



# 界面活性剤の環境配慮と新しい機能追求 理想材料を追求するアプローチ

橋本 賀之 はしもと まさゆき

機能化学品研究所 界面活性剤研究グループ グループリーダー

界面活性剤はさまざまな産業分野で使用され、また、業務用や家庭用製品の配合成分として我々の身近で幅広く使用されている。界面活性剤に要求される機能は、湿潤・浸透、起泡、乳化、分散、可溶化、洗浄、潤滑、帯電防止など多岐にわたり、長年にわたって各種製品の付加価値向上や製造合理化に寄与してきた。一方で、その機能を十二分に引き出す方策として“使い手の経験や勘”に頼ってきたことも否定できない。近年、生産プロセスの高速化や新たな付加価値付与、さらには次世代素材の創製に際して界面活性剤の利用範囲は広がっている。

従来の界面活性剤やその利用に関するノウハウが通用しない場合が多く見られるようになってきた。需要家ニーズの多様化や先端産業分野への界面活性剤の利用を考えた場合、従来の「万能型」界面活性剤では性能面で充分満足できるものではなく、今後は必要な機能を最大・最適化した「機能追求型」の界面活性剤の開発が求められている。本稿では新しい界面活性剤が誕生するその開発契機に触れながら、今後の界面活性剤のあり方について論じたい。

## 1. 環境にまつわる諸問題と界面活性剤の開発

近年、世界的に生態系保全への意識が高まり、化学品の開発、使用は世界的視点でその環境適合性が一層求められる状況にある。一方で、界面活性剤に目を向けてみると、その開発の歴史は環境問題と深いつながりがある。

長い歴史をもつ石けんに対して合成系界面活性剤の歴史は、はるかに新しく、第一次、第二次世界大戦中のドイツで油脂の供給不足から石油由来原料の使用が検討され、合成系界面活性剤の合成・応用研究が急速に発展した。今日までに数多くの界面活性剤が開発され、実用されている。新しい界面活性剤の開発の背景には、機能追求はもとより、環境にまつわる諸問題への対応が新たな界面活性剤を生む原動力となっている。

## 2. 界面活性剤の環境対応と高機能化

国内では、内分泌攪乱作用問題（1998年）を契機に幅広く使用されてきたノニルフェノールエトキシレート（NPE）の代替を目的とした製品が数多く開発された。

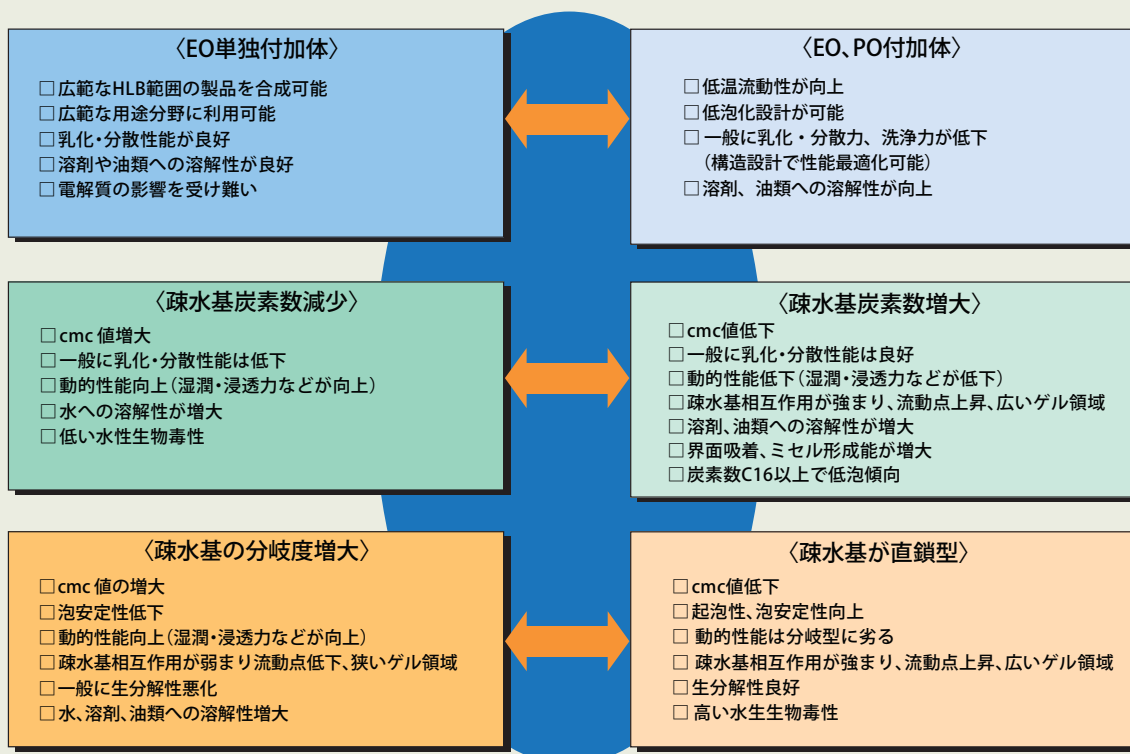
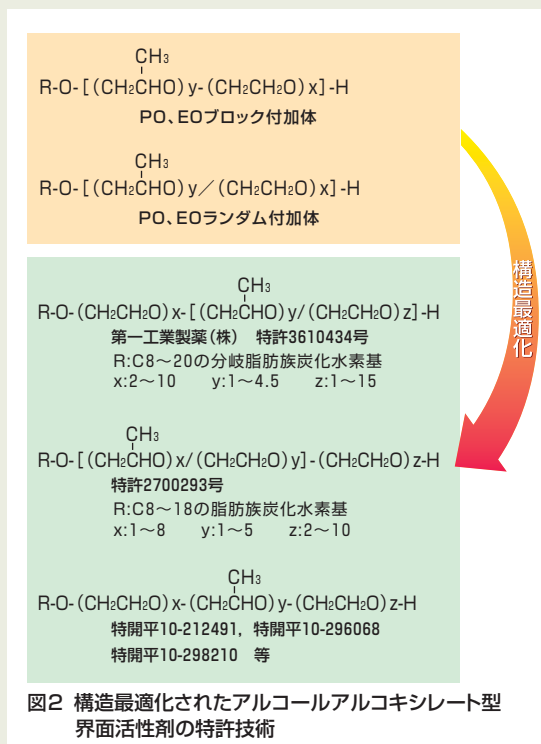


図1 アルコールアルコキシレート型界面活性剤の構造と一般的な化学特性

これを機に界面活性剤の多様化が一気に進む結果となった。ここでは「環境配慮型」と「機能追求型」の二極化したエトキシレート型界面活性剤を例に挙げ、その特徴を概説する。

### 1) 環境配慮型界面活性剤の特徴

環境配慮型のアルコールエトキシレート(AE)は、天然由来またはオキシ法由来(主に2-メチル分岐体と直鎖体の混合物)の炭素数12~15の高級アルコールにエチレンオキシド(EO)を付加重合させて得られる製品が主流である。AE型界面活性剤は界面活性能のバランスが良く、広範な用途で使用されているが、NPE代替として見たとき、既存のAE型界面活性剤では代替が困難なケースがあった。界面活性剤メーカー各社は所望する機能や応用特性を最大化するために疎水基の構造と親水基部分のエチレンオキシド(EO)、プロピレンオキシド(PO)の付加形態を最適化した製品を開発している。アルコールアルコキシレート型界面活性剤の構造と一般的な化学特性について体系的に整理した(図1)。代表的な特許技術は図2の通りである。



当社では独自の構造設計ノウハウから、疎水基構造とアルキレンオキシドの付加形態を最適化し、乳化力向上や洗浄力向上、低泡化などを実現したいいくつかの製品群を製造している。さらにエネルギーコスト削減やコンパクト化・高濃度化を実現するため、低温流動性やゲル化挙動を改良した製品もラインアップしている(図3)。

### ノイゲンLF-80X

温度(℃)	界面活性濃度(wt%)									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
80	C	C	C	C	C	C	C	C	C	L
60	C	C	C	C	L	L	L	L	L	L
40	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L
25	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L
10	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L
0	L	L	L	L	L	L	L	L	L	P
-5	L	L	L	L	L	L	L	L	L	P

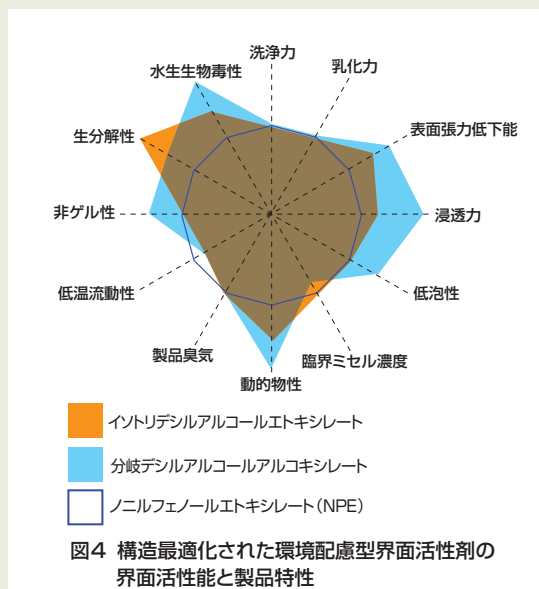
### DKS NL-70

温度(℃)	界面活性濃度(%)									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
80	C	C	C	L	L	L	L	L	L	L
60	C	L	L	L	L	V	V	V	L	L
40	L	L	L	V	V	V	V	V	L	L
25	L	L	L	G	G	G	V	V	L	V
10	L	L	L	G	G	G	V	V	L	P
0	L	L	L	G	G	G	G	V	G	P
-5	L	L	L	G	G	G	G	G	G	P

L:均一溶液 C:白濁 C:わずかに白濁 V:高粘度 G:ゲル状 P:沈殿

図3 非イオン界面活性剤のゲル化領域(一例)

当社では分岐構造を有する合成アルコール由来であっても疎水基を選択することにより、易生分解性と低い水生生物毒性を両立できることを示唆したTaegerらの研究成果<sup>1)</sup>に着目して、世界的視点で環境配慮を指向したAE型界面活性剤の開発を積極的に行なっている。構造最適化されたイソトリデシルアルコールエトキシレートや分岐デシルアルコールアルコキシレートの界面活性能とその特性を図4に示した。これらは環境配慮と高い界面活性能を両立するユニークな界面活性剤として各種用途で利用されている。



## 2) 「機能追求型」の界面活性剤

前述の通り、NPE代替を主眼にしたとき一般的なAE型界面活性剤でNPEの性能をそのまま代替することは容易でない。それはNPEがもつフェノール骨格の効果を炭化水素基で代替できないためである。特に、乳化、分散用途や乳化重合用としては、困難であり、これらの用途分野向けに乳化、分散性能に主眼を置いて設計されたフェノール誘導体を原料とするエーテル型界面活性剤の一群がある。これらフェノール誘導体はいずれも内分泌攪乱作用の懸念があるアルキルフェノール骨格とは構造を異にしていることから多方面で使用されつつある。

公開特許や各種文献から、疎水基原料としてスチレン化フェノールやベンジル化フェノール、p-クミルフェノールなどが検討されているが、性能、原料汎用性の点からスチレン化フェノールが最も多く使用されている。スチレン化フェノール系の界面活性剤はその分子骨格中の芳香環の特性から種々の油類や溶剤類、樹脂類との親和性や界面吸着性が良好であり、乳化剤や可溶化剤、脱脂剤、さらに有機、無機微粒子に対して良好な分散性能を示す。

## 3) 反応性乳化剤

従来型の界面活性剤が本質的に抱えていた技術課題を解決した多機能型界面活性剤として、反応性乳化剤 (Polymerizable Surfactant) がある。反応性乳化剤は、乳化重合法で合成ゴムや合成樹脂、水性塗料、粘接着剤向けのラテックスやエマルジョンを製造する際に使用されている。反応性乳化剤は、ラジカル重合性の反応性基を分子内にもつ界面活性剤で、乳化重合反応初期にはモノマーの乳化剤として機能する。

その後、反応の進行にともなってモノマーと共重合してポリマーに取り込まれるよう設計された多機能型の界面活性剤である。反応性乳化剤とその応用技術は日本が世界をリードする形で技術発展してきた領域であり、引き続き欧米をはじめアジアの国々でもその使用技術は発展伸長するものとする。

当社の反応性乳化剤は、アリル基をもつアクアロンKHシリーズとプロペニル基を持つアクアロンHS、BC、RNシリーズとからなる。アクアロンKHの構造を示す(図5)。

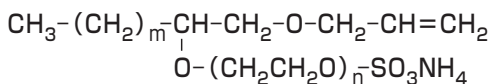


図5 アクアロンKHの構造式

一般に乳化重合工程では乳化剤は必須成分であり、得られたポリマー粒子は乳化剤により分散安定化されている。通常、乳化剤はポリマー粒子表面に物理吸着しているだけで離脱が容易に起こるため、エマルジョンの泡立ちや機械的安定性不足の原因となる(図6)。

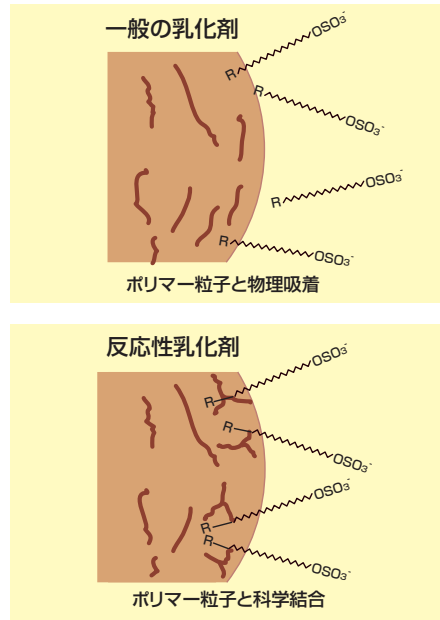


図6 ポリマー粒子の表面状態

一方、反応性乳化剤では乳化剤がポリマー粒子表面に化学結合しているために低泡性で機械安定性に優れたエマルジョンが得られる。また、一般的な乳化剤を用いた塗膜は、乳化剤が塗膜表面にブリードアウトして塗膜の耐水性を悪化させるが、反応性乳化剤を用いると耐水性に優れた塗膜が得られる(写真1)。



蒸留水に48時間浸漬(25℃)  
樹脂組成:St/BA=1/1  
製膜条件:膜厚 80μm(dry), 40℃×60min.

写真1 アクアロンKHを使用した塗膜の耐水性

反応性乳化剤は、従来、界面活性剤が本質的に抱えていた技術課題を解決するためのソリューションとして今後もその利用価値は高まるものと思われる。

### 3. 界面活性剤技術によるソリューション

#### 1) 界面活性剤の動的特性

界面活性剤を取り扱う際、実験室での性能と実製造での性能に違いがあるという問題に直面し、処方の見直しや使用条件の最適化などに多大な労力を費やしてきた。スケールアップに際しては、物理的・機械的な因子が大きく影響することはもちろんであるが、界面活性剤の微視的な挙動解析やその使用環境に関する解析の軽視があげられる。

近年、界面活性剤の挙動解析に時間軸を加え、刻々と変化する環境変化に対する動的挙動解析が盛んに行われている。また、生産プロセスの高速化に加えて次世代素材製造に関わる技術革新や生活関連商品でも新しい付加価値創製の要求は著しい。

たとえば、塗料の高速コーティング、紙や繊維の高速加工、硬質表面のスプレー洗浄、乳化・分散体の調製、顔料・多孔質材料の湿潤・浸透、起泡・消泡コントロールなど、界面活性剤の動的挙動はその機能発揮に大きく関与している<sup>2)</sup>。

当社では界面活性剤の構造とその動的挙動解析に関する研究の蓄積から、今では産業用工程薬剤や工業用洗浄剤、乳化剤、乳化重合用乳化剤などの分野で顧客の技術課題に対して動的特性を利用したソリューションを提供することに成功している。

#### 2) 界面活性剤の新しい領域

近年、界面活性剤についてその分子構造と機能を細分化してその挙動解析する研究が盛んに行われている。AcostaとUchiyamaら<sup>3)</sup>はマイクロエマルジョン調製におけるHydrophilic Linkerの役割について可溶性や界面張力低下能の測定から油水界面での挙動を解析して、Co-surfactantやHydrotropeと区別してその機能を説明している。Graciaaら<sup>4,5)</sup>はLipophilic Linkerの役割について界面活性剤の油水界面への相互作用や可溶性に与える影響から解析を行っている。

最近、従来大半を占めてきた水系での利用に加えて、非水系分散や樹脂、塗膜、フィルムの表面改質や機能化の領域で界面活性剤の役割が見直されている。また

さらに、先端分野や新素材創製など未知の領域での界面活性剤の利用機会が増加している。当社では新たな領域で顧客の技術課題に対して界面活性剤を利用したソリューションの提供を目指し、研究開発を続けている。今後、その過程で新たなコンセプトの界面活性剤の創製や新たな機能の発見、利用範囲の拡大に期待している。

#### 4. おわりに

近年、化学品の環境配慮は必須の条件となり、これは今後の界面活性剤開発とは切り離せない。一方、近年の需要家ニーズの多様化や先端産業分野への界面活性剤の利用を考えた場合、従来の「万能型」界面活性剤では対応しきれないケースが頻発している。

今後の界面活性剤は、その機能を細分化した中で最新の学術の見地や評価手法を駆使して新たな機能や特徴を見出し、必要な機能を最大・最適化した特徴ある界面活性剤の開発とその利用が求められていると考える。

次世代でも界面活性剤の利用技術が需要家の新しい価値の創製に寄与し、顧客の成功に大きく関わり続けることを祈念する。

#### 参考文献

- 1) U.Kaluza, K.Teager, Tenside, Surfactants, Detergents 33, 1 (1996)
- 2) 第一工業製薬 社報No.536 春号
- 3) E.Acosta, H.Uchiyama, D.A.Sabatani, J.H.Harwell, J.Surfact. Deterg. 5, 2 (2002)
- 4) A.Graciaa, J.Lachaise, C.Cucuphat, M.Bourrel, J.I.Salager, Langmuir 9, 669 (1999)
- 5) A.Graciaa, J.Lachaise, C.Cucuphat, M.Bourrel, J.I.Salager, Langmuir 9, 3371 (1993)