



堀江 拓也 ほりえ たくや
機能化学品研究所 界面活性剤研究グループ

工業用洗浄剤を取り巻く 環境の変化と水系洗浄剤技術



工業用洗浄剤は自動車・電機・電子・精密機器・ガラス・セラミックス・樹脂など幅広い分野で使用されており、素材の清浄度や信頼性向上に不可欠なものとなっている。これらは水系・準水系・溶剤系（非水系）の3種類に大別することができます。性能やコストなどを考慮し、目的に合わせて選択されている。

しかし近年、環境問題や人体への影響、安全性などにかかわる種々の法規制の影響を受け、工業用洗浄剤も時代と共にその様相を変えつつある。

本稿では、近年の工業用洗浄剤にかかわる動きと、当社の水系洗浄剤技術について説明する。

1. 工業用洗浄剤を取り巻く環境の変化

工業用洗浄剤にかかわる過去の大きな動きとしては、フロン・エタン代替が挙げられる。フロン類がオゾン層破壊の原因物質とされ、規制が始まったことにより、1980年代後半から1990年代にかけて大規模な代替が行われた。

その後も化学物質排出把握管理促進法（PRTR法）や揮発性有機化合物（VOC）の排出規制が施行されるなど、環境問題や安全性に対する意識は強まりをみせ、現在も洗浄剤に影響する法規制の動きが活発化している。最近の動向として以下を例に挙げる。

1) 揮発性有機化合物（VOC）の排出抑制制度

浮遊粒子状物質や光化学オキシダントによる大気汚染の状況はまだまだ深刻であり、その原因の1つが揮発性有機化合物（VOC）といわれている¹⁾。一部の例外を除き、溶剤系洗浄剤の多くはこのVOCに該当する。

VOC排出抑制制度では「法規制」と「自主的取組」の双方からVOCの低減を目指しており、2010年度の全国の固定発生源からの排出量は2000年度比で44%削減され、目標

値である30%を大きく上回るものとなった（図1）。その中でも、自主的取組を実施した産業界については、さらに高い削減率を示しており、自主的取組の有意性を確認するに至った²⁾。

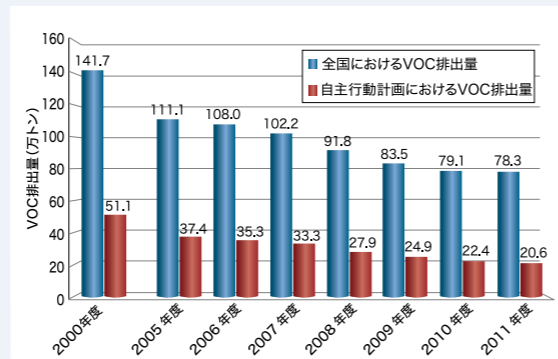


図1 VOC排出量の推移

排出源のうち、工業用洗浄剤に由来する割合は6%と決して高くはないが、VOC低減への関心は強まり続けており、少なからずこの影響を受けていると推測される（図2）。

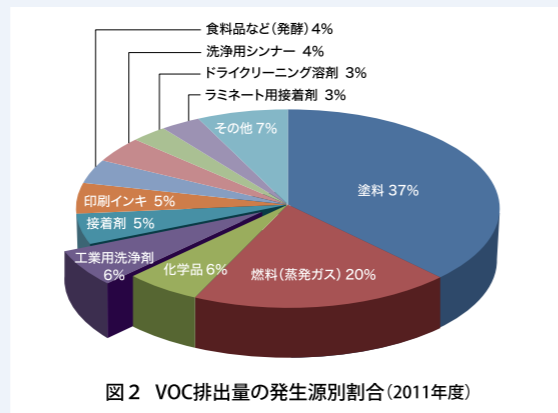


図2 VOC排出量の発生源別割合 (2011年度)

2) 塩素系・臭素系洗浄剤にかかわる動き

厚生労働省では、労災保険制度の補償対象となる疾病

について「職業病リスト」として定めており、2013年10月に改定され、新たに21疾病が追加された³⁾。中には洗浄剤として使用されることが多い「1,2-ジクロロプロパン」、「ジクロロメタン」、「1-プロモプロパン」などが含まれる。1,2-ジクロロプロパンおよびジクロロメタンは長年塗料や印刷工場でのインクの洗浄・払拭作業に使用されてきた物質であるが、大量曝露により胆管がんを発症する恐れがあるとされている。

一方、1-プロモプロパンは、塩素系やフッ素系の代替洗浄剤として近年注目されていた臭素系洗浄剤の主成分である。しかし、蒸気や霧状微粒子の吸入、または皮膚への接触により健康影響を生ずる可能性があるとして、米国連邦労働安全衛生庁は2013年7月に健康障害を予防するための緊急警告を発出している。厚生労働省は、日本国内においても曝露をできるだけ低減するよう注意を呼びかけており⁴⁾、塩素系・臭素系ともに今後の使用量に影響することが予想される。

3) 毒物及び劇物指定令の一部改定

2013年7月、毒物及び劇物指定令の一部が改正され、テトラメチルアンモニウム=ヒドロキシド（TMAH）及びこれを含有する製剤が毒物に指定された⁵⁾。

TMAHはフォトレジスト現像液に使用されるほか、アルカリ洗浄剤にも使用されている。無機アルカリに代わる強アルカリ成分として有効的に使用されてきたが、今回の毒物指定を受け、使用を控える動きがみられる。

2. 水系洗浄剤の可能性

洗浄剤の市場について、2008年度の実態調査⁶⁾によれば、工業用洗浄剤全体の出荷量は約14万トンであり、そのうち塩素系溶剤が約4.2万トンで最も大きな割合を占めて

いる。さらに炭化水素系溶剤なども合わせると、溶剤系洗浄剤の出荷量は洗浄剤全体の約7割を占めていることがわかる（図3）。

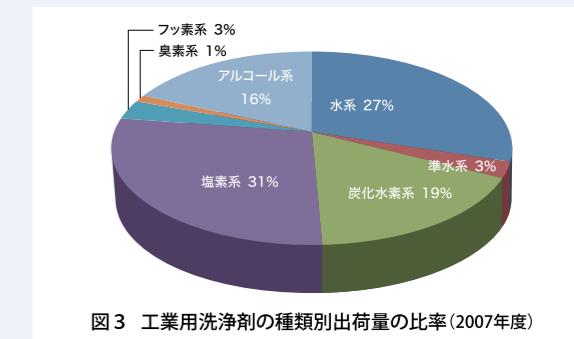


図3 工業用洗浄剤の種類別出荷量の比率 (2007年度)

一般的に溶剤系洗浄剤は油性汚れに対する洗浄性に優れ、金属を腐食しない、乾燥が容易などの利点を有する。さらに蒸留再生可能なものも多く、排出量を抑えることで環境負荷を軽減することも可能である。しかし先述の通り、溶剤系洗浄剤には人体への有害性が懸念される物質も多く、適切な管理が必要である。

昨今の環境保全や安全衛生に対する考え方、上記の例にみる法規制の動きなどから、今後ますます安全性への意識が高まることが予想され、より安全な洗浄剤の開発が必要となる。

この解決策の1つとして、水系洗浄剤が挙げられる。水系洗浄剤は、水と界面活性剤、アルカリ成分などのビルダーから構成され、その配合処方は自由度が高い。法規制の対象となる物質を含有しない処方、生分解性を考慮した処方など、さまざまな設計が可能である。

現在、水系洗浄剤も種々の課題を抱えているが、処方次第ではこれらの課題も改善することが可能であり、環境や安全性に配慮できる洗浄剤として、今後多くの分野で使用される可能性を秘めている。

3. 当社の水系洗浄剤

当社では基盤となる界面活性剤技術を活かし、長年にわたり洗浄剤の研究開発を行っている。界面活性剤やビルダーなどの配合技術を駆使した水系洗浄剤は、用途や目的に合わせてさまざまな性能を付与することが可能である。以下にその例を示す。

1) 界面活性剤の配合技術と洗浄性

洗浄剤に対する要求性能は使用される分野により大きく異なる。例えば、金属・鉄鋼関連分野において加工油を洗浄する場合、一般的には脱脂力や液寿命が重要視されるが、電子材料分野で極微量の汚れを洗浄する場合、対素材性や微粒子除去性、すすぎ性が重要となる。

対象となる「汚れ」と「素材」に合った洗浄剤を適切に選択することで、洗浄剤の性能を最大限に活かすことができる。洗浄性については洗浄試験で確認を行う必要があるが、除去対象が加工油などの場合、洗浄性を推測する1つの方法として、界面張力の測定が有効である。基本的には、高い洗浄性能が得られる水系洗浄剤は、対象となる加工油などに対して低い界面張力を示す場合が多い。

図4は加工油に対する各洗浄剤の界面張力と、その洗浄剤で実際にアルミ部品を洗浄した後、部品に残る加工油残渣を定量した結果である。この場合、中性洗浄剤Bが最も低い界面張力0.7mN/mを示し、それとともに非常に優れた洗浄性を発揮していることがわかる。

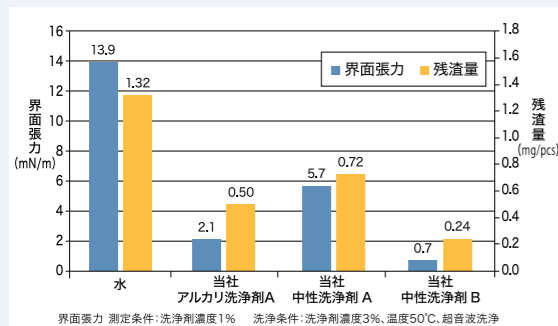


図4 加工油に対する界面張力と洗浄性

逆に5.7mN/mを示した中性洗浄剤Aでは加工油の残渣量が0.72mg/pcsと中性洗浄剤Bに比べて3倍も多い結果となり、界面張力と洗浄性の間に一定の相関性を確認することができる。

界面張力の低下には界面活性剤の存在が大きく影響しており、その種類によって界面張力の値は大きく変わる。つまり、界面張力の低下に優れた界面活性剤を洗浄剤中に配合することで、洗浄性の向上を期待することができる。

図5は自動車用アルミ部品を実際に洗浄した結果である。除去対象となる汚れは切削油で、超音波洗浄後に油分の定量を行っている。予めこの切削油に対して種々の界面活性剤で界面張力を測定し、有効だと思われるものをベースに洗浄剤を作製し、溶剤系洗浄剤との比較を行った。

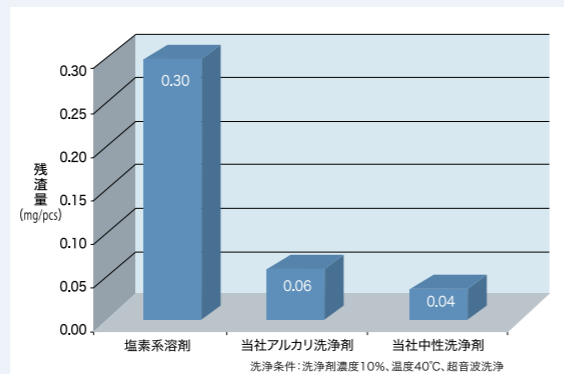


図5 塩素系溶剤との洗浄性比較

一般的に溶剤系洗浄剤は油性汚れの除去性、微細な隙間への浸透性に優れているが、適切な水系洗浄剤を使用することにより、さらに効果的に油分を除去することが可能となる。また、油の洗浄においては、けん化作用やビルダー特性などから中性洗浄剤よりもアルカリ洗浄剤のほうが有利な場合も多いが、最適な界面活性剤を配合することで、より安全性の高い中性系でも優れた洗浄性能が発揮される。

2) 防錆性の付与

金属洗浄の中でも鉄鋼や炭素鋼などの錆びやすい鉄系素材の場合、洗浄・すすぎ・乾燥時における錆の発生を抑えるた

めに工夫が必要である。一般的に、鉄系素材はアルカリ性のpH領域において発錆しにくいいため、洗浄にはアルカリ洗浄剤を使用し、すすぎ工程には水溶性防錆剤が使用されることが多い。

鉄系素材は現在も多くの分野で使用されているが、近年、自動車業界を中心としてアルミ素材への代替が進んでいる。車体を軽量化し、燃費を向上させることで、CO₂や排ガス量を削減することが目的である。しかし、アルミ素材は鉄系素材とは異なり、逆にアルカリ性の領域では溶解・腐食してしまうため、一部のケイ酸アルカリ系を除いて、基本的にはアルカリ洗浄剤は使用できない。そのため、対象の金属に合わせて都度洗浄剤を変える必要性が生じる。

そこで、当社は水溶性防錆剤の知見を活かし、この問題を解決するために防錆性能を有する中性洗浄剤を開発した。中性系であるためアルミや銅などさまざまな金属に対して広範囲に使用できる。また防錆性も有するため、一般的な中性洗浄剤ではエアブロー後瞬時に発錆する鋳鉄においても、効果的に錆を抑制することができる(図6)。

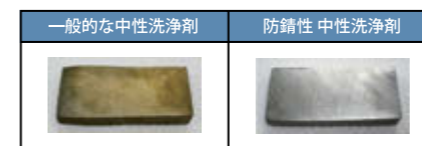


図6 防錆性確認試験(鋳鉄を使用して評価)

3) すすぎ性

近年、電子材料や精密機器の分野では、洗浄剤自体のすすぎ残りが問題となることが多い。

この問題を解決するには、洗浄剤を構成する成分の分子構造や官能基などを考慮し、すすぎ性を確認した上で洗浄剤を設計する必要がある。

同程度のHLB値をもつポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤を例にあげると、疎水基の炭素数や分岐の有無によって、すすぎ性が大きく異なることが確認できる(表1)。水溶性が高く、かつ素材に対して吸着などを起こさない成

分で構成された洗浄剤は、すすぎ工程で素早く素材の表面から除去され、すすぎ残りを低減することが可能となる(図7)。これは被洗浄物の品質向上だけでなく、すすぎ槽の削減やすすぎ時間の短縮など、工程短縮にもつながる。

表1 ガラス基板に対する非イオン界面活性剤のすすぎ性

| 親水基 | HLB | 疎水基 | | |
|------------|-----|-------|------|---------|
| | | イソデシル | ラウリル | イソトリデシル |
| ポリオキシエチレン鎖 | 約10 | × | × | × |
| | 約12 | △ | ○ | △ |
| | 約13 | ○ | ○ | ○ |

評価：(優れる) ○ > △ > × (劣る)

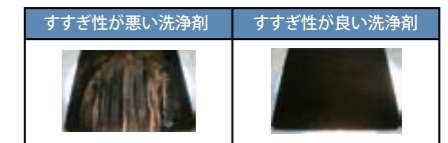


図7 すすぎ性確認試験(ガラス基板を使用して評価)

4. おわりに

洗浄剤は古くからさまざまな分野で使用され、製品の清浄度や信頼性の向上に役立ってきた。近年では化学物質に対する規制が厳しくなり、環境負荷軽減や安全性が求められるうえに、性能面についても要求レベルがさらに高まっている。こうした状況の中、双方の要求を満たす洗浄剤として、水系洗浄剤にさらなる期待が寄せられる。

今後とも界面活性剤事業で培った技術と知見により高品質かつ安全性の高い洗浄剤の研究開発を進めていきたい。

参考文献

- 揮発性有機化合物(VOC)対策 環境省HP
- 産業構造審議会 産業技術環境分科会 産業環境対策小委員会(第1回)議事次第 平成25年11月8日
- 職業病リスト 厚生労働省HP
- 1-プロモプロパンによる労働災害防止について(要請) 厚生労働省労働基準局安全衛生部 平成25年9月19日
- 毒物及び劇物指定令の一部改正について(通知) 厚生労働省医薬食品局長 平成25年6月28日
- 平成20年度化学物質安全確保・国際規制対策推進等(工業用洗浄剤の実態調査)調査報告書 みずほ情報総研株式会社(経済産業省委託調査報告書) 平成21年3月