

《 解 説 》

洗剤用無機系ビルダーの変遷

蓮見基充

花王株式会社 ハウスホールド研究所

衣料用重質洗剤（除去しにくい汚れが多く付着した衣料を洗浄するために設計された洗剤）は、主として界面活性剤とアルカリ剤により洗浄力を発揮するが、使用水中のカルシウムやマグネシウムなどの硬度成分により洗浄力は著しく低下する。その為、衣料用粉末洗剤には硬度捕捉成分としてのビルダーが約20～30%配合されており、硬度捕捉成分であるビルダーの機能は洗浄において極めて重要な因子である。硬度成分を捕捉するビルダーとしてトリポリリン酸ナトリウムが広く用いられてきたが、閉鎖水域の富栄養化問題がクローズアップされ、急速にゼオライト（A型）へと移り変わっていった。その後、ビルダーは、衣料用粉末洗剤のコンパクト化の流れと共に、ビルダー本来の機能である硬度成分捕捉能に加え、洗浄力の高い液状非イオン界面活性剤を吸蔵するための吸油能やアルカリ能の機能などをあわせ持つ新たな多機能型ビルダーとして進化を遂げてきた。本報では、洗剤におけるビルダーの役割と、洗剤の転換に伴うビルダーの変遷について述べる。

1. 緒言

我が国における衣料用洗剤は、年間60万トン生産されており、その約90%は粉末タイプとなっている（図1）¹⁾。粉末タイプの衣料用洗剤の特徴の一つとして、無機系のビルダー（硬度成分捕捉剤）を約20～30%と多量に配合していることが挙げられる。粉末洗剤が市場の大部分を占める現状では、無機系ビルダーは質的にも量的にも非常に重要な成分となっている。また歴史的には、無機系ビルダーは、昭和50年代中頃の無リン化、昭和60年代前半のコンパクトタイプへの移行に代表される衣料用粉末洗剤の転換と共に、様々な変革を遂げてきた。

2. 洗剤におけるビルダーの役割

衣料用粉末洗剤におけるビルダーとは、広義には界面活性剤の洗浄能力を向上する作用を持つものであり、アルカリ剤や再汚染防止剤、溶解促進剤なども含まれるが本報においては狭義の硬度成分捕捉剤として記述する。

2.1 洗浄とビルダー

表1に代表的な衣料用粉末洗剤の組成を示した²⁾。地域により成分の種類や配合比率は異なるものの、衣料用粉末洗剤を構成する成分は、界面活性剤、アルカリ剤、硬度成分捕捉剤、漂白剤や酵素等の洗浄補助剤、粉末化剤等に大別される。

衣料用粉末洗剤は、主として界面活性剤の機能（界面張力低下能、可溶化能、乳化力、浸透力等）とアルカリ剤による皮脂汚れの自己乳化力や、無機汚れの表面電荷を高めその電気的反発力により汚れを脱離させることで洗浄力を発揮する。このような洗浄システムにおいて洗浄力は、使用水中のカルシウムやマグネシウム等の硬度成分により大きく影響される。

現在、衣料用粉末洗剤の主界面活性剤は、親水基がスルホン酸基、硫酸基、カルボン酸基等のアニオン系の界面活性剤であるが、アニオン活性剤は水中の硬度成分と結合し、カルシウム塩となり不溶化することで界面活性剤として機能が低下する。従って、水中の硬度成分を捕捉することは、界面活性剤の機能を十分に発現する上で極めて重要といえる。

一方、洗浄の対象である汚れの面からみても、水中の硬度成分の捕捉は重要である。衣料に関する汚れの種類は、以下のようなものに大別される。

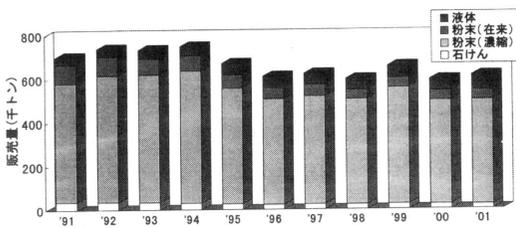


図1 衣料用洗剤の国内販売量推移¹⁾

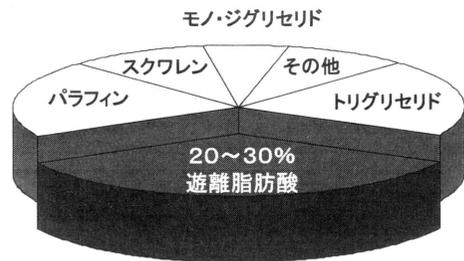


図2 エリ汚れ中の油脂組成⁴⁾

表1 代表的な衣料用粉末洗剤の組成²⁾

| 成分 | 配合量(重量%) | | |
|------------------------|----------|---------|---------|
| | アメリカ | ヨーロッパ | 日本 |
| 界面活性剤 | | | |
| アニオン界面活性剤 (LAS/AS/AES) | 20-25 | 10-15 | 20-30 |
| ノニオン界面活性剤 (AE) | 0-5 | 0-8 | 5-10 |
| ビルダー | | | |
| ゼオライト | 25-30 | 25-30 | 20-25 |
| クエン酸塩 | 0-3 | 0-4 | 0-3 |
| ポリカルボン酸塩 | 0-3 | 0-5 | 0-3 |
| アルカリ剤 | | | |
| 炭酸塩 | 10-25 | 15-20 | 5-30 |
| ケイ酸塩 | 1-3 | 5-20 | 3-15 |
| 工程剤 | | | |
| 硫酸ナトリウム | 10-15 | 1-5 | 1-3 |
| 酵素 | 0-3 | 0-3 | 0-3 |
| 蛍光染料 | 0.1-0.5 | 0.1-0.5 | 0.1-0.5 |
| 漂白剤 | | | |
| 過酸化水素(過炭酸塩、過ホウ酸塩) | 0-5 | 1-3 | 0-3 |
| 漂白活性化剤 | 0-5 | 3-7 | 0-5 |

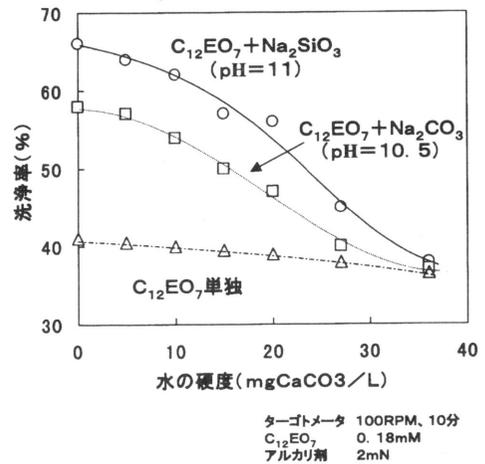


図3 皮脂汚れ洗浄力に対する硬度依存⁵⁾

- ① 人体から分泌される皮脂や食品に由来する油脂汚れ
- ② 人体等に由来するタンパク汚れ
- ③ 泥、排ガス等の粉塵汚れ
- ④ 食品等に由来するシミ汚れ

この中でも、発生頻度が高く、落ちにくい汚れとしてワイシャツのエリ等の皮脂汚れが挙げられる。エリ汚れ中の油脂の代表的な組成を図2に示した。皮脂汚れは遊離脂肪酸、グリセリド、ワックス、スクワレン等の油性汚れが多量存在する^{3,4)}。この中で約30%含まれる遊離脂肪酸は、炭酸ナトリウムや珪酸ナトリウムなどのアルカリ剤により洗濯液中でケン化され、自己乳化がおき、洗浄に寄与する⁴⁾。しかし、水中の硬度成分(カルシウムイオン、マグネシウムイオン)の存在により、自己乳化による洗浄性能は大きく影響される。図3は非イオン性界面活性剤とアルカリ剤による洗浄性の硬度依存性を評価

した結果である。非イオン界面活性剤は官能基を持たず、硬度成分の影響を受けにくい界面活性剤であるにもかかわらず、硬度成分が多い場合には著しく洗浄力が低下する⁵⁾。これは、ケン化から自己乳化に移行する過程で、皮脂汚れに含まれる遊離脂肪酸が洗濯水中の硬度成分と結合して不溶化が起こり、自己乳化が著しく阻害をうけることによると推定できる。即ち、洗剤に配合されたビルダーにより、洗濯水中の硬度成分を速やかに捕捉し、十分に硬度を低下させることが重要となる。

このように、ビルダーの硬度成分捕捉機能には、捕捉容量⁶⁾、捕捉速度、そして汚れ中の脂肪酸よりも硬度成分を安定して保持できる捕捉力が要求される。一般にゼオライトのような水不溶性の無機ビルダーに比較すると、水溶性ビルダーは捕捉速度や汚れ表面に存在する硬度成分の捕捉の点で有利である。その為、衣料用粉末洗剤では通常、アクリル酸系の高分子ポリマー等の水溶性ビルダーと併用されるこ

とが多い。水溶性ビルダーが硬度成分を捕捉し、その後、ゼオライトに受け渡すキャリアー効果により、効果的なビルダーシステムが得られることが知られている⁷⁾。

洗浄における無機系ビルダーの働きは硬度成分捕捉による使用水の軟水化作用だけではない。色素分子の吸着、ヘテロ凝集による洗浄液からの固体粒子の除去、あるいは衣類等への炭酸カルシウムの沈着防止効果などの付加的洗浄機能が知られている^{8,9)}。

2.2 衣料用粉末洗剤の安定性とビルダー

粉末洗剤の場合には、洗浄力以外にも固結（ケーキング）防止等の品質が要求される。衣料用粉末洗剤は吸湿性のある無機塩が配合されていることから、洗剤顆粒が吸湿性を有しており、吸湿の結果、洗剤顆粒同士が固着するという現象を引き起こす。過去、トリポリリン酸ナトリウム（STPP）をビルダーとして配合していたときには、STPPが遊離の水分を水和水として保持していたため、通常の吸湿では洗剤粒子を乾いた状態に保つことが可能であった。しかし、現在の無リン洗剤においては、STPPによる遊離水の保持は期待できない為、替わってゼオライトのような水不溶性微粉体を用いて噴霧乾燥粒子の表面を覆うことで固結を防止している¹⁰⁾。洗剤顆粒の表面被覆には細かい粒径のものが被覆性が高いことから好ましいが、その他、衣類繊維上への残留性や工業的なハンドリング性等の点から、粒度や物性を最適化することが必要である。

3. 衣料用粉末洗剤の変化に伴う無機系ビルダーの変遷

3.1 環境問題に伴うビルダーの変化

最も古い洗剤は石鹼、即ち脂肪酸アルカリ金属塩である。産業革命による石鹼の普及後まもなくして、効率良く、かつ安価に硬度成分を取り除く剤として炭酸ナトリウムや種々の珪酸ナトリウムが石鹼と併用されるようになった。このような洗剤は“Built soap”として知られるようになり、配合された助剤は“Builder”と呼ばれた。その後、各種リン酸塩や縮合リン酸塩に優れたビルダー性能が見出され、多量に使用されるようになった。しかしながら、閉鎖系水域では、流域から肥料や未処理の生活排水が流入したために、一部の湖沼などで富栄養化による水

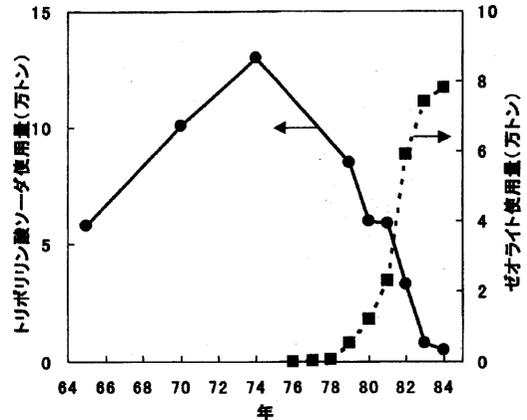


図4 洗剤用ビルダー使用量の変遷

質悪化が認められ、世界的に無リン洗剤が望まれるようになった。日本では、1978年に「瀬戸内海環境保全特別措置法」、1981年には「琵琶湖富栄養化防止条例」が制定されたが、図4に示すように、主に洗剤メーカーの自主的な無リン洗剤への転換により、1984年には衣料用洗剤の無リン化率が90%をこえるという急激な変化を遂げている¹¹⁾。（現在では無リン化率はほぼ100%である。）当時においても衣料用粉末洗剤の使用量は約50万トンと極めて多く、配合されたゼオライトが排水管の詰まりや河川などのヘドロの原因にならないか、水生生物に影響を与えることはないか等の問題が心配された。このような懸念に対し、様々な項目について包括的な検討が行われ、問題がないことが示されている¹²⁾。このような経緯を経て、現在、無機系ビルダーとしてゼオライトが広く用いられるようになっている。

3.2 衣料用粉末洗剤のコンパクト化の流れ

衣料用粉末洗剤の大きな変化の一つにコンパクト化がある。1987年、使用量を容積比率で約1/4、重量比率で約5/8のコンパクトタイプの衣料用粉末洗剤が開発され、消費者の購買行動（重く大きいものは運びにくい）、店頭の売り場面積（欧米に比べ狭い）、住宅事情（洗剤置き場が小さい）などの要因に合致し、日本市場において瞬く間にコンパクト洗剤へ置き換わって行った（図5）。この日本で起ったコンパクト化の潮流は世界市場に波及し、以来、コンパクト洗剤は、衣料用洗剤のデファクトスタンダードになっている。衣料用粉末洗剤のコンパクト化は、



図5 衣料用粉末洗剤のコンパクト化

これまで中空であった洗剤粒子内部を稠密にする高密度化と賦形剤であった硫酸ナトリウムを可能な限り削減し、界面活性剤やビルダーの濃度を高めた濃縮化技術により達成された。

その後もコンパクト化の流れは続き、かつては40 g/洗濯水30 Lであった洗剤の標準使用濃度が25 g/30 L, 更に20 g/30 Lと変化を遂げている。また、標準使用濃度が15 g/30 Lという超コンパクトタイプのものも登場している。

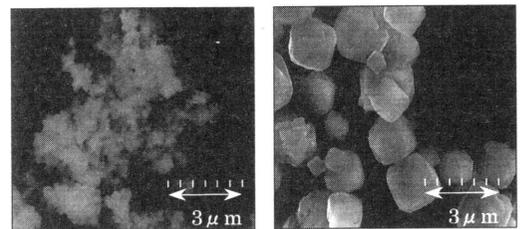
先にも述べた通り、衣料用粉末洗剤は界面活性剤、アルカリ剤、硬度成分捕捉剤が主成分である。コンパクト洗剤においてはこれら3成分で全組成の80～90%を占めており、更なる高性能化もしくはコンパクト化の為に、これら成分の機能向上もしくは複合機能化による配合量の削減が必要であった。

3.3 ゼオライトの高性能化

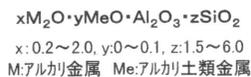
現在、衣料用粉末洗剤に広く使用されているゼオライトはA型ゼオライトである。ゼオライトのSi/Al比はLoewenstein則に従い、1以上の値となる。A型ゼオライトの組成は $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の組成式で表わされ、Si/Al比が1であることから、理論上最も高いカルシウム捕捉能が得られる(表2)。しかしながら、先にも述べたように汚れの洗浄には洗濯水中の硬度成分を速やかに捕捉する硬度成分捕捉速度も重要となる。1988年には高いカルシウム交換速度を有する1次粒子径がサブミクロンオーダーのP型ゼオライトが報告されている¹³⁾。更に、低温でのカルシウム捕捉能を向上する等のP型ゼオライトの高性能化に関する特許も多数出願されている¹⁴⁾。一方、ボールミル中で合成したゼオライト前駆体(非晶質アルミノシリケート)を結晶化したり¹⁵⁾、Al源であるアルミナ三水和物の一部を種としてゲル化槽に直

表2 各種ゼオライトの特徴¹⁹⁾

| | A | P | X | Y |
|--------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Si/Al | 1.0 | 1.0～ | 1.2 | 2.4 |
| カルシウム交換能 (mgCaCO ₃ /g) | 280 | 250～300 | 240 | 190 |
| 粒径 | 2.5～7.0 | 0.7～2.0 | 0.1～5.0 | 0.1～5.0 |



非晶質アルミノ珪酸塩



A型ゼオライト

図6 非晶質アルミノ珪酸塩のSEM像¹⁹⁾

接投入することにより、凝集粒径、または一次粒子の小さいA型、A/X型ゼオライトを製造するというような製造方法の改良に関する技術も見られる¹⁶⁾。

3.4 高吸油能型無機系ビルダー

少量でエリ汚れなどの油性汚れに高い洗浄性を示す界面活性剤として、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル型(一般的にはポリオキシエチレンアルキルエーテル型)の非イオン性界面活性剤がある。特に常温においても液状であるものが洗浄力に優れているが、そのまま粉末洗剤中に多量に配合すると、洗剤粒子表面に液状の非イオン性界面活性剤がシミ出し、洗剤の流動性を著しく悪化させたり、洗剤を充填している紙製の容器にシミが発生し、著しく外観を損ねる等の問題を生じさせてしまう。そこで、常温で液状の非イオン界面活性剤を担持するための吸油能を有するビルダー(吸油担体)が開発された¹⁷⁾。

この吸油担体は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比率が約1.5～6.0の非晶質アルミノケイ酸塩のビルダーである(図6)。従

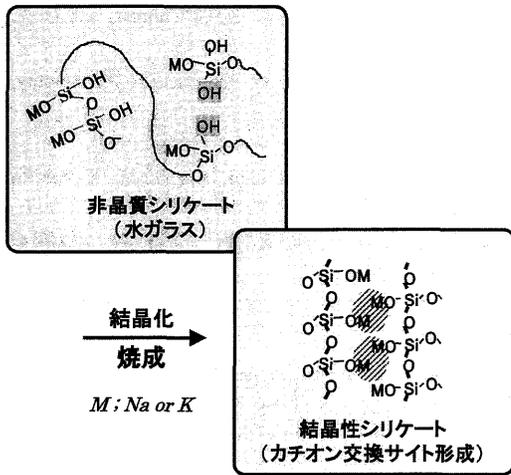


図7 結晶性シリケートの構造

来の油状成分を吸蔵するシリカ系の物質と異なり、硬度成分（カルシウム）捕捉能を有していることが特長である。また、従来の油状成分を吸蔵するシリカ系の物質は衣料用粉末洗剤中に配合されるアルカリ剤と保存中の吸湿による水分からなるアルカリ自由水により SiO₂ が溶解し、その結果洗剤粒子が一部不溶化してしまうという課題があったのに対し、吸油担体はアルカリに対して安定であり、保存安定性にも極めて優れていることも特長の一つである¹⁸⁾。

このような硬度成分捕捉能と、吸油能、更に耐アルカリ性の機能を有する無機系ビルダーの開発により、液状の非イオン界面活性剤を多量に（約20%）配合した、洗浄性に優れ、かつ経時でのシミ出しのない衣料用粉末洗剤が開発されている^{18,19)}。

3.5 マルチ機能ビルダー

近年、特定の結晶相を有するシリケート化合物がマルチ機能ビルダーとして注目を集め、衣料用粉末洗剤に配合されるようになった。結晶性シリケートは、アルカリ剤として広く用いられている非晶質シリケート（粉末珪酸ソーダ）を高温下で焼成することにより形成されたカチオン交換場により、アルカリ能と硬度成分捕捉能の両機能を有する基剤となっている²⁰⁾。

皮脂の自己乳化による洗浄性は、アルカリの質的概念である pH と、量的概念である緩衝能のいずれもが優れていることが好ましい。結晶性シリケート

の pH は、原料である非晶質シリケートに比べて高くなる。これは、非晶質シリケートに存在する遊離の酸点が、結晶化過程において脱水縮合を起こし Si-O-Si 結合を形成することにより、消失することによるものである（図7）。また、緩衝能については、グラム当量で不利であるため中和当量点はソーダ灰に比べ劣るが、実際の洗浄条件である pH10 以上の領域では、高い初期 pH が得られることから、自己乳化を促進する為には、極めて有利なビルダーであるといえる。

また、硬度成分捕捉能についても、A 型ゼオライトに匹敵する（270 mg CaCO₃/g）上、構造上の特徴から、酸負荷による硬度成分捕捉能の低下（プロトンによる硬度成分捕捉の阻害）をうけにくいという特長も有している。

このような、二つ以上の機能をそれぞれ発現するマルチビルダーの出現により、これまで、別々に配合していた成分の総量が減量でき、他の洗浄成分の増量による性能向上や洗剤の使用量の低減につなげることが可能となった。

4. 終わりに

近年、日本の洗濯機は低浴比化（洗濯物の量に対する洗濯水の量が少ない）が進行している。洗濯機の低浴比化は即ち、1 浴当たりの汚れの負荷量が増えることを意味しており、更なる洗剤の高洗浄力化が求められている。また、衣類量が多いことで衣類由来の硬度分量も増加する為、ビルダーの硬度成分捕捉能の強化は今後ますます重要となってくる。

衣料用粉末洗剤は使用量も多く、環境等に及ぼす影響も大きい。それゆえに衣料用粉末洗剤は、常に環境を考慮した設計であることが求められる。また、今後更に洗剤市場を活性化するためにも、洗剤は大きな変革を遂げる必要がある。

このような衣料用粉末洗剤の変化には、無機系ビルダーの進化が大きな役割を担っていることは間違いない。今後も「高性能化、多機能化」、「環境、安全性」をキーワードに新たな無機系ビルダーが開発されることを期待したい。

文 献

- 1) 経済産業省、鉱工業動態統計室。
- 2) M. S. Showell, *Powdered Detergents*, ed. M. S. Showell,

- Marcel Dekker, p.16 (1998).
- 3) 林 信太, 井上恵雄, 油化学, **18**, 176 (1969).
 - 4) 柏 一郎, 桑村秀明, 中重 勇, 稲森正和, 角田光雄, 油化学, **20**, 347 (1971).
 - 5) 山口 修, 小暮栄一, 田村 成, 妻鳥正樹, 第28回洗浄に関するシンポジウム要旨集, p.167 (1996).
 - 6) 村田守康, 荒井明彦, 油化学, **24**, 281 (1975).
 - 7) M. J. Schwunger and H. G. Smolka, *Colloid & Polymer Sci.*, **254**, 1062 (1976).
 - 8) 荻野圭三, "洗剤と洗浄の辞典", 奥山晴彦, 皆川 基 編, 朝倉書店, p.56 (1990).
 - 9) 米山雄二, 油化学, **44**, 2 (1995).
 - 10) A. Suzuki, *Proceeding of the 3rd World Conference on Detergents 1993*, p.75 (1994).
 - 11) 日本石鹼洗剤工業会リポート No.93, *Clean Age*, 3月号 (1985).
 - 12) P. Kings, W. A. Roland, R. Schmid, and E. Smulders, 油化学, **29**, 699 (1980).
 - 13) P. M. John, S. A. Thomas, B. G. Thomas, and O. T. Jan, EP0384070 (1988).
 - 14) A. C. John, A. Abraham, G. Peter, and H. A. Timothy, WO9403573 (1993).
 - 15) J. Gunther and S. Paul, WO9314029 (1993).
 - 16) A. Moini, C. R. Castellano, and S. M. Kuznicki, US5942207 (1998).
 - 17) 阪口美喜夫, 坂本一郎, 坂本雄一, 黒田 陸, 特開平4-362011.
 - 18) 田方秀次, 第30回洗浄に関するシンポジウム要旨集, p.161 (1998).
 - 19) H. Saijo, A. Tanaka, T. Noguchi, K. Kasai, and S. Tagata, *Proceeding of the 4th World Conference on Detergents 1998*, p.183 (1999).
 - 20) H. P. Rieck, *Proceeding of the 3rd World Conference on Detergents 1993*, p.168 (1994).

Technical Changes of Inorganic Builders for Laundry Detergents

Motomitsu Hasumi

Household Products Research Laboratories, Kao Corporation

The detergency of heavy-duty laundry detergents is mainly controlled by surfactants and alkali agents. However, detergency is reduced by hardness components, such as calcium and magnesium. The function of the builders, which remove the hardness components, is a very important in washing. That is why laundry powders contain as much as 20 to 30% of these builders. Sodium tripolyphosphate was widely used as a builder. However, Zeolite builders quickly were adopted, as the eutrophication problem in enclosed bodies of water raised public awareness.

Recently, builders with calcium exchange capacity, alkaline ability and liquid carrying capacity for supporting liquid surfactants have been developed. These multi-function builders provide high detergency.

This article describes the changes occurring in heavy-duty laundry detergents, changes of the required function for builders, and the trend of builders.

Keywords: inorganic builder, laundry detergent