カルボン酸型ビルダー溶液の物理化学性

阿 部 芳 郎・松 村 秀 一

慶応義塾大学工学部（横浜市港北区日吉町 832）

Physico-chemical Properties of the Aqueous Solution of Carboxylate Builder

Yoshirō ABE and Shūichi MATSUMURA

Faculty of Engineering, Keio University (832, Hiyoshi-machi, Kōhoku-ku, Yokohama)

The effects of the physico-chemical properties of the aqueous solution of 38 carboxylate builders (**Table-1**) on detergencies have been studied. The correlation between the building activity and molecular structure has been discussed.

The detergency tests were carried out on naturally soiled cotton fabrics and the detergency powers were evaluated by Scheffe's method. Measurements were made on the surface tension, the critical micelle concentration, the emulsifying and solubilization capacities of the builder solution with DBS. The buffering and dispersing capacities for carbon black and manganese dioxide of the aqueous builder solution, and the chelate stability constants of the builders with alkaline earth metals were determined.

These results indicate that the washing efficiencies of formulations containing the carboxylate builder correlate well with their dispersing capacities for manganese dioxide (**Fig.-7**) and chelate stability constants with calcium ions (**Fig.-8**). Other physico-chemical properties of the builder solutions have no relation to their washing efficiencies.

1 緒 言

近年トリポリリン酸ナトリウム (STPP) の代替物質の探索が広く行われており、低分子量のキレート性多塩基酸型ビルダーについても代替可能物質の一つとして多数の報文、特許等が見られる。しかしそれらの多くは断片的なものであり、新有機ビルダーに対する分子構造とそのビルダー作用に関する詳細はいまだ明らかでない。また有機ビルダーの溶液物性とそれらの洗浄力との関係については、Enderer ら¹⁾のオキサ-, アザ-, チアポリカルボン酸についての報告、村田、荒井²⁾の種々の有機系化合物の溶液物性と洗剤の溶液物性と洗浄力との関連を述べた報告などがある。著者らもこれまでに新規物質を含む各種のカルボン酸型有機ビルダーのビルダー作用につき、STPP のそれと比較を行ってきたが、ひきつづきその溶液物性とビルダー作用について検討を行ったのでつぎに報告する。すなわち、エーテル結合を含む一連の一塩基酸、二塩基酸、三塩基酸、四塩基酸、五塩基酸および六塩基酸について、それらの溶液物性（金属キレート安定度定数、緩衝力、分散力、乳化力、表面張力、

臨界ミセル濃度、可溶化能）を測定し、それら物性値と洗浄力との関係について比較検討し、STPP 代替ビルダーに必要な物性値と分子構造との相関性を調べた。

2 実 験

2.1 試 料

本報における有機試料ビルダーは、いずれも前報までに報告した方法^{3)~7)}により合成し、使用直前に再度精製を行い、その純度を確認したのち測定に用いた。測定に用いた試料ビルダーを試料略号とともに **Table-1** に示した。以下本報においては、ビルダー名は **Table-1** の略号で示した。

酸解離定数および金属キレート安定度定数の測定には遊離酸を用い、またその他の物性値、すなわち緩衝力、分散力、乳化力、表面張力、臨界ミセル濃度（以下 cmc と略す）、可溶化能の測定にはすべてナトリウム塩にて行った。*n*-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（以下 DBS と略す）は和光純薬工業 KK ABS 測定用 LAS 標準品純度 99.0% 以上のものを使用した。STPP は和光純薬工業 KK の試薬を用いた。

Table-1 The builders and their codes^{a)}.

Codes	Builders	References
ODA	2-oxa-1,3-propanedicarboxylic acid (Oxadiacetic acid)	3)
ODP	3-oxa-1,5-pentanedicarboxylic acid (Oxadipropionic acid)	3)
EGDA	2,5-dioxa-1,6-hexanedicarboxylic acid	3)
MEGDA	2,5-dioxa-3-methyl-1,6-hexanedicarboxylic acid	5)
BEGDA	2,5-dioxa-3-butyl-1,6-hexanedicarboxylic acid	5)
HEGDA	2,5-dioxa-3-hexyl-1,6-hexanedicarboxylic acid	5)
OEGDA	2,5-dioxa-3-octyl-1,6-hexanedicarboxylic acid	5)
TaA	1-hydroxy-1,1-methanedicarboxylic acid (Tartronic acid)	6)
GDA	2,5-dioxa-3-hydroxymethyl-1,6-hexanedicarboxylic acid	7)
TMETA	1,1,1-tris(carboxymethoxymethyl)ethane	6)
TMETP	1,1,1-tris[(2-carboxyethoxy)methyl]ethane	6)
TMPTA	1,1,1-tris(carboxymethoxymethyl)propane	6)
TMPTP	1,1,1-tris[(2-carboxyethoxy)methyl]propane	6)
OPTA	2-oxa-1,5,5-pentanetricarboxylic acid	5)
OHTA	3-oxa-1,6,6-hexanetricarboxylic acid	5)
CA	2-hydroxy-1,2,3-propanetricarboxylic acid (Citric acid)	3)
GTA	1,2,3-tris(carboxymethoxy)propane	7)
GTP	1,2,3-tris(2-carboxyethoxy)propane	7)
DGTeA	1,2,6,7-tetrakis(carboxymethoxy)-4-oxaheptane	7)
TGPA	1,2,6,10,11-pentakis(carboxymethoxy)-4,8-dioxaundecane	7)
GMA	1,2-dihydroxy-4-oxa-5-pentanedicarboxylic acid	7)
GMP	1,2-dihydroxy-4-oxa-6-hexanedicarboxylic acid	7)
MA	Methoxyacetic acid	5)
BA	Butoxyacetic acid	5)
OA	Octyloxyacetic acid	5)
DoA	Dodecyloxyacetic acid	5)
MP	2-methoxypropionic acid	5)
BP	2-butoxypropionic acid	5)
OP	2-octyloxypropionic acid	5)
DoP	2-dodecyloxypropionic acid	5)
IDA	2-aza-1,3-propanedicarboxylic acid (Iminodiacetic acid)	4)
IDP	3-aza-1,5-pentanedicarboxylic acid (Iminodipropionic acid)	4)
H ₂ DA	2-aza-2-amino-1,3-propanedicarboxylic acid	4)
H ₂ DP	3-aza-3-amino-1,5-pentanedicarboxylic acid	4)
HEIDA	2-aza-2-(2-hydroxyethyl)-1,3-propanedicarboxylic acid (Hydroxyethyliminodiacetic acid)	4)
HEIDP	3-aza-3-(2-hydroxyethyl)-1,5-pentanedicarboxylic acid (Hydroxyethyliminodipropionic acid)	4)
ThDA	2-thia-1,3-propanedicarboxylic acid (Thiodiacetic acid)	4)
ThDP	3-thia-1,5-pentanedicarboxylic acid (Thiodipropionic acid)	4)

a) The following codes are used both for the acid compounds as well as for the sodium salts and the ester.

2.2 物性値の測定

2.2.1 酸解離定数と金属キレート安定度定数

2.2.1.1 試 薬

金属イオンは特級試薬の $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ から得、それらの水溶液を調製し、濃度は金属キレート滴定によって標定した⁸⁾。

また試料ビルダーは遊離の酸の状態で使用し、試料がメチルエステル (MEGDA, BEGDA, HEGDA), または

エチルエステル (GTA, DGTeA) で保存されているものについては、GLC および けん化価等によりその純度を確認したのち、Peppel の陽イオン交換樹脂法⁹⁾により加水分解し、分解液よりメタノールまたはエタノール、水を留去し、ついで恒量となるまで真空昇温デシケーター中で乾燥を行い遊離の酸をシロップ状に得、必要ならばカラムクロマトグラフィーにて精製を行い、ついで GLC, TLC, 元素分析等により純粋であることを確認してから用いた。またその他の遊離の酸の形で保存されている試料についても、使用前に再結晶、再蒸留、またはカラムクロマトグラフィー等により再精製を行い、GLC, 屈折率, 融点, 元素分析等により純粋であることを確認してから用いた。

ついで試料ビルダーの水溶液を調製し、その濃度は 0.10M 水酸化カリウム標準液にて pH 滴定を行い決定した。

2.2.1.2 電位差滴定装置および実験方法

電位差滴定は Miyazaki らの方法¹⁰⁾に準じて行った。すなわち滴定は、容

量 10 ml のガラス製二重そうを用い、外部そうには $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に保たれた恒温水を循環させて測定対象液の液温を一定に保って行った。また滴定セルには、pH 計からの複合電極 (東亜電波工業 KK GC-135 C 型)、温度計、窒素導入管および排気口および 0.1 ml のマイクロビュレット (柴田化学器械工業 KK 水平マイクロビュレット 2 型, 最小目盛 0.001 ml) を付した。滴定は滴定溶液、すなわち金属イオンを含むものまたは金属イオンを含まない試料溶液 10 ml を滴定セルに取り、マイクロ

ュレットを用いて 0.10 M 水酸化カリウム標準液を滴下し pH を測定した。滴定は $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、イオン強度 $\mu=0.10$ (KNO_3) で行った。なお滴定中は湿った精製窒素ガスを試料液面に流し、水酸化カリウム標準液で滴定後は微小回転子でよくかくはんのち、マグネチックスターラーを止めて pH を測定した。pH メーターは東亜電波工業 KK HM-5 A 型を用い、Nakashima らの緩衝液法¹¹⁾により pH メーターの補正を行った。

2.2.1.3 計算および結果

pH 滴定曲線より酸の解離定数を求め、それを基にして金属キレート安定度定数を計算により求めた。計算には電子計算機システム (UNIVAC 1106) を利用した。

四塩基酸を例に次に示す。四塩基酸の酸解離定数 k_1, k_2, k_3, k_4 は Li らの方法¹²⁾に準じて求めた。四塩基酸を H_4L で表示すると、その水溶液中での酸解離定数は次の様な平衡関係によって決定される。[] はモル濃度を表す。

ここで T_L : 配位子種の全濃度

T_{OH} : 系に加えられた塩基の全濃度とする。

$$T_L = [\text{H}_4\text{L}] + [\text{H}_3\text{L}^-] + [\text{H}_2\text{L}^{2-}] + [\text{HL}^{3-}] + [\text{L}^{4-}] \quad (5)$$

$$T_{OH} = [\text{H}_3\text{L}^-] + 2[\text{H}_2\text{L}^{2-}] + 3[\text{HL}^{3-}] + 4[\text{L}^{4-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (6)$$

(1)~(6) より

$$1/k_1 = Ak_2 + B \quad (7)$$

$$1/k_2 = -Ck_3 + D \quad (8)$$

$$1/k_3 = -Ek_4 + F \quad (9)$$

$$A = \frac{2T_L - T_{OH} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{[\text{H}^+]^2(T_{OH} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-])}$$

$$B = \frac{T_L - T_{OH} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{[\text{H}^+](T_{OH} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-])}$$

$$C = \frac{3T_L - T_{OH} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{[\text{H}^+]^2(T_L - T_{OH} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-])}$$

$$D = \frac{2T_L - T_{OH} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{[\text{H}^+](T_L - T_{OH} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-])}$$

$$E = \frac{4T_L - T_{OH} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{[\text{H}^+]^2(2T_L - T_{OH} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-])}$$

$$F = \frac{3T_L - T_{OH} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{[\text{H}^+](2T_L - T_{OH} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-])}$$

酸解離定数 k_1, k_2, k_3, k_4 はおのおの式 (7), (8), (9) を用いて作図的に得た。

四塩基酸 (DGTeA) の金属キレート安定度定数 K の

決定は、Chaberek らの方法¹³⁾に準じて計算により行った。四塩基酸と金属の 1:1 キレートは水溶液中で次の様な平衡関係によって決定される。

T_L, T_M をそれぞれ配位子および金属イオンの全濃度とすると物質収支の条件より

$$T_L = [\text{L}^{4-}] + [\text{HL}^{3-}] + [\text{H}_2\text{L}^{2-}] + [\text{H}_3\text{L}^-] + [\text{H}_4\text{L}] + [\text{ML}^{2-}] \quad (11)$$

$$T_M = [\text{M}^{2+}] + [\text{ML}^{2-}] \quad (12)$$

系に加えられた塩基の全濃度を T_{OH} とすると

$$T_{OH} = [\text{H}_3\text{L}^-] + 2[\text{H}_2\text{L}^{2-}] + 3[\text{HL}^{3-}] + 4[\text{L}^{4-}] + 4[\text{ML}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (13)$$

(11), (13) より $[\text{ML}^{2-}]$ を消去し $[\text{H}_4\text{L}]$, $[\text{H}_3\text{L}^-]$, $[\text{H}_2\text{L}^{2-}]$, $[\text{HL}^{3-}]$ にそれぞれ対応する式 (1)~(4) を代入することにより $[\text{L}^{4-}]$ を求めて式 (14) を得た。

$$[\text{L}^{4-}] = \frac{4T_L - T_{OH} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{\frac{4[\text{H}^+]^4}{k_1k_2k_3k_4} + \frac{3[\text{H}^+]^3}{k_2k_3k_4} + \frac{2[\text{H}^+]^2}{k_3k_4} + \frac{[\text{H}^+]}{k_4}} \quad (14)$$

式 (11), (12) を用いて式 (10) の $[\text{M}^{2+}]$ と $[\text{ML}^{2-}]$ を消去し、酸解離定数の式 (1)~(4) を用いて $[\text{H}_4\text{L}]$, $[\text{H}_3\text{L}^-]$, $[\text{H}_2\text{L}^{2-}]$, $[\text{HL}^{3-}]$ を消去して式 (15) を得た。

$$K = \frac{T_L - F}{[\text{L}^{4-}](F + T_M - T_L)} \quad (15)$$

ここで

$$F = [\text{L}^{4-}] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{k_4} + \frac{[\text{H}^+]^2}{k_3k_4} + \frac{[\text{H}^+]^3}{k_2k_3k_4} + \frac{[\text{H}^+]^4}{k_1k_2k_3k_4} \right) \quad (16)$$

25°C $\mu=0.10$ (KNO_3) L: Ligand only
 $[\text{L}] = [\text{M}] = 1.60 \times 10^{-3} \text{M}$
 a^* is mols of base added per mol of ligand.

Fig-1 Titration curves of TMETA chelate system.

Table-2 Acid dissociation constants and stability constants of the metal chelates.
 $\mu=0.1$ (KNO_3) $t=25.0\pm 0.1^\circ\text{C}$

Reagents	Acid dissociation constants (Ref.)				Stability constants (Ref.)				
	$\text{p}K_1$	$\text{p}K_2$	$\text{p}K_3$	$\text{p}K_4$	Ca	Mg	Ni	Co	Cu
ODA	2.77 (2.73) (2.77)	4.02 (3.92) ¹⁰⁾ (3.92) ¹⁴⁾			3.2 (3.39) ¹⁰⁾ (3.4) ¹⁵⁾	<1 (2.06) ¹⁰⁾ (1.7) ¹⁵⁾	2.5 (2.6) ¹⁰⁾ (2.8) ¹⁵⁾	2.4 (2.7) ¹⁵⁾	3.6 (3.9) ¹⁰⁾ (3.9) ¹⁵⁾
ODP	3.99	4.80			<1	—	—	—	—
EGDA	3.13 (2.99)	3.92 (3.83) ¹⁰⁾			3.1 (3.15) ¹⁰⁾	1 (1.9) ¹⁰⁾	1.9	2.1	3.4
MEGDA	3.29	4.03			3.3	<1	2.1	1.9	3.7
BEGDA	3.31	4.12			3.3	<1	2.2	1.9	3.8
HEGDA	3.33	4.15			3.4	<1	2.5	2.4	3.8
TaA	2.69	4.38			2.0	1.9	3.1	2.6	4.7
GDA	2.88	4.06			3.3	—	—	—	—
TMETA	2.97	3.69	4.21		5.7	2.5	4.0	4.4	4.7
TMETP	3.65	4.48	4.90		1.9	—	—	—	—
TMPTA	2.82	3.49	4.36		5.5	2.3	3.7	4.1	4.4
TMPTP	4.05	4.42	5.37		1.8	—	—	—	—
CA	3.05 (2.94)	4.39 (4.34)	5.67 (5.62) ¹⁶⁾		3.3 (3.16) ¹⁷⁾	3.4 (3.29) ¹⁶⁾	5.3 (5.11) ¹⁶⁾	4.8 (4.83) ¹⁶⁾	6.1 (5.2) ¹⁸⁾
GTA	2.88	3.59	4.12		4.8	2.1	2.7	2.6	3.9
GTP	3.99	4.22	5.21		1.4	—	—	—	—
DGTeA	2.80	3.03	3.87	4.33	5.0	2.4	2.5	2.5	4.4
GMA	3.51				<1	—	—	—	—
MA	3.48				<1	—	—	—	—
MP	4.38				<1	—	—	—	—
BA	3.60				<1	—	—	—	—
BP	4.47				<1	—	—	—	—
HEIDA	2.66 (2.20) (1.96)	8.44 (8.73) ²⁰⁾ (8.78) ²¹⁾			4.4 (4.63) ²⁰⁾ (4.8) ²¹⁾	3.0 (3.44) ²⁰⁾ (3.5) ²¹⁾	8.6 (9.28) ²⁰⁾ (9.5) ²¹⁾	7.6 (7.90) ²⁰⁾ (8.3) ²¹⁾	9.9 (11.86) ²⁰⁾ (>10) ²¹⁾
ThDA	3.07 (3.15)	4.15 (4.13) ¹⁴⁾			<1 (1.4) ¹⁵⁾	<1	4.0 (4.0) ¹⁴⁾	3.4 (3.4) ¹⁵⁾	4.4 (4.3) ¹⁴⁾

したがって安定度定数 K は式 (14), (15), (16) より求めた。同様に三塩基酸、二塩基酸および一塩基酸についても、pH 滴定曲線より酸の解離定数を求め、ついで金属キレート安定度定数を計算により求めた。

Fig.-1 に TMETA の pH 滴定曲線を一例として示した。**Fig.-1** の a は配位子 1 mol 当りに加えられた塩基のモル数であり、L は配位子のみの滴定曲線、Ca, Mg, Ni, Co, Cu は酸とそれぞれの金属イオンの混合比が 1:1 の滴定曲線を示した。また **Table-2** に酸解離定数および金属キレート安定度定数を示した。また文献に記載のあるものについては、実験方法および計算方法の異なるものについても参考としてあわせて示した。

2.2.2 緩衝力^{2), 22), 23)}

2.2.1 のキレート滴定装置に準じて、複合電極、温度計、窒素ガス導入管および排気管およびかくはん用回転子を付した恒温そう付 100 ml 滴定セルに、0.5 ml ビルダ水溶液 50 ml を取り、窒素ふんい気中で 25°C にて

0.1007 N 塩酸で pH 滴定を行った。pH 滴定曲線より初期 pH 値から pH 値が 1.0 だけ低下するに要する 0.1007 N 塩酸の容量 A_{ml} を求め、 $\Delta A/\Delta \text{pH}$ を緩衝力として **Table-3** に示した。

2.2.3 分散力

2.2.3.1 二酸化マンガン分散力

二酸化マンガンの分散力試験法は、Greiner らの洗剤溶液中での二酸化マンガンの分散力測定方法^{24), 25)} に大体準じて行った。大略は 50 ml 目盛り付きせん試験管 (内径 2.3 cm, 高さ 17 cm) に、二酸化マンガン (東京化成工業 KK 試薬一級品) 1.0 g をはかりとり、これに 0.05% 試料ビルダー水溶液を 50 ml 加え、ついで手で上下に 100 回激しく振とうしたのち、 25°C にて 4 h 恒温そう中に静置する。ついで 15 ml のホールピペットを用いて、懸濁液水面下 3 cm の位置にピペットの先端を固定し、ピペッターを用いてできるだけ懸濁を乱さないようにして、懸濁液 15 ml を吸引し、300 ml のマイヤー

Table-3 Physical properties of the aqueous solution of DBS with builder

Reagents	Emulsifying capacity of 0.4% builder/DBS soln. 25°C *1					Surface tension of 0.4% builder/DBS soln. dyn/cm 25°C					cmc of builder/DBS 50/50 soln. 25°C 10 ⁻² %	Solubilization capacity of builder/DBS 50/50 soln.*2	Buffer index of 0.5% builder soln. *3 ΔA/ΔpH 25°C	Dispersion capacity of builder soln. 30°C	
	30/70	50/50	70/30	85/15		30/70	50/50	70/30	85/15	100/0				Carbon black *4	MnO ₂ *5
ODA	82	85	86	86		31.5	30.9	30.7	30.7	73.7	6.8	3.81	0.20	1.8	5.9
ODP		90					31.8			73.9		3.63	0.33	3.5	5.8
EGDA		88					31.9			74.9			0.26		5.9
MEGDA		89				30.8	30.1	29.8		74.7		3.51	0.91	1.8	176.3
BEGDA		90					32.2			73.0			0.32		0.6
HEGDA		93					29.2			42.8			0.97	1.2	20.4
TaA		87					31.6			74.9			0.90	4.2	87.5
GDA	85	88				32.1	31.4	31.2	31.4	74.8	7.5		0.25	1.7	37.9
TMETA	83	87	85			32.1	31.4	31.1	31.4	74.4	7.8	3.25	0.37	2.3	239.9
TMETP	78	86	88			31.9	32.2	30.9		73.9	7.4	3.46	0.27	6.1	8.7
TMPTA		85				32.0	31.3	31.1		74.9	7.2	3.55	0.78	4.8	215.9
TMPTP		85					31.9			74.1	7.2		0.59	1.7	2.3
OPTA		91					31.7			74.4			0.86		35.0
OHTA		88					31.5			74.4			0.56		10.5
CA	88	89	87	88		31.6	30.8	30.6	31.0	74.4	6.8	3.70	0.31	0.7	164.0
GTA	80	84	88	84		31.9	31.3	31.0	31.3	72.8	7.3	3.64	0.65	3.0	140.1
GTP	81	83	89	89		32.1	31.3	31.0	31.1	74.9	7.4	3.58	0.19	1.9	5.3
DGTeA	60	86	88	56		32.1	31.3	31.1	31.4	73.6	7.7	3.58	0.59	4.3	226.5
TGPA	78	86	88	86		32.8	32.3	31.7	31.8	72.3	7.5	3.58	0.42	3.2	192.6
GMA	83	86	85	82			31.7			74.4	7.4		0.88	4.2	11.7
GMP		85					31.4			74.9			0.38	1.4	0
MA		85					31.5			74.4			0.05		0.6
BA		87					32.1			73.5			0.39		43.8
OA		85					31.5			57.5			0.28	4.4	93.3
MP		89					31.7			74.0			1.90		11.7
BP		85					32.0			72.8			0.75		16.9
OP		88					31.5			45.6			0.23		46.7
IDA		92					31.5			73.9			3.70	5.3	178.7
IDP		91					31.6			73.9			3.19		125.5
H ₂ DA		92					31.2			74.4			5.42	3.7	3.5
H ₂ DP		85					32.0			74.9			5.45		4.1
HEIDA	84	88	89			31.7	31.0	30.9	31.1	72.0	8.0	3.52	1.74	5.1	211.3
HEIDP		89					31.8			74.4			1.65		141.2
ThDA		80					31.7			74.4			0.10		14.6
ThDP		88					31.7			74.4			0.08		0
STPP	75	85	85	85		31.6	31.2	30.9	31.1	73.7	6.8	3.50	2.59	5.2	249.2

*1 Volume % of benzene-water emulsion after 5 min at 25°C.

*2 mg of yellow OB/g 30°C

*3 ml of 0.1007 N HCl required to decrease the initial pH of the solution by 1 pH unit.

*4 0.1% builder solution. mg of carbon black/100 ml of solution.

*5 0.05% builder solution. mg of MnO₂/100 ml of solution.

に取る。これに 6 N 硫酸 9 ml および 0.6 N 硫酸中に硫酸鉄(Ⅱ)アンモニウム六水和物 40 g を溶解した溶液 10 ml を加え、二酸化マンガンを完全に溶解するまで振とうを行ったのち、0.1 N 過マンガン酸カリウム標準液にて滴定を行った。鉄イオン溶液も毎回過マンガン酸カリウム標準液で標定を行った。分散力は懸濁液 100 ml 中に懸濁する二酸化マンガンの mg 数で示した。

2・2・3・2 カーボンブラック分散力

村田らの方法²⁾に従って行った。すなわち 2・2・3・1 項で用いた 50 ml 共せん試験管に 0.10% ビルダー水溶液 20 ml およびカーボンブラック(玉川カーボン株式会社圧縮 C 級, 105°C, 3 h 乾燥) 0.100 g をはかり取り、30°C, 16 h 振とうを行った。ついで 30°C, 2 h 静置したのち上澄み液を採取し、450 nm における吸光度を分光光度計(139 形日立分光光度計)で測定し、検量線からカーボンブラックの分散量を算出した。

2・2・4 乳 化 力

試料ビルダーと DBS との混合水溶液によるベンゼンの乳化力を測定した。すなわち 20 ml 目盛付き共せん試験管に、試料ビルダーと DBS とが任意の比率を有し、全濃度 0.4% 水溶液 10 ml とベンゼン 10 ml を取り、恒温そうにて 25°C とし、ついで 100 回てん倒型により振とうを行ったのち 25°C にて静置し、5 min 後の乳化層容量の全量に対する百分比を乳化力とした。なおいずれの試料においてもベンゼン層の生成は見られなかった。

2・2・5 表面張力および cmc

JIS K 3362 (1970) に従って 滴数計を用いて、25°C における比表面張力を求めた。測定溶液は全濃度を 0.4 % とし、試料ビルダーと DBS の配合比は任意とし、その値を表示した。また cmc は比表面張力～濃度曲線から見掛けの cmc 値を求めた。

2・2・6 可 溶 化 能

Arai らの方法²⁶⁾ に準じて共せん試験管に 0.2, 0.4, および 0.8% DBS/試料ビルダー=50/50 溶液 15 ml を取り、それぞれイエロー OB (東京化成工業 KK オイルイエロー OB, 試薬一級品, エタノール-水混合溶媒により 3 回再結晶により精製) を加え、恒温振とう機を用い、30°C, 24 h 振とうした。ついで過剰のイエロー OB を遠心分離機 (5,000 rpm, 10 min) により分離したのち、溶液の可溶化量を分光光度計 (日立 139 形 分光光度計) を用いて、447 nm における吸光度から算出した。ビルダー-DBS 溶液の可溶化能は村田らの方法²⁾ に従って試料濃度～可溶化量直線のこう配から求めた。

2・3 洗 浄 力

洗浄力試験結果の詳細は前報までに報告した^{3)・7)}。すなわち天然汚染布として木綿顔あか汚染布を用い、判定は Scheffe の一対比較法 3～5 枚繰り返し (左右あり)、肉眼判定により行った。洗浄力試験は試料ビルダーをおのおの単独に用いて行った。また比較対象として市販の STPP およびオキサジ酢酸ナトリウム (ODA) は毎回常に、さらに任意に洗浄力試験済みの試料ビルダーもあわせて洗浄力試験を行った。このようにして 7 回に分けて行った洗浄力試験結果より、STPP と ODA およびその他の比較用ビルダーの洗浄力試験結果を数直線上の

基準にとり、7 回に分けて行った試料ビルダーと STPP および ODA または任意に用いた比較用ビルダーとの相対的關係を作図的に一本の数直線上に求めた。その結果より STPP～ODA 間およびその近辺の試料ビルダーに限定して、Fig.-2 に示した。なおこれらの値は絶対値ではなく、各ビルダー間の相対的關係の目安として、ODA を 0 に、また STPP を 10 とした数直線上に示した。

なお洗浄条件は次の通りである。

i) 洗浄

洗浄濃度	0.12 wt%
洗浄温度	25°C
洗浄時間	8 min
使用洗たく機	家庭用うず巻き電気洗たく機
浴比	1 : 30
使用水	水道水 3° DH

ii) すすぎ

水温	25°C
洗たく機使用すすぎ時間	3 min

また洗剤配合組成はつぎに示す通りである。

アルキルベンゼンスルホン酸	
ナトリウム (工業用 MW 346)	20%
試料ビルダー	25%
二号ケイ酸ナトリウム	5%
炭酸ナトリウム (無水物)	3%
カルボキシメチルセルロース	0.5%
硫酸ナトリウム (無水物)	46.5%

計	100%
---	------

3 結 果 と 考 察

キレート安定度定数

測定した試料ビルダーは、カルボキシメチル基を有する酢酸型と 2-カルボキシエチル基を有するプロピオン酸型に大別できる。これらの化合物が金属イオンと金属キレートを生じた場合、酢酸型では五員環キレートが生成し、プロピオン酸型では六員環キレートが生成するものと考えられる。一例としてカルシウムキレートについて TMETA ($\log K_{Ca}=5.7$) と TME TP ($\log K_{Ca}=1.9$) を比較すると、前者の酢酸型の方が後者のプロピオン酸型より安定度は高く、五員環は六員環よりキレートが安定となることを示しており、これは Schwarzenbach らによる EDTA 類似化合物²⁷⁾、Li らによる脂肪酸ジカルボン酸²⁸⁾ の例と一致した。

また MA ($\log K_{Ca}<1$)、ODA ($\log K_{Ca}=3.2$)、GTA ($\log K_{Ca}=4.8$) の様な類似の化合物においては、キレート環が一個、二個、三個と多くな

Fig.-2 Detergency.

るに従って $\log K$ は増加し, Schwarzenbach らの一分子中に形成されるキレート環が多いほど安定なキレート化合物が得られる(キレート効果)とする報告²⁹⁾と一致した。また GTA と DGTeA の場合もこの理由により説明されるものと思われる。

つぎに置換基の導入の効果について検討すると, 第一に置換基による感応効果のためドナー原子の塩基性が変化を受け, 一般に類似の化合物においては, 酸性の強い化合物はキレート安定度が低く, 塩基性の強い化合物ではキレート安定度が大きくなる³⁰⁾。第二に置換基の導入のためにキレート配位子の安定な配置が立体障害を受けることが考えられている³¹⁾。この事を EGDA ($\log K_{Ca}=3.1$, $\log K_{Cu}=3.4$), MEGDA ($\log K_{Ca}=3.3$, $\log K_{Cu}=3.7$), BEGDA ($\log K_{Ca}=3.3$, $\log K_{Cu}=3.8$), HEGDA ($\log K_{Ca}=3.4$) について比較すると **Table 2** より MEGDA, BEGDA および HEGDA は EGDA よりアルキル基の導入により塩基性が増大しており, キレート安定度も EGDA に比べて大きくなっている。なおこの際に EGDA にアルキル基を導入したことによる立体障害によるキレート力の低下は見られなかった。一方 GDA ($\log K_{Ca}=3.3$) に関しては, ヒドロキシメチル基を EGDA に導入したことにより酸解離定数は EGDA に比べて小さくなり, 塩基性が減少しているが, カルシウムキレート力は EGDA に比べてむしろ大きくなっている。これはヒドロキシメチル基がそれ自体配位子として働くことによるものと思われる。

分散力

ビルダー水溶液の極性物質および無極性物質に対する分散力を調べる目的で二酸化マンガンをカーボンブラックを用いた。その結果ビルダー水溶液のカーボンブラックに対する分散力は DBS のそれ (228 mg/100 ml)

Fig. 3 Relationship between MnO_2 dispersion capacity of 0.05% builder solution and that of 0.05% builder/DBS (50/50) solution at 30°C.

に比べて非常に小さく, ビルダーの違いによる顕著な差異は認められなかった。一方二酸化マンガンをに対する各ビルダー水溶液の分散力は大きく異なり, 一部の試料については, DBS のそれ (183.9 mg/100 ml) に比べてはるかに大きな分散力を示した。また 0.05% ビルダー/DBS=50/50 水溶液の二酸化マンガンをに対する分散力についても, **Fig. 3** に示したように, ビルダー単独の水溶液の分散力と直線的な関係があることが認められた。二酸化マンガ分散力に関しては, 類似な化合物においては酢酸型の方がプロピオン酸型よりいずれも大きな分散力を示し, キレート安定定数と同じ傾向を示した。また一部の二塩基酸を例外とすると, キレート力と二酸化マンガンの分散力はかなり相関性のあることが認められた。

乳化力

いずれの試料においてもそれ自体では乳化性は示さなかった。しかしビルダー-DBS 2成分系においては, DBS 単独の場合よりもビルダーを含む系の方が, いくぶん乳化力の増大が認められた。しかしその場合でもビルダーの違いによる影響はあまり見られなかった。ビルダー-DBS 2成分系において, 2 者の組成比の違いによる乳化力の影響は **Table 3** に示したように, いずれも同様の傾向を示し, ビルダー/DBS=70/30 付近に乳化力の最大値が見られた。代表例として DBS および GTA, ODA の 2 成分系における乳化力の関係を **Fig. 4** に示した。

Fig. 4 Emulsifying capacity of benzene-aqueous solution of builder with DBS at 25°C. Total concentration: 0.4%.

表面張力および cmc

表面張力はビルダー単独の水溶液においては、それ自体アルキル基を持つ一部のものを除いて、一般に水のそれ (72.0 dyn/cm, 25°C) よりも大きくなっている。またビルダー-DBS 2 成分系の表面張力においては、いずれも DBS 単独の場合よりも数 dyn/cm 低下しており、これは共通イオン効果によるものと思われる。しかしビルダーの種類の違いによる表面張力への影響は認められず、いずれの場合も同様の値を示した。またビルダー-DBS 2 成分系において組成比を変えた場合も、ビルダーの種類による表面張力への影響はほとんど見られず、同様の傾向を示した。代表例として DBS と ODA および GTA の例を Fig.-5 に示した。Fig.-5 から明らかな様にビルダー/DBS=70/30 付近に表面張力の最小値が認められ、乳化力の結果と一致した。

また cmc は、ビルダー-DBS=50/50 水溶液においてはいずれも $7 \times 10^{-2}\%$ 付近に見られ、ビルダーの違いによる cmc への影響は見られなかった。ビルダー-DBS 2 成分系において DBS のみについて見ると、DBS 単独の場合に比べて、cmc は低濃度の方へ移動した。この結果を DGTcA の場合について Fig.-6 にビルダー添

Fig.-5 Surface tension of aqueous solution of builder with DBS at 25°C Total concentration : 0.4%.

Fig.-6 Relationship between the cmc of DBS and the concentration of the builder (DGTcA) at 25°C.

加量を変えた場合の cmc への影響について示した。これらの結果は、アニオン界面活性剤の cmc と添加無機電解質との関係において、アニオン界面活性剤の cmc はカチオンの原子価と濃度のみが影響を持ち、カチオンの種類やアニオンの種類、電荷、濃度には関係しないという今までの研究結果と一致している^{19), 32), 33)}。

可溶性能

可溶性能においても、DBS 単独の溶液に比べてビルダー/DBS=50/50 溶液の方が可溶化量が増大しており、Hartley の界面活性剤溶液の可溶化に対する塩類の添加実験³⁴⁾の場合と同様の傾向が見られたが、ビルダーの違いによる可溶性能の差異は顕著には表れなかった。

ビルダー溶液物性と洗浄力との関係

Table-3 に示した結果と Fig.-2 の洗浄力とを比較検討を行った結果、種々の溶液物性のうち洗浄力と相関関係が認められたのは、二酸化マンガ分散能とカルシウムキレート安定度定数であった。Fig.-7 に二酸化マンガ分散力と洗浄力との関係を、また Fig.-8 にカルシウムキレート安定度定数と洗浄力との関係を示した。

Fig.-7 Relationship between MnO_2 dispersion capacity and detergency.

Fig.-8 Relationship between stability constants of calcium chelates and detergency.

緩衝力と洗浄力との関係では、本報で扱った様な低分子ポリカルボン酸においては、窒素原子を含む一部のものを除いて、緩衝力はいずれも小さく、ビルダー間に顕著な相違は認められなかった。またカーボン分散力も、DBS のそれと比較して小さく、ビルダー間の差は認められなかった。一方、Fig.-7 より二酸化マンガン分散力と洗浄力との関係においては一般に、分散力が大きい方が洗浄力はすぐれる傾向が見られるが、アルキル基を持たない二塩基酸においては分散力が非常に小さく、この一般的傾向からずれている。Fig.-8 よりカルシウムキレート安定度定数が大きくなるにつれて洗浄力が増大する傾向が見られ、Kemper ら³⁵⁾の結果とほぼ一致する。またカルシウムキレート安定度定数 $\log K_{Ca}=3$ 以下のものは ODA に比べて顕著に洗浄力が低下することが認められた。

類似の分子構造を持つ EGDA 誘導体について、二酸化マンガン分散力およびカルシウムキレート安定度についてそれらの洗浄力と比較検討すると、洗浄力は MEGDA > GTA > HEGDA $\approx$ OEGDA $\approx$ BEGDA > GDA > EGDA となっており、次に示した様に EGDA のエチレン鎖に置換基を付したもののほうが、キレート力の増大に比べて洗浄力の増大が大きく、またおのおの置換基の種類により洗浄力が大きく影響を受けることが認められた。

	mg MnO ₂ / 100ml soln.	$\log K_{Ca}$
EGDA HOOC·CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ COOH	5.9	3.1
MEGDA HOOC·CH ₂ OCHCH ₂ OCH ₂ COOH CH ₃	176.3	3.3
BEGDA HOOCCH ₂ OCHCH ₂ OCH ₂ COOH C ₂ H ₅	0.6	3.3
HEGDA HOOCCH ₂ OCHCH ₂ OCH ₂ COOH C ₆ H ₁₃	20.4	3.4
OEGDA HOOCCH ₂ OCHCH ₂ OCH ₂ COOH C ₈ H ₁₇	189.7	—
GDA HOOCCH ₂ OCHCH ₂ OCH ₂ COOH CH ₂ OH	37.5	3.3
GTA HOOCCH ₂ OCHCH ₂ OCH ₂ COOH CH ₂ OCH ₂ COOH	140.1	4.8

中でもメチル基を持つもの MEGDA は EGDA, BEGDA などとキレート力は同等であるが、分散力が著しく大きくなり、洗浄力が非常に増大している。EGDA にカル

ボキシメトキシメチル基を導入した GTA は MEGDA に比べて大きなキレート安定度定数を持つにもかかわらず洗浄力は MEGDA の方が大であった。またメチル基の導入による洗浄力への効果は TMETA と TMPTP との間、TMETP と TMPTP との間、さらには MA と BA, MP と BP との間等同類の構造を持つ化合物においては、エチル基、ブチル基、さらにはオクチル基の導入に比べ、はるかにすぐれることが認められた。なおメチル基導入の洗浄力への効果の詳細については今後の解明を待たねばならないと思われる。また BEGDA と GDA を比べると、ヒドロキシメチル基の導入は単にアルキル基を導入した場合に比べてキレート力および分散力は同様の値を示したが、洗浄力は明らかな低下が認められた。同様にヒドロキシル基の効果について検討すると、GMA および GMP はそれぞれプロピルオキシ酢酸およびプロピルオキシプロピオン酸のアルキル鎖にヒドロキシル基を 2 mol 付けたものと考えられるが、これらを相当する BA および BP と洗浄力について比較すると、ヒドロキシル基を付したもののほうがはるかに洗浄力が低下しており、本実験においてはヒドロキシル基の導入による効果は認められなかった³⁾。

メチル基以外のアルキル基を導入した場合、BEGDA, HEGDA, OEGDA はいずれもキレート力は類似であると思われる、またアルキル基がブチル、オクチル基となるにつれて分散力が大きくなるが、この程度のアルキル基の大きさでは洗浄力への寄与は期待できないことが認められた。

また ODA と EGDA を比較すると $\log K_{Ca}$ と二酸化マンガン分散力はほぼ等しい値を示したが、洗浄力は ODA $\gg$ EGDA となりビルダー作用にさらに別の因子が存在する可能性を示唆するものと考えられる。

終わりにのぞみ、洗浄力試験をお願いした旭電化工業 KK 研究所 三浦健司、望月 温 両氏に、キレートに関する文献の別刷をお送りいただきました岡山大学理学部桐榮恭二教授に、また実験に御協力いただきました吉田勇人氏に感謝する次第である。

(昭和 52 年 3 月 30 日受理)

文 献

- 1) K. Enderer, K. Kosswig, "Berichte von VI. Internationalen Kongress für grenzflächenaktiv Stoffe", Band 1. Carl Hansen, München (1973). p. 195~204
- 2) 村田守康, 荒井明彦, 日化, **1974**, 1724
- 3) 阿部芳郎, 松村秀一, 飯野信二, 三浦健司, 望月 温, 油化学, **23**, 316 (1974)
- 4) 阿部芳郎, 松村秀一, 白幡 卓, 三浦健司, 望月 温, 油化学, **24**, 31 (1975)
- 5) 阿部芳郎, 松村秀一, 三浦健司, 望月 温, 油化学, **24**, 456 (1975)
- 6) 阿部芳郎, 松村秀一, 三浦健司, 望月 温, 油化学, **25**, 541 (1976)
- 7) 阿部芳郎, 松村秀一, 三浦健司, 望月 温, 油化学投稿中, "エーテル結合を含む二塩基酸(第 7 報)": 阿部芳郎,

- 松村秀一, 日本化学会第36春季年会 講演予稿集第 2 分冊 (1977). p. 667
- 8) 上野景平, “キレート滴定法”, 南江堂 (1960)
 - 9) W.J. Peppel, *J. Polymer Sci.*, **51**, 864 (1961)
 - 10) M. Miyazaki, Y. Shimoishi, H. Miyata, K. Tōei, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 2033 (1974)
 - 11) S. Nakashima, H. Miyata, K. Tōei, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 870 (1967)
 - 12) N.C. Li, O. Grawron, G. Bascus, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 225 (1954)
 - 13) S. Chaberek, Jr., A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6228 (1952)
 - 14) M. Yasuda, K. Yamasaki, H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **33**, 1067 (1960)
 - 15) R.M. Tichance, W.E. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1293 (1957)
 - 16) N.C. Li, A. Lindenbaum, J.M. White, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 122 (1959)
 - 17) Y. Matsushima, *Chem. Pharm. Bull.*, **11**, 566 (1963)
 - 18) J. Lefebvre, *J. Chim. Phys.*, **54**, 601 (1957)
 - 19) M.C. Corrin, W.D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 683 (1947)
 - 20) G. Schwarzenbach, G. Anderegg, H. Senn, *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1147 (1955)
 - 21) S. Chaberek, Jr., R.C. Courtney, A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5057 (1952)
 - 22) Van Slyke, D.D., *J. Biol. Chem.*, **52**, 525 (1922)
 - 23) F. Tokiwa, T. Imamura, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **47**, 117 (1970)
 - 24) L. Greiner, R.D. Vold, *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**, 67 (1949)
 - 25) A.M. Mankowich, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1151 (1952)
 - 26) H. Arai, S. Horin, *J. Colloid Interfac. Sci.*, **30**, 372 (1969)
 - 27) G. Schwarzenbach, G. Anderegg, *Z. Anorg. Chem.*, **282**, 286 (1955)
 - 28) N.C. Li, W.M. Westfall, A. Lindenbaum, J.M. White, J. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5864 (1957)
 - 29) G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 2344 (1952)
 - 30) M. Calvin, K. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 2003 (1945)
 - 31) F. Basolo, R.K. Murmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5243 (1952)
 - 32) K. Shinoda, *J. Phys. Chem.*, **59**, 432 (1955)
 - 33) M.L. Corrin, W.D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 683 (1947)
 - 34) G.P. Hartley, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1968
 - 35) H.C. Kemper, R.J. Martens, J.R. Nooi, C.E. Stubbs, *Tenside Detergents*, **12**, 47 (1975)