

洗浄機構とビルダー作用

The Role of Builder on Detergency Mechanism

荻野圭三*

Keizo OGINO

わが国の洗剤工業は技術的にも世界をリードするまでに育った。しかし、ソフト化を終えた洗剤は地球上のあちこちで再びリン酸塩公害の問題で騒がれ始めた。本稿は揺動しつつある洗剤問題を洗浄剤の本質である洗浄という面から取りあげ、ビルダー作用と最近の技術的問題をまとめてみた。

1. 緒言

合成洗剤は過去 10 年間に 2 回にわたる大きな組成変更直に直面している。その一つは 1960 年初期に問題となった微生物分解性洗剤の原料転換であり、もう一つは現在、直面している Eutrophication (富栄養化) の問題である。前者が主原料に関係し、後者が副原料に関連する問題であるが、いずれも地球の環境に影響をおよぼす点で共通している。

現在、合成洗剤業は好むと好まざるとにかかわらず、これらの問題の解決に迫られているが、これは単に洗剤工業のみならず、化学工業全般に影響を与え、多くの化学会社の関心事となっている。特に、米国においては社会問題となり、一部にリン酸塩を含まない洗剤が無公害をうたって市販されつつあるが、いずれも満足を与えるものではない。現段階で、これらの問題をはっきり方向づけすることは困難であり、今後、幾多の迂余曲折を経ることであろう。

そこで、ここでは洗浄というものをもう一度見なおしその中におけるビルダーの役割を明らかにするとともに現在、検索しつつある技術的問題をながめてみよう。

2. 洗浄システム

実際の洗浄システムというものは非常に複雑である。それは multicomponent (多成分) で multiphase (多相) をなす soil (汚れ) が多種類の substrate (基質) に、いろいろなつき方で付着しており、これを multicomponent bath (多成分の洗浄浴) 中に浸漬して行なわれるプロセスであるからである。いずれにしろ、洗浄という現象は凝集 (付着) 状態から分散 (分離) 状態への転移をあらわし、これは同時におこる多くの界面化学的効果の結果によるものとみることができる。

このような複雑な現象をすっきりした形で理論づけることは、もともと困難であるが古くから多くの研究が行なわれ、それなりの成果をおさめている。ここでは単純化したモデルについて洗浄の理論的取扱いをながめてみよう。

いま、洗浄システムを最も簡単な系であらわすと、被洗物 (固相)、付着汚れ (液、固相)、および洗浄液 (液相) の 3 相から成り、これらの間に、①汚れ/被洗物、②汚れ/洗浄液、③被洗物/洗浄液の界面が存在し、そのそれぞれに引力、たとえば付着力が作用しているとみることができる。このうち最も強く作用しているのが、汚れ/被洗物界面で、これが洗浄液中に浸漬されると被洗物から汚れが分離し、汚れ/洗浄液、③被洗物/洗浄液界面におきかわる。この際、被洗物、汚れの界面的特性が大きな影響をおよぼす。すなわち被洗物の表面がなめらかな均一表面であるか、繊維のように不均一表面であるかによって、その物理化学的性質も非常に異なる。

また、汚れについても種々の固体粒子と、水に親和性のない油脂質が被洗物の置かれた場所によって非常に複雑なつき方をしている。最近、洗浄に関する研究が進むにつれ、汚れ成分もはっきりしてきた¹⁾。ここでは液状の油汚れと固体粒子汚れの除去の二つに分けて考察する。

3. 液状の油汚れの除去

まず、疎水性の液状汚れが被洗物から除かれる場合について触れてみよう。これに、三つの基本的なメカニズムが考えられる。すなわち、1) roll back 現象、2) 乳化作用、3) 可溶化作用である。これらについては古くから認められているが、最近になって実験と理論についての知識が非常に増大した。

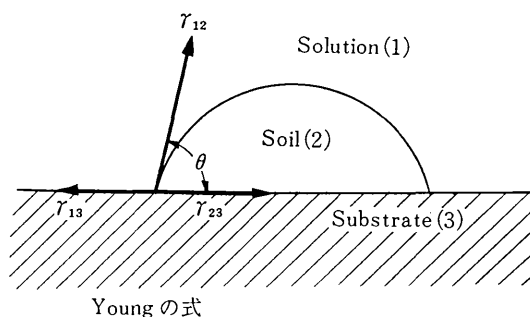
(1) roll back 現象

このメカニズムについては古くから知られている²⁾³⁾。すなわち、汚れ/被洗物界面から空気を追い出して、洗浄液が浸入して置きかわり、液/液/固の境界線ができ最終的に平衡接触角に到達するまで移動する。この接触角は三つの界面エネルギーに沿って Young の式⁴⁾によって関係づけられるが (図 1)、この接触角が大きいほど汚れ/被洗物の分離に要する機械的力は少なくて済み、この接触角が 180° では自動的に完全に分離する。

この roll back 現象も詳細に検討すると、かなりいろいろな問題を含んでいる。すなわち、大きく分けて、1) 物理化学的面と、2) 純物理的な面とがある。

1) 物理化学的面としては界面活性物質の溶解性、

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部



$$\gamma_{13} - \gamma_{23} = \gamma_{12} \cos \theta$$

図 1 液/液/固界面の接触角

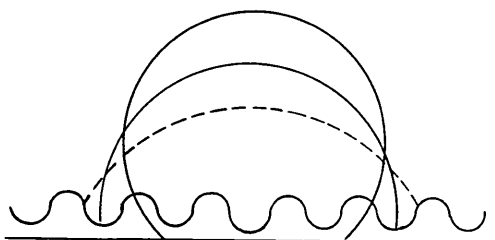


図 2 表面の粗度による見掛けと真の接触角

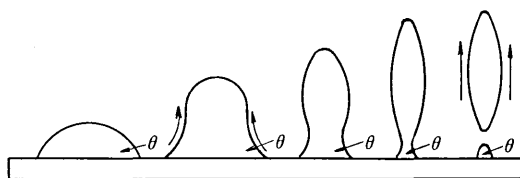


図 3 油性汚れの rolling-up 過程

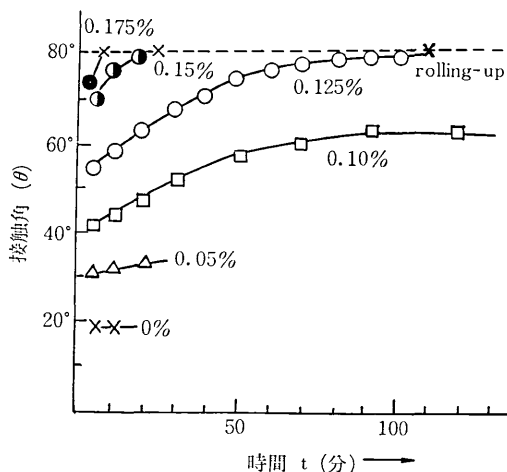


図 4 ポリプロピレン表面上のオレイン酸液滴の rolling-up 速度 (Na DBS の各水溶液中, 30°C)

膨潤平衡ならびに界面への吸着等, 三つのすべての界面を通して界面活性剤の物質移動が含まれ, しかも最終の平衡状態に達するまでの速度やルートが問題となる。

2) 純物理的な面としては二つ考えられる。一つは毛管現象で, 他は水力学的現象である。前者は固体表面に沿っての液体の移動に関連し, 固体表面の幾何学的性質

に依存する(図 2)。もう一つの水力学的効果については, rolling up がある。これは, roll back 現象は多くの場合, 完全に油が被洗物から分離されず, 部分的にひきちぎられて (necking) rolling up する(図 3)。

図 4 にポリプロピレン表面上のオレイン酸液滴が rolling up する過程が示されているが, 接触角 80° になる necking とをおこす⁶⁾。

(2) 乳化現象

乳化は洗浄の面からは二次的なものと見られている。しかし油汚れの除去におよぼす乳化の役割は大きい。特に, 油と界面活性剤, ビルダークの種類によっては自然乳化がおり, 洗浄効果を著しく増大させる⁶⁾。自然乳化は拡散または攪乱現象のいずれかによって生ずるといわれているが, Nujol 中にコレステロール, 高級アルコール等のような極性基を有する疎水性物質が存在すると, Nujol 単独では見られなかった自然乳化をおこすことが認められる⁷⁾(図 5)。

さて, 被洗物についている油汚れが洗浄液により rolling up し, さらに攪拌によって乳化をおこす場合, 生成するエマルションの滴の直径 d は一般に攪拌の程度に依存する。そしてこの場合, 近似的には油層が d の厚さに等しくなるまで被洗物から油がとり除かれることになる。ところが d は常に正の値であるからエマルションのみでは汚れは完全にとり得ない。逆に, きれいな被洗物をこのエマルションの中に浸すと運動しているエマルション粒子が被洗物に衝突して, 付着することになる。この際, 先にのべた油/洗浄液/被洗物界面での接触角が問題となる。すなわち, 接触角が 180° であれば被洗物はきれいに保たれるが, 180° 以下のある値をとるならば, いくら油が付着するであろうし, また接触角が 0° となれば被洗物はうすい油層で均一に連続層として掩われることになる。

(3) 可溶性現象

上にのべたように roll back は, まれに完全なときが

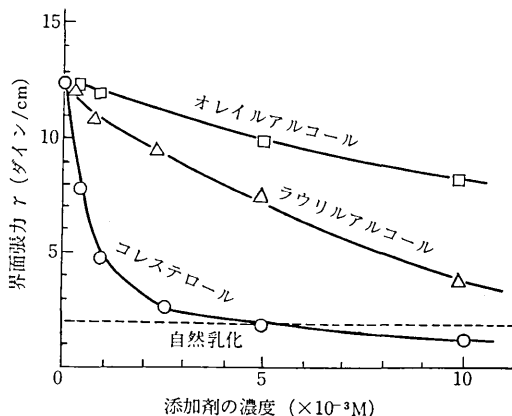


図 5 Nujol(極性物)/水(界面活性剤)間の界面張力の低下

あるが、これは少なく、特に表面が粗の時に限られている。また、乳化現象も汚れを取り除くメカニズムには限度がある。この少量の油を被洗物から取り除く最も重要なメカニズムとして作用するのが界面活性剤の可溶化能である。すなわち可溶化現象は界面活性剤ミセル中に油を包みこんでしまう分子溶媒 (molecular solvent) として作用し、被洗物から油を抽出する効果を本質的にもっている。これは界面活性剤自身のすぐれた特性で、特に非イオン活性剤がすぐれている。

4. 固体粒子汚れの除去

固体粒子汚れの洗浄システムは液状汚れの場合よりさらに複雑である。被洗物に付着している固体粒子の種類は広範囲にわたっており、粘土、シリカ、金属酸化物、リント(糸くず)、皮膚の剝離物、煤煙などで、これらの個々の粒子の大きさ、形が非常に広い範囲にわたっている。したがって、汚れ/被洗物界面における真の接触面積がまちまちであり、汚れ/洗浄液界面と汚れ/被洗物界面との比はバラバラである。

図 6 (A) に示したように一次粒子は凝集し、比較的大きな塊 (clumps) となって付着しているが、これが洗浄液中に入ると (B) のように被洗物に一次粒子は残っても大部分の凝集体は分散されて容易に取り除かれる。この問題を理論的に取扱うために二つのモデルシステムが考えられている。

その一つは固体粒子にすべて同じ大きさ、形、化学組成および表面特性をもったものを選び、これを滑らかで均一な化学組成と表面特性をもつ被洗物につけ、これを洗浄液につけた場合のシステムである。つまり一次粒子と被洗物固体表面特性との間の付着関係を解明することにある。

もう一つのモデルは洗浄液中に上記と同類の粒子が凝集状態をとるか分散状態をとるかの問題で、これは古典的な疎水性コロイドの分散系として多くの理論づけがなされている。すなわちお互いの粒子間に作用する引力と斥力との力関係は粒子間の距離に依存し、ポテンシャルエネルギーと距離との関係をあらわす famillia な図 (図 7) で示される。

このうち、引力は一般に van der Waals 力によるもので周囲の媒体にはそれほど大きく依存しないが、斥力

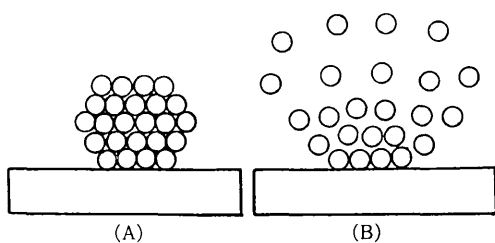


図 6 固体粒子の付着と分離

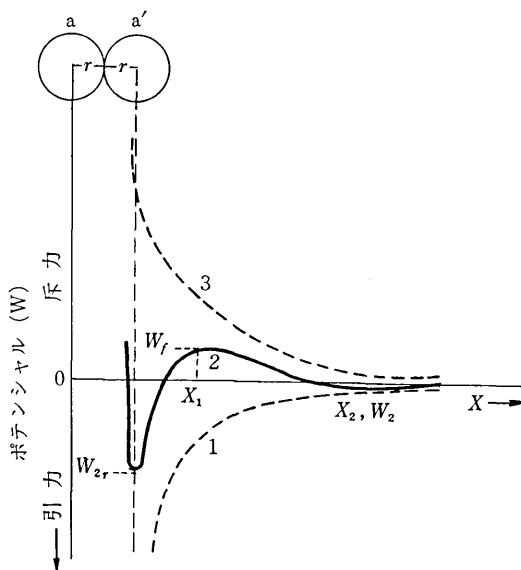


図 7 同種の粒子 a, a' 間の距離とポテンシャル曲線
 曲線 2 は曲線 1 (引力) と 3 (斥力) の総合されたもの。最高障壁 W_1X , 第 2 極小 W_2X_2

の方はまわりの影響を大きく受ける。この斥力が固体粒子を液中に分散させる大きな役割を果しているので、古くから多くの研究がなされているが、この粒子間反発力に関係づけるものに、(1) 静電的 (electrostatic) なものと、(2) 立体的 (steric) なものとこの二つのメカニズムが存在する。前者はクーロンメカニズムによるもので、固体粒子の電気二重層によっていかなる粒子もイオン溶液中においては過剰な電荷を帯び、この表面電荷と媒体のイオン含量とから定量的に反発力を理論的に導くことができる。たとえば Derjagin & London⁹⁾ ならびに Verwey & Overbeek⁹⁾ の式は有名である。さらに Langban¹⁰⁾ はこの理論を異なる粒子系に適用し、上の方のモデルシステムにまで発展させている。いずれにしても、固体粒子の表面ポテンシャルと溶液のイオン含量との間の静電的效果は洗浄液中におけるビルダーに関係し、特に多価イオンの影響が大きいことを物語っている。

もう一つ別のタイプの粒子間反発作用がしばしばおこる。特に cmc (ミセル生成臨界濃度) 以上の界面活性剤を含む溶液中でおこり、これは、同時におこるクーロン力と無関係な立体的メカニズムとして取り扱われている。すなわち界面活性剤分子が配向した形で粒子表面に吸着し、その親水基を溶液の方に向ける。これらの親水基は強く水とされるので、もし粒子自身が十分小さければ粒子表面に吸着し配向した界面活性剤分子の密度は十分高くなり、活性剤/粒子質量の比が高まり、元来、疎水性であった粒子が、親水性コロイドとしての挙動をとる。これをしばしば保護コロイドと呼ぶが、実際の洗浄システムにおける非イオン活性剤の存在や再汚防止剤として広く用いられている親水性高分子の存在下において

同様な効果がおこる。しかしこの理論的取扱いは重要であるがまだ定量的なものはない。

5. 洗浄の Kinetics

上にのべた平衡論的な取り扱いに対し、最近、洗浄における速度論的研究に関心が高まってきている。すなわち、上にのべたように汚れ/被洗物コンプレックスから空気を追い出して洗浄液が置きかわる roll back 現象がおこってから、ある時間を終て汚れが被洗物から分離する。この時間の中に界面自由エネルギーが分離に必要な臨界値以下の水準にまで引き下げられ、この低下によって界面に洗浄剤成分の吸着がおこる。ここで吸着速度が問題となるが、繊維をはじめ多くの被洗物および粘土、シリカ、カーボンブラックなどの固体粒子への界面活性剤、ビルダー、再汚染防止剤等の吸着速度が問題となる。しかし平衡値にくらべこれらの吸着速度のデータは非常に少ない。しかも実際の洗浄においては平衡に達する以前に汚れの分離がおこるので単なる平衡値よりも、このようなデータが特に重要となる。

さらに、洗浄の Kinetics を検討する上ではこの roll back 速度に関連して、ぬれの拡がり速度、動的接触角の測定が必要であり¹³⁾、また最後には可溶化速度も問題となろう。

また、上にのべてきた界面自由エネルギーの変化という物理化学的動力学とは別個に、(1)温度効果と(2)機械的效果が洗浄に重要な役割を果していることも忘れてはならない。

まず温度効果についてみると、モデルシステムについての研究は比較的少ないが、実際の洗浄において温度効果に対する多くの経験的データが知られている。温度は粘度に影響をおよぼし、roll back 速度、乳化速度、さよに、吸着速度および最終の吸着平衡にも影響をおよぼす。また、ブラウン運動にも影響をおよぼし固体粒子汚れの分離メカニズムにも、効果をおよぼすので重要である。

一方、機械的效果も洗浄に大きな影響を与える。汚れの除去と機械的エネルギーとの関係についても努力が払われており¹²⁾、特に最近、電気洗濯機メーカーで取り上げられ、経験的に工学的式が提出されている¹³⁾¹⁴⁾。また、最近では選ばれたモデルシステムについて被洗物から固体粒子汚れが取り除かれる際のエネルギーについて理論的考察がなされ、また、実験的にも遠心力あるいは接線力を利用して追い出し力が求められるられている。たとえば多くの粒子が取り除かれる臨界スピードを遠心分離機の回転数から求めているが¹⁵⁾、この場合汚れ粒子の分離は周囲の媒体組成によって大きく変化することも明らかにされている¹⁶⁾(図8)。最後に液状汚れが roll back によって離れるに要する機械的力とエネルギーも求めたいところで

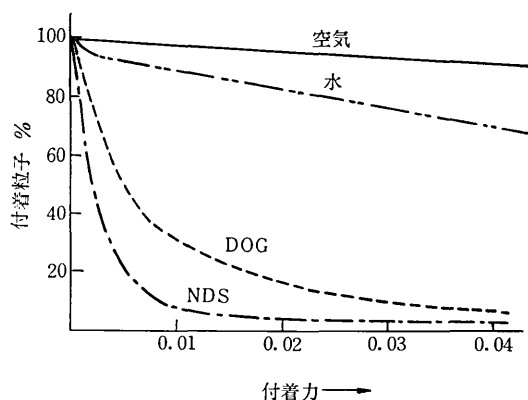


図8 種々の媒体中における付着粒子の分離 DOG (ethoxylated dodecyl alcohol), NDS (sodium dodecyl sulfate)

あるが極めて困難なためいまのところあまり行なわれていない。ただ最近、液/液界面について理論と実験とに若干の進展が見られる¹⁷⁾¹⁸⁾。

6. ビルダー機構

上記のように複雑な洗浄過程においてビルダーの効果はまた一段と興味ある問題である。すなわちビルダーは時に界面活性剤自体の性能を全く掩いかくしてしまうことが多い¹⁹⁾。洗浄におけるビルダーの役割については古くから多くの研究があり、また、いくつかの解説もなされているので²⁰⁾。詳しくはそれらを参照していただくとして従来、洗剤中に広く用いられていたトリポリリン酸ナトリウムを主体としたポリリン酸塩の富栄養化問題がもち上り世界的に問題となりつつある。しかし、これについてはつぎの三つの問題点がなげかけられている。

- 1) 洗剤中に含まれるリン酸塩をコントロールすることによって本当に富栄養化は解決するのか
- 2) 洗剤中からリン酸塩を取り除く場合、効果的代替品があるのか
- 3) これらの代替品を用いた場合、果して安全性は大丈夫なのか。

現在、トリポリに代るべきビルダーは性能的にも経済的にも見出されていないが、リン酸塩を完全に除去しうる第三次処理施設が完全に普及されない限り、リン酸塩に代る安全なビルダーの開発が必要であることにかわりない。このようななかで常盤ら²¹⁾の研究は興味深く、かつ示唆を含んでいるので、ここに紹介しよう。すなわち洗浄におけるビルダーの役割については、いろいろ考えられるが、常盤らはこれを、(1)アルカリ剤 (Alkalis)、(2)分散剤 (Dispersants)、(3)キレート剤 (Sequestrants) としての三つの役割が必須であり、この三つの成分のうちどれか一つでも欠けると満足したビルダー効果を与えないとしている。そして、トリポリはいみじくも、これら三つの役割を十分兼ね備えているものとみて

いる。つきに、これらの作用について簡単にのべてみよう。

(1) アルカリ剤

洗剤溶液中のアルカリの存在の重要性については、いくつかの要因が考えられるが、その一つに油性物質の乳化作用がある。すなわち天然汚れ中の油質の中には遊離脂肪酸が 30% も含まれているので²¹⁾、これらがアルカリの存在下で、ケン化自然乳化し被洗物から取り除かれる。図 9 に pH と洗浄性との関係が示されている²²⁾。

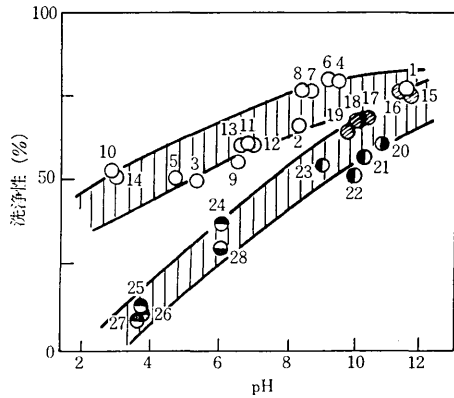
アルカリ剤が洗浄性に大きな寄与を与えることは明らかであるが、常盤ら²²⁾はさらにアルカリ緩衝能力 β ($\beta = dB/dH$, すなわち無機電解質 1.0% 溶液を 2.82N の HCl 溶液で滴定した時要する HCl 量を B とすると、pH が 1.0 だけ低下するに要する HCl 量を β とあらわす) と pH との関係を図 10 のように示し、ホウ酸塩、ケイ酸塩、炭酸塩の緩衝能力はリン酸塩より大きく、また同じリン酸塩についてもオルソ ($pH > 11$)、ピロ (8.5)、トリポリ (8.0) の順にトリポリの緩衝能力が小さいにもかかわらず洗浄性の大きいのは、単にビルダー効果はアルカリ剤にのみよるのでないことをあげている。

(2) 分散剤

天然汚れ中の固体粒子の分散が洗浄性に大きく寄与することはすでにのべたが、常盤ら²³⁾は Fe_2O_3 サスペンションの吸光度 (A_s) を分散能の表示のメジャーとして用い、アルキルベンゼンスルホン酸存在下における各種無機電解質ならびに分散剤の効果を無添加の場合と比較している。すなわち、200ml ビーカー中に電解質溶液 (活性剤を含む) 100ml 中、 Fe_2O_3 0.5g を加え、ホモゲナイザで 2 分、超音波 3 分かけて、サスペンションをつくり、この均一なサスペンションを直径 2.3cm、容量 50ml の目盛付シリンダーに入れ、25°C に保ち、2 時間ならびに 24 時間放置し、表面下 5cm のところから 1.0 ml 抜きとり、これを蒸留水で 50 倍 (容量) にうすめ島津分光光度計 AGV-50、510m μ で直接その吸収を見ている。その結果が表 1 に示されているが、2 時間、24 時間後いずれもトリポリの A_s はすぐれており、また、一般に広く分散剤として使われている β -NSF (β -naphthalene sulfonic acid-formalin condensate) のサスペンション安定性も高いことがわかる。

また、天然汚れ中の固体粒子中で大きな地位を占める粘土質の分散に関してもポリリン酸塩は効果的にはたっている²⁴⁾。特に、鎖状ポリリン酸塩の P 原子が多くなるにつれて相対的吸着量が増加し、粒土粒子の負の ζ -ポテンシャルが増加し、同じ電荷をもつ粒子間反発力が増大する。しかも、これらの電荷は洗浄条件においても、ほとんど保持されるので被洗物表面から汚れが離れることになるのはすでにのべたところである (表 2)。

(3) キレート剤



リン酸塩 (○), ケイ酸塩 (●), 炭酸塩 (●), ホウ酸塩 (●), 硫酸塩 (●), 塩化物 (●)

(表中の番号は表一の試料を示す)

図 9 0.2% 洗剤溶液の各 pH における洗浄性 (25°C)

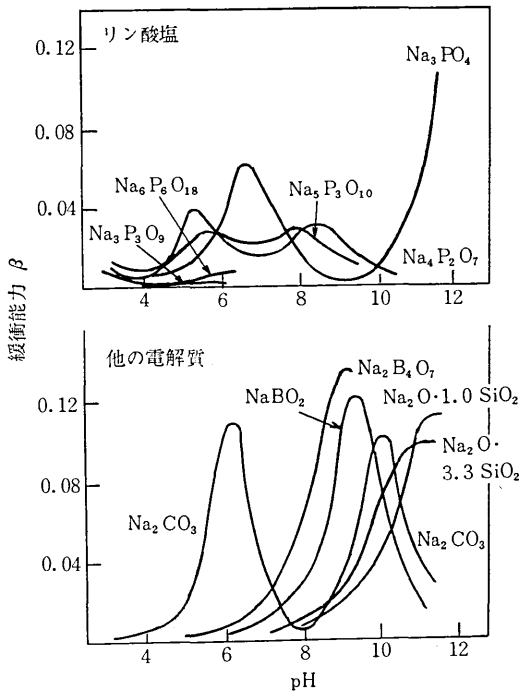


図 10 1.0% 無機塩溶液の pH と緩衝能力との関係

表 1 Fe_2O_3 サスペンションにおよぼす各種電解質の影響 (アルキルベンゼンスルホン酸ソーダの存在下)

電 解 質	吸 光 度 (A_s)	
	2 時間後	24 時間後
Na_3PO_4	0.37	0.18
$Na_5P_3O_{10}$	0.85	0.63
$Na_2O \cdot 2.5SiO_2$	0.78	0.31
Na_2CO_3	0.18	0.03
Na_2SO_4	0.40	0.20
$Na_2B_4O_7$	0.23	0.04
SNTA	0.57	0.12
β -NSF	0.90	0.44
無 添 加	0.47	0.12

表 2 希薄なカオリンサスペンションの電気泳動による実験結果 (pH=7.0)

添 加 剤	ζ-ポテンシ ヤル (mV)	顕微鏡観察 (×120)
な し	- 71	透明な液中に flock (群) をなす
NaCl	- 72	同 上
オルソリン酸ナトリウム	-109	いくらか小さい flock
トリメタリン酸ナトリウム	- 93	多くの非常に小さい flock
ピロリン酸ナトリウム	-114	いくらかの非常に微細な flock
リン酸塩ガラス 7Na ₂ O/ 5P ₂ O ₅ (n=5)	-130	溶解しないミルク状液体
リン酸塩ガラス Na ₂ O/ P ₂ O ₅ (n=200)	-135	同 上

洗剤ビルダー作用の初期の研究は硬水の軟化作用に基礎がおかれ、洗浄効果が向上するのは、むしろ二次の効果であると見られていた。しかし最近再びこの性質がビルダー促進作用における一次的機構を果すものとして取り上げられている。

実際の汚れの中には、上記固体汚れ成分中に Ca, Mg, Fe, Al などの多価カチオンが存在し、負に帯電した繊維と負に帯電した汚れ粒子間に介在して、両者と結合する役割をはたしていると考えられる。このような多価カチオンブリッジが汚れ付着にかなり重要な原因とされているが、これら金属イオンを錯化 (metal complexibility) するものがビルダー作用に大きく影響するものと思われる。また、Ca²⁺, Mg²⁺ イオンがキレートされないと、アニオン界面活性剤による、いわゆる“Soap curds”が生成し、汚れの再汚染などの悪い影響をおよぼすものと考えられる。

このように重金属イオンをキレートすることは実際の洗浄システムにおいては重要なことで、ポリリン酸塩の洗浄性が先にのべたように低い pH においてもすぐれていることは一つにはこのキレート効果に帰因するものと見られる。

表 3 にポリリン酸塩およびアミノカルボン酸塩のキレート能力を示したが、オルソリン酸塩や環状のメタリン酸塩にくらべて鎖状リン酸塩のキレート能がすぐれている。これらのキレート能は pH にも大きく依存することがわかる (図 11)。

(4) アルカリ剤, 分散剤, キレート剤の相乗効果

以上で洗浄におけるアルカリ剤, 分散剤, キレート剤

表 3 リン酸塩とアミノカルボン酸塩の Ca²⁺ イオンのキレート能 (pH 9.5~10.0)

試 料	キレート能 CaCO ₃ mg/g	試 料	キレート能 CaCO ₃ mg/g
Na ₃ PO ₄	0	Na ₅ P ₃ O ₉	18
Na ₄ P ₂ O ₇	136	Na ₆ P ₄ O ₁₃	233
Na ₅ P ₃ O ₁₀	270	Na ₇ -NTA	390
Na ₆ P ₄ O ₁₃	261	Na ₇ -EDTA	
Na ₇ P ₅ O ₁₆	269		

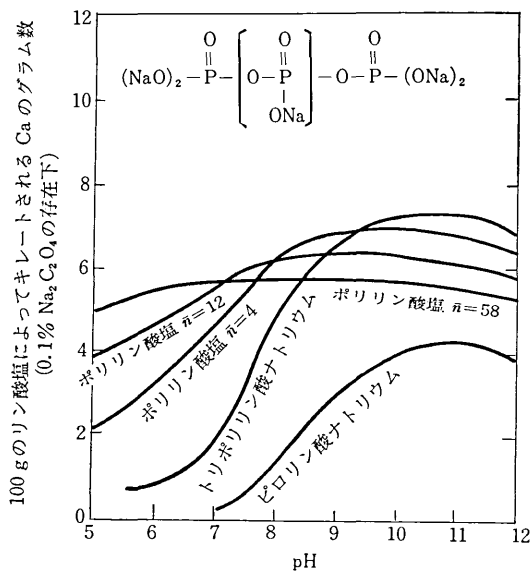


図 11 ポリリン酸ナトリウムによるカルシウム封鎖能

表 4 汚染布 A, B の洗浄性におよぼす Na₂CO₃, β-NSF, NTA のビルダー効果 (0.25%, 25°C)^{a)}

試料 No.	ビルダー組成				洗 浄 性	
	Na ₂ CO ₃ %	β-NSF %	NTA %	Na ₂ SO ₄ %	汚染布 A	汚染布 B
1	10	10	10	50	79.3	60.0
2	5	5	5	65	75.4	56.5
3	… ^{b)}	5	5	65	60.6	46.2
4	5	…	5	65	65.5	51.8
5	5	5	…	65	68.0	51.1
6	…	…	5	65	42.9	41.5
7	5	…	…	65	53.2	45.3
8	…	5	…	65	45.0	42.6
9	…	…	…	65	37.1	35.9
10	…	…	…	…	28.7	26.1
11	標準配合 c)				76.0	58.2

- a) 洗剤組成 20% LAS+ビルダー
- b) 水を添加して全量 100% にする
- c) 標準配合 LAS 20%, トリポリ 30%, カーボネート, シリケート 4%, CMC 1%

の各役割が明らかになったが、つぎに、これらの相乗作用にふれてみよう。常盤によればこれら 3 成分を含む洗剤はトリポリを含む従来の洗剤に匹敵するほどの高い洗浄力を示すという。表 4 にその結果が示されている。

表中, No. 1, 2 はアルカリ剤, 分散剤, キレート剤の 3 成分を含み, 標準洗剤 No. 11 に匹敵する性能をもっている。このうち, いずれか一つ欠けたもの, たとえば No. 3, 4, 5 の汚れ除去率はよくない。また, 二つ欠けた No. 6, 7, 8 はさらに悪い結果を示す。この表から, Na₂CO₃ は β-NSF や NTA より高い性能を示すが, Na₂CO₃ 単独ではよくないこともわかる。一方, NTA のキレート作用も pH に依存し, 中性よりアルカリ性の方がよいことも知られておる²³⁾²⁴⁾, また, 汚れ粒子のサスペンションの安定性も, 溶液の pH に大きく依存す

表 5 汚染布 A の洗浄におよぼす各種アルカリ剤, 分散剤 およびキレート剤の影響^{a)} (0.25%, 25°C)

アルカリ	洗浄剤	分散剤	洗浄性
Na ₂ CO ₃	75.4	β-NSF	75.4
Na ₂ O・2.5 SiO ₂	77.0	PEG	75.7
Na ₂ B ₄ O ₇	73.5		69.0
アルカリなし	60.6	PVP	77.5
			71.6
キレート剤		PVA	75.4
NTA	75.4		67.3
EDTA	75.0	分散剤なし	65.05
DTPA	73.9		
キレート剤なし	68.0		

a) 洗剤組成, 20% LAS+5% アルカリ剤+5% 分散剤+5% キレート剤+65% Na₂SO₄

る。したがって, Na₂CO₃, NaSiO₃ のようなアルカリビルダーは他のビルダーと相乗効果を発揮することがわかる。以上, ビルダー作用は, アルカリ剤, 分散剤, キレート剤の組合せによって生ずる総合的な効果とみることができる。

表 5 は洗浄剤濃度が 0.2% の時, 汚染布 A に対する種々のアルカリ剤, 分散剤, キレート剤の洗浄におけるビルダー効果を示したものである。これは Na₂CO₃ 5%, β-NSF 5%, NTA 5% のビルダー組成を基準に, たとえばアルカリ物質のビルダー効果をしらべるには, Na₂CO₃ を他のアルカリ剤におきかえ, β-NSF と NTA をそれぞれ 5% に保って実験が行なわれた。その結果, 洗浄におけるアルカリビルダーの影響は他の種類のビルダーに比較して大きいことがわかる。この場合, アルカリビルダーの種類によっては大きな差はなく, また, キレート剤の相違による違いもあまり大きくないことがわかった。ただ, 分散剤としてはポリマーの分子量が関係し, 比較的分子量の低いポリマーが β-NSF と同様の効果を示し, 大体, 分子量 1,000~5,000 程度のものが洗浄剤成分中の分散剤として有効であることが認められた²⁵⁾。あまり分子量が大きくなると分子間の絡み合いが生じ, むしろ凝集剤として作用する。

7. 新規ビルダーの開発

さて, 洗浄におけるビルダーの役割について, アルカリ, 分散, キレートの各作用が必要なことがわかり, これらを兼ねそなえているトリポリリン酸ナトリウムが工業的に有利なことは明らかであるが, リン酸塩を含まず環境を汚染しない新しいビルダーが出現してくればそれにこしたことはない。そこで現在, 新規ビルダーの開発に関して多くの報告が出されているので, ここで一寸紹介しよう。これらは大体, (1)有機キレート系ビルダー, (2)高分子電解質系ビルダー, (3)有機活性剤系ビルダーの三つに分けることができる。

(1) 有機キレート系ビルダー

有機キレート化合物の洗剤への応用についてはすでにいくつかの解説²⁶⁾があるが, 最近, 富栄養化の問題をめぐり, 急に脚光を浴びてきた。有機キレート化合物には (1)EDTA (ethylene diamine tetra acetic acid), NTA (nitrilotriacetic acid), DTPA (diethylene triamine pentaacetic acid) などのアミノカルボン酸塩, (2)シュウ酸, 酒石酸, クエン酸, グルコン酸塩, SODA (disodium oxydiacetate)²⁷⁾ などのオキシカルボン酸塩, さらに, (3)ピロメリット酸, ベンゾポリカルボン酸, (BCPA)²⁸⁾, テトラヒドロフランテトラカルボン酸²⁹⁾などのシクロカルボン酸塩など, つぎつぎに紙上をにぎわしている。

この中, NTA は Procter & Gamble 社が本格的に使用し始めたが, 1971 年安全性に問題ありとして禁止され, 現在論争中である。

これらの有機キレート化合物の中, 現在最も注目されているものは, (2)オキシカルボン酸タイプで, なかなかクエン酸ナトリウムは古くから用いられており, 安全であることから, すでにスウェーデンで市販洗剤中に配合され注目されている³⁰⁾³¹⁾。表 6 にアミノカルボン酸, オキシカルボン酸塩類のカルシウムキレート能が示されている³²⁾。

有機キレート系ビルダーとしては, この他に, エチレン 1-ヒドロキシ-1,1-ジホスホン酸塩³³⁾, アミノトリメチレンホスホン酸塩³⁴⁾³⁵⁾, ヒドロキシメチレンジホスホン酸塩³⁶⁾などのホスホン酸塩系のビルダーが注目されている。

(2) 高分子電解質系ビルダー

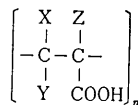
従来, 高分子化合物の中で無水マレイン酸誘導体, あるいは, アクリル酸の誘導体は水溶性高分子として分散剤, 凝集剤, 増粘剤などに利用されてきた。これらは一般に分子内に -COOH 基, -OH 基をもち, 金属イオンをキレートする作用を有するため, ビルダーとしても応用できる。

Procter & Gamble 社は, つぎの実験式を有する脂肪

表 6 アミノカルボン酸塩, オキシカルボン酸塩類のカルシウムイオンキレート能 (pH=10, 30°C)

キレート化合物	Ca ²⁺ g 数/100 g キレート剤	CaCO ₃ mg 数/g キレート剤
EDTA	17.0	424
STPP	11.0	274
Na-Maleate	4.8	120
NTA	15.0	375
Na-Isocitrate	1.0	27
Na-Oxalate	2.5	62
Na-Succinate	0.5	12
Na-L-Asparinate	0.2	5
Na-Citrate	6.3	157
Na-Tartrate	0.4	10
Na-Gluconate	0.2	5

属ポリカルボン酸のホモポリマーおよびコポリマーが洗剤ビルダーとして使用できるとし特許を提出している³⁷⁾³⁸⁾。特に、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、イタコン酸-アクリル酸ナトリウムコポリマーがすぐれているという。

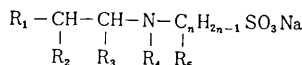


また、Henkel 社はポリエステル、ポリアミド類を特許に提出している³⁹⁾。さらに、最近はスターチ誘導体⁴⁰⁾もビルダーとして使えることが明らかにされている。

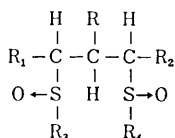
ここで問題となるのは経済性と微生物分解性で、特に後者は水質保護への影響が重大である。高分子電解質の中には生物分解性の少ないものもあるので注意する必要がある⁴¹⁾。

(3) 有機活性剤系ビルダー

Arco Chemical Co. の研究室において活性剤とビルダーの両方の作用をもつ化合物が見出された。このものはほとんど吸湿性を示さず、洗剤組成に用いてすぐれた性能を示すといわれる。この化合物はアミノスルホネートでつぎの化学構造をもつ⁴²⁾。



また、つぎの構造をもつスルホキシド誘導体⁴³⁾ (1-2-または 1-3-ビススルホキシド)も、それ自身、界面活性剤として使用でき、さらに洗剤に配合して、その洗浄力を高める作用をもつ。



粉末洗剤の場合、2-ドデシル-1,3-ビス(メチルスルホニル)プロパンを 10% 添加することになり洗浄性が向上することが知られている。

その他、最近では洗剤主原料となる汎用性一次活性剤に対し、添加剤的な二次活性剤が合成され、洗浄性の向上をはじめ、その他の性能の改善に努力が注がれている。

8. む す び

人類は幸を願ってひたむきな努力を続けてきた。そして汚れたものをきれいにしたいという願いに沿って多くの素晴らしい洗浄剤が出現したが、きれいにすべき洗剤が地球を汚すという皮肉な結果をまねいてしまった。

全世界でエコロジーの問題がとりあげられている今日われわれも英知をはたらかせて目的に必要な性能と環境にマッチした洗剤の探究に努力を惜しんではならないと思う。

(1973年2月26日受理)

参 考 文 献

- 1) 林, 井上, 油化学, **18**, 176, 242, 249 (1969)
- 2) 角田, 大場, 柏, 油化学, **19**, 935 (1970) その他
- 3) N. K. Adam, J. Soc. Dyes Colour, **53**, 121 (1937)
- 4) W. Kling, E. Langer and I. Haussner, Melliand Textilber, **25**, 198 (1945)
- 5) T. Young, Phil. Trans. Roy. Soc. (London), **95**, 65 (1805)
- 6) 荻野, 安居院, 日本化学会, 第 28 春季年会 (1973)
- 7) 峰岸, 竹内, 荒井, 油化学, **20**, 160 (1971)
- 8) 荻野, 太田, 日本化学会, 第 28 春季年会 (1973)
- 9) B. Derjagin, L. Landan, Acta a Physico-Chem. USSR, **14**, 633 (1941), see B. Derjaguin Disc. Faraday Soc. **18**, 85 (1954)
- 10) D. Langbein, J. Adhes, **1**, 237 (1969)
- 11) T. D. Blake and J. M. Haynes, J. Colloid Interface Sci., **30**, 421 (1969)
- 12) O. C. Bacon, J. E. Smith, Ind. Eng. Chem., **40**, 2361 (1948)
- 13) J. Tuzson and B. A. Short, Text. Res. J., **30**, 989 (1969)
- 14) L. Loeb and R. O. Shuck, J. Am. Oil Chem. Soc., **46**, 299 (1969)
- 15) H. Krupp, Advan. Colloid Interface. Sci., **1**, 208 (1967)
- 16) W. Kling, Fette Seifen Anstrichm., **69**, 676 (1967)
- 17) A. M. Schwartz, Ind. Eng. Chem. **61**, 10 (1969)
- 18) C. A. Rader and A. M. Schwartz, Text. Res. J., **32**, 140 (1962)
- 19) E. Goette, M. J. Schwuger, Tenside, **6**, 131 (1969)
- 20) 荻野, 表面, **8**, 438 (1970)
- 21) F. Tokiwa, T. Imamura, J. Am. Oil Chem. Soc., **47**, 422 (1970)
- 22) F. Tokiwa, T. Imamura, *ibid.*, **47**, 117 (1970)
- 23) F. Tokiwa, T. Imamura, *ibid.*, **45**, 571 (1969)
- 24) J. C. Harris, J. R. Van Wazer, "Phosphorus and Its Compounds." Interscience Publishes Inc. (1961)
- 25) F. Tokiwa and T. Imamura, J. Am. Oil Chem. Soc., **49**, 166 (1972)
- 26) 荻野, 表面, **5**, 496 (1967)
- 27) U. S. P. 708, 610, Chem. Week., March. 3, 15 (1971)
- 28) Bekg. Pat. 759, 283, May 24 (1971)
Chem. Week, Jan. 19 (1922)
- 29) Ger. Offen. 2, 057, 259, U. S. P. 3, 580, 852 (1971)
- 30) Chem. Week, 4-29 (1970)
- 31) Chem. Week, 5, 6 (1970)
- 32) 荻野, 石田, 日本學術振興會染色加工第 120 委員会年次報告, **23** (1971)
- 33) 特許公告 (昭 39) 25559, 昭 43-933, 昭 43-8250, 昭 43-4851, 昭 43-21181
- 34) L. Maier, Chimica, **45**, 23 (1969)
- 35) U. S. P. 3, 394, 083 (1965)
- 36) B. P. 1, 140, 980 (1966)
- 37) U. S. P. 3, 308, 067 (1963), U. S. P. 3, 346, 873, U. S. P. 3, 346, 504 (1966)
- 38) 特許公告, 昭 44-11791
- 39) Neth. P. 6, 714, 291 (1966), Neth. P. 6, 714, 292 (1966)
Fr. P. 1, 600, 069 (1968), Ger. P. 1, 816, 208 (1968)
Belg. P. 706, 662 (1966)
- 40) C. A. Wilham, T. A. McGuire, A. M. Mark and C. L. Mehlretter, J. Am. Oil Chem. Soc., **47**, 522 (1970)
- 41) R. C. Tarring, Industrial Marketing Research Association, Colloid and Surface Chemistry Group Symposium. London (1972-2-17)
- 42) P. M. Pitts, Detergent Age, **2**, Feb. 29 (1968)
- 43) R. W. Cummins, *ibid.*, **2**, March. 22 (1968)