報 文

洗 浄 助 剤 に 関 す る 研 究

有機カルボン酸塩ならびにその誘導体の助剤効果

佐藤 昌子・田中 順子・皆 川 基

大阪市立大学生生活科学部（大阪市住吉区杉本町 459）

Studies of the Builders in Detergent Formulations

Behavior of Organic Carboxylates and Their Derivatives as Builder

Masako SATO, Junko TANAKA, and Motoi MINAGAWA

Faculty of the Science of Living, Osaka City University
(459, Sugimoto-cho, Sumiyoshi-ku, Osaka)

Builder effects of hydroxy carboxylates, amino acids and *N*-acylamino acid were studied and compared with those of sodium tripolyphosphate (STP). Chelating capacities of the builders for individual and binary systems as a function of pH were examined using calcium ion selective electrode at 30°C. On the other hand, builder effects of the compounds on detergency with 0.05% anionic surfactant [sodium dodecylbenzenesulfonate (DBS) or α -olefinsulfonate (AOS)] were tested for cotton and polyester fabrics soiled with dust, in 100 ppm hard water at pH 9.5, 30°C.

It was demonstrated that chelating capacity (mg CaCO_3/g) and detergency of STP were superior than the others, but hydroxy carboxylates were more effective on detergency performance at fairly high concentration than STP at ordinary level, and also more effective consisting with DBS than AOS. Moreover, it was found that AOS was an excellent surfactant for low phosphate detergent formulations because of its high performance in hard water.

1 緒 言

洗剤廃液によるリン酸塩の問題は「琵琶湖富栄養化防止条例」の制定にみられるように社会的に見過ごせない問題となっている。トリポリリン酸ナトリウム(STP)の代替物質として考えられるものは、環境への対応がすぐれた各種キレート化合物で、かつそのものは安価でなければならない。

クエン酸、グルコン酸などのヒドロキシカルボン酸は、最近の発酵工業のめざましい発展によって比較的安価に供給されるようになり^{1),2)}、洗剤への配合が注目されている。特にクエン酸塩は STP と比べ、キレート力が STP よりも優れていることも報告され^{3)~6)}、STP の一部代替品（低リン洗剤用ビルダー）としての用途が注目されている。いいかえれば、クエン酸塩はキレート値が高いにもかかわらず単独では STP に匹敵する洗浄力を発揮することができない。STP のすぐれた助剤効果は、単なるキレート能だけでなく、洗浄液の pH 緩衝能や粘土などの親水性粒子汚れに対する分散安定作用など、複合作用に起因するものと考えられている。

そこで、本研究は助剤のキレート挙動を Ca 電極法に

より検討し、キレート挙動と洗浄力の関係を明らかにするとともに、Ca 塩の生成により洗浴中の Ca イオン濃度を低下させる効果をもつアニオン界面活性剤及びキレート剤と、硬度成分の相互作用がじんあい汚染布の洗浄性に及ぼす影響についても併せ検討を試みた。洗剤中のリン対策を検討するためには、それら 3 成分の相互作用の観点から検討することが必要と思われる。二、三の知見が得られたので報告する。

2 実 験

2.1 材料

2.1.1 助剤

STP の代替助剤としては金属イオンキレート能、あるいは捕捉能をもつことが第一の条件であると思われる。Table-1 に示す 7 種の助剤を用いた。いずれも構造中にカルボキシル基あるいはヒドロキシル基をもち、金属イオンと結合して可溶性錯塩を形成することが考えられる。また、グルタミン酸のアミノ基の部分に長鎖の脂肪酸を結合させた *N*-ラウロイル-L-グルタミン酸二ナトリウムは、界面活性能を有するので、Ca イオン捕捉能とあわせて両性能からの洗浄助剤効果を期待して実

Table-1 Characteristics of the builders.

Builder	MW	Constitutional formula	Manufacturer
Sodium tripolyphosphate (STP)	368	$\begin{array}{c} \text{ONa} \quad \text{ONa} \quad \text{ONa} \\ \quad \quad \\ \text{NaO}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{NaO} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	Wako Pure Chemical
Sodium citrate (C-Na)	294	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COONa} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{-COONa} \end{array}$	"
Sodium malate (M-Na)	187	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}-\text{COONa} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{-COONa} \end{array}$	"
Sodium gluconate (G-Na)	218	$\begin{array}{c} \text{COONa} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Tokyo kasei
Glutamic acid	147	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH} \end{array}$	Ajinomoto
Aspartic acid	133	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	"
Disodium salt of N-lauroyl-L-glutamic acid	373	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{NaOOC}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{COONa} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \\ \quad \quad \quad \text{RCONH} \\ \text{R: lauryl} \end{array}$	"

験に供した。

2.1.2 界面活性剤

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (DBS, MW=349, 和光純薬), 及び α -オレフィンスルホン酸ナトリウム (AOS, $\text{C}_{14}\sim\text{C}_{18}$, MW=357, ライオン油脂, 純度 98.3%) の 2 種のアニオン界面活性剤を用いた。

2.1.3 pH 調整液

1 M の水酸化カリウム, または塩酸 (いずれも試薬特級) を用いた。

2.1.4 布

木綿カナキン (日本油化学協会指定) 及びポリエステルモスリン (中尾フィルター) をアミラーゼで今一度仕上げのり抜きし, 実験に供した。

2.2 実験方法

2.2.1 Ca 電極によるキレート力の測定

測定はベックマンの Expandmatic SS-2 型 pH メーターにオリオン社製の Ca 電極を接続して行った。Ca 電極は水溶液中の Ca イオン活量を直接測定するもので, あらかじめ既知の Ca イオン濃度-電位差電位の検量線を作成しておけば, 溶液と内部参照電極 (Ag-AgCl) との間の電位差を直接読みとることによって溶液中の遊離 Ca イオン濃度が測定できる。電極は遊離の Ca イオンのみに応答するので Ca イオン封鎖剤や Ca に対して錯塩を形成する物質を Ca 溶液に滴下してゆけば, 遊離イオン濃度の低下によって電位差値から Ca イオン封鎖あるいは錯形成の過程を追跡することができる。

電極電位測定値は Ca イオン濃度の対数に対して直線関係となるが, 10 ppm (CaCO_3) 以下の濃度では, その理論値に基づく直線検量線よりはずれることがわかった。Ca イオンを完全にキレートした状態を測定することができないが, 色素法³⁾や濁度法^{6)~9)}に比べ, キレートの挙動を追跡できることと, キレート剤以外のアニオン種の添加によるキレート剤との競合反応の影響を受けないで, 精度よく測定できる利点をもつ。測定法は, pH 調整した 100 ppm (CaCO_3) 硬水溶液 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で調整) にイオン強度調整剤 (4 M の塩化カリウム) を測定液 50 ml に対し, 1 ml 加えて適当な濃度の助剤溶液をビュレットより滴下し, その電極電位を測定した。温度 30°C の条件で行った。

2.2.2 洗浄力試験

2.2.2.1 じんあい汚染布の作製

大阪中之島周辺のビル内のエアコンフィルターに集積したじんあいを 0.105 mm mesh でふるったものを用いた。じんあい 22.5 g に湿潤のため, エチルアルコール

Table-2 Analytical values of the dusts.

	Dust of 0.105 mm mesh passed	Dust of nonshifted	Method
Water content	7.6 %	6.3 %	
Water soluble matter	19.6	16.2	
Ca ²⁺	1.7	1.5	EDTA titration
Mg ²⁺	0.8	0.1	"
Al ³⁺	0.02	0.03	Colorimetry by oxine
Fe ²⁺ +Fe ³⁺	Tr.	Tr.	Colorimetry by α - α' -dipyridyl
Water insoluble matter	68.7	72.9	
Ether soluble	3.7	4.7	Soxhlet extracts
Ethyl alcohol soluble	1.9	2.4	"
Ether nor alcohol soluble	63.1	65.8	
Ash content	27.6	24.3	
pH (Aqueous solution)	6.89	64.6	

200 ml を加え、10 min 静置後純水で全量 3.5 l とし、10 min 超音波を当てる。1 h 静置したのち、下に沈む重いじんあいを傾斜法によって除く操作を2回繰り返し、3 l の汚染液を得る。そのじんあい懸濁液 20 l をため、うず巻き式洗たく機を用いて $10 \times 10 \text{ cm}^2$ に切断した布(木綿、ポリエステル別々に)を溶比 1:30 になるように布量を調節し、1 h かくはんして汚染させた。汚染布の平均反射率計(平沼反射率 SPR-3 型で測定)は、木綿 $53 \pm 2\%$ 、ポリエステル $47 \pm 2\%$ であった。じんあいの分析値を Table-2 に示す。

2.2.2.2 洗浄条件

洗浄試験機は Terg-O-Tometer (上島製作所、かくはん数 100 rpm)を用いた。500 ml の洗浴に汚染布5枚を入れ、10 min 洗浄したのち、3 min すすぎを2回行った。温度 30°C 、洗浴 pH 9.5 ± 1 、水の硬度 100 ppm (CaCO_3) の条件で行った。

2.2.2.3 洗浄力の評価

表面反射率測定による規定の方法により洗浄効率 ($D\%$) を次式により算出し、洗浴の洗浄力を評価した。

$$D(\%) = (R_W - R_S) / (R_0 - R_S) \times 100$$

R_W , R_S , R_0 はそれぞれ、洗浄布、汚染布、白布の反射率である。

2.3 界面活性剤のクラフト点の測定

試料アニオン界面活性剤 DBS, AOS (Na 塩)は、硬水中では硬度成分 Ca イオンと結合して Na 塩よりも水に難溶性の Ca 塩となるため液は白濁する。したがって、洗浄液の界面活性性能への影響が考えられる。 Ca-DBS , Ca-AOS のクラフト点を測定し、洗浄系での界面活性剤の溶存状態を推察した。

100 ppm 硬水の 0.05% の DBS 又は AOS 溶液を徐々に昇温し、白濁していた液が急に透明になる点を肉眼で判定した。

3 結果及び考察

3.1 助剤のキレート特性

3.1.1 溶液 pH が電極電位に及ぼす影響

助剤の Ca イオンに対するキレート力は溶液の pH に影響されるので、助剤のキレート力に及ぼす pH 効果を Ca 電極法により検討するためには、まず電極電位の応答値への pH の影響がないかどうか、すなわち、 Ca イオンの活動度が低下しないかどうかをチェックしておく必要がある。

水の硬度及び検量線は、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いて CaCO_3 に換算して調整した。Fig.-1 は、10, 100, 1000 ppm CaCO_3 の純水溶液 (pH 6) を電極電位 0 に合わせ、その溶液 pH を変化させることによる電極電位応答値をプロットしたものである。pH が高くなるにつれていずれも電位は低下し、 Ca イオンの活動度が低下することがわ

かった。これは $\text{Ca}(\text{OH})^+$ の生成と、塩化カルシウムの溶解度が低下することによる遊離 Ca イオン濃度の低下に起因すると思われる。したがって、測定には標準液 (1000 ppm, pH 6) で機械的標準合わせを行ったのち、それぞれの pH に調整した 100 ppm 硬水の電位差電位の読み分だけ標準検量線から平行移動させた補正検量線によって溶液中の遊離カルシウム濃度を読みとった。

Fig.-1 Effect of pH on electrode potential of some hard water levels.

3.1.2 STP 及びヒドロキシカルボン酸塩のキレート力

Fig.-2,3 は、pH 調整した 100 ppm 硬水溶液に STP クエン酸ナトリウム (C-Na) を滴下した場合の Ca イオン濃度の低下を測定し、 CaCO_3 濃度で表したものである。滴下総量は 6 ml までとなるように溶液濃度を調整した。STP では滴下量に比例して Ca イオン濃度は低下し、直線となった。STP は溶液中の Ca に対し、定量的にキレートすることがわかる。

Fig.-2 Lowering water hardness due to calcium ion chelation as a function of titrated amounts of 0.5% STP solution, at pH 8.0~11.4, 30°C .

Fig. 3 Lowering water hardness due to calcium ion chelation as a function of titrated amounts of 0.5% sodium citrate (C-Na) solution, at pH 7.6~11.8, 30°C.

一方、C-Na では、測定結果は曲線となり、Ca イオン濃度が低下するとキレート反応が起こりにくいことが推察された。また、リンゴ酸ナトリウム (M-Na)、グルコン酸ナトリウム (G-Na) も C-Na と同様にその滴下量に対して Ca イオン濃度の低下は曲線となった。したがって、これらの助剤では CaCO_3 の初濃度を高くした場合には、その滴定曲線の変化によってキレート力 ($\text{mg CaCO}_3/\text{g}$) が 100 ppm を初濃度とする場合よりも高くなることが実測された。助剤のキレート力を算出する場合、溶液の pH や温度の影響だけでなく、キレート剤と Ca イオン濃度の相対的なバランスがキレート能に影響を及ぼすのではないかと考える。たとえば、C-Na が STP よりも高いキレート力として算出されるためには、Ca 濃度を高くすればよいことになる。助剤のキレート力に関する文献値が非常に異なる原因の一つと思われる。

本報では、洗たく用水の硬度という観点から少し高い硬度ではあるが、100 ppm を初硬度とする場合のキレート力を算出し、洗浄力に及ぼす助剤のキレート効果の影響を検討した。

Fig. 2, 3 より、キレート力に及ぼす pH の影響を表したのが Fig. 4 である。100 ppm 硬水を 30 ppm まで低下させるに要した助剤量として算出した結果である。STP が最も高く、C-Na では STP の約 1/2 のキレート力しか有しないことがわかった。M-Na, G-Na ではその値は非常に小さい、STP では安定なキレート環構造をとり、ヒドロキシカルボン酸塩ではカルボキシル基の陰性度のほかに、キレート環の安定度が影響しているものと思われる¹⁰⁾。

次にキレート構造の異なる STP とこれらのヒドロキ

Fig. 4 Chelating capacities of STP and hydroxy carboxylates for calcium ion as a function of pH, at 30°C.

シカルボン酸塩を配合することによるキレート力への相乗効果を検討した。STP に対して C-Na, M-Na, G-Na を 3:1, 2:2, 1:3 の割合で配合した系について、滴定曲線への pH の影響を調べ、キレート力 ($\text{mg CaCO}_3/\text{g}$ 配合助剤) を算出した。結果を Fig. 5 に示す、破線は単品のキレート値から混合比をもとに算出した計算値である。

Fig. 5 Comparison of chelating capacities of experimental data (continuous curve) with calculated data (broken curve) by binary builder systems consisting of STP/hydroxy carboxylate; 3/1(○), 2/2(●), 1/3(●), at 30°C.

C-Na では配合比 2:2 の場合に相乗効果があり、M-Na では反対に 2:2 の場合に実測値の方が低い値を示した。G-Na ではいずれの配合比においても計算値と実測値はほぼ同じ値を示した。

3・1・3 アミノ酸及び N-アシルアミノ酸塩の Ca イオンキレート能^{注1)}

注 1) N-アシルアミノ酸塩では、キレート反応ではなく、単にそのカルシウム塩が生成することによる Ca イオン濃度の低下が考えられる。

Fig.-6 Lowering water hardness due to calcium ion chelation as a function of titrated amounts of amino acid and N-acylamino acid compounds, at pH 9.5, 30°C.

Fig.-6 は、pH 9.5 における 2 種のアミノ酸及び N-アシルアミノ酸塩の滴下による Ca イオン濃度（電位差電位）曲線である。STP や C-Na などのヒドロキシカルボン酸塩に比べて Ca イオンキレート力はいずれも小さいことがわかったが、N-アシルアミノ酸塩では M-Na とほぼ同程度の効果を示した。

3.2 洗浄力試験の結果

3.2.1 硬水中における主成分アニオン界面活性剤濃度の洗浄力に及ぼす影響

助剤の洗浄補助効果を検討する前にまず 2 種の主成分、アニオン界面活性剤の洗浄力について濃度の影響を検討した。Fig.-7 にその結果を示す。

Fig.-7 Effect of concentration of anionic surfactants on detergency of the fabrics soiled with dust, in 100 ppm hard water at pH 9.5, 30°C.

木綿汚染布では DBS と AOS の差はあまり見られないが、ポリエステル汚染布の場合には界面活性剤濃度が低い場合には AOS は DBS に比べ、かなり洗浄力が高

いことが認められる。配合洗剤の洗たく使用条件における界面活性剤濃度は約 0.02~0.05% であるので、この濃度では AOS の方が洗浄力が優れていることがわかる。

3.2.2 STP ならびにヒドロキシカルボン酸塩の洗浄力に及ぼす影響

界面活性剤濃度を 0.05% とし、STP ならびにヒドロキシカルボン酸塩をそれぞれ単独で用いた場合の助剤濃度の洗浄力に及ぼす影響を検討した。木綿及びポリエステル汚染布の洗浄結果を Fig.-8, 9 に示す。

Fig.-8 Detergency of cotton fabrics soiled with dust as a function of concentration of builders with 0.05% anionic surfactant in 100 ppm hard water, at pH 9.5, 30°C.

Fig.-9 Detergency of polyester fabrics soiled with dust as a function of concentration of builders with 0.05% anionic surfactant in 100 ppm hard water, at pH 9.5, 30°C.

木綿汚染布 に対しては、M-Na を除き、DBS、AOS いずれもほぼ同じ挙動を示した。一方、ポリエステル汚染布に対しては、助剤を配合しない界面活性剤のみの系で DBS と AOS との洗浄効率の差は約 10% であるが、DBS では、DBS とヒドロキシカルボン酸塩との相乗効果が大きく、助剤濃度が高くなると洗浄力に差がなくなることがわかった。JIS 指標洗剤 (K 3371-1976) の STP 配合濃度は 17% であるので (LAS 主成分)、DBS-STP 曲線より本報における標準洗浄効率を 30% と考えると、STP は低濃度でその助剤効果を発揮し、ヒドロキシカ

ルボン酸塩も高濃度に用いれば単独で STP 配合による標準洗剤と同等の洗浄助剤効果を示すことがわかった。また、AOS を用いれば、標準洗剤に相当するレベルの洗浄効率を保持するという目的では、STP 濃度を DBS の場合よりも低下できるということがわかった。ヒドロキシカルボン酸塩は、STP に比べ、キレート力が小さいので 100 ppm 硬度の洗たく水に対して低濃度では充分にその効果を発揮していないのではないかと考える。そこで、Fig.-4 のキレート値より、Ca 封鎖当量濃度で洗浄液を調製した場合の効果をポリエステルについて示すと Fig.-10 のとおりとなる。たとえば 70 ppm 封鎖当量濃度というのは、70 ppm の硬度成分を封鎖する量の助剤が溶解している濃度ということである。Fig.-9 とは反対に、G-Na、M-Na の方が優れた洗浄性を示し、特に DBS との相乗効果が大きいことがわかった。

Fig.-10 Detergency of polyester fabrics soiled with dust as a function of CaCO_3 chelating concentration of builders with 0.05% anionic surfactant in 100 ppm hard water, at pH 9.5, 30°C.

Fig.-11 Detergency of the fabrics soiled with dust as a function of composition ratio of STP/hydroxy carboxylate leveled 140 ppm CaCO_3 chelating concentration with 0.05% anionic surfactant in 100 ppm hard water.

3.2.3 STP とヒドロキシカルボン酸塩の配合による洗浄効果

STP : C-Na が 2 : 2 の系においてキレート力に相乗効果が認められたので、洗浄力への 2 成分配合効果を検討した。Fig.-11 にその結果を示す。横軸は助剤を総量として 140 ppm 封鎖当量を添加した場合の STP とヒドロキシカルボン酸塩との配合比を表し、4 : 0, 3 : 1, 2 : 2, 1 : 3, 0 : 4 の配合系における洗浄効率への影響を表している。DBS のポリエステル汚染布について 2 : 2 のところで相乗効果が大きいことがわかった。興味ある結果であるが、使用濃度の問題から今後充分に検討の余地があると思われる。また、C-Na よりも G-Na や M-Na にその効果が大きい、G-Na、M-Na はキレート力が小さいので 70 ppm 封鎖当量濃度 (2 : 2) におけるこれらの溶液の溶質濃度は C-Na に比べて高いこと、G-Na ではじんあい成分中の微量な Fe イオンに対するキレート力が関与しているのではないかと考える。

3.2.4 N-アシルアミノ酸塩の洗浄助剤効果について

Fig.-6 の結果より M-Na と同程度のキレート能を示した N-ラウロイル-L-グルタミン酸二ナトリウムについて洗浄試験を行い、Ca イオン捕そく能^{注2)}とともに界面活性能から洗浄効果を期待したが、助剤濃度範囲での顕著な効果は認められなかった。

STP 代替物質としては、キレート力の重要性が認められた¹¹⁾。

3.3 Ca イオンとアニオン界面活性剤の相互作用について

アニオン界面活性剤は硬水中ではアニオン界面活性剤の Ca 塩の生成により、Ca イオン捕そく効果を有すると考えられる。AOS は硬水中でも洗浄力が低下しない。

Fig.-12 Lowering water hardness due to calcium ion complexing with anionic surfactant, at pH 9.5, 30°C.

注2) 注1) でも述べたように、N-アシルアミノ酸塩の場合には、Ca イオンとの反応はキレートに基づくのか Ca 塩の生成による Ca イオン濃度の低下に基づくものか判明しがたいので、“捕そく能”とした。

すなわち、耐硬水性¹²⁾といわれているが、そのメカニズムについて述べている論文は少ない¹¹⁾。

本報でも硬水中での洗浄力に DBS よりも優れた効果を発揮した。そこで、アニオン界面活性剤と Ca イオンとの相互作用を Ca 電極法により助剤と同様の方法で検討を行ったのが Fig.-12 である。

DBS では、100 ppm の硬水溶液への DBS の添加とともに液中の Ca イオン濃度が低下し、水に不溶性の DBS-Ca 塩が生成していることがわかる。一方、AOS では、不溶性 AOS-Ca 塩の生成は一定レベルで抑えられるという興味ある結果が得られた。

一方、DBS-Ca 塩、AOS-Ca 塩のクラフト点は、それぞれ 85.5°C, 34°C であった。したがって、DBS では Ca との結合が強く、その溶解度が低いことにより硬水中では洗浄に寄与する有効界面活性剤濃度の低下が考えられる。それに対し、AOS では Ca 塩の低いクラフト点によって不溶性 Ca 塩の生成が洗浄温度条件下で抑えられ、硬水中でも有効界面活性剤濃度が低下しにくいことが考えられた。AOS が耐硬水性能を示す原因ではないかと考える。

DBS がヒドロキシカルボン酸塩助剤との相乗効果が大きい原因については、DBS とキレート剤との Ca イ

オンに対する競合反応のメカニズムを更に検討することが必要と思われる。(昭和 55 年 6 月 2 日受理)

文 献

- 1) 秋山峻一, 油化学, **23**, 438 (1974)
- 2) 皆川 基, 繊維誌, **19**, 83 (1978)
- 3) 荻野圭三, 林 信和, 油化学, **26**, 278 (1977)
- 4) C.A. Wilham, C.L. Mehlretter, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 682 (1971)
- 5) P. Berth, G. Jakobi, E. Schmadel, M.J. Schwuger, C.H. Krauch, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **14**, 94 (1975)
- 6) 佐藤昌子, 高城すみ子, 奥山春彦; 大阪市大家政紀, **20**, 51 (1972)
- 7) W.W. Morgenthaler, "Detergency, Theory and Test Methods, Part II", Ed. W.G. Cutler, R.C. Davis, Marcel Dekker Inc., New York (1975) p. 481
- 8) W.W. Morgenthaler, "Detergency, Theory and Test Methad, Part II" Ed. W.G. Cutler, R.C. Davis, Marcel Dekker Inc., New York (1975) p. 467
- 9) 村田守康, 荒井明彦; 日化, **1974**, 1724 (1974)
- 10) 上野景平, "金属キレート"[Ⅲ], 南江堂 (1969) p. 105
- 11) K. Ogino, M. Abe, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **52**, 465 (1975)
- 12) S. Tomiyama, M. Takao, A. Mori, H. Sekiguchi; *J. Oil Chem. Soc.*, **46**, 208 (1969)