総 説

顔料による油脂・香料の劣化とその防止

福 井 寛

資生堂基礎科学研究所（〒223 横浜市港北区新羽町 1050）

Deterioration of Fat Oils and Perfumes by Pigments and Its Prevention

Hiroshi FUKUI

Shiseido Laboratories

(1050 Nippa-cho, Kohoku-ku, Yokohama-shi, 〒223)

1) Oxidation of fats and oils by the pigments with oxygen gas flow-DTA is described. The pigments promoting the oxidation of fats and oils are color pigments with transition elements such as chromium, iron and manganese.

2) Decomposition of perfumes by pigments with a microcatalytic reactor is described. In nitrogen, the following decomposition mechanism is suggested for linalool from the decomposition products: Dehydrated linalool is formed *via* a carbonium ion intermediate formed on acidic sites on the pigments, and cyclized products are formed after allyl rearrangement. Finally, *p*-cymene, which is a main cause of unpleasant odor in some pigmented cosmetics, is formed by dehydrogenation of the cyclized products.

3) Inactivation of catalytic activity of pigments by using CVD (Chemical Vapor Deposition) of silicone is described. Silicone film on the pigments is about 10 Å, and many functional groups can be added to the film.

1 はじめに

顔料と油の混合系は化粧品、印刷インキ、油絵具など多くの分野に利用されている。印刷インキは顔料、ビヒクル及び助剤で構成されており、ビヒクルには樹脂、溶剤、可塑剤とともに、あまに油、脱水ひまし油、大豆油などの油が添加されている。油絵具ではビヒクルとして主にあまに油、けし油、サフラワー油など植物性乾性油が用いられている。

このような分野では顔料とビヒクルとの組み合わせによって経時変化を起こしてガスが発生したり、固化したり、変色したりする場合がある。

化粧品でも特にメーキャップ化粧品では油脂や香料と共に顔料が混合されて製品となっており、このような系では顔料が入っていない場合と比べて変臭、変質が早く起こる場合があることが経験的に知られている。

表-1 に化粧品に用いられる顔料を示した。無機顔料としては二酸化チタン、酸化鉄、亜鉛華などの金属酸化物やタルク、雲母などの粘土鉱物が用いられ、有機顔料

表-1 化粧品に用いられる顔料

有機合成顔料		法定タール系色素 83 種中の顔料
無機顔料	白色	酸化チタン, 酸化亜鉛, 酸化ジルコニウム
	有色	酸化鉄 (赤, 黄, 黒), 群青, 紺青, 酸化クロム, カーボンブラック
パール顔料	白色	雲母・チタン, オキシ塩化ビスマス, 魚りんはく (鱗箔), アルミニウム粉
	有色	雲母・チタン・有色顔料, 有色樹脂被覆はく
天然色素		カーミン, カルサミン, パプリカなど

としては合成タール色素や天然色素が用いられる。

もし顔料に触媒活性があれば、その作用によって油脂や香料が変化することが考えられる。本稿では油脂及び香料が顔料によってどの様に変化するかを述べ、さらにこのような作用をもつ顔料の触媒活性をどのように封鎖するかについて述べたいと思う。

2 油脂の変質

油脂の変質や劣化については特に食品分野での報告が多く、揚げ物時に種物から揚げ油へ微量金属¹⁾、クロロフィル²⁾、不飽和脂肪酸³⁾、コレステロール⁴⁾などが移行し、相乗的に揚げ油の変質を促進する場合のあることが報告されている。この様な場合は、揚げ物中で生成したメイラード反応褐変物と金属⁵⁾、過酸化脂質と金属など様々な有機反応が起こっている。

特に食用油中に微量の鉄や銅が存在すると自動酸化が促進されること、フライ油の粘度上昇や持続性泡立ちの発現が早いことが報告されている⁶⁾。

油脂の変異成分については Daubert らの研究⁷⁾をはじめ、大豆に関する Hoffman^{8), 9)}、岩田らの研究¹⁰⁾があり、様々なカルボニル化合物が確認されている。また、自動酸化については、南部¹¹⁾が石油における自動酸化反応と試験法、増尾¹²⁾が多くの芳香族炭化水素や脂環式炭化水素について総説としてまとめている。

油脂の酸化安定性は一般に AOM (Active Oxygen Method) によって行われていることが多く、経時での過酸化価、酸価、カルボニル価などで評価されている。

しかしながら顔料が添加された油脂系では過酸化価などの滴定ができない。滴定をするためには、油脂-顔料系から顔料を除去する必要があるが、油脂と顔料が等量混合された様な系では分離は事実上不可能である。

一方、熱測定は酸化による発熱を直接測定できることから、指示薬を用いた滴定の必要がなく、顔料などが添加されている系での酸化の評価に適している。

Cross は酸素気流中で示差走査熱量計 (DSC) を用いて酸化熱を測定することによって種々の油脂の酸化安定性を評価した¹³⁾。その後、数人の研究者によって熱量分析 (TGA) による評価が試みられている^{14)~17)}。

図-1 5%赤色酸化鉄含有ひまし油の TG-DTA

また、顔料を含む樹脂試料の熱測定については高岡の総説があり、顔料と樹脂の相互作用の解析なども紹介されている¹⁸⁾。

筆者らは顔料のひまし油酸化能について酸素ガスフロー DTA を用いて検討した¹⁹⁾。

測定方法を次に述べる。ひまし油に顔料を添加した試料 20 mg を酸素気流中 (10 mL/min) に設置し、昇温して一定時間に保ち熱重量-示差熱分析 (TG-DTA) を測定する。一定時間後に図-1¹⁹⁾ のように発熱ピークがあらわれるが、これは窒素気流中ではあらわれないことからひまし油の酸化によるものと考えられる。一定温度になってから発熱ピークが出現するまでの時間 (break time) を測定し、AOM による過酸化価が 100 を越える時間との関係を検討した。

この結果、両者には良い相関関係があり、DTA を用いてひまし油の酸化劣化が評価できることがわかった。

図-2¹⁹⁾ に酸化防止剤を添加したそれぞれのひまし油の AOM 時間と break time を示すが、AOM が日 (d)

図-2 ひまし油の AOM 時間と break time

図-3 赤色酸化鉄を含有するひまし油の各温度における break time

の単位であるのに対して break time は min の単位であり、評価が迅速にできることがわかる。

この DTA による方法で赤色酸化鉄添加ひまし油の酸化挙動を測定した。結果を図-3¹⁹⁾に示す。酸化鉄は経験的に油脂を劣化させることが知られているが、ひまし油に赤色酸化鉄を 5%, 10%, 20% 添加した油の同一温度での break time は赤色酸化鉄の添加量が増加するにつれて短くなり、酸化鉄量が多い程ひまし油が酸化されやすくなっていることがわかる。さらに同一の試料では温度が高い程 break time が短くなっており、高温である程酸化されやすいことがわかる。しかも、break time の対数と $1/T$ は直線関係にあり、この式を用いれば低温での酸化速度もある程度推定することができると思われる。

表-2 顔料のひまし油酸化能

Pigments	S.S.A. (m ² /g)	Break time of castor oil (min)
Hydrated chromium oxide	80.0	0.1
Red iron oxide	15.4	1.8
Yellow iron oxide	19.9	2.1
Black iron oxide	5.7	2.3
Prussian Blue	30.3	2.4
Manganese violet	—	5.8
Zinc oxide	4.0	17.6
(None)	—	26.6
Kaolinite	11.8	27.9
Mica	7.7	29.7
Ultramarine	9.1	33.0
Silica	200.2	40.0
Talc	11.3	54.0
Titanium dioxide A	55.8	132.3
Titanium dioxide B	14.9	158.5

れる。

各顔料を 20% 添加した時の 170℃における break time を表-2¹⁹⁾にまとめた。Break time を短くする顔料は含水酸化クロムや酸化鉄など遷移元素を含むものであった。特に鉄を含む顔料は break time が 1.8~2.4 min と非常に似た値を示し、ひまし油の酸化には $\text{Cr} > \text{Fe} > \text{Mn}$ の順で酸化促進効果が認められた。

これらの結果は鉄やクロムの添加が油脂の酸化を促進するという Evans らの結果と良く一致した²⁰⁾。

一方、カオリンや雲母の添加によってはひまし油の酸化を促進せず、さらに二酸化チタンには酸化抑制効果が認められた。このように顔料を含む油脂の評価は酸素ガスフロー DTA 法で簡便に測定できる。この方法は①試料が少なくても測定できる (10 mg 程度)、②迅速に測定できる、③ Arrhenius 型のプロットが可能であり低温での推定ができる、といった特長を持っており、一次スクリーニングに適している。

さらに筆者らは酸化能の強いと思われる含水酸化クロムの炭化水素系油に及ぼす影響を検討した²¹⁾。

流動パラフィンに含水酸化クロムを 10% 添加し、酸素を流しながら (60 mL/min) 130℃で 2 h 加熱した。試料から発生する変臭成分を捕集し、酸性成分と中性成分に分離して GC 及び GC-MS 分析を行った。その結果、炭化水素系油が分解し、低級の酸が生成していることがわかった。酸以外にも低級炭化水素、アルデヒド、ケトン類も検出され劣化機構は複雑である。

3 香料の分解

香料成分の化学変化については固体酸による 2-ピネンの異性化²²⁾や固体酸-塩基による d-リモネンオキシドの異性化²³⁾が田部らによって、また、Pines らによってナトリウム存在下の d-リモネンの脱水反応などが報告されている²⁴⁾。

図-4 パルス反応装置

しかしこれらの報告は香料成分の合成機構を明確にする報告であり、化粧品系の香料成分の分解に関するものではない。

化粧品の系について、Holzner はタルクやカオリンと香料成分のリナロールやリナリルアセートを共存させておくと、時間とともに香料成分が減少していくことを報告している²⁵⁾。

筆者らは顔料による香料成分の分解をパルス反応装置を用いて検討した。

パルス反応装置は Emmett らによって炭化水素のクラッキング及び重合の反応解析に用いられ²⁶⁾、その後村上らによって触媒反応機構の解明やパルス波形解析など種々の検討がなされている^{27), 28)}。

パルス反応装置は、①試料が少量でよい、②測定が迅速である、③反応温度が簡単に設定できる、④反応の解析ができる、といった特長を持っており、顔料のように色のついた粉末でも測定できる。

装置の概略を図-4²²⁾に示した。一定温度に保った小型反応器の中に顔料を充填し、インジェクターから香料成分を注入し、キャリアガスによって顔料と接触させる。このとき顔料に触媒活性があれば香料成分は分解し、ガスクロマトグラフに導入され分離される。

図-5 に群青及び赤色酸化鉄による窒素気流中でのリナロールの分解挙動を示した²⁹⁾。

群青ではリナロールはある程度残存しており、分解物も5種類であるが、赤色酸化鉄ではほとんどのリナ

ロールが分解してしまい、分解物も9種類となっている。

表-3²⁹⁾に各種顔料のリナロール分解率及び分解生成物分布を示した。亜鉛華では分解生成物は認められず、分解率の低い黒色酸化鉄や含水酸化クロムではI、II、IIIが生成するのみである。顔料の分解活性が高くなるにつれて順次、IV、V、VIと新しい化合物が生成し、最終的にはIXが生成する。

これらの分解物IからIXを大量に捕集し、ガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)とガスクロマトグラフ-赤外分光計(GC-IR)で分離同定し、推定したリナロールの分解機構を図-6²⁹⁾に示した。

図-5 群青及び赤色酸化鉄のリナロール分解
(パルス反応装置, 178°C)

表-3 化粧品用顔料によるリナロール分解

Pigments	Linalool recovery (%)	Product distribution (%)									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	Other
Zinc oxide	86.5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Black iron oxide	57.5	75.0	12.5	12.5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Hydrated chromium oxide	54.0	73.3	nd	26.7	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cobalt blue	34.5	64.3	11.9	16.7	7.1	nd	tr	tr	nd	nd	nd
Silica	23.0	50.0	15.6	21.9	12.5	tr	nd	nd	nd	nd	nd
Mica	34.5	43.6	12.0	25.6	10.5	2.3	nd	nd	nd	nd	6.10
Yellow iron oxide	15.0	43.7	12.5	16.3	22.5	5.0	nd	nd	nd	nd	nd
Talc	25.0	19.4	12.9	14.4	13.7	10.1	7.2	10.9	9.4	tr	2.0
Titanium dioxide A	20.5	26.2	12.3	12.3	18.0	13.1	8.2	9.8	nd	nd	0.1
Ultramarine blue	18.5	46.2	14.3	24.4	11.7	1.7	0.8	0.8	nd	nd	0.1
Titanium dioxide R	9.5	24.0	15.6	13.5	12.5	7.3	5.2	11.4	10.4	nd	0.1
Titanium dioxide A-R	7.5	20.9	6.8	10.5	12.6	7.9	4.2	7.3	5.8	nd	24.0
Ultramarine violet	2.5	25.4	10.9	17.4	12.3	7.2	2.9	4.3	8.0	7.2	4.4
Prussian blue	1.0	10.0	6.9	7.7	6.9	3.1	1.5	1.5	6.9	30.8	24.7
Kaolinite	0.5	7.9	1.1	9.1	1.1	11.4	5.7	9.1	30.7	11.4	12.5
Red iron oxide	1.0	11.3	7.2	12.4	13.4	12.9	4.6	6.2	16.5	8.8	6.7

Reaction temp., 178°C; carrier gas, N₂ 50 mL/min; pigment amount, 10 mg; pulse size, 0.3 μL; nd, no detectable amount of decomposition product found.

図-6 顔料によるリナロールの分解機構

まず、イソプロピルアルコール³⁰⁾や t -ブチルアルコールの場合と同様に、リナロールの OH 基にプロトンが攻撃し、オキソニウムイオン (i) が生成する。オキソニウムイオン (i) はただちに脱水し、カルボニウムイオン (ii) が生成する。このとき Saytzeff の法則に従ってプロトンが脱離しミルセンと 3,7-ジメチル-1,3,6-オクタトリエンが生成する。しかし、そこで二重結合が形成されるため、2 種類の異性体である *cis*-オシメンと *trans*-オシメンが生成する。これより活性が強い顔料ではアリル転移によって中間体 (iii) が生成し、その中間体を経由して環化した中間体 (iv) ができる。さらにプロトンが脱離してリモネンとテルピノレンが生成する。

このリモネンの顔料による分解をパルス反応装置で測定した結果、リナロールからリモネンが生成しない顔料はリモネンに対して作用しない。さらにリモネンからの生成物はテルピノレン、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、 p -シメンなど環化したテルペン化合物のみであり、環化したテルペン化合物は容易には開環しない。テルピノレンの分解についても同様で、リモネンとテルピノレンが互いに異性化しあうことから、Wystrach らが報告したようなプロトン付加による中間体 (iv) は両者

から比較的容易に形成される。

顔料による p -シメンの反応については、すべての顔料で反応が起こらず、 p -シメンはこの反応系のなかでは最も安定な化合物である。

調香師による匂いの判定では、アロオシメン、テルピノレン、 α -テルピネンはカンファーライクなにおいで、 p -シメンについては劣化した化粧品に特有の不快感があることから、リナロールの反応が進行するにしたがって不快感になることが分かった。また、リナロール以外にも化粧品に配合されるリモネンなどのテルペン化合物も最終的には p -シメンに変化することも考えあわせるとパルス反応法によるリナロールの分解測定は顔料の香料劣化を推定するのに適している。

空气中で同様の反応を行うと、リナロールの脱水反応は進行しない傾向となり、特に p -シメンの生成が少なくなった³²⁾。従って、 p -シメンの生成には酸素は必要ではないことがわかった。また p -シメンが生成するときには必ず分子量 138 の水素添加された化合物が生成することから、分子量 136 のテルペンが不均化して p -シメン (分子量 134) と分子量 138 のテルペンが生成したもののと思われる。

リモネンでも水素移行反応は検討されており、環の二重結合が先に飽和され p -シメンと β -ジヒドロリモネンに不均化し、さらに 3 分子の β -ジヒドロリモネンから 2 分子の p -メントンと 1 分子の p -シメンが生成することが報告されている^{33), 34)}。

遷移元素を含む顔料でリナロールの分解反応を行うと窒素中では見られなかった新しい分解生成物が認められた。この生成物は、アセトン、イソプレン、メタクリルアルデヒド、メチルビニルケトンであり、熱分解で生じたオレフィン及びそれが酸化されて生じたものである。

金属酸化物触媒によるオレフィンの酸化については、Dmuchowski らによる活性序列が報告されており、空气中でのエチレンの酸化では $\text{Co} > \text{Cr} > \text{Ag} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{V} > \text{Cd} > \text{Fe} > \text{Mo} > \text{W} > \text{Ti} > \text{Zn}$ であった³⁵⁾。エチレンではアリル位の水素がなく完全酸化が起こっているが、通常のオレフィンではアリル位酸化も生じる。

このように遷移元素を含む顔料は油脂の酸化を促進するばかりでなく香料の酸化も促進する。また、重合反応の触媒ともなるため^{36), 37)} 使用には注意を要する。

4 顔料の触媒活性の抑制

以上のように顔料によって油脂の酸化や香料成分の分解が促進されることがわかった。このような顔料の触媒活性を封鎖する方法について以下に述べる。

顔料に限らず固体表面には酸・塩基、酸化・還元的作用をする点がそれぞれ独立して存在しているが、この中の 1 つの活性点のみを考えるとその封鎖は容易である。

例えばカオリンのように酸点のみしか存在せず、その酸点によって化粧品成分の分解が生じる場合は、塩基物質を添加することによって活性を抑制することができる。

筆者らはカオリンに各種アルカリ金属炭酸塩を添加した時のイソプロピルアルコール (IPA) の脱水反応を測定し、酸点に及ぼすアルカリ金属の影響を明らかにした³⁸⁾。図-7³⁸⁾に炭酸カリウムを添加したカオリンによる IPA 脱水反応の Arrhenius プロットを示した。カリウム添加量が増加するにつれて同一温度での脱水反応率が低下し、反応が起こり難くなっていることがわかる。

このような傾向はタルクによる *t*-ブチルアルコールの脱水反応でも観察され、Cs>Rb>K>Na>Li の順で効果があった。すなわち、アルカリ金属のイオン半径の大きな (電気陰性度の小さな) アルカリ金属程、酸点を効率よく封鎖する傾向がある。

Danforth はクラッキング触媒にアルカリ金属を添加してクラッキング能力との関係を検討した結果、アルカリ金属のイオン半径が大きくなるほどクラッキング能力が減少していくことを報告しており³⁹⁾、アルコールの脱水反応の場合と同様であった。

アルコール脱水反応が一次反応であることを検定した後 Bassett の式⁴⁰⁾によって見掛けの活性化エネルギーと頻度因子を算出することができ、この値からアルコール脱水反応におけるアルカリ金属の添加効果を考察した。Li についてはその添加量の増加とともに見掛けの活性化エネルギーが大きくなり、それにしたがって頻度因子が大きくなるいわゆる補償効果がみとめられたが、Na や K は添加量の少ないところでは活性化エネルギーが余り変わらず、頻度因子が幾分小さくなった。このことは Na と K では少量の添加では強い活性点のみが封鎖されていることをあらわしている。しかし、Na や K でも添加量が多くなると補償効果があらわれ、し

図-7 カリウム添加量を変化させた時の IPA 脱水反応

たがって、添加量が多い場合は強い活性点がほとんど封鎖されてしまうので、残存している弱い活性点が多数関与してアルコールの脱水反応を行うものと考えられる。

このように酸点に対しては塩基を添加すればよいが、顔料表面に独立に存在している酸、塩基、酸化、還元点を 1 種類の添加物で封鎖するのは困難である。

筆者らは顔料の触媒活性を利用して表面でポリマーの超薄膜を形成し、その膜によって触媒活性点を封鎖する方法を確立した。この方法は超薄膜に付加反応で機能性分子を導入できることから、反応型超薄膜コーティングと呼ばれている^{41), 42)}。図-8 にその概念図を示したが、本法は (1) 顔料表面で顔料の触媒活性点を利用してシリコンモノマーを気相橋かけ重合させる⁴³⁾、(2) 超薄膜表面に付加反応によって機能性分子を導入する、といった二種類の技術がドッキングしたものである。

(1) では 1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンを顔料に気相接触させて、表面に網目状の超薄膜を形成させる。金属酸化物に処理した場合の膜厚を被覆量から計算すると表-4⁴³⁾のように 10 Å 以下であり非常に薄いことがわかる。また、多孔性シリカの超薄膜コーティング前後の細孔分布測定結果を図-9⁴³⁾に示す。平均約 60 Å の細孔半径が処理によって平行に小さい方に移動しており、非常に細かい孔でも詰まることなく均一にシリコン膜で覆われている。この時の平均細孔半径の変

図-8 反応型超薄膜コーティングの概念図

表-4 超薄膜コーティングによる金属酸化物の物性変化

Metal oxide	BET Area (m ² /g)		Pore volume (mL/g)		Deposition of siloxane		
	original	PMS	original	PMS	(mg/g)	(mg/m ²)	(Å)
Silica	335.3	244.5	1.152	0.869	230	0.69	6.9
Titania	46.8	42.6	0.580	0.494	34	0.73	7.3
Zinc oxide	7.6	4.2	0.037	0.019	4	0.53	5.3
Hematite	4.8	4.8	0.034	0.045	4	0.83	8.3
Magnetite	5.4	4.9	0.036	0.029	3	0.56	5.6

図-9 超薄膜コーティングによる多孔性シリカの細孔分布の変化

図-10 二酸化チタンによるリナロールの分解挙動
(パルス反応装置, 180°C)

化は約 5 Å で、この結果も 10 Å 以下の膜であることを示している。このように非常に薄い膜であるが香料の分解活性はなくなっている。図-10 に示すように、二酸化チタンはリナロールを分解するが、超薄膜コーティングしたものは分解活性がなくなっており、香料に対して

不活性になっている。

(2) では超薄膜表面に残存する Si-H に図-8 で示すように塩化白金酸を触媒として不飽和化合物の導入を行う⁴⁴⁾。この不飽和化合物の種類を変えることによって化粧品における分散コントロールが可能となる。例えば、油に分散させるためにはアルキル基、水分散にはヒドロキシル基やポリオキシエチレン基などを導入すればよい。

また、化粧品では分散性以外に様々な機能が必要とされているが、反応型超薄膜コーティングを利用すれば、薬剤、殺菌剤、紫外線吸収剤、色素、酵素などを固定化でき、経皮吸収のない安全性に優れた機能性粉末を提供できる^{45), 46)}。

なお、この技術は高速液体クロマトグラフィー用カラム充填剤にも応用されており⁴⁷⁾、アルカリに強く耐久性の優れたカラムとして市場にでている。

5 おわりに

化粧品や塗料に用いられている顔料にも触媒活性があり、その作用は一般の固体触媒と同様、酸、塩基、酸化、還元である。このため酸化能の高い遷移元素を有する顔料は油脂の酸化を促進させ、また、固体酸を有する顔料は香料成分などを分解する。このような活性点は製品の劣化の原因となるが、この活性点を利用すれば顔料表面でモノマーを重合させ、超薄膜ポリマーコートが可能となる。

化粧品の劣化機構という、必要ではあるが地味な研究と、それを用いた反応型超薄膜コーティングの紹介を行ったが、化粧品のように様々なものが混合される系では表面は非常に重要であり、さらに研究を続けなくてはならないだろう。

[平成 2 年 (1990 年) 9 月 13 日受理]

文 献

- 1) 梶本五郎, 栄養と食糧, 15, 221 (1962)
- 2) 梶本五郎, 栄養と食糧, 16, 60 (1963)
- 3) 梶本五郎, 吉田弘美, 栄養と食糧, 23, 255 (1970)
- 4) 梶本五郎, 食生活研究, 7, 3 (1986)

- 5) 梶本五郎, 吉田弘美, 高森由起子, 油化学, 24, 15 (1975)
- 6) 戸井文一, 大上清治, 油化学, 6, 87 (1957)
- 7) B.F. Daubert, C.D. Martin, A.L. Scheparts, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 25, 113 (1948)
- 8) G. Hoffman, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 38, 31 (1961)
- 9) G. Hoffman, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 39, 439 (1962)
- 10) 岩田直樹, 森田昌治, 太田静行, 油化学, 14, 241 (1965)
- 11) 南部昌生, 油化学, 18, 2 (1969)
- 12) 増尾富士雄, 化学の領域, 6, 2 (1952)
- 13) K.C. Cross, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 47, 229 (1970)
- 14) H.J. Nieschlag *et al.*, *Anal. Chem.*, 46, 2215 (1974)
- 15) R.L. Hassel *et al.*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 53, 179 (1976)
- 16) I. Buzas *et al.*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 56, 685 (1979)
- 17) J.W. Haggemann *et al.*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 56, 629 (1979)
- 18) 高岡 京, 三原 滋, 色材, 46, 185 (1973)
- 19) 福井 寛, 斎藤 力, 田中宗男, 色材, 56, 349 (1983)
- 20) C.D. Evans *et al.*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 28, 68 (1951)
- 21) 曾山美和, 中村 淳, 福井 寛, 田中宗男, 色材, 57, 547 (1984)
- 22) R. Ohnishi, K. Tanabe, S. Morikawa, T. Nishizaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 571 (1974)
- 23) K. Arata, S. Akutagawa, K. Tanabe, *J. Catal.*, 41, 173 (1976)
- 24) H. Pines, J.A. Vesely, V.N. Ipatieff, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 347 (1955)
- 25) G. Holzner, *Cosm. & Perf.*, 89, 37 (1974)
- 26) R.J. Kokes, H. Tobin Jr., P.H. Ematt, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 5860 (1955)
- 27) 村上雄一, 日化, 1977, 1587
- 28) T. Hattori, Y. Murakami, *J. Catal.*, 10, 114 (1968)
- 29) H. Fukui, R. Namba, M. Tanaka, M. Nakano, S. Fukushima, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, 38, 385 (1987)
- 30) H. Fukui, T. Saito, M. Tanaka, S. Ohta, *Cosmet. & Toilet.*, 96, 37 (1981)
- 31) V.P. Wystrach, L.H. Barnum, M. Garber, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5786 (1957)
- 32) 福井 寛, 難波隆二郎, 田中宗男, 中野幹清, 色材, 61, 481 (1988)
- 33) B.L. Davis, L.A. Golplblatt, S. Palkin, *Ind. Eng. Chem.*, 38, 53 (1949)
- 34) R.S. Mann, D. Roulean, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 3, 94 (1964)
- 35) B. Dmochowski, M.C. Freeks, F.B. Zient, *J. Catal.*, 4, 577 (1965)
- 36) 福井 寛, 田中宗男, 中野幹清, 色材, 58, 640 (1985)
- 37) 福井 寛, 田中宗男, 中野幹清, 色材, 61, 277 (1988)
- 38) 福井 寛, 田中宗男, 色材, 56, 765 (1983)
- 39) J.D. Danforth, *J. Phys. Chem.*, 58, 1030 (1954)
- 40) D.W. Bassett, H.W. Habgood, *J. Phys. Chem.*, 64, 769 (1960)
- 41) H. Fukui *et al.*, *US Pat.*, 4801445 (1989)
- 42) H. Fukui *et al.*, *US Pat.*, 4818614 (1989)
- 43) H. Fukui, T. Ogawa, M. Nakano, M. Yamaguchi, Y. Kanda, in "Controlled Interphases in Composite Materials", H. Ishida, Ed., Elsevier Sci., New York (1990) p.469
- 44) A.J. Chalk, J.F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 16 (1965)
- 45) 福井 寛ら, 公開特許 昭63-168346
- 46) 沓名 裕ら, 公開特許 昭63-171678
- 47) Y. Ohtu, H. Fukui, T. Kanda, K. Nakamura, M. Nakano, O. Nakata, Y. Fujiyama, *Chromatographia*, 24, 380 (1987)