総 説

第 19 回日本油化学協会賞・工業技術賞

無リン洗剤の開発とその 工業化技術の確立

山根 巖美*・豊田 貞男*・奥村 統*

中澤 忠久**・小川 政英**

* ライオン株式会社 (東京都墨田区本所 1-3-7)

** 水澤化学工業株式会社 (東京都中央区日本橋室町 4-5)

Development and Industrialization of Non-phosphate Type Detergents

Izumi YAMANE, Sadao TOYODA, Osamu OKUMURA,
Tadahisa NAKAZAWA, and Masahide OGAWA

* LION Corporation (1-3-7, Honjo, Sumida-ku, Tokyo)

** MIZUSAWA Industrial Chemicals Ltd. (4-5, Muromachi Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo)

1 はじめに

近年、海、河川などの“富栄養化”は、赤潮発生に伴う養殖ハマチの大量死や琵琶湖における水質汚濁等の問題を契機として大きな社会問題となり、政府や地方自治体は条例を制定、施行する^{1),2)}等、積極的に環境浄化に取り組んでいる。

富栄養化の有力な原因物質としては、“リン”、“窒素”が挙げられている。このリン分を無くするためには、発生源からの抑制と下水処理施設などでの除去の二方策が考えられるが、わが国の下水道施設の普及率は、欧米諸国に比較して著しく低い³⁾。このため、わが国において当面採り得る解決策は、リン分の流出を極力抑制することになる。

昭和 50 年度の琵琶湖へのリン流出負荷量を試算した結果が滋賀県から報告されているが⁴⁾、図-1 に示すように、洗剤由来のリンが占める割合は、高々 18% にすぎない。この数字から見ても、洗剤以外のリンの流入の方がはるかに多いが、筆者らは少しでも水質浄化に貢献するために、洗剤の無リン化に率先して取り組んだ。

一方、有リン洗剤を粉セッケンに切り替えた場合、表-1 のように、確かにリン分は減少するものの、逆に全有機炭素 (TOC)、化学的酸素要求量 (COD)、生物化学的酸素要求量 (BOD) は増加し⁵⁾、根本的解決にはならない。従って、“水質の保全”のためには、“無リン洗剤の開発”が一つの有力な候補となった。

図-1 琵琶湖におけるリン負荷量の発生源別構成比 (昭和 50 年)

表-1 有リン合成洗剤を粉セッケン、無リン合成洗剤に切り替えた場合の環境への負荷原単位変化率^{*1}

	トータル リン量 (%)	TOC (%)	COD (%)	BOD (%)
現 状	100	100	100	100
粉セッケンへ切り替え ^{**2}	73	113	109	137
無リン合成洗剤へ切り替え ^{**2}	73	102	104	100

^{*1}: 現状 (昭和 54 年全国平均) を 100 とした場合の変化率

^{**2}: 切り替え率 100%

筆者らは、この社会的要請に積極的にこたえ“無リン洗剤の開発とその工業化技術の確立”に成功し、これに對し、日本油化学協会から工業技術賞を授与された。本

稿では、その開発経緯と技術概要について紹介する。

2 開発の経緯

従来、トリポリリン酸ナトリウム (STPP) に代表される縮合リン酸塩は、界面活性剤のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS) と共に合成洗剤の基本的成分であり、洗剤中より単純に削除すると重大な欠陥を生ずる。すなわち、縮合リン酸塩は洗浄液中のカルシウム、マグネシウム等の金属イオンを封鎖し水を軟化させたり、再汚染防止効果、無機汚染の分散効果等により、洗浄力を高める作用を有する以外に、粒状洗剤の粉体物性維持にも著効があり、単純にリン分を減らすと、図-2のように、性能が劣化する⁶⁾。

図-2 トリポリリン酸ナトリウム配合量と洗浄力及び粒状洗剤の固化性

日本における洗剤中のリン分削減に関しては、日本石鹸洗剤工業会が、昭和 50 年より自主的に規制を行ってきたが、ライオン(株)は、これに先立って 4 年前から、技術的に至難とされていたこの問題に取り組み、48 年には日本最初の無リン洗剤を製品化した。しかし高価なクエン酸ナトリウムをリン代替ビルダーとして採用したため、コストが高く、技術的にも生産性の低下や粉体物性の劣化等の問題があった、折からの石油ショックと相まって撤退した。しかしながら、以後も一貫して“リン分の無い洗剤の開発”に関する努力を続け、筆者らは共同し、昭和 55 年遂に品質、コスト、生産性とも、従来の有リン洗剤と比較して遜色のない“無リン洗剤の開発”に成功した。

3 無リン洗剤の技術開発

3.1 わが国の洗濯条件に適するゼオライトの開発

無リン洗剤の開発にあたっての最も重要な課題は、STPP に代わるビルダーの選択であった。種々の候補物質の中から、カルシウム交換能、コスト等を総合的に考慮し、環境及び生体安全性も何ら問題の無い^{7), 8)} ゼオライトが最も有望と判断した。水澤化学工業(株)は、昭和 26 年世界で初めて、ゼオライトを合成し、それを

セッケンに使用する特許⁹⁾を取得し、旧ライオン油脂(株)の商品として市販した。引き続き、両社の密接な

図-3 硬水の温度とゼオライトのカルシウムイオン交換能

共同体制のもと、51 年ゼオライトを一部使用した洗剤を開発し、次いで 55 年ゼオライトタイプの無リン洗剤の開発に成功した。

ゼオライトのカルシウムイオン交換能は、図-3のように、水温とゼオライトの結晶径によって変化し、特に水温が低いときほど、結晶径の小さいものの方が多量のカルシウムイオンを捕そくできる^{10), 11)}。わが国の洗浄温度は 10~20℃ と、アメリカの 40~50℃, ヨーロッパの 80~90℃ に比較して低温であるため、結晶径の細かいゼオライトが望ましい。

しかし、従来の製法にて得られるゼオライトの結晶径は大きく、加えて凝集二次粒子が生成しやすく、わが国の洗浄条件では、イオン交換能が不充分で、かつ、洗浄後の被洗布にゼオライトが残存する問題があった。水澤化学工業(株)は、酸性白土を出発原料とする全く独自の製法を開発^{12), 13)}し、微細ゼオライトを得ることに成功した。製法フローシートを図-4に示す^{11), 14)}。酸性白

図-4 酸性白土からのゼオライト製造プロセス

土をまず硫酸にて処理すると、アルミニウム、マグネシウム、鉄等の塩基性成分が溶出して、易反応性の活性ケイ酸ゲルとなる。このゲルは、アルミン酸ナトリウムと反応してゼオライトとなる。粒径の揃った微結晶を得ることができたのは、活性ケイ酸ゲルにアルミン酸ナトリウムを作用させる前に少量の水酸化ナトリウムで処理し、活性ケイ酸のアルカリ分散液をつくることによって、一次粒子は細かくかつ凝集二次粒子が生成し難いことを発見した¹²⁾ ことによる。図-5 に酸性白土からのゼオライト及び従来法による外国製ゼオライトの形状を示す。

図-5 ゼオライトの電子顕微鏡写真

また、洗浄時間は通常 10 min 前後で行われることが多いため、平衡状態におけるイオン交換能が同じでも、より短時間にカルシウムイオンを捕そくできるゼオライトが好ましい。図-6 にゼオライトの硬水に対する接触

図-6 ゼオライトの硬水に対する接触時間と残留硬度

時間と残留硬度との関係を示すが、本開発ゼオライトは、明らかに従来のものよりイオン交換速度が速いことがわかる^{10), 11), 14)}。

また、当初はゼオライトが水不溶性のため、洗浄後の被洗布に白く点在する問題があった。この現象は、低温洗濯ほど顕著で、わが国で無リン洗剤を開発する上で大きな障害となった。これは、被洗布に残留するゼオライトの粒子が、織布の繊維間隔の十数 μm より大きい凝集二次粒子であることに起因しており、原料ゼオライトスラリー中の凝集粒子を厳しく規制することによって解決できた。

このほか、ゼオライトを実際使用するにあたっては、(1) 洗濯機の摩耗、(2) 排水管の詰まり、(3) 河川や海で沈降して、白いヘドロとなる等の問題が懸念された。しかし、微細なゼオライトは、プラスチック等への摩耗が非常に少ない¹¹⁾。また、ゼオライトは、界面活性剤に浸したのち乾燥すると結晶の表面状態が変わり、フワフワとした沈殿となり、ゆるい流水でも排出される¹¹⁾。すなわち、洗剤にゼオライトを使用する限り、排水管の詰まり、河川などへの堆積は回避できることが判明した。このように、洗剤にゼオライトを使用するための適切な結晶径、凝集二次粒子の排除、結晶形状、結晶化等種々の物理化学的特性を定め、この設定によって他のメーカーの参入も可能となり、全体の無リン化の進展に大きく寄与できたといえる。

3.2 耐硬水洗浄力の優れた AOS の開発

ゼオライトの洗浄力は、図-7 のように、カルシウム

図-7 ゼオライトのカルシウムイオン交換能と洗浄力 (LAS ベース洗剤)

イオン交換能の増加と共に向上する^{15), 16)}。しかしながら、界面活性剤として従来用いられてきた LAS と組み合わせる限り、STPP やピロリン酸ナトリウム (TSPP) に及ばない。

図-8 に各種界面活性剤の洗浄力と硬度との関係¹⁸⁾ を

図-8 無リン洗剤組成における各種界面活性剤の洗浄力と硬度の関係

示す。LAS の場合、カルシウムイオンと接触すると水不溶性塩を形成し、洗浄力が低下するのに対し、アルフ

αオレフィンスルホン酸ナトリウム (AOS) やアルキルポリオキシエチレン硫酸ナトリウム (AES) の場合、分子内に不飽和結合やエーテル基を有するため、水不溶性となり難く、硬水中でも優れた洗浄力を発揮する。しかし、AES の場合、粒状洗剤としたときの流動性が図-9 のように劣っており¹⁹⁾、コストも高いことより現状においては、AOS が無リン洗剤用素材として最も適している。

図-9 粒状洗剤の粉体物性（流動性）に及ぼす各種界面活性剤の影響

実際に AOS とゼオライトとを組み合わせた洗剤の洗浄力²⁰⁾ は、図-10 に示すように、明らかに LAS とゼオ

図-10 無リン洗剤組成における AOS/ゼオライト洗剤及び LAS/ゼオライト洗剤の洗浄力

ライトとの組み合わせより優れており、無リン洗剤でも充分有リン洗剤に匹敵する洗浄力を確保できることを見いだした。

AOS は生分解性に優れ、かつ、経済的にも LAS に匹敵する界面活性剤として開発されたものである。しかし、アルファオレフィン (AO) のスルホン化反応は、反応速度が非常に速く（2次の速度定数 $=10^5 \sim 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$ ²¹⁾）、かつ、反応熱が約 50 kcal/mol と極めて大きい²²⁾。このため、除熱効果の良い反応器を用いても図-11-④のように反応初期の急激な温度上昇を避けることができず、色調が劣化すると共に、洗剤の性能に悪影響を及ぼすジスルホネート²³⁾ が多量に副生する問題があり、生産技術の改善が不可避であった。

この問題は、図-12 のように^{23), 24)}、AO の液フィル

図-11 アルファオレフィンフィルムの温度分布

図-12 薄膜式等温反応器のダイアグラム

ムと SO_3 ガスとの間に空気層を形成させる、いわゆる Air Curtain を用いて、 SO_3 ガスの AO フィルムへの拡散移動速度をコントロールする方式を発見することによって、図-11-③のように実質的等温反応を達成したこと²⁵⁾と、反応の均一性を保つための特殊な不連続式スリット型ディストリビューターの考案^{26), 27)}によって解決できた。このライオン (株) が開発した薄膜式等温反応器^{21), 23)}によって、AOS の品質は表-2 のように飛躍的に向上し、無リン洗剤用素材として使用が可能となった。

表-2 薄膜式反応器及び従来型反応器による AOS の品質比較

	従来技術	薄膜式等温反応器
反応率 (%)	93	97
色調 (Klett color) () 内漂白後	154 (40)	37
ジスルホネート (%)	20~25	6

3.3 無リン洗剤製造技術の開発

3.3.1 粒子表面改質技術

リン分割減と共に、粒状洗剤はわずかな吸湿によって固化する問題が発生した。この問題は、洗剤粒子間の直接接触を避けるために、図-13, 14 に示すように、洗剤粒子の表面に、粒径が細かく粒度が揃ったゼオライトの

150 μm

図-13 ゼオライトで被覆した洗剤粒子の電子顕微鏡写真

図-14 ゼオライトの吸湿固化防止効果

水不溶性微粉末を被覆する“まぶし技術”の開発により解決することができた²⁸⁾。

3.3.2 多段噴霧乾燥

STPP は洗剤中で安定な結晶水を保有するため、粒状洗剤の製造には極めて適していた。この STPP を削減すると洗剤粒子表面の付着力は、著しく増大する。加えて、ゼオライトを含有する洗剤スラリーの蒸発速度が遅いため、噴霧乾燥塔内を液滴が浮遊する間に衝突による液滴同士の付着、凝集が増大し、粗大粒子の生成が有リン洗剤の約 10 倍にも達した。この粗大粒子は、品質上溶解速度の遅延、生産上はプロセスの閉塞トラブルの発生につながり、生産能力を従来の約 6 割に低下して対処せざるを得ない問題があったが、既設の乾燥塔に図-15 のように、新たな噴霧段を設けて、塔上部の低温区間と塔下部の高温区間での粒子濃度をコントロールする多段噴霧乾燥技術の開発²⁹⁾により解決できた。

このほか、粉体物性を劣化させることなくかさ(嵩)密度をコントロールすると共に、生産性を向上させる気泡均一分散技術³⁰⁾、省エネルギーのための界面活性剤スラリーの高濃度化³¹⁾、ゼオライト懸濁液の分散安定化技術^{32), 33)}、乾燥直後の粒子中に含まれる水分の結晶化を促すための急冷技術³⁴⁾等の技術を工業化することによっ

図-15 多段噴霧装置

て、前記技術と併せて有リン洗剤とそんな色のない粉体物性と生産性が確保できた。

4 む す び

以上、記載したように本技術は表-3 に要約した特長

表-3 本技術開発の特長

(1) 世界で初めてのゼオライトによる無リン洗剤の開発
(2) 低温洗濯に適するゼオライトの独自製法の開発と工業化
(3) 耐硬水洗浄力と粉体物性に優れる AOS 工業化技術の開発 |
|--|

を有し、これら全く独自の技術の活用によって、初めて有リン洗剤に匹敵する本格的無リン洗剤の工業化に成功し、その後、洗剤の無リン化は図-16 のように急速に進展した。

図-16 無リン化率の推移

一方、琵琶湖のリン濃度、COD、BOD の経年変化^{35), 36)}は、図-17 に示すように良化の方向にあり、合成洗剤の無リン化が、その一翼になうことができた。

(昭和 61 年 1 月 25 日受理)

図-17 琵琶湖の水質の経年変化

文 献

- 1) “滋賀県公報：滋賀県琵琶湖の富栄養化の防止に関する条例” (1979 年 10 月)
- 2) “茨城県条例第 56 号：茨城県霞ヶ浦の富栄養化防止に関する条例” (1981 年 12 月)
- 3) “わが国の下水道普及状況”，日本下水道協会編 (1984 年 9 月)
- 4) “滋賀県合成洗剤対策委員会まとめ”，滋賀県 (1978 年 6 月)
- 5) 山根淳子，岡田光正，須藤隆一，下水道協会誌，**8** (11)，11 (1981)
- 6) 角屋 勇，奥村 統，フレグランスジャーナル，**6** (2)，61 (1978)
- 7) “ゼオライトの生体および環境安全性”，ライオン (株) (1980 年 1 月)
- 8) P. Krings, W.A. Roland, R. Schmid, E. Smulders, 油化学，**29**，699 (1980)
- 9) 桑田 勉，菅原勇次郎，特許公告，昭 26-1,119
- 10) 中沢忠久，小川政英，化学と工業，**31**，109 (1978)
- 11) 中沢忠久，油化学，**32**，202 (1983)
- 12) 菅原勇次郎，薄井耕一，小川政英，黒崎英昭，今福繁久，特許公告，昭 55-18,479
- 13) 菅原勇次郎，中沢忠久，薄井耕一，内藤博之，小川政英，特許公告，昭 55-18,277
- 14) 小川政英，織消誌，**24**，293 (1983)
- 15) 奥村 統，フレグランスジャーナル，**8** (3)，24 (1980)
- 16) 永山升三，織消誌，**21**，371 (1980)
- 17) 柏 一郎，桑村秀明，川崎征男，西沢 均，角田光雄，大場洋一，油化学，**19**，158 (1970)
- 18) 山根厳美，化学と工業，**30**，75 (1977)
- 19) S. Toyoda, AOCs 70th Annual Meeting, April 29-May 3, 1979 San Francisco
- 20) 西尾 宏，向山恒治，奥村 統，第 14 回洗淨シンポジウム講演予稿集，神戸 (1982)
- 21) 豊田貞男，大越俊昭，北野恭三，化学工学，**46**，298 (1982)
- 22) D.M. Marquis, *Hydrocarbon Processing*, **47**(3)，109 (1968)
- 23) I. Yamane, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**，81 (1978)
- 24) 山根厳美，有合化，**38**，593 (1980)
- 25) 須々木琳之助，谷森修平，豊田貞男，大越俊昭，特許公告，昭 49-48,409
- 26) 豊田貞男，大越俊昭，丸山 実，特許公告，昭 51-18,934
- 27) 大越俊昭，宮脇洋三，近藤房男，桜井 進，特許公告，昭 57-7,631
- 28) 奥村 統，西尾 宏，池内 隆，山根厳美，特許公告，昭 59-21,360
- 29) M. Nakamura, S. Toyoda, 4th International Drying Symposium, p. 403 (1984)
- 30) 矢崎満喜，田中秀夫，中村昌允，公開特許，昭 57-192,499
- 31) 川上 章，山本一雄，本多真佐男，長野勝正，公開特許，昭 52-80,285
- 32) 中村昌允，矢崎満喜，大越俊昭，山根厳美，特許公告，昭 59-19,600
- 33) 菅原勇次郎，中沢忠久，薄井耕一，小川政英，阿部 潔，公開特許，昭 57-61,617
- 34) 中村昌允，永合一雄，公開特許，昭 59-49,487
- 35) “滋賀県環境白書”，昭和 57・58 年版，滋賀県生活環境部環境室編
- 36) “Clean Age”，日本石鹼洗剤工業会 (1984 年 9 月号)