



フッ素溶剤用洗剤の開発

杉野 真吾 すぎの しんご

ゲンブ株式会社 研究部

洗い上がりの衣服ほど、清潔感を感じるものはない。人の生活のなかで不可欠な要件として、衣・食・住がある。衣すなわち服を着て生活することは、食・住の前に位置する。食べること、住むことの前にある理由は、衣は他の動物が必要としない要件である。人が生きていくうえで社会的な意味や価値が、最重要視されるといわれている。人が人として生活するのは、他の動物とは異なり、衣が大切であるとの示唆である。われわれの大切な衣服を、きれいで清潔、そして安全性を長く保つことが、クリーニングの役割である。この専門家による作業では、衣服ごとに合致した細かなノウハウを駆使して、日々技術の研鑽が行われている。また近年、クリーニング業における社会的な役割として、省資源を目標にする衣服のリユースの推進が呼びかけられている。衣服を大切に長く着るために、クリーニングで適切にメンテナンスを行い、リユースに導くことが循環型社会の実現へのひとつの道筋と考える。本稿では、ドライクリーニングがおかれている環境とともに必要不可欠な洗浄剤について紹介する。

1. ドライクリーニングのはじまり

ドライクリーニングは1825年フランス人によって開発された。最初は松脂から得られる揮発性の精油であるテレピン油を使用し、溜めた槽の中に衣服を浸し、洗った後、吊るして乾燥させる方法であった。その後、溶剤はテレピン油からベンゼンに代わり、さらにベンゼンより毒性の低いケロシンへと変遷してきた。また1892年には、ドイツ人によってドライクリーニング用洗剤が開発され、静電気の抑制ができ、同時に機械化が進んだ(図1)。

一方、日本では1900年代初めに横浜でドライクリーニングが始まり、たらいにガソリンを溜めて衣服をその中に浸漬させて洗浄していた。ドライクリーニング用洗剤は、クリーニング業者自身が製造し使用していたが、1919年に国内初となるドライクリーニング用洗剤、ベンジンソーブ

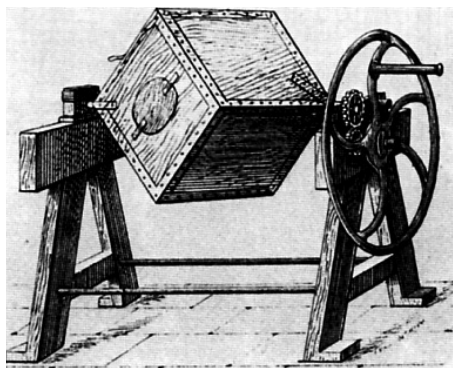


図1 フランスでの初期のドライクリーニング機³⁾

が第一工業製薬(株)から発売された。その後、ドライクリーニングが普及すると共にクリーニング所の火災が多発し、問題が浮き彫りになった。言うまでもなく、引火しやすいガソリンを使用し洗浄していることが、一番の原因であった。このため1928年にドライクリーニング用の洗浄溶剤(揮発油)の規制が始まった。この規制により不燃性溶剤の開発と引火点のより高い石油系洗浄溶剤の使用が加速した。具体的には、四塩化炭素やトリクロロエチレンなどの不燃性溶剤とガソリンより引火点の高い米国製ストゥダードソルベントという洗浄溶剤の使用で解決した。

その後、1948年に消防法が施行され、1950年にドライクリーニング業が法的な規制を受けるクリーニング業法が成立し、近代的ドライクリーニングの幕開けとなった。当時、使用していた米国製溶剤が国産溶剤に置き換わり、繰り返し使用するドライクリーニング洗浄溶剤の浄化方法の開発が加速された。洗浄溶剤の蒸留や吸着剤の使用、ろ過フィルターなどを用いて洗浄溶剤を浄化した。これに伴いドライクリーニング洗剤も、ベンジンソーブから合成洗剤へと変わり、洗浄能力の向上と同時にドライクリーニング用帯電防止剤、柔軟剤、はっ水剤などの仕上げ剤や加工剤が製品化され、高付加価値、高機能クリーニングへと変遷した^{1,2)}。

2. 業務用クリーニングの特長と洗浄溶剤

一般的に業務用クリーニングは、ランドリーとドライクリーニングに大別できる。ランドリーは、家庭での洗濯に似ており水と洗剤を使い洗濯機で洗浄する。家庭と異なる点は、より効率の高い装置と業務用洗剤を用いることである。具体的には、洗濯機も大型であり処理量も高い。さらに蒸気で40℃から60℃程度に加温した水を用い、一般的に業務用洗剤は家庭用洗剤よりアルカリ剤を多用することで洗浄性の向上を実現している。

一方、ドライクリーニングはウールやシルク、レーヨンなどデリケートな繊維を専用の洗浄溶剤で安全に洗浄するために開発された洗浄方法である。ウールやシルク、レーヨンなどは、ランドリーすなわち水洗いでは生地をいためたり、シワの発生、色落ち、縮みが発現しやすい。ドライクリーニングが有効な衣服は、スーツ、ドレス、セーター、コート、舞台衣装、着物が挙げられる。洗剤はドライクリーニング専用洗剤を使用し、油汚れは落ちやすいが水溶性の汚れは落ちにくいというランドリーとは逆の特徴がある。一方、環境保全の観点からもドライクリーニング用洗浄溶剤は、繰り返し洗浄溶剤を使用することから溶剤の浄化などの管理が必要となる。

現在国内でもっとも多く使われているのが石油系溶剤で、ドライクリーニングでは88.2%を占めている(図2)。

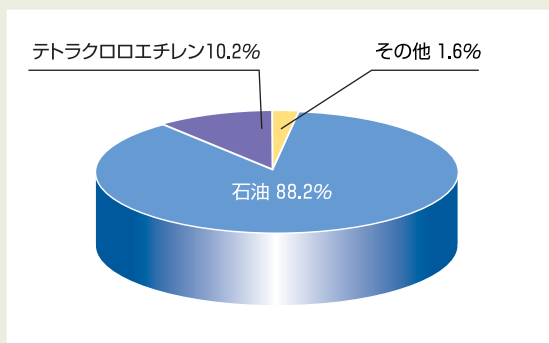


図2 ドライクリーニングにおける溶剤別構成⁴⁾

私たちの生活に身近な灯油やガソリンに近い溶剤である。石油系溶剤は引火性を持ち消防法、建築基準法など法規制を受ける。取り扱いには、専門の知識と注意が必要で、ドライクリーニングにおいても乾燥工程に比較的長い時間が必要となり、フッ素系、塩素系合成溶剤に比べると生産性が低く、また乾燥が不十分の場合は、化学火傷を引き起こすことがある。

次に多いのが、塩素系溶剤の代表であるテトラクロロエチレンである。通称パークレンと呼ばれ、無色透明の液体でエーテル様の臭いを有し、揮発性、不燃性、水に難溶を示す。この洗浄溶剤は、ドライクリーニングでは10.2%を占めており、他の洗浄溶剤と比べて洗浄力が優れている。しかしながら、衣服に加工されているポリウレタン樹脂や一部染料に対し大きな影響を与え、クリーニング事故につながる可能性が高い。加えて人に対する急性毒性が高く、水質汚染、土壌汚染、地下水汚染に対し厳しい規制を受ける。

その他の洗浄溶剤として1.6%程度ではあるが、さまざまなものが存在する。非危険物で乾燥が速く生産性に優れるフッ素系溶剤HCFC225は、オゾン層を破壊するため2020年までの製造中止が決定している。このHCFC225の代替が検討されている。たとえば、非危険物相当でオゾン層を破壊することなく、乾燥時間が速く、生産性に優れるフッ素系溶剤HFC365mfc、さらには危険物ではあるが環境にやさしく化粧品基材でもあるシリコン溶剤、柑橘類由来のリモネンを主成分とするオレンジオイル、また使用数量は少ないがパークレンより洗浄性に優れ、非危険物の臭素系溶剤などがある。このなかで近年、注目されているのがフッ素系溶剤HFC365mfcである。

3. フッ素溶剤用洗剤の開発

ドライクリーニングは、洗浄溶剤だけでは、衣服に対する洗浄力が低く、静電気の発生が回避できない。さらに

風合いも硬くなる。これらを補うのが洗剤の役割である。先に述べた洗浄剤HFC365mfcに業界で先駆けて着目し、専用洗剤の開発に着手した。

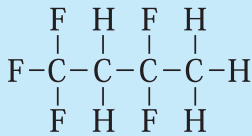


図3 HFC365mfcの構造式

HFC365mfcは図3に示す構造で、1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンと称され、仕上がりが良好で無臭、衣服をいためないという特長を有する。さらにオゾン層破壊係数が0と評価され、アメリカ環境局の代替品プログラム(SNAP)の対象品として認可されている。国内でもグリーン調達プログラムに挙げられることが多くなっている。このような環境にやさしい洗浄剤の特長を最大限生かしつつ、ドライクリーニングで求められる性能をすべて満たしたHFC365mfc用洗剤フッ素溶剤用洗剤を開発した(表1)。洗浄剤に洗剤を添加することによる効果を確認するため、人工的につくった汚染布を用い、洗浄後の反射率を測定し、洗浄率を求めた(式1)。

| | |
|------|------------------------------|
| 外 観 | 淡黄色透明液体 |
| 成 分 | 界面活性剤(非イオン、カチオン)、抗菌剤、グリコール溶剤 |
| イオン性 | カチオン性 |
| 比 重 | 0.97 (g/ml) |

表1 フッ素溶剤用洗剤の性状

$$D(\%) = (R_w - R_s) / (R_o - R_s) \times 100 \quad (\text{式1})$$

原布反射率(汚れを付けていない布): R_o

汚染布反射率(汚れをつけた布): R_s

洗浄後の反射率: R_w

洗浄率: $D(\%)$

溶剤のみと溶剤にフッ素溶剤用洗剤を0.2Vol%添加し、洗浄性能の差を測定した。ウール乾式で溶剤のみより10%程度、ウール湿式でも5%程度洗浄性が向上している(図4)。

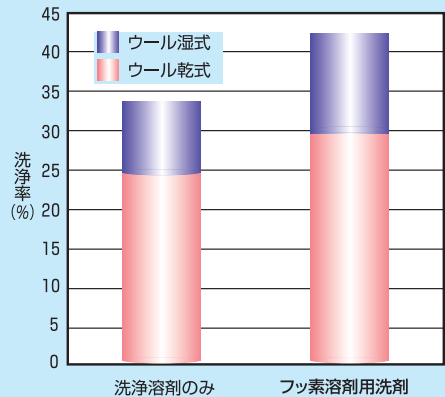


図4 洗剤添加による洗浄効果

風合い評価は実際に洗浄した布を手で触って評価した。洗浄剤のみでは脱脂力によりゴワゴワした手触りになったが、フッ素溶剤用洗剤を0.2Vol%添加したものは布がふっくらと柔らかい手触りとなり柔軟性も付加された。

次に、ウール、ポリエステルなど繊維別の静電気発生

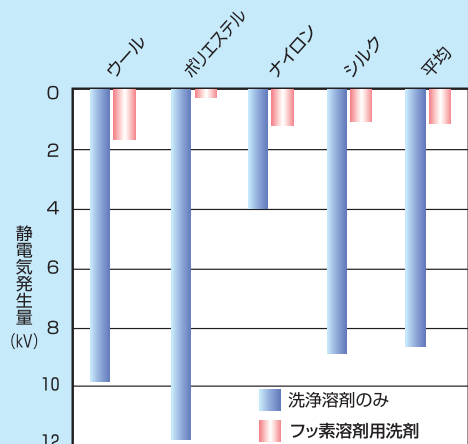


図5 繊維別静電気発生量

量を図5に示す。洗浄溶剤に洗剤を0.2Vol%添加し測定した静電気発生量を赤色で、洗浄溶剤のみを青色で示した。一番右には平均値を示した。表2にもあるように洗浄溶剤のみの洗浄では、いずれの繊維においてもかなり高い値を示している。特にポリエステルについては10.0kVを超えている。これはスパーク(火花)が生じるレベルで、人体に対しても電撃や痛みを与える。

| 電位 [kV] | 電撃の強さ |
|---------|----------------------|
| 1.0 | まったく感じない |
| 2.0 | 指の外側に感じるが痛まない |
| 3.0 | 針で刺された感じを受け、チクリと痛む |
| 5.0 | 手のひらから前腕まで痛む |
| 6.0 | 指が強く痛み、後腕が強く感じる |
| 7.0 | 手のひらから前腕までしびれた感じを受ける |
| 8.0 | 手首が強く痛み、手がしびれた感じを受ける |
| 9.0 | 手のひらから前腕までしびれた感じを受ける |
| 10.0 | 手全体に痛みと電流が流れた感じを受ける |
| 11.0 | 指が強くしびれ、手全体に強い電撃を感じる |
| 12.0 | 手全体に強打された感じを受ける |

表2 人体の帯電と痛みの感覚⁵⁾

一方、表2よりおおむね2.0kV以下であれば静電気の影響は少ないと考えられるが、フッ素溶剤用洗剤で洗浄したものは高い値でもウールの1.6kV、平均で1.0kVでいずれも帯電量が低い。つまりフッ素溶剤用洗剤を入れることにより静電気発生が抑制されていることがわかる(図5)。

実際に多くの需要家がフッ素溶剤用洗剤の特長を理解し、使用している。洗浄している衣服はセーター、スーツ、コートなどの一般洗濯物やウエディングドレス、和服などの貸衣裳、テーマパークのパレードやアトラクションで用される従業員衣裳など多岐にわたっている。

4.おわりに

ドライクリーニングにとってさまざまな利点を持つHFC365mfcは非危険物で法規制が少ない。しかし、HFC365mfcやHFC365mfc用洗濯機も高価であるため、ドライクリーニング機全体でHFC365mfcはまだ1%も導入されていないと推察される。しかし今後クリーニング業界の発展に欠かせないキーワードである環境保全を満たすべく、環境にやさしく、非危険物であるHFC365mfcがクリーニング業にいっそう広がりを見せ、フッ素溶剤用洗剤を用いた高品質ドライクリーニングが行われると共にクリーニング業界の今後のさらなる発展に寄与することを期待する。

参考文献

- 1) 石油ドライクリーニングマニュアル、ドライクリーニング研究会石油研究部会
- 2) 全国クリーニング生活衛生同業組合連合会、クリーニングの基礎知識 厚生労働省認定教科書
- 3) 沿革史と震災10年のあゆみ、兵庫県クリーニング生活衛生同業組合
- 4) 引火性溶剤管理ワーキングチーム報告書、厚生労働省健康局生活衛生課
- 5) 静電気安全指針、独立行政法人労働安全衛生総合研究所

用語説明

ウール湿式：溶剤に汚れを溶かしウールを浸して人工的に汚した汚染布
ウール乾式：ウールに汚れを擦り付けて人工的に汚した汚染布

オゾン層破壊係数：大気中に放出された単位重量の物質がオゾン層に与える破壊効果を、トリクロロフルオロメタン(CFC-11)を1.0とした場合の相対値

化学火傷：薬剤(溶剤)によって数時間にわたって徐々に組織が損傷すること