた。その結果、熱酸発生剤を内包したマイクロカプセルを含有した易解体性粘着剤は、超音波照射を20分間行うことで粘着強度を10N/20mmから1N/20mmまで低下させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：The pressure-sensitive adhesives having polyurethane or polyacetal structure in a main chain were newly prepared and characterized. Acetal diol monomer in these adhesives was easily transformed to diol and acetaldehyde by acidolysis, and acted as degradable unit. The adhesives have high initial adhesion intensity as 10N/20mm. By heating, the adhesion intensity of the adhesives with a thermal acid generator decreased to 0N/20mm.

We have developed the novel pressure-sensitive adhesive which can peel off easily by ultrasonic irradiation as newly external trigger. In this system, we have used the microcapsules containing a thermal acid generator which were obtained by preparing water/oil/water type emulsion. These capsules were able to destroy the wall of microcapsules by ultrasonic irradiation, and to emit thermal acid generator. The adhesive intensity of the adhesive containing the microcapsules decreased from 10N/20mm to 1N/20mm by ultrasonic irradiation for 20 minutes.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学 リサイクル工学

キーワード：粘着剤 易解体材料 リサイクル 分解 易剥離 潜在性化合物

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、低コスト化から、金属だけでなく大量のプラスチック製品・部品が使用されている。これらは、金属との複合体であり、接着剤や粘着テープ・シートなどで固定されているため、解体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、使用後の製品を容易に解体する技術(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・開発が必要となってきた。

解体性技術には、界面や表面の物理現象を利用した物理的方法と化学反応を利用する化学的方法が考えられる。熱発泡・膨張や熱溶融などの物理的方法による解体は、解体時にマイクロ波加熱装置などの規模の大きな設備が必要であり、また、解体に時間がかかり過ぎるという課題があった。さらに、物理現象によって物性値を制御するため、制御そのものが困難であった。一方、化学反応を利用した解体性技術は、分解や剥離といった反応そのものをデザインすることが可能であるため、刺激応答性や反応制御の観点から優れている。しかしながら、これまでに化学反応による解体性技術の研究はほとんど行われていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、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の組み合わせにより、新しい解体性技術の構築を行った。易解体性粘着剤の使用イメージを図1に、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、十分な粘着力を必要とする。それに反し、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ことが可能となるような粘着剤である。

本研究では、光や熱などの外部刺激により活性種を生成する潜在性化合物と分解性粘着剤を組み合わせ、易解体性粘着剤の開発を行った。分解型モノマーを合成し、これらを用いて分解性粘着剤の重合を行い、得られた粘着剤の基本物性および易解体性評価(剥離試験、粘弾性、刺激応答性等の評価)を行った。さらに、超音波照射を外部刺激として利用した、新しい易解体性粘着剤の開発を行った。

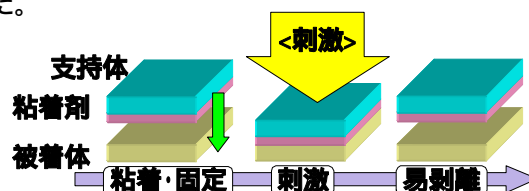


図1 易解体性粘着剤の使用イメージ

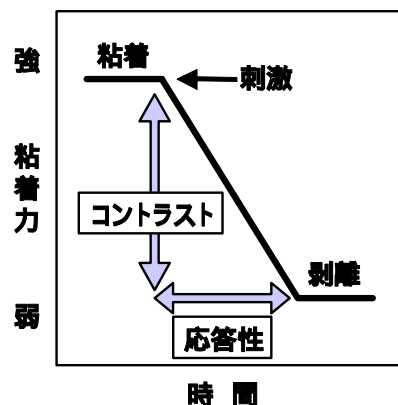


図2 易解体性粘着剤の外部刺激に対する応答時間と粘着力の関係

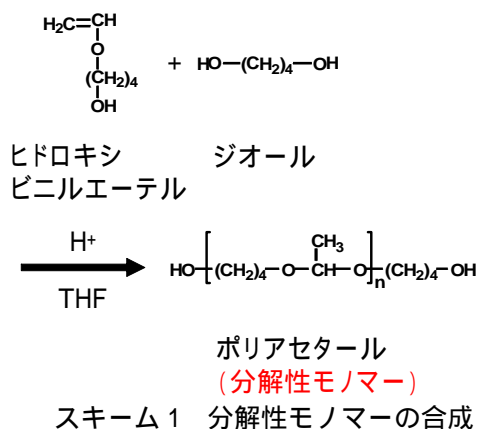
3. 研究の方法

<実験方法>

(1) 分解性モノマーの合成(スキーム1)

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 1.3g、p-トルエンスルホン酸 86mg を THF100ml に溶解し、室温で一昼夜撹拌を行った。反応溶媒を溜去後、THF を

用いて洗浄を繰り返し、精製を行った。



(2) 易解体性粘着剤の合成

ウレタン系易解体性粘着剤の合成

粘着強度の高いウレタン系粘着剤を合成するために、通常のポリオールよりも凝集力の強い芳香族ポリエステルジオールを用いた。触媒共存下で、市販のイソシアネートとポリエステルジオールおよび分解性モノマーを反応させ、ウレタン骨格を有する粘着剤の合成を行った。

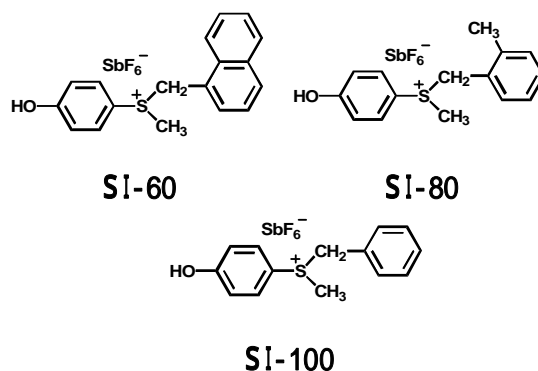
アセタール系易解体性粘着剤の合成

これまでに報告例の無いアセタール系粘着剤の合成を試みた。凝集力の強い芳香族ポリエステルジオールとジオールジビニルエーテルを、酸共存下で反応させることで、ポリアセタール骨格を有する新しい粘着剤を合成した。得られたポリマーは、アセトン-メタノールで再沈殿することで精製を行った。

(3) 潜在性化合物

潜在性化合物として、熱分解型酸発生剤(サンエイド SI-60、SI-80、SI-100 三新化学工業株式会社製)を用いた(スキーム 2)。

(2)で作製した粘着剤の重量に対し、1~5wt%の割合で潜在性化合物を添加し、粘着シートの製膜を行った。



スキーム 2 用いた熱酸発生剤

(4) 粘着シート(テープ)の作製および粘着特性の評価

得られた粘着剤を所定の溶媒に溶解させた。必要に応じて、熱酸発生剤や光酸発生剤を1~5wt%加えた。ギャップ100 μm のアリケーターと自動フィルムアリケーター(コーティングテスター工業製)を用いて、PETフィルム上に粘着層を形成した。得られた粘着フィルムは真空乾燥機により1昼夜乾燥を行った。乾燥後、粘着フィルムを20mm幅に切断し予め用意したPET基材に貼り付け、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

(1) ウレタン系易解体性粘着剤の合成と基本物性の評価

分解性モノマーとしてアセタール構造を有するジオールモノマー(分解性モノマー)の合成を行った。この分解性モノマーは、ヒドロキシビニルエーテルとジオールを用いて、簡便に合成することができた。とくにNMRを用いて得られた分解性モノマーの分解特性を調べた結果、この分解性モノマーは酸共存下または加熱によって容易に分解反応を引き起こし、分解生成物としてジオールとアセトアルデヒドが含まれていることを確認した。この分解性モノマーをウレタン系粘着剤へ導入し、分解反応と粘着性の関係について検討した。

次に凝集力の高いジオール、分解性モノマーおよびイソシアネートを反応させ、粘着剤を合成した。その結果、市販品より強い粘着力を有し(180度剥離強度3.0~20.0N/20mm)、糊残りがほとんど無い優れた粘着剤を得ることに成功した。[比較例：市販のウレタン系粘着剤0.05~0.2N/20mm、市販のセロテープ2~3N/20mm、ガムテープ(布)6~8N/20mm]。

合成したウレタン系分解性粘着剤と熱酸発生剤を組み合わせ、刺激応答性の易解体性粘着剤の特性評価を行った。ここでは熱酸発生剤として、SI-60、SI-80およびSI-100を所定量加え、粘着シートを作製した。得られた粘着シートを切断し、基材に貼り付け後、加熱処理を行い(60、80、100各10分間)、加熱処理前後の粘着強度の測定を行った。その結果、加熱前の粘着シートは、いずれも良好な粘着特性、タックおよび粘弾性挙動を示しており、初期粘着強度10N/20mmの強粘着シートを得ることができた。図3に加熱温度に伴う粘着強度の変化を示す。SI-60を加えた系では、60で粘着剤の分解が進行し粘着強度の低下が確認できた。SI-80、SI-100を加えた系ではそれぞれ80、100で粘着剤強度の低下を確認した。なお、それぞれの熱酸発生剤の熱分解温度以下では30分以上加熱しても、粘着強度の低下は

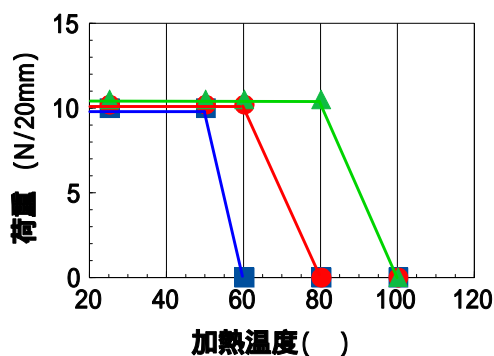


図3 異なる熱酸発生剤によるウレタン系易解体性粘着剤の加熱温度に伴う粘着強度の変化
() : SI-60、() : SI-80、() : SI-100
添加量 : 1wt%、加熱時間 : 10分間

確認できなかった。また、熱酸発生剤は、1wt%の添加で十分な触媒能を発現することを確認した。

(2) アセタール系易解体性粘着剤の合成と基本物性の評価

合成したアセタール系易解体性粘着剤は、熱酸発生剤から発生した酸の存在によりポリマー主鎖のアセタール骨格が速やかに分解することをNMRスペクトルの変化から確認した。また、ジビニルエーテル基の増大(モル比換算)に伴い、粘着強度が上昇することがわかった。さらに、得られた粘着剤に粘着剤重量に対し1wt%の熱酸発生剤を加え、所定温度で10分間加熱した。その結果、初期粘着強度9N/20mmから粘着強度0N/20mmに低下させることができた(図4)。併せて熱酸発生剤の種類を選択することで、分解開始温度のコントロールが可能であることがわかった。なお、アセタール系易解体性粘着剤は、簡便な合成が可能であり、また、粘着および易解体特性は、従来の易解体性粘着剤とほぼ同程度の性能を有していることが確認できた。

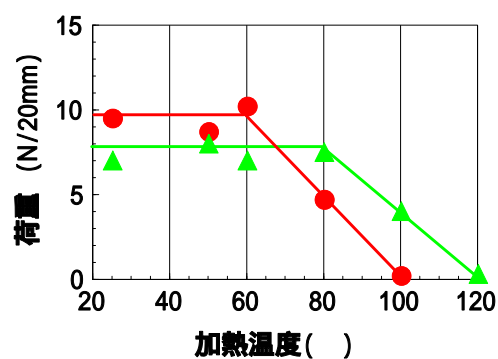


図4 異なる熱酸発生剤によるアセタール系易解体性粘着剤の加熱温度に伴う粘着強度の変化
() : SI-80、() : SI-100
添加量 : 1wt%、加熱時間 : 10分間

以上の結果から、本研究で開発した易解体性粘着剤は、60~100の比較的低い温度で分解反応を引き起こし、容易に粘着強度を低

下させることが可能であった。

(3)超音波照射を外部刺激とする新しい易解体性粘着剤の開発

新たなトリガーとして超音波照射に着目した易解体性粘着剤の開発を進めた。熱酸発生剤を含有したマイクロカプセルを作製し、超音波照射に伴う酸発生について、最適化条件の検討を行った。作製したマイクロカプセルの電子顕微鏡写真を図5に示す。

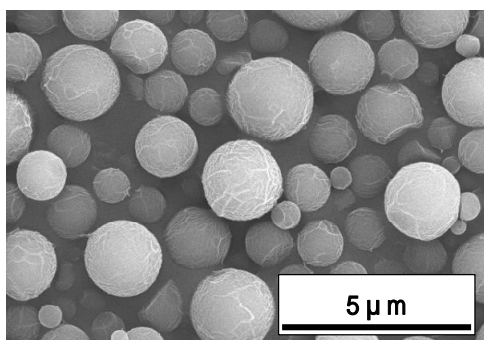


図5 熱酸発生剤を内包したマイクロカプセルの電子顕微鏡写真(×10,000)

このマイクロカプセルは、超音波照射によりカプセルが破壊され、熱酸発生剤の放出および酸の発生が起こることがわかった。また、このマイクロカプセルを加えたウレタン系易解体性粘着剤は、超音波照射を20分間行うことで粘着強度が10N/20mmから1N/20mmまで低下することを見出した。

これまでにない新しい易剥離粘着剤を開発するとともに、新しい活性種やトリガーの検討を行った。その結果、超音波照射により易剥離可能な新しい粘着剤の開発に成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

舘 秀樹、接着技術とその応用(5)解体性材料、加工技術、48(5)、2013、pp.257-264.

〔学会発表〕(計8件うち招待公演2件)

舘 秀樹、熱分解により易剥離する粘着剤

の開発、第20回ポリマー材料フォーラム、2011.11.25、タワーホール船堀(東京都).

舘 秀樹、リサイクル分野で利用可能な易剥離粘着剤の開発、第61回高分子討論会、2012.9.19、名古屋工業大学(愛知県).

舘 秀樹、新規な刺激応答性易剥離粘着剤の開発、第21回ポリマー材料フォーラム、2012.11.1、北九州国際会議場・西日本総合展示場(福岡県).

舘 秀樹、新規な熱分解型易剥離粘着剤の開発、第62回高分子年次大会、2013.5.29、京都国際会議場(京都府).

舘 秀樹、新規な刺激応答性易剥離粘着剤の開発、第132回ラドテック研究会(招待公演)、2013.6.12、大阪市立工業研究所(大阪府).

舘 秀樹、様々な刺激に応答し易剥離可能な粘着財の開発、第62回高分子討論会、2013.9.11、金沢大学(石川県).

舘 秀樹、刺激応答性易剥離粘着剤の開発、関西接着ワークショップ第3回研究会(招待公演)、2014.2.7、大阪市立工業研究所(大阪府).

舘 秀樹、様々な刺激に応答可能な易剥離粘着剤の開発、大阪府立産業技術総合研究所プロジェクト研究報告会、2014.3.11、大阪府立産業技術総合研究所(大阪府).

〔図書〕(計1件)

舘 秀樹、他、S&T出版、光学用粘・接着剤と張り合わせ技術、2012、391.

〔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府立産業技術総合研究所、繊維・高分子科、主任研究員

研究者番号：60359429

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし