

環境にやさしい酸化剤

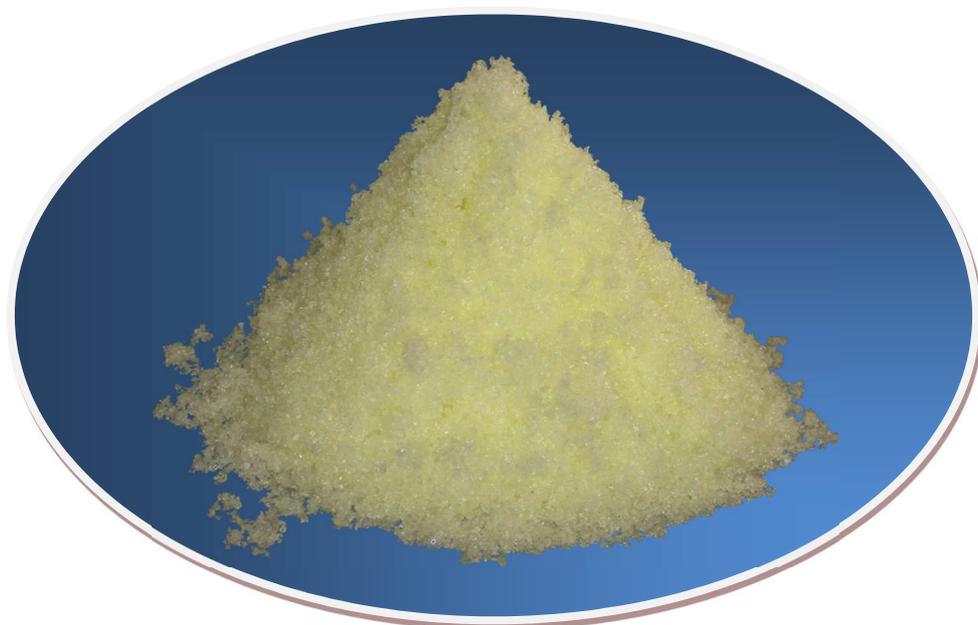
世界で初めて工業化に成功！

ニッケイジアソー5水塩

SHC5[®]

$\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

技術資料



ニッケイジアソー5水塩(SHC5[®])の特徴

(1) 高濃度

- 生産性向上や、廃水量の削減が可能です。

(2) 高純度

- NaCl や NaOH を極限まで低減した高純度な酸化剤です。

(3) 高安定性

- 密栓・遮光・低温(7℃以下)での保管で1年間安定です。

(4) 高濃度水溶液に調製可能

- 室温下で任意の濃度の水溶液(～30%)に調製することができます。

(5) 有機合成への適用

- アルコールやスルフィドを選択的に酸化できます。
- 均一系に限らず、不均一系での種々の酸化反応も可能です。



目次

1. SHC5 [®] の特徴	1
(1) 高濃度	1
(2) 高純度	1
(3) 高安定性	2
2. 品位と物性	3
3. 溶解度	4
4. SHC5 [®] の酸化力	5
(1) アルコールの酸化反応	6
(2) 硫黄化合物の酸化反応	7
(3) その他の酸化反応	8
5. 安全性評価(火薬類性能試験)	10
(1) 摩擦感度試験	10
(2) 落つい感度試験	10
6. 熱挙動(DSC測定)	11
(1) 金属との反応性	11
(2) 樹脂との反応性	11
7. 取扱い、貯蔵、廃棄、輸送上の注意	12
(1) 荷姿	12
(2) 取扱い上の注意	13
(3) 貯蔵・廃棄上の注意	13
(4) 輸送上の注意	13
8. 適用法規	14

～ニッケイジアソー5水塩(SHC5[®])とは?～

「次亜塩素酸ナトリウム五水和物(NaClO₂・5H₂O)」は古くから知られていましたが、これまで次亜塩素酸ナトリウムは約12%の水溶液のみが流通していました。日本軽金属が世界で初めてその五水和物の工業化に成功し、「ニッケイジアソー5水塩」として2013年から販売を開始しました。ニッケイジアソー5水塩は従来の次亜塩素酸ナトリウム水溶液と比較して容積効率が高く、特異な反応性が明らかとなっています。

「SHC5[®]」は Sodium HypoChlorite Penta(5) hydrate の略称から命名されました。

1. SHC5[®]の特徴

(1) 高濃度

- ◆ 一般の次亜塩素酸ナトリウム水溶液(一般ジアソー水溶液)の有効塩素濃度は12%であるのに対し、SHC5[®]の有効塩素濃度は42%(NaClO濃度としては44%)であり、濃度比で約3.5倍です。
- ◆ 廃水量を大幅に削減できます。



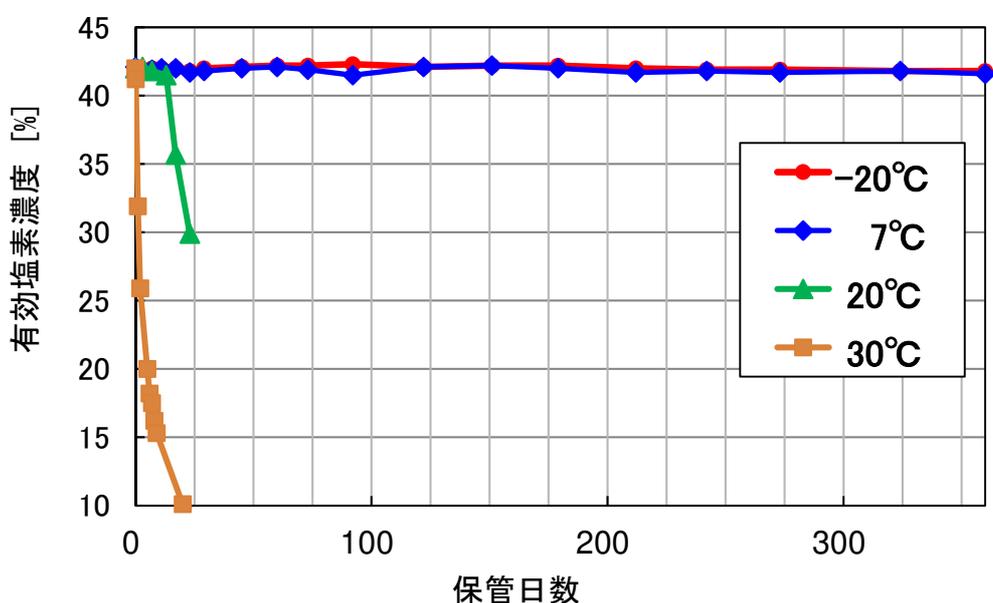
(2) 高純度

- ◆ SHC5[®]は、当社の特許製法によりNaOH、NaCl、NaClO₃、NaBrO₃、および鉄、クロム等の金属不純物を低減した高純度製品です。
 - ※ 一般ジアソー水溶液は、水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液に塩素ガス(Cl₂)を吹き込んで製造しており、その製造工程で副生する食塩(NaCl)や原料由来の種々の不純物を含有しています。

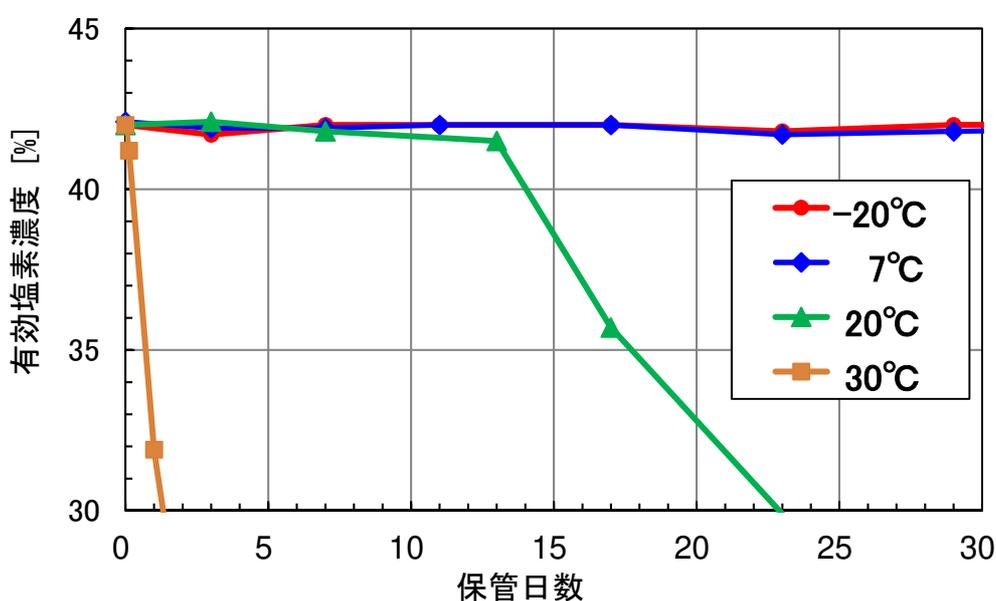
(3) 高安定性

- ◆ ポリ容器に入れ密栓し、完全遮光の恒温槽にて保管した場合は、7℃以下で1年間安定です。
- ◆ 20℃では、1週間程度は比較的安定ですが、その後分解が加速し、食塩と塩素酸ナトリウム(NaClO₃)^{*}を生成します。また、溶融状態(30℃)では著しく分解します。

^{*} 分解生成物の塩素酸ナトリウム(NaClO₃)は、有機物・硫黄・金属粉等との接触で爆発的な反応を起こすため非常に危険です。これらとの接触を避け、SHC5[®]は密栓した容器で7℃以下の冷暗所にて保管してください。



SHC5[®]の保存安定性



SHC5[®]の保存安定性(30日間の拡大)

2. 品位と物性

品位

	項目	SHC5 [®]	一般ジアソー水溶液
規格	有効塩素 [※] [%] (標準品位)	≧39.0 (42.0)	≧12.0 (12.8)
	水溶状	淡黄色透明	-
一般品位	NaOH [%]	0.05	0.8
	NaCl [%]	0.12	12.4
	NaClO ₃ [%]	0.05	0.9
	NaBrO ₃ [%]	0.005	0.01

※ 有効塩素濃度は、次式に示すとおり次亜塩素酸ナトリウムの濃度を対応する塩素濃度に換算したもので、1 分子の次亜塩素酸ナトリウムは 1 の塩素に相当します。

$$\begin{aligned} \text{有効塩素濃度} &= \frac{\text{塩素分子量 (70.9)}}{\text{次亜塩素酸ナトリウム分子量 (74.4)}} \times \text{NaClO濃度} \\ &= 0.95 \times \text{NaClO濃度} \end{aligned}$$

物性

	SHC5 [®]	一般ジアソー水溶液
分子式	NaClO・5H ₂ O	NaClO
分子量	164.52	74.44
外観	淡黄色結晶	淡黄色液体
密度 [g/cm ³]	-	1.1-1.2
軽装かさ密度 [g/cm ³]	0.8	-
溶解度	有機溶媒 [※] に難溶	-
溶解熱 [J/g]	293 (吸熱)	-
融点 [°C]	25-27	-

※ アルコール類は SHC5[®]と反応し、対応する酸化物が生成しますので、溶媒としては不適です。

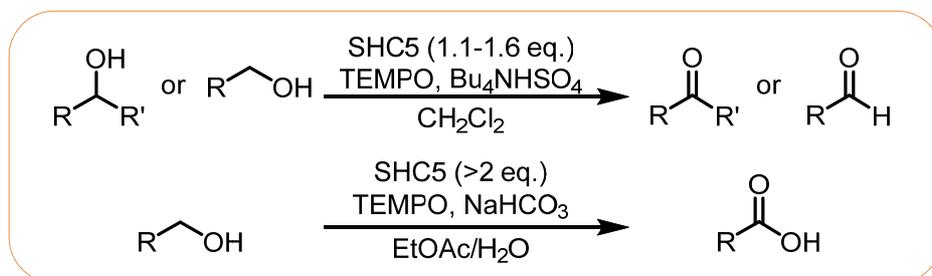
3. 溶解度

- ◆ ほとんどの有機溶媒に溶解しません。
(アルコール系溶媒は SHC5[®]と反応し、対応する酸化物が生成します)
- ◆ 必要量の SHC5[®]を水に溶解するだけで任意の高濃度水溶液 (~30%) に調製する事が可能です。
- ◆ SHC5[®]から調製した 20%の高濃度ジアソー水溶液は、20℃で 24 時間経過しても安定です。

目標濃度 (有効塩素) [%]	SHC5 [®] [g]	水 [g]	密度(溶液) [g/cm ³]
0.1	2.4	996.7	1.00
1.0	24.0	983.0	1.01
5.0	124.0	918.0	1.04
10.0	258.8	828.2	1.09
13.0	345.1	769.9	1.12
15.0	405.0	729.0	1.13
20.0	562.4	618.6	1.18
25.0	732.1	497.9	1.23
30.0	914.3	365.7	1.28

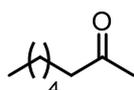
(1) アルコールの酸化反応

- ◆ 様々なアルコール類の酸化反応において、pH 調整を行うことなく、短時間・高収率でケトン・アルデヒドが選択的に得られます。(特許 6176177 号)
- ◆ 簡単な条件変更のみで第一級アルコールをカルボン酸へ酸化することも可能です。

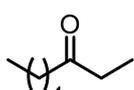


i) 応用例 (アルデヒド・ケトンへの酸化)

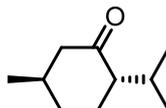
Secondary alcohols



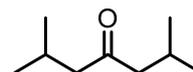
97% (1 h)



97% (1 h)

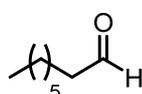


96% (2 h)
98% (0.5 h)*

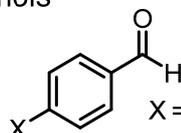


88% (6 h)
95% (0.5 h)*

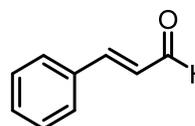
Primary alcohols



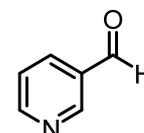
91% (1 h)



X = H 99% (1 h)
OMe 96% (2 h)
NO₂ 98% (0.5 h)
Cl 93% (0.5 h)



67% (4 h)
85% (2 h)*



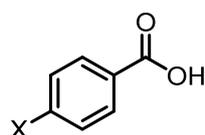
94% (0.5 h)

* 1-Me-AZADO was used instead of TEMPO.

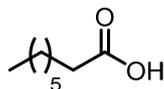
Synlett 2014, 25, 596–598.

Tetrahedron 2016, 72, 2818–2827.

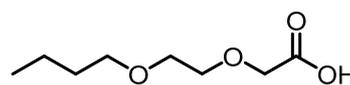
ii) 応用例 (カルボン酸への酸化)



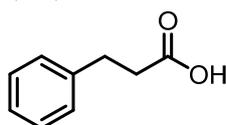
X = H 88% (1 h)*
Cl 81% (3 h)
NO₂ 97% (1 h)



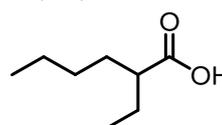
97% (1 h)



94% (1 h)



95% (1 h)



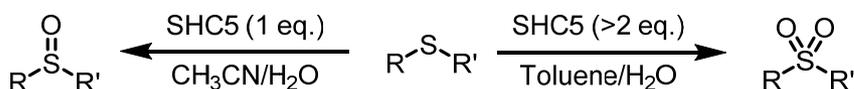
93% (1 h)*

* AZADOL[®] was used instead of TEMPO.

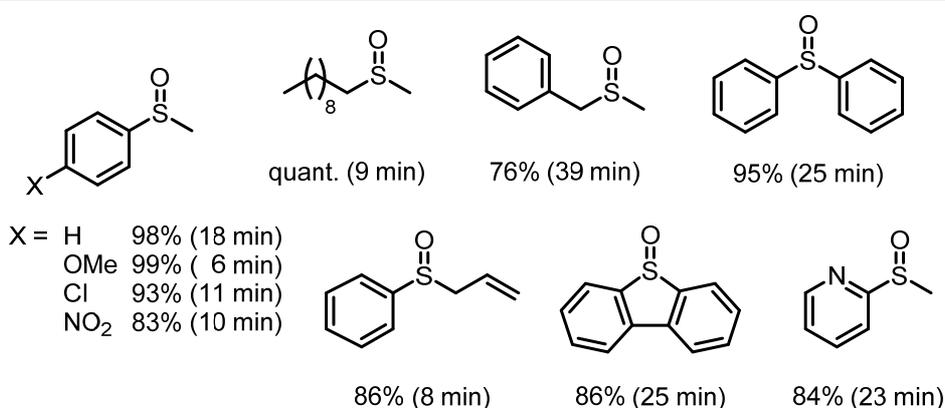
AZADOL[®] is a registered trademark of Nissan Chemical Industries, Ltd.

(2) 硫黄化合物の酸化反応

- ◆ スルフィド類から溶媒を変更するだけで、スルホキドやスルホンへの選択的な酸化が可能です。(特開 2017-52730)

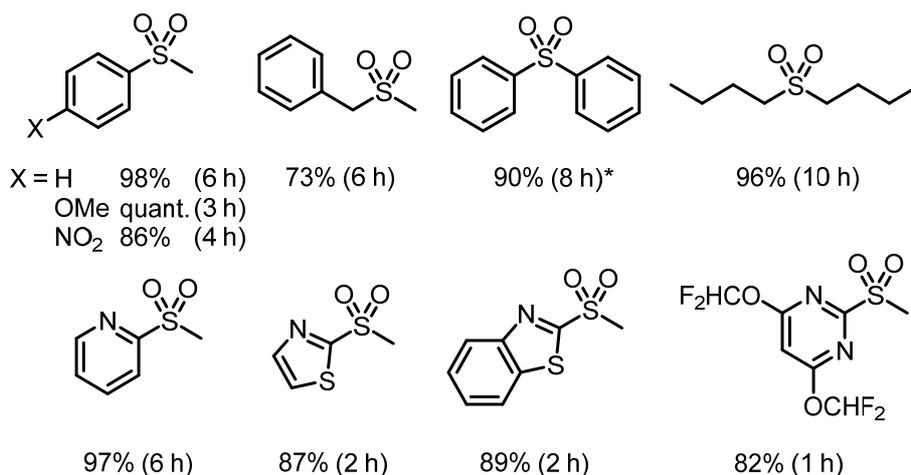


i) 応用例(スルホキドへの酸化)



Synlett 2015, 26, 2547-2552.

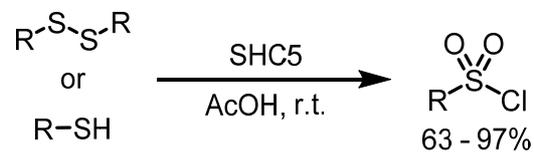
ii) 応用例(スルホンへの酸化)



* R₃MeN⁺Cl⁻ (R = C₈ ~ C₁₀) was added.

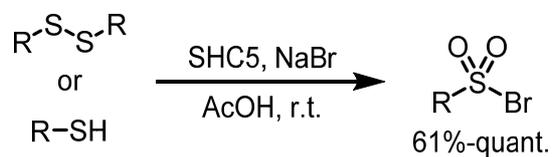
第 42 回 反応と合成の進歩シンポジウム 講演要旨集 2016, 2P-53.

- ◆ ジスルフィドまたはチオールを酢酸中で、SHC5[®]と反応させると短時間・高収率で相当するスルホニルクロライドが得られます。(特許 6149667 号)



Chem. Lett. 2015, 44, 185-187.

- ◆ 上記反応において、臭化ナトリウム (NaBr) の存在下、対応するスルホニルブロマイドが収率良く得られます。(特開 2017-52728)

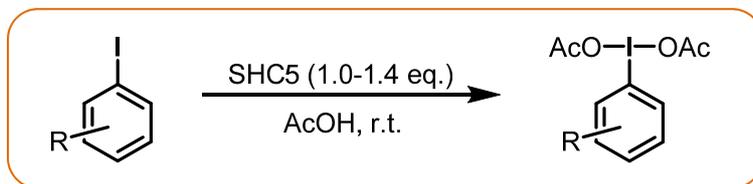


第 41 回 反応と合成の進歩シンポジウム 講演要旨集 2015, 2P-33.

(3) その他の酸化反応

< (ジアセトキシイード) アレーン類の合成 >

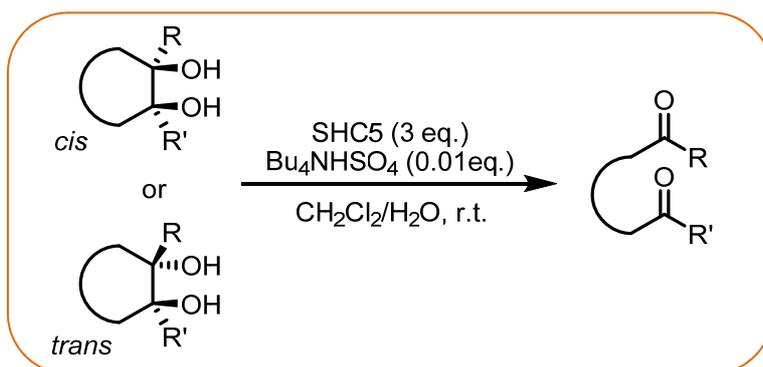
- ◆ 安全かつ簡便に (ジアセトキシイード) アレーン類を合成できます。



J. Org. Chem. **2018**, *83*, 14262-14268.

< グリコール開裂 >

- ◆ 通常は反応が進行しにくい *trans* 体の開裂反応も、SHC5[®]を用いることで速やかに進行します。



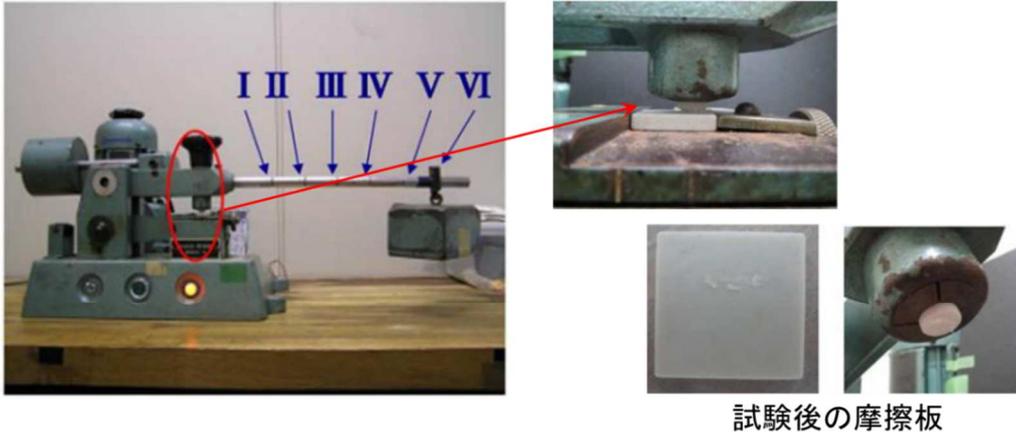
J. Org. Chem. **2019**, *84*, 8330-8336.

5. 安全性評価(火薬類性能試験)

火薬類性能試験方法(摩擦・落つい感度試験)にて、SHC5[®]の摩擦感度や衝撃感度を評価したところ、いずれも感度無しとの結果が得られております。

(1) 摩擦感度試験 (JIS K 4810:2003 火薬類性能試験方法)

◆ JIS等級7 (感度なし)

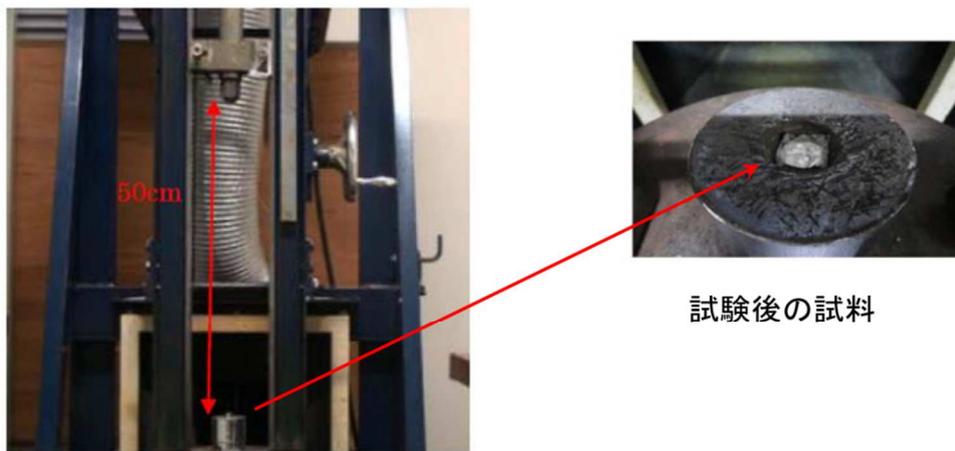


SHC5の摩擦感度試験結果 (12℃、湿度50%)

荷重(N) (重り、位置)	試験結果	備考	JIS等級
353.0 (9、VI)	0/6 (感度無し)	痕跡無し	7級

(2) 落つい感度試験 (JIS K 4810:2003 火薬類性能試験方法)

◆ JIS等級8 (感度なし)



SHC5の落つい感度試験結果 (13℃、湿度45%)

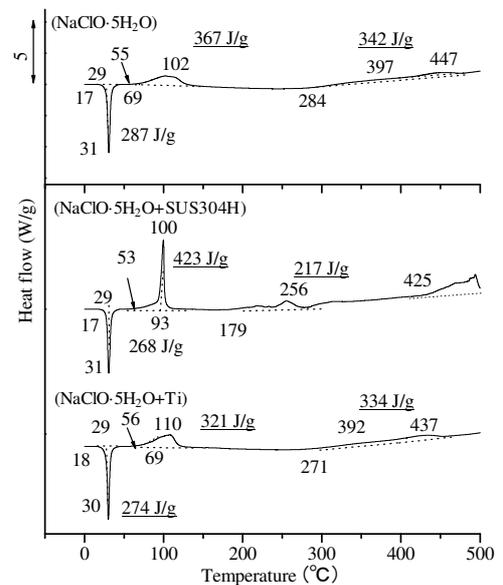
落つい高さ	試験結果	備考	JIS等級
50 cm	0/6 (感度無し)	痕跡無し	8級

試験機関:産業技術総合研究所、2016年測定

6. 熱挙動 (DSC 測定)

(1) 金属との反応性

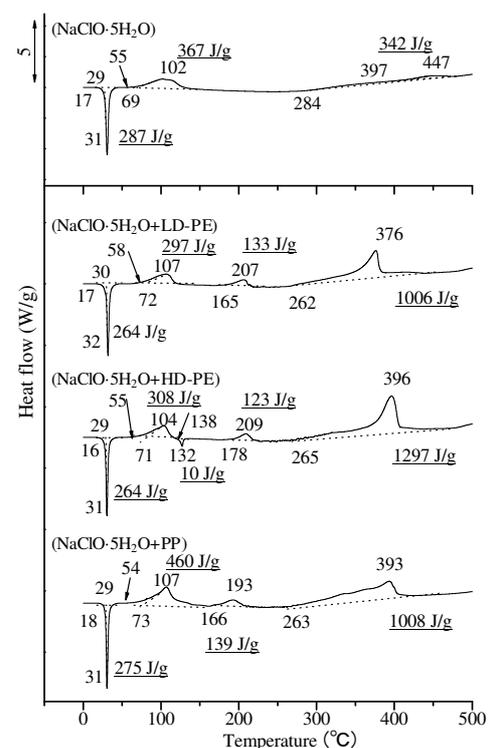
- ◆ SUS304H と接触した場合、SHC5[®] 単体時に比べ 100℃ 付近の発熱ピークが鋭くなり、発熱量も増大する事から、SUS 材と反応する事が確認されています。SUS 材との接触は避けてください。
- ◆ Ti と接触した場合には、DSC 曲線の変化が確認されなかったことから、Ti 材とは反応せず、容器として使用する事が可能ですが、25℃を超えない環境でご使用ください。



金属と接触させた場合の DSC チャート

(2) 樹脂との反応性

- ◆ 低密度および高密度ポリエチレン、ポリプロピレンと接触した場合は、常温付近では SHC5[®] 単体時と同じ挙動を示し分解挙動が見られませんでした。一方、高温域では樹脂が分解することが確認されました。上記の樹脂は容器として使用することが可能ですが、25℃を超えない環境でご使用ください。



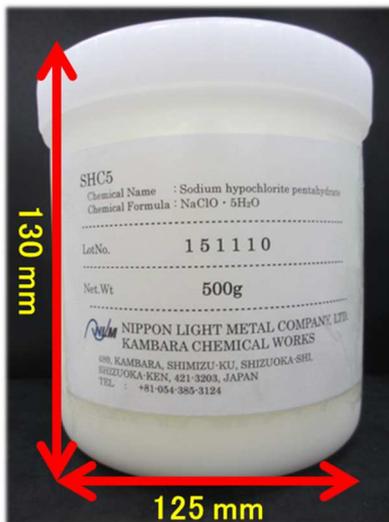
樹脂と接触させた場合の DSC チャート

7. 取扱い、貯蔵、廃棄、輸送上の注意

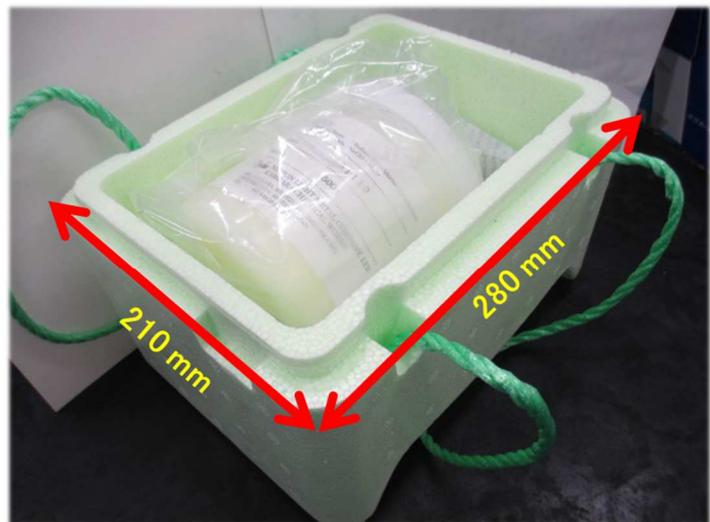
(1) 荷姿

- ◆ 500 g 高密度ポリエチレン製 サンプル容器入り、または 10 kg ポリエチレン袋入り。
- ◆ 10 kg ポリエチレン袋入りでは、袋口はヒートシールにて密封、厚さ 0.1 mm のポリエチレン袋の 2 重梱包にて送付します。
- ◆ 保冷トラック、または冷凍便にて送付致します。

<500 g サンプル荷姿外観>



内容器
Φ125×H130 mm



外容器
W280×D210×H190 mm (上蓋込み)

<10 kg 荷姿外観>



PE 袋サイズ
450×670 mm

(2) 取扱い上の注意

- ◆ 金属・布類・紙類との接触で発熱・分解する為、薬包紙や金属製の匙との接触は絶対に避けてください。ガラスまたは樹脂製の器具を使用してください。
- ◆ 25℃以上で結晶が融解すると分解が促進されます。さらに光や空気中の二酸化炭素でも分解が促進されますので、手早く秤量してください。
- ◆ 使用後の器具は多量の水で洗浄し、洗浄水は亜硫酸ソーダ等で分解してから廃棄してください。
- ◆ 使用する際には、保護具、保護メガネを必ず着用してください。皮膚、眼に付着した場合は多量の水で洗浄し、直ちに医師の診断を受けてください。
- ◆ 酸との接触により危険な塩素ガスが発生する為、酸との混合は絶対に避けてください。
- ◆ その他の危険性は、一般ジアソー水溶液に準じます。

(3) 貯蔵・廃棄上の注意

- ◆ 保管する場合は遮光下、密閉容器内で、7℃以下で保管してください。また、開封後はなるべく早く使い切るようにしてください。
- ◆ 空気中の水分で潮解し、光や空気中の二酸化炭素で分解が促進されます。日の当たるところや開放状態で放置しないでください。
- ◆ 廃棄する場合は多量の水に溶解し、亜硫酸ソーダ等で分解してから廃棄してください。

(4) 輸送上の注意

- ◆ 国内の陸上輸送の規制はありません。上記「取扱い上の注意」と「貯蔵・廃棄上の注意」を踏まえて輸送してください。
- ◆ 海上・航空輸送に関しては、国連番号 UN3212に従った輸送が必要な危険物に分類されます。輸送業者に事前に詳細を確認し指示に従って輸送してください。

8. 適用法規

- ◆ 化審法 : (1)-237
- ◆ 安衛法 : 既存化学物質
労働安全衛生法施行令 別表第一 危険物 酸化性の物
- ◆ 消防法 : 非該当
- ◆ 毒物および劇物取締法 : 非該当
- ◆ 輸出(入)統計品目番号 (HSコード): 2828.90-000
- ◆ 国連番号 : UN3212 Class 5.1(酸化性物質)
品名 : 無機次亜塩素酸塩類
- ◆ 船舶安全法 : 危規則告示 別表第 1 酸化性物質
- ◆ 航空法 : 施行規則第 194 条 酸化性物質
- ◆ 港則法 : 施行規則第 12 条 危険物(酸化性物質)
- ◆ 水質汚濁防止法 : 指定物質
(水濁法第 2 条第 4 項、および同施行令第 3 条の 3)
- ◆ 海洋汚染防止法 : 非該当
- ◆ 化学物質管理促進法(PRTR 法): 非該当

本製品は冷蔵または冷凍保管が必要です。皮膚や衣類に付着すると非常に危険です。ご取扱い前に、製品安全シート(SDS)等にて、性状、取り扱い方法等をよく確認してください。このカタログに記載した数値は代表的数値であり、保証値ではありません。本カタログに記載の用途向け以外に使用する場合は適応性確認が必要です。



日本軽金属株式会社

Nippon Light Metal Co., Ltd.

<http://www.nikkeikin.co.jp/>

本社 〒105-8681 東京都港区新橋 1-1-13 アーバンネット内幸町ビル
化成品事業部 市場開発部

TEL: 03-6810-7109 FAX: 03-6810-7111

2020.08