

《解 説》

洗剤ビルダー用ゼオライトの新しい研究動向

ライオン株式会社 鶴田康生, 米山雄二

1. 序 論

日本における合成ゼオライトの最大の用途は、衣類用洗剤のビルダーである。ビルダー用としてのA型ゼオライトの使用は1970年代の後半、欧米とはほぼ同じ頃に始まって、現在では年間、約10万トンが使用されている。

ビルダー用のA型ゼオライトの製造法やそれを洗剤に配合する技術については、ほぼ完成していると見ることができる。しかし、この10年余の間に洗剤は濃縮・小型化され、洗濯機の自動制御化も一段と進むなど、洗剤を巡る環境には大きな変化が起こり、ビルダー用ゼオライトに関しても、こうした新たな需要に対応するための研究が進められているので、そのような新しい研究の動向を解説する。

2. 衣類用洗剤のビルダーの機能

家庭で衣類を洗濯するために使用される洗剤のうち、木綿やテトロンなどの丈夫な繊維でできた普段着を洗濯機で洗うための顆粒状の洗剤を、粒状ヘビー洗剤という。年間約60万トン弱が消費されている。本記事で衣類用洗剤と記した場合は、特に断らないかぎり、この粒状ヘビー洗剤を意味する。

衣類用洗剤の機能上の主成分は、陰イオン界面活性剤である。界面活性剤の機能を補って洗浄力を高める目的で配合される成分をビルダーと言い、主として無機塩類が使用されている。ゼオライトやトリポリリン酸ナトリウムは、洗濯に用いる水の中のカルシウムイオンを取り除くカルシウムイオン捕捉ビルダーである。

3. ビルダー用ゼオライトの現状と課題

3.1 ビルダー用ゼオライトの性能

現在、カルシウムイオン捕捉ビルダーとしてゼオライトを採用しているのは、日本、韓国、米国、西欧諸国と東南アジアの一部の国であるが、いずれもLinde 4A型合成ゼオライト（以下、A型ゼオライトと略記する）である。主として、アルミン酸ナト

リウムと珪酸ナトリウムと水酸化ナトリウムとから、大気圧開放の水熱合成によって製造されている。

ビルダー用ゼオライトのカルシウムイオン交換容量（以下、Calcium Ion Exchanging Capacity : CECと略記する）は270~290 [mg-CaCO₃/g-ゼオライト] である。

粒子径（50%直径。以下、 D_{50} と略記する）については欧米では3 μ m~5 μ mの範囲のものが使用されている。日本では洗濯後の衣類に残ったときの消費者の評価が厳しいために、さらに微細な0.7 μ m~1.2 μ mのものが使われている。

A型ゼオライトの屈折率は、Breck等によれば1.463である¹⁾。ビルダー用に製造されているゼオライトでは、合成時の各成分の量比の微妙な変動によって、上記の値よりやや大きい1.463~1.465となっている。

3.2 ビルダー用ゼオライトの課題

上記のような性能のゼオライトを10%~20%配合した現在の無磷洗剤の洗浄力は、縮合リン酸塩をビルダーとする従来の洗剤とはほぼ同等である。生態系への負荷については、ゼオライト配合の無磷洗剤の方が優れているのは当然である。このように、A型ゼオライトは、現代の洗剤のビルダーとして十分な性能を示している。

しかし、この数年間に衣類用洗剤を巡る環境には大きな変化が生じ、洗剤にも新しい性能が求められるようになった。

例えば、洗剤の成分の中で水溶性の高かった硫酸ナトリウムを削減して、見掛け密度を高くした濃縮洗剤が開発され、住空間の狭い大都市の家庭に普及した。必然的に洗剤の溶解性が低下して、市販された初期の濃縮洗剤では、分散しきれなかったゼオライトによる洗濯液の濁りが一段と目につくようになった。その後、溶解性の優れた製品が開発されて、人間の視覚の範囲ではかなり改良されたが、未だに充分とは言えない。そのうえ、洗濯液の濁度を検知してすすぎの終点を制御する全自動洗濯機が普及し

てきたため、洗濯液の透明度を高めることが洗剤の新しい課題となっている。

洗剤メーカーの立場から言うと、機能と価格とのバランスを考えれば、縮合磷酸塩の方がゼオライトより有利である。磷酸塩は単にカルシウムイオンを捕捉するだけでなく、洗濯液の pH バッファー、洗剤の固化防止等の多くの機能を併せ持ったビルダーである。それに対して、ゼオライトはカルシウムイオン捕捉という単機能型のビルダーである。磷酸塩が持っていた他の機能は、ゼオライト以外の物質を添加して補わなければならないから、ゼオライトのビルダー機能の向上、および、ゼオライト製造プロセスの合理化は、今なお、大きな課題である。

また、水道水中の硬度成分の大半がカルシウムである日本と異なり、マグネシウムイオンの作用を無視できないヨーロッパでは、ゼオライトのマグネシウムイオン捕捉性能の向上が課題となっている。

そのほか、ゼオライトそのものについての研究ではないが、液状のヘビー洗剤にゼオライトを配合してその洗浄力をいっそう向上させるために、高濃度のゼオライト安定懸濁系をつくる技術に関しても新しい展開が見られる。

4. ビルダー用ゼオライトに関する新しい研究動向

4.1 洗濯液の透明化

ゼオライトを配合した洗剤を水に溶かしたときの洗濯液の濁りを少なくするために、ゼオライトを微細化して可視光線の波長に近づけることや、ゼオライトの屈折率を低くして水の屈折率との差を小さくすることが研究されている。

A型ゼオライトの粒子径(D_{50})と、そのゼオライトを界面活性剤水溶液に分散させたときの懸濁液の濁度との関係を図1²⁾に示す。ゼオライトを含まない界面活性剤水溶液の濁度は0.1であり、ゼオライトの D_{50} が $0.2\mu\text{m}$ 以下であれば、ゼオライトによる洗濯液の濁りは生じない。

A型ゼオライトの化学量論組成は $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.5$ である。ゼオライト合成反応の母液の組成($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$)と合成されたゼオライトの D_{50} との関係を調べた結果では²⁾、 Na_2O の増加と共に生成するゼオライト結晶は微細となり、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 > 3.5$ で $D_{50} < 0.2\mu\text{m}$ となる。ビルダー用A型ゼオライトの製造では $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \leq 1$ であるから、 $D_{50} \leq 0.2\mu\text{m}$ のゼオライトを製造することは、原料の使用量から

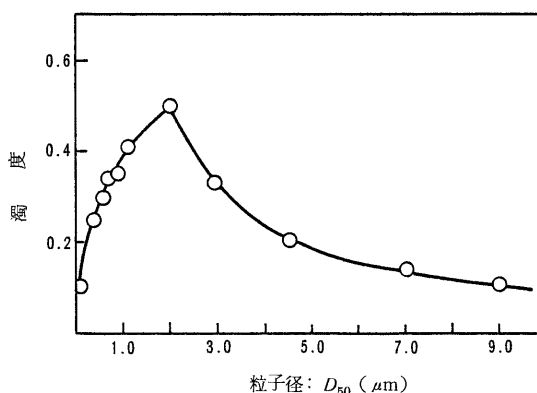


図1 A型ゼオライトの粒子径とその懸濁液の濁度

界面活性剤(α -オレフィンスルホン酸ナトリウム)濃度 : 320 ppm
ゼオライト濃度 : 220 ppm
測定波長 : 530 nm

見て極めて効率が悪い。また、そのような微細な反応生成物を濾過・濃縮することは困難である。

以上のことから、ゼオライトを微細化して洗濯液を透明にすることは、実用上は不可能である。

次に、可視光の屈折率は、物質の電子分極によって生じるから、ゼオライトの構成陽イオンのうち、電子分極率の異なる Al^{3+} と Si^{4+} との比を変えることによって、ゼオライトの屈折率を制御することができる。

A型ゼオライトの合成条件で、反応の出発母液の Al/Si 比と、生成したゼオライトの屈折率との関係を図2³⁾に、また、ゼオライトの屈折率とそのゼオライトの水性懸濁液の濁度との関係を図3³⁾に示す。 Si に比べて電子分極率の大きい Al^{3+} を相対的に減らすことによって、ゼオライトの屈折率は直線的に低下し、 $\text{Al}/\text{Si}=0.7$ でゼオライトによる洗濯液の濁りはなくなる。

このゼオライトのX線回折像は市販のA型ゼオライトと同一で、回折強度は低下している³⁾が、CECはビルダー用A型のその範囲内にある³⁾。

その他、A型ゼオライトの合成反応の初期に出現する、微細で低屈折率、低密度のゲルをビルダーとして使用することについても研究されている。

ゲルとそれを結晶化させたA型ゼオライトについて、粒子径とそれを配合した洗剤の洗濯液の濁度との関係を図4⁴⁾に示す。ほぼ同じ程度の粒子径であれば、ゲルの方がA型ゼオライトよりも洗濯液の

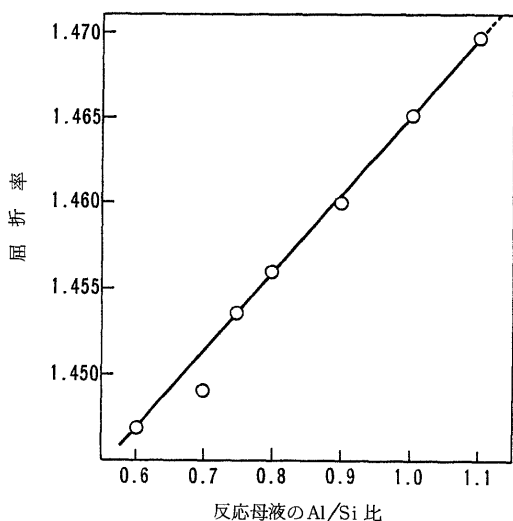


図2 合成反応母液のAl/Si比と生成したA型ゼオライトの屈折率

合成条件: $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.523$ 結晶化温度 60℃ 2.5時間

屈折率: キシレン-イソプロパノール溶液を用いた液浸法

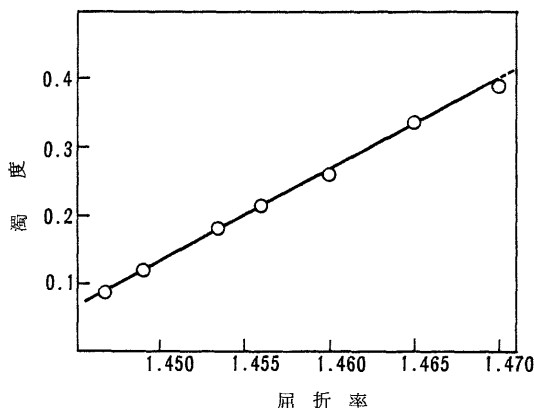


図3 A型ゼオライトの屈折率とその懸濁液の濁度

屈折率: キシレン-イソプロパノール溶液を用いた液浸法

濁度: ゼオライト 22 mg/水-エタノール(10%) 溶液 100 ml

測定波長: 530 nm

濁度が低い。

ただし、このゲルは熱安定性が悪く、加熱によって簡単に構造が破壊される。したがって、加熱・乾燥工程のある衣類用粒状洗剤のビルダーに使用することは難しいとされている⁵⁾。

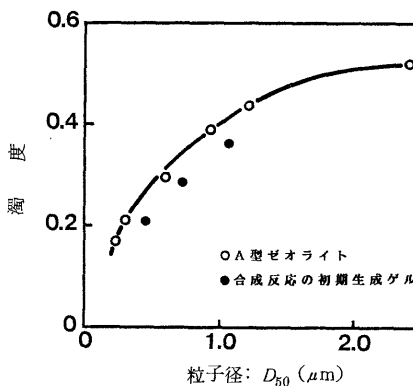


図4 A型ゼオライト合成反応の初期生成ゲルの粒子径とその懸濁液の濁度

界面活性剤(α -オレフィンスルホン酸ナトリウム)濃度: 0.133%

ゼオライトまたは初期生成ゲルの濃度: 0.013%

測定波長: 530 nm

4.2 ビルダー用ゼオライトの in situ 合成

ビルダー用のゼオライトは、通常、ゼオライトメーカーで合成されて、固形分50%程度まで濃縮された高濃度スラリーとして、洗剤メーカーに供給されている。ゼオライトの製造プロセスを合理化して費用/効果比を改善するために、in situ 合成ともいえるゼオライトの製造法が研究されている。

衣類用の粒状洗剤は、粉末状や高濃度水溶液または懸濁液の原料を調合した後に、噴霧乾燥して製造する。そこで、原料調合槽の近くにゼオライトの合成装置を設置し、ゼオライトの原料としてアルミン酸ナトリウム、珪酸ナトリウムの飽和溶液を用いると、固形分30%のゼオライトスラリーが得られるので、これを濃縮したりせずに、そのまま洗剤原料の調合槽に供給する⁶⁾。ゼオライトの合成時に加えた理論量よりも過剰の水酸化ナトリウムは、スルホン酸の形で供給される陰イオン界面活性剤の中和に利用できる。これによって、濾過・濃縮操作や過剰の水酸化ナトリウムの回収操作が不要になる。

さらに、ゼオライト合成装置を効率的に運用するために、合成反応の初期生成ゲルを結晶化させる時間を節約する。すなわち、ゲルを完全に結晶化させることを求めず、噴霧乾燥の温度に耐えられる程度までの結晶化にとどめて、直ちに洗剤原料の調合槽に送ることによって合成に要する時間が短縮され、装置の小型化・効率化が可能になる。

このような考え方によって製造されたビルダー用ゼオライトのCECは、市販のビルダー用A型ゼオ

ライトのそれよりも少し劣っている。両者の走査型電子顕微鏡写真を図5、図6に示す。前者は後者に比べて明らかに粗大で、粒子形状もA型とは異なって不揃いであり、洗濯物に残留し易い。一時期、日本で実用化されていたが、現在では行われていないようである。

ビルダー用ゼオライトの *in situ* 合成という考え方の第一歩が、ゼオライト合成装置を洗剤製造プロセスの中に組み込む上記のアイデアであるとするな

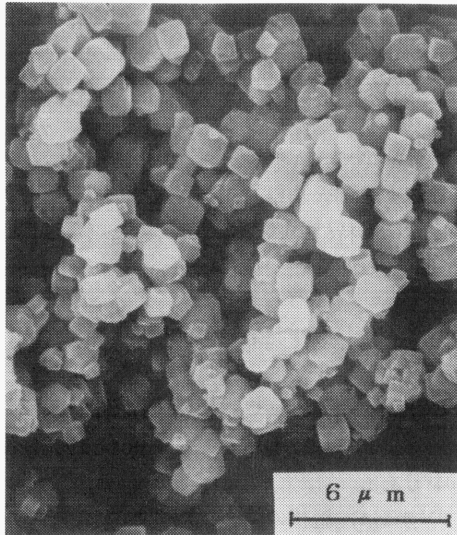


図5 ビルダー用A型ゼオライトのSEM写真

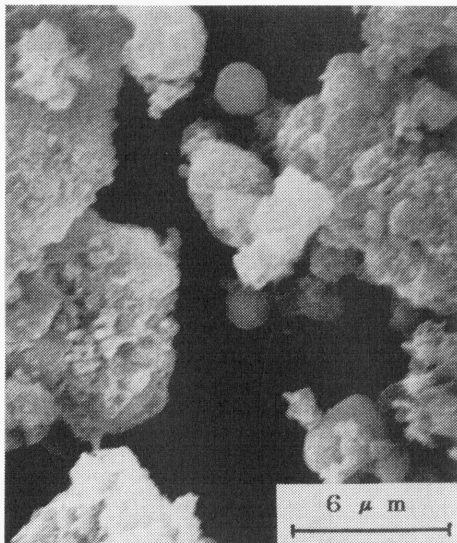


図6 高濃度原料を用いて *in situ* 合成したA型ゼオライトのSEM写真

ら、第二歩は、ゼオライトの合成を洗剤原料の調合槽中で行うことによって、ゼオライトの合成装置そのものを省略してしまうことである。そしてゴールは、ゼオライトの原料を洗剤に配合して、洗濯機の中で洗濯の開始と同時にゼオライトを生成させ、カルシウムイオンを捕捉させる考え方である。

第二歩の例としては、陰イオン界面活性剤の高濃度溶液の中へ、アルミン酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、水酸化ナトリウムの飽和溶液を加えてゼオライトを生成させる技術がある⁷⁾。反応が終了したら、非晶質の無水珪酸を添加して過剰に使用した水酸化ナトリウムを珪酸ナトリウムに転化させ、アルカリビルダーとして活用する⁸⁾。高アルカリ領域でも安定なアルファ-オレフィンスルホン酸ナトリウムのような界面活性剤を用いれば、市販のビルダー用A型ゼオライトと同等の性能のものが得られるとされている。

究極の *in situ* 合成、すなわち、ゼオライトの合成原料を洗剤に配合し、洗濯液の中でゼオライトを生成させるようにすると、ゼオライトを製造する費用が不要になるのは当然である。そのうえ、洗剤中には水不溶性物質が存在せず、また、洗濯液の中で生成するゼオライトは極めて微細であるから、洗濯液の濁りもないという利点がある。

このアイデアに関する研究の一例を示す。

アルミン酸ナトリウムも珪酸ナトリウムも、カルシウムイオンと不溶性の塩を作る。ところが、カルシウムイオンの存在下でアルミン酸ナトリウムと珪酸ナトリウムとを混合すると、それぞれを単独で加えたときの和よりも多量のカルシウムイオンを捕捉する。これをA型ゼオライトと比較した結果を図7⁹⁾に示す。反応後の溶液は肉眼では透明であったが、溶液中には $D_w=0.1\mu\text{m}$ の微粒子が生成していた。分離した微粒子を高濃度の塩化ナトリウム水溶液に浸漬したが、カルシウムイオンは溶出しなかった。

微粒子の化学組成および赤外線スペクトルを、カルシウムイオンで置換したA型ゼオライトのそれと比較した結果を、表1⁹⁾および図8⁹⁾に示す。

微粒子にはSi-O-Ca結合が認められるのに対し、A型ゼオライトでは、交換性のナトリウムイオンがカルシウムイオンに置き換わっても、Caを含む結合は認められない。また、Si-O-Al結合の吸収パターンも両者で異なる。カルシウムイオンが溶出しないことを考慮すると、この生成物はカルシウムイオンを結晶骨格の中に取り込んだ、或る種の

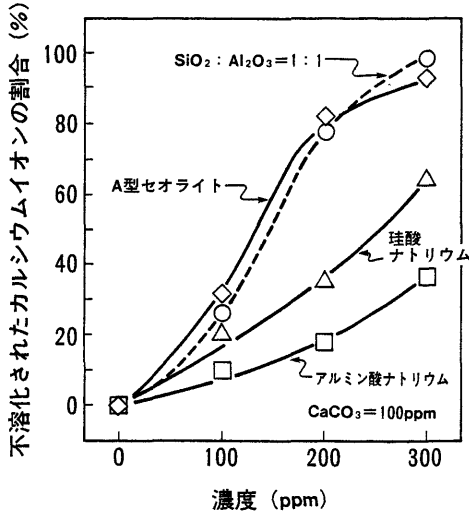


図7 A型ゼオライト，珪酸ナトリウム，アルミン酸ナトリウムおよび $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 1$ 混合物のカルシウムイオン捕捉量

表1 沈殿生成物(アルミノ珪酸カルシウム)およびカルシウム置換A型ゼオライトの化学組成

試料	化学組成(モル比)		
	CaO	Al_2O_3	SiO_2
$SiO_2 : Al_2O_3 = 1 : 1$ で沈殿させた微粒子	1.10	1.00	2.08
カルシウムイオンで置換したA型ゼオライト	0.81	1.00	2.00

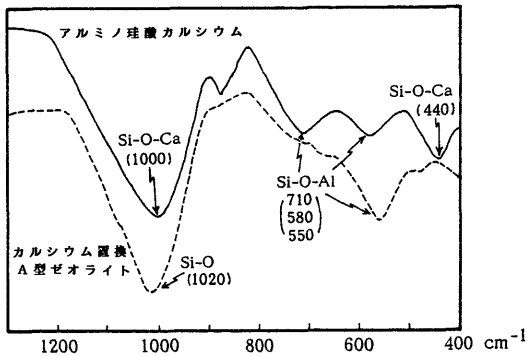


図8 沈殿生成物(アルミノ珪酸カルシウム)およびカルシウム置換A型ゼオライトの赤外線スペクトル

アルミノ珪酸カルシウムではないかと考えられる。

構造を示唆する物性データは乏しいが、もし、ゼオライト様の結晶構造をとっているなら、この反応はカルシウムイオン共存下でのゼオライトの合成とも考えることができる。これまではあまり研究されていなかった分野であるため、ビルダー用ゼオライトの改良研究という立場を越えて、広く興味もたれている。

4.3 マグネシウムイオン捕捉力の向上

日本は、沖縄を除けば本質的に火山性の地質であり、水質は酸性で硬度は低い。硬度成分はほとんどはカルシウムイオンで、マグネシウムイオンは少ない。それに対して、ヨーロッパ大陸の水は硬度が高く、マグネシウムイオンも相対的に多い。そのためヨーロッパでは、A型ゼオライトのマグネシウムイオン捕捉力の弱さが早くから指摘され、マグネシウムイオン捕捉特性の優れたX型やY型ゼオライト、或は、ゼオライト類似物質について、いくつかの報告がある。

その一つとして、西ドイツで開発され、現在、ヨーロッパで実用化に近い段階にあるのが、二次元方向に発達した層状の結晶構造をもつ珪酸ナトリウムである。日本でも「層状シリケート」の名称で市場開拓中である。

この物質は、層状の粘土鉱物であるモンモリロナイトと同じように、層間に交換性のナトリウムイオンを持ち、カルシウムイオンだけでなく、マグネシウムイオンに対しても優れた捕捉力を示すとされている¹⁰⁾。また、珪酸ナトリウムであるから水に溶けて洗濯液が透明になり、さらに、アルカリ性ビルダーとしても洗浄力に寄与すると言われている¹⁰⁾。しかし、層状の結晶構造によってカルシウムイオンを捕捉するのではないかと考えられる。

日本ではマグネシウムイオンに対する関心が低いため、ビルダーとしての評価はこれからである。

4.4 液体洗剤へのゼオライトの配合

ヘビー洗剤には、顆粒状のほかに液状のものがあ。日本では液状が5%、粒状が95%程度であるが、米国では液状が40%に近い。

液状ヘビーには、溶解度の関係でビルダーの配合量が粒状ヘビー洗剤の場合よりも少ない。そこでその洗浄力をさらに高める目的で、ゼオライトを配合することが研究されている。技術課題は、ゼオライトが沈殿しない、安定な懸濁系をつくることである。

界面活性剤溶液の液晶構造の中に分散させる技術¹¹⁾が発表されている。

ゼオライトそのものについての研究ではないが、ゼオライトの可能性をさらに広げていく技術として注目に値する。

5. まとめ

洗剤は代表的な日用雑貨品であるから、なによりも高い安全性が求められる。最先端の新素材に簡単に飛び付くことはできない。20世紀の100年に近い洗剤の歴史の中で、洗剤の原料に関する大きなイノベーションは、石鹼から合成洗剤への界面活性剤の転換、そして、無磷化というビルダーの転換、この2回しか起こっていない。

一方で、洗剤は大量、且つ、安価に製造される化学製品である。原料費や製造費については、費用/効果比が限界まで追及されなければならない。

1970年代の後半に起こったゼオライトへの転換は、水不溶性物質を洗剤に大量に持ち込まなければならないという点と、費用/効果比の悪化という点とで、洗剤メーカーにとっては大きな試練となった。しかし、短期間でゼオライトに替わり得るビルダー

用の新素材が見当たらない現状では、環境への負荷が小さいというゼオライトの長所は残して、その弱点を改良することが、洗剤メーカーやゼオライトメーカーの重要な研究課題となっている。

今回は、ゼオライトによる洗濯液の濁りの解消と費用/効果比の改善とについて、新しい研究の動向を述べた。また、ゼオライトにヒントを得た珪酸塩系の新しいビルダーについても簡単に記した。

引用文献

- 1) D. W. Breck, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5963 (1956)
- 2) 奥村, 粘土科学, **27**, 21 (1987)
- 3) 奥村, 粘土科学, **27**, 14 (1987)
- 4) Y. Tsuruta, "Proceeding of the 7th International Zeolite Conference", 1986, p. 1001
- 5) 吉田, ゼオライト, **5**, [4], 24 (1988)
- 6) 特公昭 62-46492
- 7) 特開昭 62-256720
- 8) 特開昭 62-256895
- 9) 米山, 第5回ゼオライト研究発表会講演予稿集 (1989), p. 63
- 10) R. Coffey, *Chemistry & Industry*, **19**, [19], 169, (1990)
- 11) 特開昭 61-69895