

洗剤の添加剤[2]：無機ビルダー

(Ver.1.00, 2005.1.5)

横浜国立大学教育人間科学部 大矢 勝

前回洗剤の添加剤について概説しましたが、今回は無機ビルダーの中の炭酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩、硫酸塩、水酸化ナトリウム、そしてゼオライトについて説明します。

◇炭酸塩

炭酸塩には炭酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムが挙げられます。炭酸ナトリウムは無水タイプで Na_2CO_3 の化学式で表され、水和タイプでは一、七、十水和物がありますが、洗剤関連では十水和物の $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ が洗濯ソーダとして古くからセッケンのビルダーとして用いられてきました。炭酸水素ナトリウムは別名重炭酸ナトリウム、また重曹との通称でベーキングパウダーとして調理関係でよく用いられる物質です。化学式は NaHCO_3 で表されま

す。セスキ炭酸ナトリウムは二炭酸水素三ナトリウムともよばれ、炭酸ナトリウムと重炭酸ナトリウムの中間的な構造で、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の化学式で表されます。

セスキ (sesqui) は 1.5 倍を示す接頭語です。よって、sodium sesquicarbonate は $\text{Na}_2\text{O} : \text{CO}_2$ の割合が 1 : 1.5 となるべきものなのですが、実際のセスキ炭酸ナトリウムは $\text{Na}_2\text{O} : \text{CO}_2$ の割合が 3 : 4 になります。しかし、最初に発表された化学式 (後に誤りとされたもの) が $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NaHCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($2\text{Na}_2\text{O} : 3\text{CO}_2 : 4\text{H}_2\text{O}$) のセスキ炭酸ナトリウムの形であったため、この名称が定着したようです。本来は「テトラトリタ炭酸ナトリウム sodium tetratritacarbonate (= 4/3 炭酸ナトリウム)」との名称になります。なお、重炭酸ナトリウム (sodium bicarbonate) はナトリウムと炭酸の比が、 $\text{Na}_2\text{O} : 2\text{CO}_2$ であることより命名されています。

(参考 WEB ページ)

http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/bukka/member/yyosuke/uebung/trona_note.htm

各種無機ビルダーの化学式

助剤の種類	化学式
水酸化ナトリウム(苛性ソーダ)	NaOH
炭酸ナトリウム	Na_2CO_3
炭酸水素ナトリウム(重炭酸ナトリウム、重曹)	NaHCO_3
セスキ炭酸ナトリウム	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
メタケイ酸ナトリウム	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
セスキケイ酸ナトリウム	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{NaHSiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
オルソケイ酸ナトリウム	$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
オルソリン酸ナトリウム	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
ピロリン酸ナトリウム	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
トリポリリン酸ナトリウム	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
テトラリン酸ナトリウム	$\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$
ヘキサメタリン酸ナトリウム	$(\text{NaPO}_3)_6$

各種無機ビルダーの性質

助剤の種類	1%pH	洗浄性	分散性	耐硬水性	活性アルカリ度	腐食防止性
水酸化ナトリウム	13.1	B	C	/	A	D
炭酸ナトリウム	11.2	C	D	/	B	C
炭酸水素ナトリウム	8.4	D	D	E	D	A
セスキ炭酸ナトリウム	9.9	D	D	D	D	A
メタケイ酸ナトリウム	12.1	A	A	C-D	B	A
セスキケイ酸ナトリウム	12.5	C	A	C-D	B	C
オルトケイ酸ナトリウム	12.8	B	B	C-D	B	C
オルソリン酸ナトリウム	12.0	A	A	C	C	C
ピロリン酸ナトリウム	10.2	A	D	B	C	B
トリポリリン酸ナトリウム	9.7	C	C	B	D	B
テトラリン酸ナトリウム	8.7	B	B	B	E	A
ヘキサメタリン酸ナトリウム	6.8	C	A	A-B	E	A

辻薦「新版洗浄と洗剤」地人書館 (1976) p105より

炭酸塩は主としてアルカリ剤として用いられるもので、1%水溶液の pH は、炭酸ナトリウムが 11.2、セスキ炭酸ナトリウムが 9.9、炭酸水素ナトリウムが 8.4 となり、洗剤の助剤には炭酸ナトリウムがよく使用されます。特にセッケンとの相性がよく、洗浄力を高めるとともにセッケンの使用量低減に寄与します。

なお、炭酸とは H_2CO_3 で、水に二酸化炭素を溶解すると次のような形で生じます。



炭酸塩とは、この炭酸の塩で正塩 $[\text{M}^1_2\text{CO}_3]$ 、炭酸水素塩（酸性塩） $[\text{M}^1\text{HCO}_3]$ 、炭酸水酸化物塩（塩基性塩） $[\text{mM}^1_2\text{CO}_3 \cdot \text{nM}^1\text{OH}]$ の 3 種が含まれます。炭酸塩が炭酸ナトリウムと同一次元の用語として用いるものではありません。また、ソーダとは炭酸ナトリウムの俗称として用いられる場合と、ナトリウム化合物中のナトリウムを指す場合があります。炭酸ソーダは炭酸ナトリウムと同じです。

◇ケイ酸塩

ケイ酸（珪酸）は正確にはオルトケイ酸 $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$ を指しますが、メタケイ酸 $[\text{H}_2\text{SiO}_3]$ 、メタニケ

イ酸 $[\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5]$ などを含める場合もあります。オルトとメタは芳香環上の位置関係を示すのに用いられることでよく知られていますが、この場合は酸素酸の区別に用いられる接頭語です。すなわち、酸性酸化物の水和によって得られる酸素酸中、水和度の一番高いものにオルト、水和度の一番低いものにメタを使います。 $[\text{xH}_2\text{O} \cdot \text{y SiO}_2]$ の形で表すと、オルトケイ酸は $[2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2]$ 、メタケイ酸は $[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2]$ となり、オルトケイ酸の水和数がメタケイ酸より多いことが理解できます。

さて、ケイ酸塩は $[\text{xM}^1_2\text{O} \cdot \text{y SiO}_2]$ の一般式で表される化合物を指します。ビルダーとして用いられるのは以下のものです。

オルトケイ酸ナトリウム $[\text{Na}_4\text{SiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$

メタケイ酸ナトリウム $[\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$

セスキケイ酸ナトリウム $[\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$

セスキケイ酸ナトリウムは $[3/2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 11/2\text{H}_2\text{O}]$ となり、こちらもセスキ炭酸ナトリウムと同様に慣用名としても意味づけになります。その他のケイ酸塩としては、水ガラスが挙げられ

ます。水ガラスは 50～60%の水分に、Na₂O: SiO₂の比が 1:2～3.3 の範囲のものケイ酸ナトリウムが含まれます。

ケイ酸塩は、かなり強力なアルカリ剤であるとともに、再付着防止、多価金属イオンの活性を弱める作用など、色々な作用があります。

◇リン酸塩

リン酸は本来、オルソリン酸 [H₃PO₄] を指しますが、直鎖状のポリリン酸や環状のメタリン酸などの縮合リン酸を総称してリン酸という場合もあります。そして洗浄助剤として用いられるリン酸塩には次のものが挙げられます。

オルソリン酸ナトリウム [Na₃PO₄ · 12H₂O]

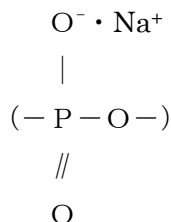
ピロリン酸ナトリウム [Na₄P₂O₇]

トリポリリン酸ナトリウム [Na₅P₃O₁₀]

テトラリン酸ナトリウム [Na₆P₄O₁₃]

ヘキサメタリン酸ナトリウム [(NaPO₃)₆]

ピロリン酸のピロはオルソリン酸 [H₃PO₄] 2 分子から H₂O が 1 分子取れて生成する酸の接頭語として用いられてきたものですが、現在は化学構造を表す「二リン酸」が用いられるようになってきました。いずれにしても、オルソリン酸単位が下記のような構造をつなぎ合わせるような形で直鎖状のポリリン酸ナトリウムや環状のメタリン酸ナトリウムができます。



そして、トリポリリン酸はオルソリン酸が 3 分子、テトラリン酸はオルソリン酸が 4 分子直鎖状につながった構造で、ヘキサメタリン酸はオルソリン酸が 6 分子が環状に連結した構造になります。なお、トリは 3、テトラは 4、ヘキサは 6 を示す接頭語です。中でもトリポリリン酸ナトリウム

(Sodium Tripolyphosphate, 通称 STPP)は代表的な助剤です。

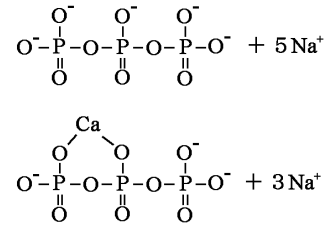
合成洗剤のリン分とは？

【縮合リン酸塩】

※トリポリリン酸ナトリウム (STPP)

Na₅P₃O₁₀

- Ca, Mgイオンの捕捉作用
- アルカリ緩衝作用
- 分散作用



リン酸塩はカルシウムイオン、マグネシウムイオンのキレート作用、アルカリ緩衝作用、分散作用などがあり無機ビルダーとしてはきわめて効果の高いものです。特にキレート作用は非常に優れています。

そして、従来は合成洗剤のビルダーとして不可欠のものとされていましたが、リン分が湖沼の富栄養化の原因になるとして 1980 年以降は日本の洗剤に配合されることは少なくなりました。現在ではごく一部地域を除いて家庭用洗剤には配合されていません。

◇硫酸塩

硫酸ナトリウム(Na₂SO₄)の 10 水和物をボウ硝と呼びます。ボウ硝は安価な増量剤として多量に用いられていましたが、洗剤のコンパクト化が進行するにつれて配合量が少なくなってきました。しかし、実際に界面活性剤の界面活性能を高める作用もあります。

◇水酸化ナトリウム

水酸化ナトリウム (NaOH) は苛性ソーダとも呼ばれる強アルカリ剤です。住まいの強力洗剤等に配合されますが、洗濯用洗剤、手洗い用台所用洗剤、身体洗浄料等には用いられることはありません。

◇ゼオライト

ゼオライトは水に不溶性の無機ビルダーで、縮合リン酸塩が富栄養化の原因として排除対象になると、その代わりに洗濯用粉末洗剤等に用いられるようになってきました。アルミノケイ酸塩が代表的ですが、キレート作用ではなく下図に示すようなイオン交換作用で金属イオンを封鎖します。

ゼオライトのイオン交換作用

