ORIGINALS (1)

衣料用粒状合成洗剤の固化に関する研究

奥村 統・大久保利長・中川龍一・鶴田康生・西尾 宏

ライオン株式会社第二開発研究所 〒132 東京都江戸川区平井 7-13-12

(1986年7月8日 受理)

A Study on the Caking of Laundry Granular Detergent

Osamu OKUMURA, Toshinaga OHKUBO, Ryuichi NAKAGAWA,
Yasuo TURUTA and Hiroshi NISHIO

Development Laboratories II, Lion Corporation
13-12, 7-chome Hirai, Edogawa-ku, Tokyo 132

(Received July 8, 1986)

Caking phenomenon of laundry granular detergent after a storage in the cartons under high temperature and high humidity was examined with regard to the change of humidity and temperature in the layers of detergent particles. It was disclosed that the humidity in the cartons varied with the atmospheric temperature and the caking of detergent had developed without moisture adsorption from the atmosphere. With rising temperature in the carton, the specific resistivity of conductance for the packed detergent decreased rapidly. So, it suggests that the number of ions in the water film increased due to the dissolved detergent components in the water film surrounding the surface of granular detergent. Meanwhile, SEM photographs showed the formation of solid bridges among the detergent particles.

It was concluded that the caking processes comprised the following steps: ① dehydration of detergent components with temperature rising, ② dissolution of the surface components of the granular detergent by water, and formation of the liquid bridges among the particles, ③ water uptake by crystalline materials with temperature reduction, and ④ transformation of liquid bridges to solid bridges.

1. 緒 言

衣料用粒状合成洗剤は、アニオン界面活性剤を初めとし、各種の無機塩・水等からなる複雑な多成分系の中空状の噴霧乾燥粒体であり、平均粒径は $500\sim 700\ \mu\text{m}$ である。

各種の無機塩のうち、粒状合成洗剤には洗浄性能向上剤としてトリポリリン酸ナトリウムを中心とした各種のリン酸塩が配合されてきた。しかし、閉鎖水域での、いわゆる“富栄養化”問題より、植物成長の三大栄養源の一つであるリン分を少しでも削減するために、粒状合成洗剤中のリン酸塩が削除され、アルミノケイ酸塩である4A型ゼオライトに代替された¹⁾。粒状合成洗剤中のリン酸塩は洗浄性能向上効果の他に結晶水の形で水を強固に保持することにより洗剤の固化を防止しているといわ

れており、リン酸塩が削除されゼオライトを配合した洗剤（無りん洗剤）では商品価値上固結防止が極めて重要である。しかしながら、粒状合成洗剤の固結機構の解析はほとんどなされていない。

一般の粉粒体の固結については、多くの研究が行われており、その機構としては、(1)ファンデルワース力、(2)静電引力、(3)リキッドブリッジ（液架橋）、(4)ソリッドブリッジ（固体架橋）などが知られている²⁻⁷⁾。また、可溶性塩類の粒子では、外部から水分が供給されると、粒子表面が溶解して固結することも知られているが⁸⁾、粒状洗剤の場合には、密閉容器中に保存しても固結することがある。そこで著者らは、商品形態である板紙容器（カートン）に粒状合成洗剤を詰め、自然環境下に放置した場合の洗剤充填層の温度・湿度および固結量の状況を調べた。さらに、一般の水可溶性粉粒体の固結

過程と洗剤の固結を対比し、粒状合成洗剤の固化現象の一部を解明したので、以下に詳細に報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

1) 供試洗剤

Table 1 に示す有りと無りの 2 種類の洗剤を噴

Table 1 Composition of detergent

	Phosphate detergent	Non-phosphate detergent
Anionic surfactant (AOS-Na & LAS-Na)	25%	25%
Sodium tripoly phosphate	15	0
Zeolite A	0	15
Sodium carbonate	10	10
Sodium silicate	10	10
Sodium sulfate	30	35
Moisture	10	5

霧乾燥して実験に用いた。なお、必要に応じて洗剤の水分は 35℃、相対湿度 85% の恒温恒湿室にて調整した。

2) 供試板紙容器

水蒸気の通しやすさを示す尺度である透湿度 (JIS Z 0208 による) が $30 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ と $200 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ の 2 種類の板紙を用い製作した、高さ 300 mm × 幅 225 mm × 奥行 69 mm の直方体の容器を使用した。以後、透湿度 $30 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ の板紙容器を A カートン、 $200 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ のものを B カートンと略記する。

2.2 測定法

1) 水分測定法

赤外線水分計 ((株) ケット科学研究所製 F-1 B 型) を

用い、赤外線電球より 3.5 cm の位置に試料洗剤 5 g を置き 20 分間水分を蒸発させた。この時の重量減少量を水分とした。

2) 粒状合成洗剤の固結量測定法

粒状合成洗剤を上記の板紙容器に 1300 g 充填し、所定条件に一定期間静置した後、目開き 4.7 mm のふるい上に洗剤を詰めた板紙容器を横に寝かし、容器の横をカッターで静かに切り開いた。その後、容器を引き抜き固結した洗剤を破壊しないようにふるいを軽く左右に 5 回振り、固結した洗剤のみをふるい上に残す。ふるい上に残留した洗剤量を固結量とし、洗剤全体に対する重量% で示した。

3) 洗剤雰囲気温度・湿度測定

温度と湿度が同時に測定できる超小型センサー ((株) エース研究所製 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$) を **Fig. 1** に示すように板紙容器の中央に挿入し、洗剤を充填した後、密閉してから、所定場所に保存した。センサー付近の洗剤層中の微少な空間の温度および湿度変化を自記録計で連続的に記録した。また、同時に別のセンサーを大気中に放置し、外気温度・湿度も記録した。

4) 見かけの比抵抗値

目的とする部分以外を流れる電流を除外し、測定部の見かけの比抵抗値を正しく測定するために、**Fig. 2** に示す様な電極と結線を用いた。この電極を一定充填状態にした洗剤中に埋めこみ、定常状態にするため 90 分間放置した後、東亜電波 (株) 製電気抵抗測定装置 Ultra Megrohmmeter Model SM-10 E により洗剤の見かけの比抵抗値を測定した。

5) 電子顕微鏡による洗剤粒子接触点の観察

Fig. 3 に示す様に $500 \sim 600 \mu\text{m}$ の洗剤粒子を 2 個試料台の上に互いに粒子が接触するように乗せ、接着剤で

Fig. 1 Measuring scheme of temperature and relative humidity in the detergent atmosphere.

Fig. 2 The electrode for measuring of apparent specific resistivity.

Fig. 3 Thermal treatment of detergent particles for electron microscope.

試料台に固定する。このまま金やカーボンの蒸着をせずに日本電子(株)製の走査型電子顕微鏡 JMS-2 型にて初期の接触状態を観察した。

その後、この試料台を Fig. 3 のように洗剤とともに B カートンの中に置き、温度 35°C、相対湿度 85% の条件に 48 hr 放置し吸湿させ、さらにカートンをポリエチレンで密封し水分の出入りを遮断した状態で 45°C (8 hr) と 25°C (16 hr) の温度変化を 3 回繰り返し、再び、電子顕微鏡で洗剤の粒子接点の観察と写真撮影を行った。

3. 結果および考察

3.1 自然環境下での粒状合成洗剤層の温度・湿度変化

高温度・多湿度の条件に粒状合成洗剤が置かれると固結しやすいと言われている。そこで、有りん洗剤を A カートンおよび B カートンに、無りん洗剤を A カートンに充填し 3 ヶ月間の放置実験を行った。この時の大気および洗剤層の温度・湿度変化の一部を Fig. 4 に示す。

外気温度は 25°C から 35°C の範囲で規則正しい繰り返しが行われており、日の出前の午前 5 時前後に最低気温を午後 2 時頃に最高気温を示した。洗剤層温度は若干の時間的な遅れはあるが外気と同様に周期的な変化を示す。一方、大気の相対湿度は 70% から 90% の高湿度領域でその日の天気により不規則に変化し、規則的な日周変化は認められない。ところが、洗剤層の湿度は洗剤水分量の多少にかかわらず、外気湿度と無関係に夜間は低く昼間は高い規則的な日周変化を行っていることが判かる。すなわち、温度の高い昼間に洗剤層の湿度が多くなり、気温の低い夜間に湿度が低下する繰り返しが周期的になされている。

この 3 ヶ月間の放置期間中に、洗剤水分および固結量は、カートンの種類あるいは洗剤の組成により異なるが、経日とともに徐々に増大し、透湿度の高い B カートンの有りん洗剤は水分が 5% 増加し 80% 固結し、透湿度の低い A カートンの有りん洗剤の水分増は約 1%、固

結量も 35% と少なかった。A カートンと B カートンの洗剤層の湿度を比較すると、Fig. 4 に示したように吸湿量の多い B カートンの方が洗剤層の湿度は高い。A カートンの無りん洗剤は 3% 吸湿し 90% 固結した。

一般に粉粒体での水分子の吸着・脱離などの水分移動は水蒸気を経由して行われるケースが多いと言われている⁸⁾。洗剤層の湿度は規則的な日周変化しており洗剤中でも水分移動が繰り返されていると思われる。

このように、粒状合成洗剤は吸湿水分の多い方が固結し易いこと、また、吸湿水分が微量であっても固結は起こり得ることが判かった。吸湿による水分増加が少ない状態でも、粒状合成洗剤は自然条件で大気温度の日周変化に対応して湿度を規則的に変化させていた。これらのことから、洗剤中の水分の挙動が固結の大きな因子と考えられる。

3.2 粒状合成洗剤の固結

一般に、水可溶性粉体の固結反応では、(1)水分導入→(2)粒子の溶解→(3)遊離水分除去→(4)結晶析出→(5)粒子間架橋接合→(これらの反復)のプロセスが含まれる⁹⁾。合成洗剤は大部分が水可溶性であるから、粒状合成洗剤でもこの過程をとるものと予想されるので、以下各過程につき検討した。

3.2.1 水分導入

一般に粉粒体に含まれる水には、①吸着・付着水、②結晶水、③フッ石水、④層間水があり、また、同一分類でも束縛のされかたは物質により大きく異なることが知られている⁹⁾。

粒状合成洗剤は前述のように吸湿により水分が導入されている。また、粒状合成洗剤の水分の状態は、その構成成分であるトリポリリン酸ナトリウム・炭酸ナトリウム・硫酸ナトリウムの結晶水、ゼオライトのフッ石水、そして付着水・吸着水の 3 種類があると考えられる。洗剤を構成する主要無機塩類の結晶水形と結晶水を放出する温度を Table 2 に示す。炭酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムは、32°C 前後で結晶水を離すが、トリポリリン酸ナトリウムの結晶水放出温度は非常に高く、自然条

Fig. 4 The changes of temperature and humidity in the warehouse and detergent atmosphere.

Table 2 Dehydration temperature of detergent components.

Detergent components	Change of water of crystallization	Dehydration temperature (°C)
Sodium carbonate	10→7	32.0
	7→0	35.4
Sodium sulfate	10→0	32.5
Sodium tripolyphosphate	6→0	130

件下では結晶水を放出することはない。トリポリリン酸ナトリウムは、製造直後の洗剤では結晶水量が少ないが、徐々に洗剤中あるいは吸湿した水を結晶水の形で保持し結晶水量が増加する。炭酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムは、夏期の最高気温付近で結晶水を放出することになり、その量は、配合量から計算すると洗剤 1 g 当たりで 0.2 g に達する。洗剤が放置される条件では多量の結晶水は、洗剤成分を溶解しようような状態の水に変化していると考えられる。温度の上昇は常温において含水量を増加させることに相当し、水溶性粉体の溶解量を増すことは知られており⁹⁾、温度上昇による結晶水の放出も一種の水分導入と思われる。固結においてこの水の

役割は固体粒子表面を溶解することにある⁹⁾。

3.2.2 粒子の溶解

吸着水・付着水は結晶水と異なり、表面に膜を形成している場合が多い⁸⁾。このような、粉体を構成している粒子の固体表面へ吸着あるいは付着している水膜（吸着水膜）は固体表面の各種物性変化を起こし、粉体成分を吸着水膜へ溶解する¹⁰⁾。表面水膜への成分の溶解性を調べるには、溶解して生成する水和イオン¹¹⁾数により変化する電気抵抗を測定するのが最も敏感である¹⁰⁾。そこで、洗剤の水分を変えた場合と温度を変化させた時の洗剤の見かけ比抵抗の測定を行った。

1) 洗剤水分と見かけの比抵抗値

無りん洗剤の水分を変えた時の洗剤水分と見かけの比抵抗値の関係を Fig. 5 に示す。洗剤水分が増加すると見かけの比抵抗値は指数関数的に低下しており、洗剤が吸湿し水分が増加すると洗剤成分が表面水膜に多く溶解することが明らかである。

2) 温度変化と見かけの比抵抗値

洗剤水分 7.0% および 9.2% の無りん洗剤を使用し、温度と見かけの比抵抗値の関係を検討した結果を Fig. 6 に示す。

洗剤温度を 25°C から 45°C に上昇させると見かけの

Fig. 5 Relation between the apparent specific resistivity and the moisture content of detergent at 25°C.

Fig. 6 Relation between the apparent specific resistivity and temperature of the detergent.

比抵抗値は 1/20 から 1/30 に減少している。温度変化による見かけの比抵抗値減少の原因としては洗剤成分の溶解によるイオン数の増加および温度変化による溶解イオンのイオン導電率変化が考えられる。ところで洗剤中に存在する主なイオンである Na^+ , OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , のイオン導電率の変化は 25°C から 45°C で約 1.5 倍であることが知られており¹²⁾, 洗剤の見かけの比抵抗値の

変化がこの 10 倍以上であることから, 洗剤の見かけの比抵抗値の変化の主因がイオン導電率の温度変化による変化ではなく, 洗剤成分が溶解してイオン数が増加するためであると結論づけられる。

また, 温度が 25°C から 45°C に上昇することによる見かけの比抵抗の減少を洗剤水分と見かけの比抵抗の関係にあてはめると, 洗剤水分が 1.0%~1.5% 多くなることに相当する。これは従来から言われていることと一致し⁸⁾, 温度変化も成分の溶解には大きな因子である。

このように, 表面水膜への洗剤成分の溶解の面から見ると, 水分の増加も温度の上昇もおなじように溶解を助長していることになる。

3.2.3 遊離水分除去

Table 2 に示したように洗剤成分の中には 30°C 前後の温度で結晶水を取る成分があり, 温度が低下すると付着水および吸着水は結晶水として除去される。Fig. 4 に示した洗剤層の湿度の日周変化で温度が低下すると湿度が減少したのは, この付着および吸着水が減ったためと思われる。

3.2.4 結晶析出

洗剤中の無機塩の内には, 温度によって溶解度が大きく変化するものがある。主要な三成分の溶解度の温度依存性を Fig. 7 に示す。当然, 気温が低下した時には溶解していた成分が結晶として析出する。また, Fig. 6 より気温の低下によって洗剤の見かけの比抵抗が高くなっており表面膜水に溶解していた洗剤成分が析出することを裏付けている。

3.2.5 粒子間架橋

温度の上昇により結晶水は放出される。また, 温度が

Fig. 7 Solubility of the detergent component.

Fig. 8 SEM Photographs of the contact point between detergent particles before and after caking. Initial detergent moisture 4.8%.

低下すると洗剤層の水蒸気は過飽和となり凝縮するが、直ちに結晶水となることはなく、結晶水として取りこまれる前に一時的に液体の水として存在すると考えられる。これらの水は毛細管現象により洗剤の粒子と粒子との接点に集まりリキッドブリッジを形成する。これに続く温度低下あるいは水の再結晶水化による洗剤成分の溶解量低下にともない、リキッドブリッジ中に溶解していた洗剤成分の析出が起これ、ソリッドブリッジが形成される¹³⁾。この過程を静置状態で繰り返すことにより、初めは細かったソリッドブリッジが成長して、最終的に強固なソリッドブリッジを形成し、固結すると考えられる。このような、水分量の日周変化は経日振動と言われ、水可溶性粉体の溶解・析出の繰り返しによりソリッドブリッジが形成するのは良く知られている^{8,14)}。水分の多いことは粉体成分を溶解しうる水の量が多くリキッドブリッジおよびソリッドブリッジの形成を速くし、し

Fig. 9 Enlarged SEM photograph of the contact point between detergent particles after caking. Initial detergent moisture 4.8%.

Fig. 10 SEM Photographs of the contact point between detergent particles before and after caking. Initial detergent moisture 7.5%.

かも、大きくすると考えられる。

以上のように粒状洗剤の固結現象も水可溶性粉体と同じプロセスで説明できる。

3.3 粒子間接触点の SEM 観察

粒子間架橋が実際に有るか否かを確認するため電子顕微鏡観察を行った。

洗剤水分 4.8%, および 7.5% の無りん洗剤を使用し、自然放置下で起こっていると考えられる吸湿および温度変化を実験室で行い、同一の洗剤接触点の固結前後の状態変化を走査型電子顕微鏡により観察を行った。

洗剤水分 4.8% の接触部の状態を Fig. 8 ((a)は固結前, (b)は固結後) および Fig. 9 に示す。

吸湿・加温処理を行った Fig. 8 の(b)では、接触点に(a)には無かったソリッドブリッジが明らかに認められ、接触点を拡大した Fig. 9 では接着部に粘度の高い液体で見られる糸を引いたような状態の細いソリッドブリッジが観察された。これは中間状態として液体を経由しなければ考えられない形状であり、ソリッドブリッジ形成の前にはリキッドブリッジが生成していたことを示す証拠と思われる。

水分 7.5% の洗剤の吸湿・温度処理前後の電子顕微鏡写真を Fig. 10 に示す。Fig. 8 に比較し洗剤粒子の

Fig. 11 Enlarged SEM photograph of the contact point between detergent particles after caking. Initial detergent moisture 7.5%.

接触部に強固なソリッドブリッジの形成が認められる。ソリッドブリッジ部分を拡大した Fig. 11 では、洗剤成分の結晶が認められる。この結晶は温度変化により溶解していた洗剤成分が析出したとしか考えられない。

Fig. 8, 9 と Fig. 10, 11 のソリッドブリッジの状態の差は、洗剤水分差によるものであり初期水分 7.5% の場合には、洗剤成分を溶解する水が多いために、温度上昇降下による結晶析出・結晶成長が促進され、より強固なソリッドブリッジになったと推察される。

4. 結 語

粒状合成洗剤が固結する状況を観察した結果をもとに、粒状洗剤も一般の水可溶性粉体と同様に、①水分増加、②粒子表面の溶解、③遊離水分除去、④結晶析出、⑤粒子間架橋の形成という過程を固結が進行すること、そして、この水分増加は必ずしも外部から供給されるものでなく、温度変化により洗剤成分そのものから供給されて固結が進むことが判かった。

文 献

- 1) 山根厳美, 豊田貞男, 奥村 統, 中沢忠久, 小川政英: 油化学 **35**, 151 (1986).
- 2) H. Rumpf: *Chemie. Eng. Techn* **25**, 317 (1953).
- 3) 青木隆一: 粉体工学研究会誌, 臨時号, 2 (1966).
- 4) 青木隆一: *ibid*, **7** (3), 220 (1970).
- 5) 横谷真一: 粉体と工学 **9** (3), 42 (1977).
- 6) 神谷元二: 粉体工学研究会誌 **14** (11), 636 (1977).
- 7) 工藤倫昭, 倉前正志, 田中達夫: 化工協会誌 **2**, 625 (1976).
- 8) 金沢孝文, 近沢正敏: 粉体と工業 **18** (2), 65 (1986).
- 9) 金沢孝文: 化学工業 **17**, 889 (1966).
- 10) 金沢孝文, 近沢正敏: 表面 **23**, 270 (1985).
- 11) 近沢正敏, 金沢孝文: 粉体工学会誌 **15**, 164 (1978).
- 12) 日本化学会編: “化学便覧, 基礎編Ⅱ” (丸善, 1967).
- 13) 山口賢治: 化学工学 **2** (2), 83 (1965).
- 14) 金沢孝文, 近沢正敏, 次田 章: 石膏と石灰, No. 171, 35 (1981).