衣料用粉末洗剤の進歩

The Progress of Laundry Powder Detergents in Japan

野口俊治

花王株式会社 ファブリック&ホームケア研究センター
ハウスホールド研究所
〒640-8580
和歌山県和歌山市湊 1334 番地

Toshiharu NOGUCHI

Fabric & Home Care Research Center
Household Products Research Laboratories
1334 Minato, Wakayama, 640-8580, JAPAN

論文要旨：本稿では、変化する生活環境や消費者ニーズを捉え、絶え間なく進歩してきた日本における衣料用粉末洗剤の商品・技術について紹介する。日本における衣料用洗剤は、年間約 77 万 t 生産されており、われわれの生活に密着した製品である。1987 年にコンパクトタイプの衣料用粉末洗剤が発売され、日本市場において瞬く間にコンパクト洗剤へと置き換わっていった。その後も更なるコンパクト化や新形態の洗剤が発売された。一方、2001 年には洗濯環境や消費者ニーズの変化を捉えて溶解性を飛躍的に向上させ、洗浄性能も一層強化した新型洗剤が発売された。近年では、洗剤の基本性能に漂白・除菌・柔軟性等の付加機能を付与した洗剤が相次いで発売されている。これら進歩する洗剤の背景には、新しい製造技術や洗剤原料の技術開発が積極的に進められてきた。

Abstract: This paper shows the recent advancements on laundry detergents and their related technologies which have been continuously reinvented to meet the changing consumers' lifestyles and expectations. Laundry detergents are indispensable for daily lives, consequently, their annual production amounts to almost 770 thousands tons nationally. In 1987, the concentrated laundry powder detergent was launched in Japan and immediately prevailed in the market. More concentrated powders, laundry tablets and laundry sheets were developed and launched afterward. In 2001, the new laundry powder detergent appeared which realized the significantly quick dissolving property to meet the changing washing machines & conditions and consumer requirements and improved the detergency as well. In recent years the function-added products have been consistently launched, which provide not only washing performance but also other functions such as bleaching, anti-bacterial and/or softening abilities. In the background of these product advancements, the development of new manufacturing processes and ingredients have been proactively pursued.

Key words: new laundry detergents, the concentrated laundry powder detergents, laundry tablets, laundry sheets, new manufacturing processes, new ingredients

1 はじめに

近年、世界中で環境に対する意識が高まる中、石油高騰による原材料価格の上昇が続く、日本の経済において厳しい状況が続いている。この市場環境において消費者の満足を得るには、絶え間ない技術の革新によって、生活環境にあったより優れた商品を提供することが不可欠である。本稿では、変化する生活環境や消費者ニーズを

捉え、絶え間なく進歩してきた日本における衣料用粉末洗剤の技術について紹介する。

2 市場の概要

国内における 2007 年の衣料用洗剤の販売数量は 77 万 t で前年比 101%、販売金額は 1,700 億円で 102% と前年をわずかに上回った¹⁾。Fig. 1 に衣料用洗剤の販売金額の推移を示す¹⁾。年間の販売金額は 1992 年から 1994 年にかけてピークに達した。その後 2001 年まで価格低下の影響を受け減少し、2001 年から単価下落傾向に歯止

連絡者：野口俊治
E-mail : noguchi.toshiharu@kao.co.jp

Fig. 1 Trends on Laundry Detergents in Japan.

めがかかりつつある。液体洗剤の伸長が著しく対前年109%と2001年から伸びてきている。一方、現在の粉末コンパクト洗剤の構成比率は73%で対前年99%であるが、依然として高い割合を占めている。

3 衣料用粉末洗剤の技術進歩

3.1 コンパクト化洗剤

1987年に日本において粉末コンパクト洗剤が世界に先駆けて洗剤市場に導入された。そのコンパクト洗剤は従来型の洗剤と比較して容積比率で約1/4、重量比率で約5/8になり、洗剤の標準使用量は水30Lに対して40gから25gになった。その後、さらなるコンパクト化が進み2つの世代の超コンパクト洗剤が発売された。1995年には標準使用量20g/30L、1996年には15g/30Lとコンパクト化された洗剤が相次いで開発された。このようなコンパクト化は、原材料や包装材料の低減等により環境面から省資源・省エネルギー・排出物の低減、流通における輸送コスト・在庫コストの低減につながっている。

1987年のコンパクト化の背景には、新たな造粒技術(圧密化)の開発により、硫酸ナトリウムの配合量を大幅に削減することや、新洗淨成分「アルカリセルラーゼ」の配合によって、より進化した洗淨メカニズムを導入することにより達成された。「アルカリセルラーゼ」は、その後も高活性化の取り組みにより進化を続けている。また、目盛り入りのスプーンによる計量や持ち運びに便利で保管場所をとらない画期的な容器の開発があった。この日本で起ったコンパクト化の潮流はアジア、アメリカ、欧州市場に波及した。

1995年以降のコンパクト化は、耐硬水性が高く、臨界ミセル濃度(c.m.c.)が低いために少量で高い洗淨力を発現するノニオン界面活性剤(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)とこの液状界面活性剤を粉末化する非晶質アルミノケイ酸塩や高いアルカリ能と硬度成分捕捉

Fig. 2 New Type Laundry Detergents in Japan, 2000.

能の両機能を併せ持つ結晶性シリケート等の多機能型の新しいタイプのビルダーによる技術革新により達成された。現在の市場においては20g~28g/30Lのタイプのコンパクト洗剤(Table 1)が発売されている。

3.2 新形態洗剤²⁾

2000年には新しい形態としてシート型洗剤と錠剤型洗剤が日本国内で発売された。あらかじめ一回分の投入量が計算され、簡便性が特長である。欧州においては1998年に錠剤型洗剤が発売され、大手洗剤メーカーが相次いで参入した。以前から問題であった溶解性を改良し、各社独自の崩壊技術や溶解技術が用いられていた³⁾。一方、日本国内において発売された錠剤洗剤は、欧州と同じように崩壊技術が用いられた。錠剤型は吸湿によって錠剤が崩壊してしまうので、水に不溶なフィルムで個別に包装する必要があるが、使用時にゴミの発生が生じる。これに対してシート型洗剤は洗剤を水溶性フィルムで個装し、洗濯時にフィルムも含めて溶解するので洗濯機に直接投入でき、使用毎にゴミが発生しない。新形態洗剤は、簡便であり使い易い点もあるが、使用量の微調整が難しく、現在の市場においてはスプーン計量の粉末洗剤やキャップ計量の液体洗剤が中心である。

3.3 高速溶解洗剤⁴⁻⁶⁾

2001年に従来のコンパクト洗剤の溶解性を飛躍的に向上させ、洗淨性能も一層強化した新型洗剤が発売された。この背景には、生活者の洗濯に関する意識・行動が大きく変わってきたことがあり、「汚れたら洗う」から「着たら洗う」に洗濯行動が変化し、その結果として衣

類を洗濯する頻度が増えた。また、「水を節約する」という省エネ意識が定着し、「一度に多く」、「衣類を傷めず」、「短時間で」洗濯したいというニーズが高まっている。近年の洗濯機は、これらの消費者ニーズへの対応が図られており、大容量で短時間にやさしく洗う節水タイプが主流となっている。その結果、日本の洗濯条件は、低機械力化・短時間洗濯・低浴比（衣類量に対する水量の低下）が進み、粉末洗剤が溶けて機能を発揮するには厳しい条件となってきた。このような背景にあって、衣料用洗剤には「白く洗い上げる」といった基本性能に加えて、より多くの洗濯物をより少ない水で短時間に洗うために、「短時間でサッと溶け、すばやく洗浄力を発揮する」ことが求められるようになってきた。このような生活者ニーズの変化をふまえて、配合組成から製造方法までを一新した技術開発が行われた。

従来のコンパクト洗剤は、界面活性剤とビルダー成分から調製したスラリーを噴霧乾燥することによって、構造体部分が薄くて嵩密度の低い噴霧乾燥粒子を得、この噴霧乾燥粒子の内部空洞を押し潰す圧密・造粒操作を行った後に、表面改質剤で表面処理を施して製造されている。一方、高速溶解洗剤は、界面活性剤を含まない主にビルダー成分からなるスラリーを噴霧乾燥することによって、厚い構造体部分を有する中空状の粒子を得る。この噴霧乾燥粒子に界面活性剤組成物を液状で添加し、粒子を潰すことなく、形状を維持したまま構造体部分

Fig. 4 Structure of Micro Particle.

Fig. 5 Structure of Crystallization.

に界面活性剤組成を吸収・担持させ、最後に表面改質剤で粒子の表面をコートすることによって製造される（Fig. 3）。球形で粒度分布が極めてシャープな噴霧乾燥粒子の特徴を維持しながら製造されるため、優れた流動性を示し、サラサラとした感触が得られる。

高速溶解洗剤のベースとなる噴霧乾燥粒子は、非常に高速で溶解するという特長と厚い構造体部分で多くの界面活性剤を担持するという機能を持っている。また、内部に気孔を有する中空構造（エアースtructure）であり、この粒子構造によって、極めて高い溶解性を発現している（Fig. 4）。

高速溶解洗剤の噴霧乾燥粒子の内部構造体部分は、ゼオライトと水溶性無機塩の微細な結晶からなるポーラスな構造を有している（Fig. 5）。この結晶で囲まれた空間は非常に微細であり、高速溶解洗剤では、この細孔に液状で添加した界面活性剤成分を毛管吸引力によって強く保持させている。この噴霧乾燥粒子内部の微細構造によって、前述した高洗浄力を示す界面活性剤組成の配合を可能にした。

Fig. 6 は、高速溶解洗剤のマイクロ粒子一粒が、水中で溶ける様子を静置状態で観察したものである。マイクロ粒子は、水に入った瞬間に内部に水が浸入して崩れ易い状態となり、さらに粒子内部の気孔に閉じ込められていたエアーを放出しながら加速的に崩壊する。この溶解メカニズムによる高速溶解洗剤の溶解速度は、従来品の約5倍に相当し、世界のコンパクト洗剤と比較しても著しく高いものである。

Fig. 3 Manufacturing Processes.

Contact with water → Inorganic salts dissolve → Bubble expands/Particle collapses

Fig. 6 Dissolution of Single Micro Particle.

Table 1 Compact Laundry Detergents in Japan.

	A	B	C	D	E	F
Standard Dosage	20 g/30 L	25 g/30 L	20 g/30 L	20 g/30 L	22 g/30 L	28 g/30 L
Surfactant Content	24%	20%	25%	24%	20%	21%
Surfactant (3% or more)	LAS-Na AE	LAS-Na AE	MES-Na Soap AE	MES-Na Soap AE	LAS-Na	LAS-Na
Other Ingredients (10% or more)	Zeolite Carbonate Sulphate	Zeolite Carbonate Sulphate	Zeolite Carbonate	Zeolite Carbonate	Zeolite Carbonate Sulphate	Zeolite Carbonate Sulphate
Enzymes	+	+	+	+	+	+
Bleaching Agents	-	+	-	+	+	-
FWA	+	+	+	+	+	+
Softening agent	-	Bentonite	-	-	-	Bentonite

+ : formulated, - : none
FWA : Fluorescent Whitening Agents

3・4 付加機能付き洗剤

漂白剤配合洗剤は日本においても、かつてから発売されていたが、消費者のニーズが「白く洗いあがる」、「水に溶けやすい」などの基本性能に加えて、「除菌ができる」、「部屋で干してもイヤなニオイがしない」、「漂白成分が入っている」といった漂白・除菌の付加機能に対するニーズが高まる中^{6,7)}、1998年から大手洗剤メーカーが相次いで発売を行った。

2002年には天然柔軟成分を配合した粉末洗剤が発売された。従来の柔軟成分であるカチオン界面活性剤を配

合すると洗浄成分と結合して洗浄力を弱めてしまうが、天然柔軟成分であるベントナイトを配合することで、洗浄力を維持することが可能である。

2006年には柔軟成分と漂白成分を配合し、簡便志向に対応した洗剤も発売されている。

4 洗剤成分の技術進歩

衣料用粉末洗剤の技術進歩のベースとなった代表的な洗剤成分の技術について紹介する。

Table 2 Key Surfactants⁸⁾.

Chemical Name	Acronym	Structure	
【Anionic Surfactants】			
Linear Alkyl Benzene Sulfonates	LAS		R : C ₁₀ ~ C ₁₄
Alkyl Sulfates	AS	R-OSO 3M	R : C ₁₀ ~ C ₁₈
Alkyl Ether Sulfates	AES	R-O(C 2H4O)nSO 3M	R : C ₁₀ ~ C ₁₈ n=1 ~ 5
α-Olefine Sulfonates	AOS	$\begin{matrix} R-CH=CH(CH_2)_nSO_3M \\ R-CH-(CH_2)_nCH_2SO_3M \\ OH \end{matrix}$	R : C ₉ ~ C ₁₅ n=0, 1 ~ 5
Methyl Ester Sulfonates	MES	$\begin{matrix} R1-CH-COOCH3 \\ SO_3M \end{matrix}$	R1 : C ₁₀ ~ C ₁₆
Sec-Alkane Sulfonates	SAS	$\begin{matrix} R1-CH-R2 \\ SO_3M \end{matrix}$	R1+R2 : C ₁₃ ~ C ₁₇
Soaps	SOAP	R-CH 2COONa	R : C ₁₀ ~ C ₁₆
【Nonionic Surfactants】			
Alkyl Ethoxylates	AE	R-O(C 2H4O)nH	R : C ₁₀ ~ C ₁₈ n=5 ~ 15
Alkylpolyglycosides	APG		R : C ₁₀ ~ C ₁₈ n=1 ~ 2

4.1 界面活性剤

4.1.1 アニオン界面活性剤

4.1.1.1 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 (LAS)

クラフト点が低く広い温度領域で高い洗浄力発揮し、低温の溶解性、泡特性、コストなどの点において優れており、現在最も幅広く利用されている活性剤の1つである。生分解性の観点から過去のハード型と称されるABS(分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩)から、1960年代後半にソフト型LAS(直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩)に改良された。

4.1.1.2 アルキル硫酸塩 (AS)

高級アルコールの硫酸化により製造される。ASはクラフト点が高いこともあり、低温での洗浄力が低いため、LAS等の他の活性剤と併用して使用されることが多い。原料として植物原料を使用できる点や泡特性、生分解が良好な点が特徴として挙げられる。

4.1.1.3 ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル (AES)

エチレンオキシド基 (EO) を導入することにより、ASの耐硬水性を高め、かつ皮膚刺激性を緩和させ、クラフト点も低下させている。しかし、粉末化が難しく、液体洗浄剤に使用されることが多い。

4.1.1.4 メチルエステルスルホン酸塩 (MES)

植物原料を出発原料とする脂肪酸メチルエステルの硫酸化により得られ、生分解性や耐硬水性に優れ、c.m.c.が低く少量で効果を発現することからコンパクト洗剤に用いられている。エステル型のためAS同様、耐酸性、耐強アルカリ性に劣り、加水分解しやすいため製造法や組成の工夫により用いられている。

4.1.2 ノニオン界面活性剤

4.1.2.1 ポリオキシエチレンアルキルエーテル (AE)

高級アルコール(天然または合成)にEOを付加して製造される。AEは耐硬水性が良好であり、c.m.c.が低く、界面張力低下能が高いため、油脂・油汚れの洗浄力が高く、また、少量で高い洗浄力を示すことと、泡立ちがイオン性界面活性剤に比べて低いのが特徴である。AEは通常、常温で液体物質であり粉末洗剤に使用する場合は、粉末物性を低下させるためAEを粉末洗剤に多量に配合することが困難であった。粉末洗剤の製造技術の進歩により、1991年にAEを主成分とするコンパクト洗剤が発売され、さらに多機能型ビルダーとの組み合わせにより標準使用量が15g/30Lの超コンパクト洗剤も発売された。またAEの新しい展開として、酸化マグネシウム／ルイス酸系の複合酸化物系固体触媒を使用し、EO付加モル数分布をシャープにしたナローレンジエトキシレート(NRE)も開発されている⁹⁾。

NREの特徴として未反応アルコールの含有量が少なく、低臭気で洗浄性能や起泡力に優れている点などが挙げられている¹⁰⁾。

4.1.2.2 アルコールエトキシレート プロピレンオキサイド付加物

AEの親水基部にプロピレンオキサ이드を導入し、洗浄力はAEより若干低いが、低泡性で泡切れが良いことが特徴である。

4.1.2.3 アルキルポリグリコシド (APG)

糖と高級アルコールから製造され、AE等の他のノニオン活性剤に比べて、親水部がコンパクトな環状であるため、吸着配向性が高く良好な泡特性を示す。皮膚に対して低刺激性であることから、台所用洗剤の主活性剤として用いられている。また、ウールなどのタンパク質系繊維へのダメージが少ないことから軽質洗剤に応用されている¹¹⁾。

4.2 ビルダー

4.2.1 無機系ビルダー

4.2.1.1 ゼオライト

水の軟化剤、固結(ケーキング)防止剤としてA型ゼオライトが現在も粉末洗剤に広く使用されている。結晶構造を持ち水に不溶性の白色粒子で、Fig. 7に示す化学構造を持ち、ゼオライト中のナトリウムイオンが水中の多価イオンと置換することで硬度成分捕捉能を発現する。平均粒子径1~10 μm の4A型ゼオライトがカルシウムイオン捕捉能が高く、安価であり、広く使用されて

Fig. 7 Formation of Cation Exchange Site in Zeolite A.

Amorphous Aluminosilicate $x\text{M}_2\text{O} \cdot y\text{MeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$
 $x: 0.2 \sim 2.0, y: 0 \sim 0.1, z: 1.5 \sim 6.0$
 M: Alkaline Me: Alkaline earth

Zeolite A $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$

Fig. 8 Structure of Amorphous Aluminosilicate¹⁸⁾.

いる。ゼオライトは低温での交換速度が遅いため、1次粒子径がサブミクロンオーダーで高いカルシウム交換速度を有するP型ゼオライト¹²⁾等が近年報告されている。

4.2.1.2 非晶質アルミノケイ酸塩

SiO₂/Al₂O₃ 比率が約 1.5 ~ 6.0 の非晶質アルミノケイ酸塩は、高い吸油能と硬度成分（カルシウム）捕捉能を有していることが特長である。非晶質アルミノケイ酸塩は無定形であり、粒子径が非常に小さく単位重量あたりの粒子間空隙の体積が大きいことから（Fig. 8）、高い吸油能を発現し、液状のノニオン活性剤を大量に配合した粉末洗剤の製造が可能である¹³⁻¹⁵⁾。

4.2.1.3 結晶性シリケート

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）を高温下で焼成して得られる。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で（Fig. 9）¹⁶⁾、高いアルカリ能と硬度成分捕捉能の両機能を併せ持つことからコンパクト化に有利な基剤である。

4.2.2 分散剤

洗濯時に一旦落ちた汚れが衣類に再付着するのを防止するため成分として、ポリアクリル酸ナトリウム、アクリル酸マレイン酸コポリマー、カルボキシメチルセルロース（CMC）等のポリマーが広く用いられている。また、生分解性ポリマーとしてポリアスパラギン酸やポリグリオキシル酸等が開発されている。

4.3 酵素

洗剤用酵素としては、プロテアーゼが広く使われてきた。従来型洗剤からコンパクト洗剤へ世界の流れを大きく変えた酵素が1987年に工業化された好アルカリ性 *Bacillus* のアルカリセルラーゼであった。これ以降、リパーゼ、*Humicola* のセルラーゼやアミラーゼも使われるようになり、現在ではプロテアーゼと他の酵素を併せて配合することが一般的になっている。

また最近の特徴としては、タンパク質工学により、酵素の改良が盛んに行われている。プロテアーゼやアミラーゼでは、酵素活性中心に隣接する酸化されやすいアミノ酸を他のアミノ酸に置換することにより、漂白剤に対する抵抗性を増強した酵素が開発されている。さらには、進化分子工学の手法を利用してプロテアーゼを改変し、低温や高硬度でも高い活性を示す酵素が開発されている¹⁷⁾。

4.4 漂白剤^{5,6)}

塩素系漂白剤から酸素系漂白剤への移行が進んでおり、酸素系漂白剤は、色・柄物にも使用可能という利点により、現在広く使用されている。近年、酸素系漂白剤

Fig. 9 Preparation of Crystalline Silicate.

Fig. 10 Peracid Generation from Bleach Activator.

Fig. 11 Structure of AOBS.

の性能強化のため、反応性の高い漂白活性化剤（有機過酸前駆体）が漂白基剤として使用されるようになり、漂白剤を配合した洗剤が開発されている。漂白活性化剤は、ヒドロキシパーオキサイドアニオン（⁻OOH）と反応し、高い漂白力を持つ漂白活性種（有機過酸）を生成する（Fig. 10）。

中でも、長鎖の有機過酸を生成する AOBS（Fig. 11）は布や汚れに対する吸着性が高く、優れた漂白性能を発揮する¹⁸⁾。

粉末洗剤では過炭酸ナトリウム造粒物と漂白活性化剤造粒物を混合配合することが可能である。

4.5 柔軟剤

層状構造をした粘土の一種であるベントナイトは、海底等に堆積した火山灰や溶岩が何千年の間、圧力や熱を受けることにより生成した天然成分であり、含水量により構造が変化し、各種用途でさまざまな分野で利用されている。希薄な洗濯液中では、ベントナイト層が剥がれて衣類に吸着することで、柔軟性を発現している。従来の柔軟成分であるカチオン界面活性剤を配合すると洗浄成分と結合して洗浄力を弱めてしまうが、ベントナイトは洗浄力を維持することが可能である。

5 おわりに

日本における衣料用粉末洗剤の技術の進歩を概説した。日本の消費者は環境や商品価格に対して益々敏感になってきている。また、新たな価値を伴った商品も増えてきている。しかしながら、このような状況下においても消費者の生活環境にあったより優れた商品に対する消費者への受入性は高いと言えよう。したがって、変化する生活環境や消費者ニーズを捉え、消費者が求める革新的な技術の開発を行うことにより、衣料用洗剤は今後も発展していくものと考えられる。

文 献

- 1) 経済産業省 統計調査室.
- 2) M. Tsumadori, *JOCS/AOCS World Congress* (2000).
- 3) 渡辺利幸, 洗濯の科学, 第46巻, 第1号, p. 22 (2001).
- 4) S. Yamaguchi, H. Yamashita, M. Tsumadori, *New Horizons: Detergents for the New Millennium Conference* (2001).
- 5) 山口 修, *Fragrance J.*, 30 (12), 34 (2002).
- 6) 山口 修, 第31回繊維加工シンポジウム (2004).
- 7) 岡田京子, 蓮見基充, 山口 修, 西條宏之, 第35回洗浄に関するシンポジウム (2003).
- 8) 出口勝彦, 最新・界面活性剤応用技術, 95
- 9) T. Satsuki, *Proceeding of the 4th World Conference on Detergents*, p. 107 (1999).
- 10) 田中丈三, 金尾裕文, 油脂, 44 (4), p. 38 (1991).
- 11) 田方秀次, 竹重裕一, 鈴木 哲, 出口勝彦, 第23回洗浄に関するシンポジウム (1991).
- 12) P.M. John, S.A. Thomas, B.G. Thomas & O.T. Jan, EP0384070 (1988).
- 13) 阪口美喜夫, 坂本一朗, 坂本雄一, 黒田 睦, 特開平4-362011.
- 14) 田方秀次, 第30回洗浄に関するシンポジウム (1998).
- 15) H. Saijo, A. Tanaka, T. Noguchi, K. Kasai, S. Tagata, *Proceeding of the 4th World Conference on Detergents 1998*, p. 183 (1999).
- 16) 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 (1996).
- 17) 野村昌史, 第38回洗浄に関するシンポジウム (2006).
- 18) 青柳宗郎, *Fragrance J.*, 22 (8), 99 (1994).