

## 《解 説》

# 新しいビルダー 「 $\delta$ 型結晶性層状ケイ酸ナトリウム」の機能

堅 田 満

ヘキストインダストリー(株)

世界中で、無機・有機の様々なビルダーが大量に消費されている。近年ではその大部分が4 A型ゼオライトで占められてきたが、4 A型ゼオライトの改良や新しいゼオライト(P型)も検討されてきている。数年前、さらに新しいケイ酸塩ビルダーが開発され、今春には日本市場に送り出されてきた。この結晶性層状ケイ酸ナトリウム( $\delta$ 型)は最も新しいケイ酸塩ビルダーの一つであり、ビルダーに要求される軟水化効果、アルカリ化・緩衝効果、分散能などの多くの優れた性質を兼ね備えた多機能性ビルダーである。さらに4 A型ゼオライトにない水溶性という環境に優しい性質も有することから、結果的にこの様な新しい多機能ケイ酸塩無しには所謂「超高密度洗剤」を市場に送り出すのは不可能であろう。

## 1. はじめに

世界の衣料用粉末合成洗剤(以下衣料用洗剤と略す)には、いろいろな無機ビルダーや有機ビルダーが長年使用されて来ている。その中で、現在最も多用されているのは、何と云っても無機ビルダーの代表格である4 A型ゼオライトである。しかしながら、最近になり、4 A型ゼオライトの改良が提案されたり、よりイオン交換能の高いP型ゼオライトが紹介されて来ている<sup>1)</sup>。又、ケイ酸塩系の無機ビルダーの開発が行われ、市場にも登場して来ている。

本稿では、最近の衣料用洗剤の市場動向とケイ酸塩系の無機ビルダーである「 $\delta$ 型結晶性層状ケイ酸ナトリウム」の機能について解説する。

## 2. 衣料用洗剤の市場動向

通産省鉄鋼化学統計調査室の資料によれば、昨年(1995年度)の衣料用洗剤の総販売量は約60万トンとなっている。この内、約58.2万トン(総販売量の97.4%)が所謂無リン洗剤であり、有リン洗剤は約1.5万トンにすぎない。又、無リン洗剤の内、約53.6万トン(無リン洗剤の92.0%)が所謂高密度のコンパクト洗剤である。

衣料用コンパクト洗剤は1987年に世界に先駆けて日本で初登場している。その2年後には欧米でも発売され、その後世界的に急激に普及してきている。日本で最初の衣料用コンパクト洗剤は、それまでの

洗剤に比べて、嵩密度で約2.5倍、重量で約1.6倍となり、そのため使用容量が1/4にまで減少出来たのである<sup>2)</sup>。しかしながら、洗剤の標準使用量の違いより、欧米のコンパクト率は異なっている。日本での衣料用コンパクト洗剤の嵩比重は約0.8g/mlであり、標準使用量も25g(30リットルの水に対し)であるが、欧州ではそれぞれ0.7g/mlと80g(15リットルの水に対し)であり、米国では0.6g/mlと66g(45リットルの水に対し)である<sup>3)</sup>。

更に、日本では昨年春、各洗剤メーカーより標準使用量を従来品に比べ20%減らした新しい衣料用コンパクト洗剤(スーパーコンパクト洗剤と呼ばれることもある)が上梓された。この洗剤の標準使用量は20gであり、今まで1.5kg(60回分)であった洗剤の容器が、1.2kg(60回分)にまで縮小される事になった。

驚く事に、その一年後の今春に、大手洗剤メーカー二社より標準使用量を更に25%減らした衣料用コンパクト洗剤(スーパースーパーコンパクト洗剤と呼ばれることもある)が上梓された。この洗剤の標準使用量は15gであり、その容器が更に縮小された。これは、最近富みに話題となっている省資源化、省エネルギー化に貢献するばかりでなく、環境保護の面からも大いに注目される傾向である。

この度重なるコンパクト化は、洗剤の新配合組成の開発及び製造プロセスの改良により可能となった

が<sup>2,3)</sup>、特に多機能を示す新しい無機ビルダーの登場が不可欠であった。その一つが、ケイ酸塩系の無機ビルダーである「 $\delta$ 型の結晶性層状ケイ酸ナトリウム」である。

### 3. $\delta$ 型結晶性層状ケイ酸ナトリウム

#### 3.1 ケイ酸ナトリウムの種類

市販のケイ酸ナトリウムは、非結晶のものと結晶性のものに分類される。非結晶ケイ酸ナトリウムの分子式は、一般に $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表わされるが、通常 $m$ の値は0.5~4.0である。中でも、最も一般的な形は水ガラスと呼ばれ、この場合 $m$ は3.3である。又、無水物があるが、水ガラスを噴霧乾燥する事により製造される。

一方、結晶性ケイ酸ナトリウムは、その構造に基づき、陰イオンの形による分類に従って分類する事が出来る<sup>4)</sup>。詳しく説明すると、Siに結合する酸素の架橋酸素数(Si-O-Si)で分類でき、その架橋数が4, 3, 2, 1, 0に対応して、それぞれ $Q_4$ ,  $Q_3$ ,  $Q_2$ ,  $Q_1$ ,  $Q_0$ ユニットに分類される。

4A型ゼオライト( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )は、Siの一部がAlに同型置換したテクトケイ酸塩構造を持ち、 $Q_4$ ユニットのみである。ジケイ酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ )はフィロケイ酸塩構造を持ち $Q_3$ ユニットのみで、又、メタケイ酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ )はイノケイ酸塩構造を持ち、架橋酸素数が2.0~2.5であるから、 $Q_2$ ユニットのみあるいは $Q_2$ ユニットと $Q_3$ ユニットとから形成されている。ここで、 $Q_2$ ユニットのみからなるシリケート、及び $Q_2$ ユニットと $Q_3$ ユニットとからなるシリケートのように少なくとも $Q_2$ ユニットからなるシリケートは、鎖状構造であるといわれている。最近、鎖状構造を有し、 $x\text{M}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{M}'\text{O}$  (但し、MはNa及び/又はKを示し、M'はCa及び/又はMgを示し、 $y/x=0.5\sim 2.0$ ,  $z/x=0.005\sim 1.0$ である)という一般式で表わせる組成からなる合成無機ビルダーが開発され、特許として最近登録されている<sup>5)</sup>。陰イオンの形による分類に従えば、イノケイ酸塩構造に分類され、且つ、 $Q_2$ ユニットのみあるいは $Q_2$ ユニットと $Q_3$ ユニットとから形成される物質である。一方、 $Q_3$ ユニットのみからなるシリケートは層状構造であるといわれており、両者は構造的に明確に区別されている。

これらのケイ酸ナトリウムは、4A型ゼオライト以上のイオン交換容量を有しながら、水に対する溶

解速度が早い為はその効力を少ししか活かす事が出来ない<sup>6)</sup>。従って、水に溶解された後は水ガラスと同じ特性を示す事より、その優れたアルカリ緩衝作用や金属防錆作用のみが粉末洗剤の配合時に考慮されているのみである。現在は、噴霧乾燥工程や乾燥造粒工程で4A型ゼオライトと混合する形で粉末洗剤の製造に使用されている。

#### 3.2 $\delta$ 型結晶性層状ケイ酸ナトリウム

層状ケイ酸ナトリウムのいくつかは、かなり以前から知られていた。それは、天然鉱物のKenyaite, Magadiite, Makatite, Natro-silite, Kanemite等である(図1)。近年、ドイツの総合化学メーカーであるヘキスト社において、システマチックな研究活動の結果、一般式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  (ここに、Mはナトリウムまたは水素を意味し、 $x$ は1.9~4の数であり、そして $y$ は0~20の数である)を有する一連の結晶性層状ケイ酸ナトリウムの開発に成功している<sup>7)</sup>。この中には、 $x=2$ であり、 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ という構造式を持つ結晶性層状ケイ酸ナトリウムが含まれているが、その結晶形に $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ 型の4種類がある。

粉末洗剤用ビルダーとしては、最もイオン交換特性の良い $\delta$ 型の結晶性層状ケイ酸ナトリウム(製品名: SKS-6 (Schicht kiesel säure / 層状ケイ酸の意味))が選定され、工業的に生産されるようになった(表1と表2)。 $\delta$ 型結晶性層状ケイ酸ナトリウムは、まず水ガラスを噴霧乾燥する事により、非結晶ケイ酸ナトリウムを製造し、次に600~800℃の

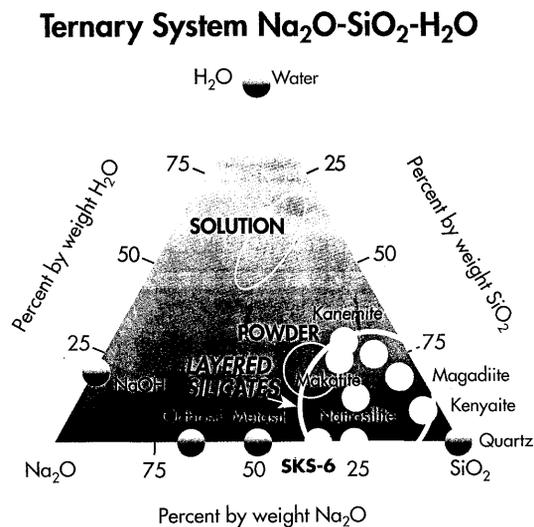


図 1

環境下で、結晶化する事により製造される。一見簡単なプロセスの様であるが、如何にδ型結晶性層状ケイ酸ナトリウムを効率良く製造するかという事が重要であり、そこには数多くのノウハウが必要である(図2)。その結晶構造は、二層の分子構造よりなる(図3)。

### 3.3 ビルダールへの応用

#### 3.3.1 特徴

ビルダールに要求される重要な機能は、次の通りである。

- (1) 硬水軟水化作用 (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> などの除去)
- (2) 分散作用 (汚れの再付着防止)
- (3) アルカリ緩衝作用
- (4) 金属腐蝕防止作用

洗浄工程において、先ず、洗浄水がδ型結晶性層状ケイ酸ナトリウムの層構造の中に浸透し、次にイ

オン交換反応により、硬水成分であるCa<sup>2+</sup>イオン、Mg<sup>2+</sup>イオンなどの多価陽イオンと構造中のNa<sup>+</sup>イオンが置換する事になる。このイオン交換能は、ゼオライトと同等であるが、Mg<sup>2+</sup>イオンに対しては、δ型結晶性層状ケイ酸ナトリウムの方が優れている。又、洗浄水のアルカリ性が高いほど、効果がある(図4)。

イオン置換された後、洗濯中及びpH10前後の環境下に於いては、結晶構造中にイオン交換されたCa<sup>2+</sup>イオン及びMg<sup>2+</sup>イオンを含んだδ型結晶性層状ケイ酸ナトリウムとして大半が未溶解のまま存在する。次いで、次第に溶解が始まるが、δ型結晶性層状ケイ酸ナトリウムは、非常に規則正しい無機結晶構造を持ち、それ由この溶解は非常に緩やかである。これは、洗浄水が硬水の場合には、特に顕著である。又、洗浄水の温度が高い場合ほど溶解が早い<sup>8)9)</sup>(図5)。この溶解により、洗浄水がアルカリ化される事になる。その後のすすぎ中や排水中においては、洗浄水が希釈されpH値が下がり、それによりCa<sup>2+</sup>イオン及びMg<sup>2+</sup>イオンを含んだδ型結晶性層状ケイ酸ナトリウムは加水分解により不安定になり、ついでそれらのイオンを徐々に解離し、最終

表 1

## SKS System

### Layered silicates from Hoechst

SKS is the abbreviation for *Schichtkieselgäure* (layered silicic acid)

Type	Composition	Mineral
1	Na <sub>2</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>45</sub> · xH <sub>2</sub> O	Kenyaite
2	Na <sub>2</sub> Si <sub>14</sub> O <sub>29</sub> · xH <sub>2</sub> O	Magadiite
3	Na <sub>2</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>17</sub> · xH <sub>2</sub> O	-
4	Na <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>9</sub> · xH <sub>2</sub> O	Makatite
5	α - Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-
6	δ - Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-
7	β - Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Natrosilite
9	NaHSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · H <sub>2</sub> O	-
10	NaHSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 3H <sub>2</sub> O	Kanemite
11	γ - Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-
13	NaHSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-

## Production of SKS-6

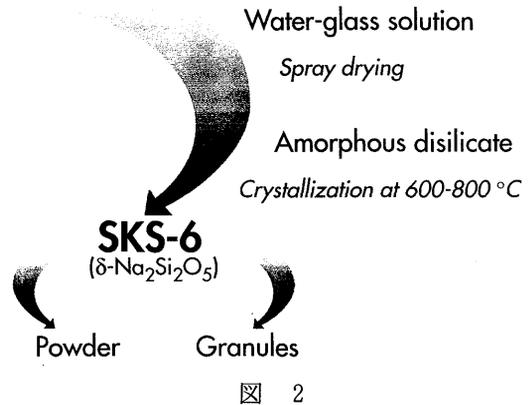


図 2

表 2 SKS-6の品質規格

項目	単位	SKS-6 粉末	SKS-6 顆粒	試験方法等
外 観	-	白色粉末	白色顆粒	目 視
白色度(L)	-	≥ 90	≥ 88	ハンター白度
かさ密度	g/l	500 ± 100	850 ± 100	JIS 法準拠
pH 値	-	11.7 ± 0.3	11.7 ± 0.3	1 g / 1.25°C
Ca イオン捕捉能力	mgCa / g	≥ 73	≥ 73	自社法
強熱残留分	%	≥ 99	≥ 97	720°C, 1 hr
中心粒子径	μm	100 ± 50	600 ± 200	振動ふるい使用

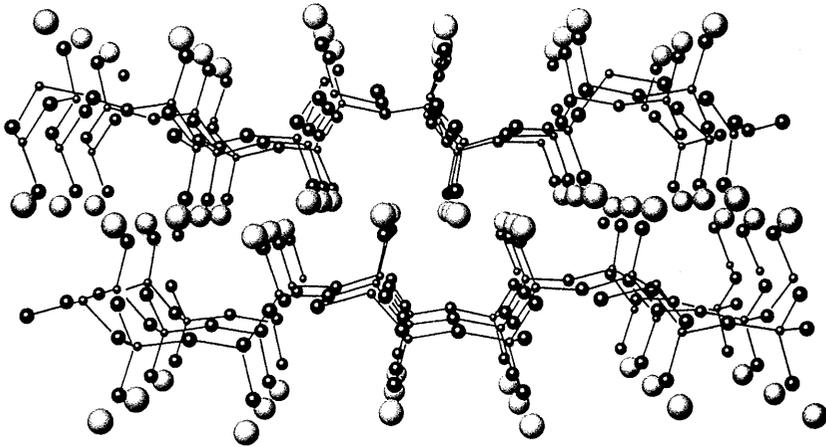


図3 δ型結晶性層状ケイ酸ナトリウムの結晶構造モデル

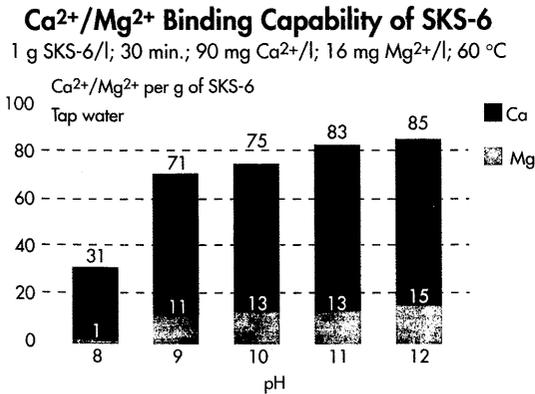


図 4

### Alkalinity and Buffering Capacity of SKS-6

Titration of 2 g of SKS-6 in 1 l of water with 1 N hydrochloric acid at 22 °C

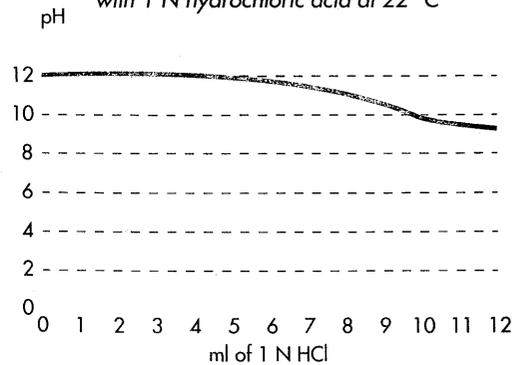


図 6

### Solubility of SKS-6 in Tap Water

10 g of powder per liter

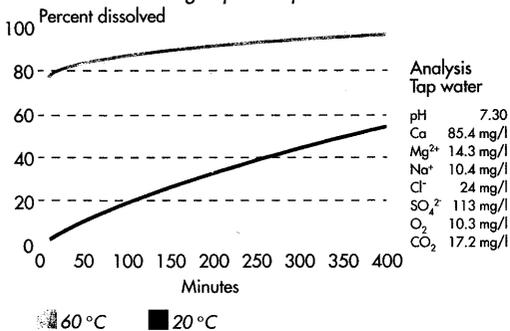


図 5

的には水中で全て溶解する<sup>10)</sup>。従って、下水道や湖水及び河川での堆積物を減らし、污水处理場のヘドロの量を増やさない、まさに「環境に優しいビルダー」と言えるのである。

δ型結晶性層状ケイ酸ナトリウムは、イオン交換能に優れているばかりでなく、衣料用洗剤の配合に不可欠であるアルカリ性付与作用及びアルカリ緩衝作用を併せ持っている(図6)。又、非結晶ケイ酸ナトリウムと同様に、金属腐蝕防止作用を併せ持っている<sup>9)</sup>。

又、最近噴霧乾燥装置を全く使用せずに、乾燥混合により衣料用洗剤を製造するというプロセスが話題を集めてきている。簡単に言うと、界面活性剤等の液状成分を粉体に吸収させ乍ら、造粒するという方法である。そのためには、液状成分の吸収能力が高い物質が必要となる。δ型結晶性層状ケイ酸ナトリウムは、この点でも優れている。ちなみに、δ型結晶性層状ケイ酸ナトリウムの粉末品は、A型ゼオ

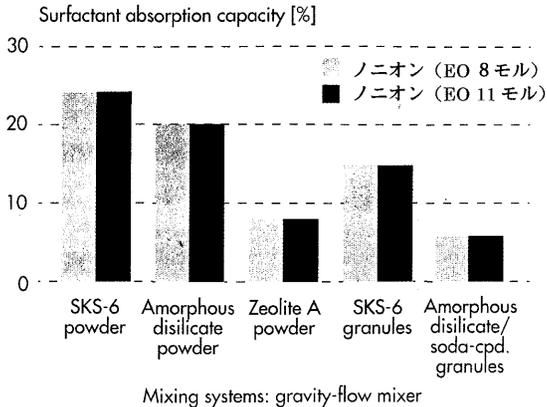


図7 SKS-6の界面活性剤吸収能

ライトの約3倍のノニオン界面活性剤を吸収する事が出来る<sup>9)</sup>(図7)。

まさに、 $\delta$ 型結晶性層状ケイ酸ナトリウムは多機能のビルダーであると言える。つまり、その他のビルダーの添加量を減らす事が出来ると言う事は、最新の衣料用コンパクト洗剤を製造する為に最適の物質であると考えられている。

#### 4. おわりに

日本の衣料用洗剤の技術革新は、1980年代の無リン化に始まり、1987年のコンパクト化、1995年及び1996年の更なるコンパクト化と絶えず世界の

最先端で行われて来ている。又、この技術が、今後そのまま、東南アジア各国をはじめ、世界各国に広がっていく可能性は、否定出来ないところである。その為にも、さらに環境に優しくしかも省資源化などの付加価値のある新しい衣料用洗剤が日本で引き続き研究開発される必要があるのではないかと考える。その要望に応える為には、ビルダーだけではなく、界面活性剤及びその他の添加剤についても研究開発される必要があり、又、製造プロセスの見直しをも含めた、全体的な技術革新が行われる必要があると考える。

#### 文 献

- 1) 大竹正之, ダイヤリサーチ主催ゼオライト講演会 (1995).
- 2) 鈴木 哲, *Fragrance Journal*, 6, 81 (1994).
- 3) 梶月輝久, フェインケミカル, 22(21), 5(1993).
- 4) Friedrich Liebau, "Structural Chemistry of Silicates", Springer-Verlag, 72 (1985).
- 5) 特許-02525318.
- 6) 特開平 7-11293.
- 7) 特公平 1-41116.
- 8) Eric N. Coker and Lovat V. C. Rees, "Solubility and Water-softening Properties of a Crystalline Layered Sodium Silicate, SKS-6", *J. Mater. Chem.*, 3(3), 523-529 (1993).
- 9) SKS-6技術資料
- 10) Dr. H.-P. Rieck, Presentation at the 86th AOCs Annual Meeting, (1995).

#### Function of the New builder, namely "Crystalline Layered Sodium Silicate ( $\delta$ -type)"

Mitsuru KATADA  
BU-Surfactants & Auxiliaries,  
Hoechst Industry Limited

The compact heavy-duty powder (HDP) detergents were introduced in Japan in 1987 and are already dominating in the market, i.e. 92.0% out of total HDP. Last year more compacted detergents, namely "super compact detergents", were introduced but there is new ones, so-called "super super compact detergents", launched in spring this year. This tendency would be welcome from the view point of environmental aspects and save of energy. However new builders are essential to realize this tendency.

Many kinds of the builders, not only inorganic but organic ones, has been consumed for HDP detergents in the world. Although 4A-type Zeolite has been mostly applied since many years, there is a discussion about modification of 4A-type Zeolite and new Zeolite namely P-type. Furthermore new Silicate builders have been developed and launched in the market. The Crystalline Layered Sodium Silicate ( $\delta$ -type) is one of the newest Silicate builders and has many superior properties as a multi-functional one. Consequently it seems to be impossible

to launch the “super super compact detergents” without these new multi-functional Silicates.

Although the layered Silicates were known many decade ago, synthetic ones were developed recently. The Crystalline Layered Sodium Silicate ( $\delta$ -type) is one of them and it can provide many kinds of functions, which are required as the builder, such as water-softening effect, alkalinity & buffer effect, dispersing-ability and etc. Therefore it is called as the “Multi-functional builder”. In addition, it has environmentally benign character owing to its solubility in water contrary to 4A-type Zeolite.

Key words: Super compact HDP detergents, Crystalline Layered Sodium Silicate ( $\delta$ -type), Multi-functional, Water-soluble, Environmentally friendly.