

科

学

技

術

# アルカリセルラーゼを含有した 衣料用高密度洗剤の開発

= High-density detergents containing alkali cellulase ; by Moriyasu Murata et al.

村田 守康\*1 伊藤 達\*2 井上 恵雄\*3 佐々 嘉正\*4 松本 忠雄\*5

科

学

技

術

## 1. はじめに

昭和62年4月に発売された新型(高密度)洗剤“アタック”は、新洗浄成分“バイオテックス(アルカリセルラーゼ)”の配合により洗浄力に優れていること、1回当たりの使用量が従来の粉末洗剤の1/4の容量とコンパクトで使いやすいことから、わずか半年でトップシェアとなり、さらに売り上げを伸ばしている。

ここではアタックの技術的特長を中心に紹介する。

## 2. 開発の背景

衣料用粉末合成洗剤(以下洗剤と略す)は、戦後本格的に上梓されてから約35年、年間消費量約65万tの大量消費財に成長した。この間さまざまな改良が加えられ、技術的に完成された成熟商品と見られていた。

その反面消費者からは、家庭洗濯の約7割、混紡衣料を含めると約9割を占める木綿衣料の汚れが落ちにくい、あるいは嵩ぼるので持ち運びや置き場所が不便など、洗剤に対する不満が強く、新しい洗剤が望まれていた。そこで従来洗剤の洗浄力の限界を打破した抜群の洗浄力と、嵩高な従来洗剤を使いやすく持ち運びやすいコンパクトな形態にすることを目標に、技術革新に挑戦した。

## 3. 発想の転換

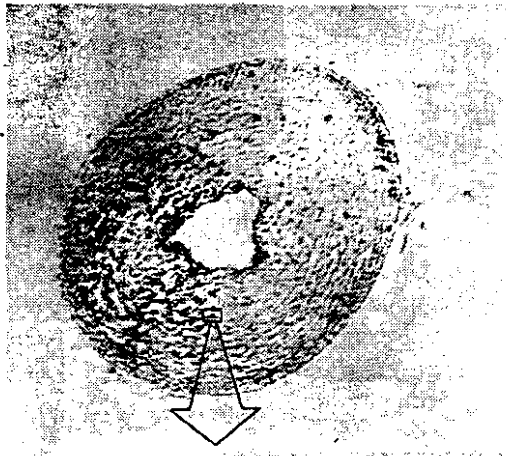
洗剤は一般に、合成界面活性剤、ビルダーなどの主基剤と、必要に応じて蛋白質分解酵素(プロテアーゼ)などの少量添加剤から構成されている。界面活性剤やビルダーは、汚れと繊維間の界面張力の低下、汚れの可溶化・乳化・分散、また酵素は蛋白質汚れの分解作用をそれぞれ有する。いずれも洗剤成分が汚れに直接作用して汚れを落とすという原理に基づいていた。

洗浄力の限界を打破し、優れた洗浄力を得るにはどうしたらよいか?新しい試みの一つとしてリパーゼやアミラーゼなどの酵素も考えてみた。しかしいずれも従来の洗浄原理の延長であり、現状の脱却には至らなかった。そこで、落ちにくい汚れの正体を解析し、そこから新しい洗浄原理を構築すべく研究を始めた。

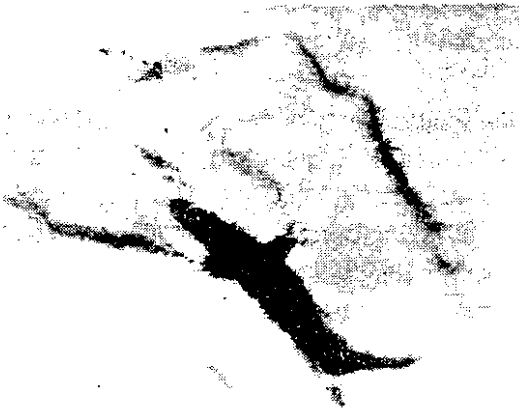
実際に家庭で着用され従来洗剤で洗われた木綿肌着はしだいに黄ばんでくる。この肌着を電子顕微鏡で観察すると、その繊維表面の汚れは充分落ちていないように見える。しかしながら、有機溶剤で汚れを抽出すると油性の皮脂汚れがかなり抽出され、まだかなりの汚れが残留していることが分る。この残留皮脂汚れが黄ばみの原因である。

そこで繊維表面だけでなく木綿の繊維内部も電子顕微鏡、X線マイクロアナライザー、各種の物理化学的手法で観察した。その結果、汚れは繊維表面だけではなく、木綿単繊維(1~2/100mmの直径を持つ一本の綿毛、100本前後が燃り合わされて1本の糸となる)の内部構造にまで侵入し閉じ込められていることが分ってきた(図-1)。

\*1 村田 もりやす 花王鶴橋木第二研究所長  
\*2 いとう すずむ 花王鶴橋木第一研究所GL  
\*3 いのうえ しげお 花王鶴橋島工場課長  
\*4 さっさ よしまさ 花王鶴和歌山第三研究所室長  
\*5 まつもと ただお ニコー製紙鶴取縮役工場長



a. 木綿単繊維断面の拡大（膨潤状態）



b. OsO<sub>4</sub>染色した木綿単繊維内部のTEM拡大図

図一 木綿単繊維断面と単繊維内部に侵入した汚れ

繊維と汚れの間の界面張力の低下、汚れの乳化・分散・可溶化などの洗浄原理に基づく従来の洗剤では、この単繊維内部に閉じ込められた汚れを落とすことは困難であった。しかも落ちにくい木綿衣料の黄ばみや黒ずみは、このような単繊維内部の汚れが原因であった。

従来の洗浄原理から脱却した新しい洗浄原理への発想の転換が必要となった。従来の洗浄成分がいずれも汚れに直接作用して汚れを落とすのに対し、汚れを閉じ込めている繊維そのものに作用して汚れを落とすことはできないだろうか。家庭で洗濯される衣料の9割を占め、汚れが落ちにくいことが知られている木綿繊維（セルロース）に対し、セルロースだけを認識するセルラーゼが洗浄効果を持つのではないかと推定した。

そこで入手可能な市販セルラーゼを洗剤に配合し、その洗浄効果を調べてみた。汚れが泥であっても油脂であっても、木綿衣料に付いた汚れであればセルラーゼによって非常によく除去できることが、いろいろな人工汚染布を使った実験で明らかとなっていた。

ただ、当時は中性や酸性セルラーゼしか入手し得ず、中性洗浄成分にこれらセルラーゼを添加すると添加効果は認められたが、絶対的な洗浄力としては充分でなかった。衣料用洗剤においては、やはり洗浄力のよい弱アルカリ性洗浄成分をベースとして、そこに至適 pH をアルカリ性に持つセルラーゼをさらに加えることがもっとも絶対洗浄力がよくなる方法である（表一）。アルカリセルラーゼを開発することが必要となった。

表一 洗濯処理後の木綿肌着に残留する皮脂量の変化

洗 剤	残留皮脂量	
	累積洗濯回数 4回	10回
従 来 洗 剤	30 (mg/g 繊維)	30 (mg/g 繊維)
アルカリセルラーゼ 配 合 洗 剤	19 (mg/g 繊維)	6 (mg/g 繊維)

#### 4. アルカリセルラーゼの開発

洗剤用プロテアーゼをはじめ工業的に利用可能な酵素は、一般的に微生物によって発酵生産される。世の中に知られているセルラーゼは、そのほとんどが作用至適 pH を酸性側に有す酸性セルラーゼ、ないしは中性セルラーゼであった。弱アルカリ性の洗剤溶液中で効果的に働くアルカリセルラーゼを生産できる微生物はごくわずかし知られておらず、製品としては皆無であった。

まずアルカリセルラーゼを生産する微生物の探索から始まった。スクリーニングにあたり、生産菌の要件はアルカリセルラーゼを生産しかつ高生産性で発酵が簡便であること、また生産されるアルカリセルラーゼの要件としては洗剤成分に耐性を持ち優れた洗浄効果を持つとともに、繊維に対し損傷性を有しないなど厳しいものとした。

全国各地から土壌サンプルが集められ、その中にいる微生物がスクリーニングにかけられていっ

た。集められた優良候補株を用い、実際にセルラーゼを生産させ、そのセルラーゼの洗浄効果を評価した。

幸いにも好アルカリ性バチルス属の中に求める微生物 KSM-635 株を発見した (図-2)。この微生物が体外に分泌生産するアルカリセルラーゼは洗剤用セルラーゼとしての要件をすべて満足していた (表-2)。

大量消費財である洗剤に利用するには、このアルカリセルラーゼが低価格で、しかも十分な供給量を賅うことが重要である。KSM-635 株の発酵収率の向上が、変異育種による微生物の改良と、発酵生産条件の最適化、発酵・回収プロセスの効率化などにより徹底的に検討された。従来の中・酸性セルラーゼ生産菌は、一般的に真菌 (カビ) 類であるのに対し、好アルカリ性バチルス属ということで従来の発酵生産法とはかなり異なる

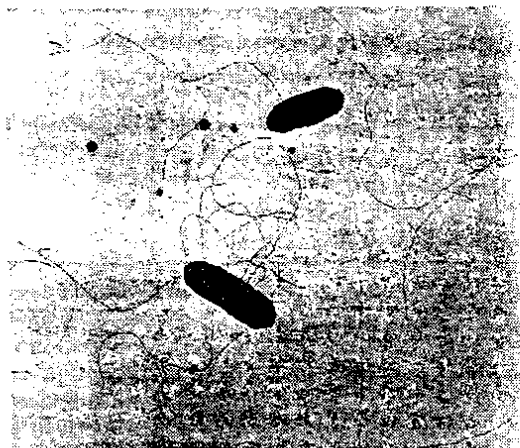


図-2 アルカリセルラーゼ生産菌 (KSM-635 株)

方法となった (表-2)。

## 5. アルカリセルラーゼの洗浄原理

木綿単繊維内部の汚れを落とすアルカリセルラーゼの洗浄メカニズムは、単繊維の内部微細構造、そこに閉じ込められた汚れの存在状態の解析、アルカリセルラーゼの木綿に対する作用性などに関する基礎研究から次第に解明されていった。

木綿単繊維の内部微細構造を調べる方法として、Layer-Expansion 法がよく知られている。木綿単繊維を特殊な樹脂で膨潤・固定化し、その断面の超薄切片を顕微鏡観察すると、木綿の内部構造はあたかも年輪状に層構造をとっていることが分かる (図-1a)。この層構造は、木綿の大部分を占めるラメラ層と呼ばれる結晶領域と、そのラメラ層間にごくわずかに存在する非晶領域が膨潤化することにより観察されたものである。

結晶領域における繊維分子すなわちセルロース分子の集合状態は規則正しく非常に密であり、互いに強く結合してその構造を保っている。したがって低分子の水をはじめ他の物質は侵入できない。一方、非晶領域ではセルロース分子は疎らなため、侵入してきた水と結合してゲル状構造を形成する。皮脂汚れがこの非晶領域に侵入し、セルロース分子と水が造るゲル状構造の中に閉じ込められていることを物理化学的解析手法によって解明した (図-1b)。

アルカリセルラーゼは木綿単繊維内部の非晶領域にのみ侵入していき、非晶領域のセルロース分子だけに作用する。その結果セルロース分子と水

表-2 アルカリセルラーゼの酵素学的特長とその製造法

		アルカリセルラーゼ	従来の酸性・中性セルラーゼ
酵素の性質	洗剤耐性	界面活性剤、ビルダーによる活性低下がない	洗剤耐性がないか弱い
	至適 pH	洗剤水溶液の pH 領域 9~11 に至適 pH がある	7 以下
	至適温度	40°C 近傍。日本の洗浄温度に適している	60°C 前後
製造技術	生産菌	好アルカリ性バチルス・エスビー KSM-635	真菌 (カビ) 類
	培養法	液体タンク培養	固体培養
	培養条件	培養液の pH をアルカリに維持するアルカリ発酵法	酸性ないし中性
	培地条件	非繊維質炭素源 (シュクロース, フラクトース, マルトースなど)	セルロースなどの繊維質炭素源

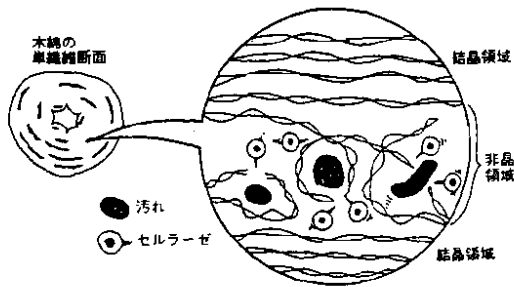


図-3 アルカリセルラーゼの洗浄メカニズム  
(化学43巻1号(1988)より引用)

とが造るゲル状構造を効率よく軟化し、そこに閉じ込められた汚れを容易に繊維の外に流し出していく(図-3)。

これが現在もっとも考え得るアルカリセルラーゼの洗浄メカニズムである。

## 6. 洗剤粒子のコンパクト化

もう一つの技術的特長は、粉末洗剤の製造技術による粒子のコンパクト化である。従来の洗剤粒子は、洗剤が固まるケーキングという現象を防ぐために、粉末化剤(中性無機塩)が大量に配合されていた。しかも水に溶けやすいようにポップコ

ーンのように中空嵩高であった。この洗浄性能にほとんど寄与しない空気と粉末化剤を取り除いて、中空嵩高な洗剤粒子を高密度化・コンパクト化した。

単純な高密度化・コンパクト化では、洗剤成分中の有機成分(界面活性剤など)の比率が高くなり、洗剤粒子の粘着性が増しケーキング(固化)しやすくなったり、高密度粒子のため水への溶解性が悪くなってしまふ。

そこで粘着性のないビルダー成分の一部で、洗剤粒子表面を完全にコーティングすることにより、ケーキング防止性に優れたサラサラの高密度洗剤粒子の製造が可能となった。また新たに溶解促進剤を開発し、高密度化しても水に速溶性の洗剤粒子の製造を可能にした。これら二つの製造技術の確立が、ケーキング性と溶解性の問題を同時に解決した優れた高密度洗剤を生んだ(表-3)。その結果、1回当たりの標準使用量が25g、従来洗剤に比べ容積比で $\frac{1}{4}$ 、わずかさブーン1杯とコンパクトになり使いやすくなった。

以上述べてきたアタックの特長をまとめると表-4のごとくになる。

表-3 洗剤のコンパクト化技術の特長

	高密度粉末洗剤の製造法	従来の粉末洗剤の製造法
製造法	○造粒・コーティングによる高密度洗剤製造法	○噴霧乾燥法による中空嵩高の洗剤製造法
ケーキング防止	○ビルダー成分の一部を用いた粒子表面の完全コーティング	○粉末化剤の大量配合と無機ビルダーによる部分コーティング
溶解剤	○溶解促進剤の開発による速溶性	○中空嵩高構造による易溶性

表-4 アルカリセルラーゼ配合新型(高密度)洗剤と従来洗剤の比較

	アルカリセルラーゼ配合高密度粉末洗剤	従来粉末洗剤
開発の背景と技術開発目標	○家庭洗濯衣料の約9割を占める木綿衣料の洗浄力向上 ○コンパクト化	○襟・袖口、木綿衣料の黄ばみ、くすみの洗浄力不満 ○嵩ばるので持ち運びや置き場所に困る
洗浄機構	○今まで落とせなかった木綿単繊維内部の汚れを、アルカリセルラーゼが非晶部の水和セルロースに作用して、汚れを閉じ込めているゲル状構造を軟化して落とす	○繊維表面の汚れを、汚れに直接作用して物理化学的に落とす ○プロテアーゼで汚れを分解する
洗浄効果	○木綿単繊維内部の黄ばみやくすみの原因となっていたしつこい汚れを落とす	○主として繊維表面の汚れを落とす
使用量	○容量で従来洗剤の $\frac{1}{4}$ (専用計量スプーンで一杯)	

## 7. さいごに

・アタックの成功は洗剤業界はじめ各方面に大きな波及効果をもたらした。すなわち、技術的停滞のため品質的格差がほとんど認められず、価格競争に走っていた洗剤業界において、技術的裏付けに基づく品質本位の商品開発が市場の活性化を導くことを示した。そして洗剤業界の化学工業技術・マーケティング技術の活性化に大いに貢献した。また洗剤のコンパクト化は、流通および販売分野における運搬効率の向上と店頭陳列空間の有

効利用に貢献した。消費者には優れた洗浄力と家庭の空間の有効利用や使いやすさに貢献した。さらに、今まで一部のバイオマスなどにわずかながら利用されていたが、工業的な規模では利用されることのなかったセルラーゼに、新しい利用法が発見されたことは、バイオテクノロジー関連工業および化学工業全般に新たな刺激と活性化を与えることができた。

なお、アタックに関する花王の特許出願は昭和55年から現在まで約100件を数え、さらによりよい商品開発を目指し、現在も増え続けている。

(本技術は第21回日化協技術賞を受賞)

## カナダ化学工業協会 (CCPA) 会長の来訪について

### 日化協国際業務室

5月16日から18日まで、日加経済人会議が大阪で開かれたが、この会議にカナダの化学業界を代表して出席されたカナダ化学工業協会 (CCPA) の J. M. ベランジャー氏がセラニーズ・カナダ社の J. ランビー副社長と共に帰国するに先きだち、19日 (木) 日化協に来訪し、凡そ3時間にわたって日化協幹部と会談した。

会議では先ず長沢専務理事、ベランジャー両氏の挨拶のあと、カナダ、日本の双方からそれぞれの化学工業の最近の状況を報告した。日化協としては、長尾財経部長が「日本の化学工業は円高不況に悩まされた時期があったが、1986年半ば以降構造不況下におけるエチレン生産能力の削減、政府の緊急経済政策、需要の急回復などにより急速な改善を示し、各化学会社の収益力は著しい回復を見せ今日まで続いている。」と述べ、さらに「国内各化学会社の経常利益の合計は7,000億円の水準に達しており、このような状況が当分続くと考えられるので、経常利益合計はこれまでの最高レベルに達する見込みである。」大要このように述べた。

一方、CCPAのベランジャー会長は「カナダの化学工業も1986年の中頃まで、大変な不況に悩まされていたが、1987年以降急速な回復を示し、今日まで好収益をあげている。設備の稼働率も大変良くなっており、供給がタイトになって来ているので、一部の会社では既存設備の手直し (debottlenecking) を行って実生産能力の拡大を計っているほどであり、こうした良い状況は今後当分続くものと見られる。」と述べ、さらに「今年の1月2日にカナダ・アメリカ両国の首脳により、両国の自由貿易協定が調印されたが、この free trade agreement は年内に両国の議会によりそれぞれ批准され、来年早々から発効することになる。この協定の発効後は化学工業品のマーケットが拡大されることになり、カナダの化学工業は多大の恩恵を受けることになる。アメリカ以外の他の国々とカナダとの関係は基本的には変わらないが、GATTを中心に関税を下げて行き、自由貿易を振興させるといふカナダの方針が続くものと考えており、日本ともそういう方向で協調したい」と述べた。