J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.
総 説
27 (1) 3 - 10 (1993)

顔料の触媒活性と表面修飾

福井 寛

株式会社 資生堂基礎科学研究所†

Catalytic Activity and Surface Modification of Pigments

Hiroshi Fukui

Shiseido Basic Research Laboratories.†

(1) Catalytic activity of pigments often causes problems in mixture systems used in cosmetics, such as oxidation of oils and decomposition of perfumes. These pigments generally contain transition elements, such as chromium, iron, and manganese. Linalool, a common component of perfumes, is dehydrated via a carbonium-ion intermediate at acidic sites of the pigments. Linalool molecules experience allyl rearrangement to form a cyclized structure. The cyclized molecules are further dehydrogenated to result in *p*-cymene, which is a main cause of unpleasant odor in certain pigmented cosmetics.

(2) Surfaces of the pigments used in cosmetics were modified with various chemical substances, which include metal oxides, metallic soap, silicone- and fluorine-contained compounds. In particular, a novel two-step method to produce pigments possessing various functional groups was developed. The method consists of chemical vapor deposition of 1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane and hydrosilylation of various vinyl compounds. The silicone film formed on the pigments at the first step has a thickness of less than 1.0nm and various functional groups could be attached to the film.

1. はじめに

仕上げ用化粧品は化粧品出荷の約25%を占めている。この仕上げ用化粧品にはファンデーション、おしろい、口紅、ほほ紅、アイメイクアップ、まゆ墨まつ毛用化粧品、つめ化粧品などがあるが、これらには必ず顔料が配合されている。

ファンデーションやおしろいには隠蔽力のない体質顔料（タルク、雲母）、白色顔料（二酸化チタン、亜鉛華）および有色顔料（酸化鉄など）が用いられている。この様な顔料は単独で用いられる

ことはなく、通常は油脂、香料、界面活性剤、薬剤などと混合したり、さらに水が配合された乳化系に分散して製品とする。したがって触媒活性の強い顔料は化粧品の系では不均一触媒として働き、化粧品の変質および変臭の原因となる。

化粧品における顔料の触媒作用の研究は一般的には余り行われていないが、化粧品の処方を含む上で重要である。そこで本稿では化粧品に含まれる他成分、特に油脂の酸化と香料の分解によぼす顔料の触媒作用について述べる。

また、近年化粧品分野において様々な表面修飾が報告されており、本稿では、特許などに見られる表面修飾の紹介と筆者らが開発した反応型超薄膜コーティングについて述べる。

† 〒223 横浜市港北区新羽町1050 ; 1050 Nippa-cho, Kohoku-ku Yokohama 223 Japan

2. 顔料の触媒作用による化粧品成分の劣化

2.1 油脂の酸化

油脂の酸化安定性は一般に AOM (Active Oxygen Method) によって行われ、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顔料と油脂の分離が事実上不可能であり、過酸化価などの滴定ができない。

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 は示差走査熱量計 (DSC) を用いて酸素気流中で油脂の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¹⁾。筆者らはこの方法を用いて顔料のヒマシ油酸化能を検討した²⁾。

図-1 はヒマシ油に顔料を添加した試料 20mg を酸素気流中 (10mL/min) に設置し、昇温して一定温度に保ち TG-DTA を測定した結果である。

図-1 5%の赤色酸化鉄を含むヒマシ油の157°CにおけるTGおよびDTA曲線
Sample size : 20mg
O₂ : 10ml/min

一定時間後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ヒマシ油の酸化による発熱と考えられる。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を break time とし、同一ヒマシ油で AOM による過酸化価が100を越える時間 (AOM day) との関係を検討した結果、ヒマシ油の break time と AOM day には良い相関関係があった。

このことから、油脂の酸化評価に酸素ガスフロー DTA 法が適用できることがわかる。各種顔料を20%添加したヒマシ油の170°Cにおける break time を表-1にまとめた。

表-1 各種顔料を20%添加したヒマシ油の170°Cにおける break time

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 violed	—	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

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分と非常に似た値を示し、ヒマシ油の酸化には Cr>Fe>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³⁾。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 (10mg 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。

2.2 香料の分解

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テ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⁴⁾が、一般に顔料による香料成分の変化についての報告は少ない。

筆者らは香料成分が顔料の触媒作用によって分解すると仮定して、パルス反応装置を用いてアルコールの脱水・脱水素反応から固体酸・塩基を評価した。パルス反応装置はガスクロマトグラフの前に顔料を充填した反応炉を接続したものである。香料成分が触媒活性のある顔料層を通過するとその層で分解し、その分解物はガスクロマトグラフに導入され分析される。

この方法は、

- 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^{5)~7)}、顔料のように色のついた粉末でも測定できる。この装置を用いて香料成分の分解を検討した結果を紹介する。

表-2に各種顔料のリナロール分解率および分解生成物分布を示す⁸⁾。

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-2に示した。

リナロールが固体酸によって脱水し、その後異性化していくことがわかる。

調香師による匂いの判定では、アロオシメン、テルビノレン、 α -テルピネンはカンファーライク

表-2 各種顔料によるリナロールの分解

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 50mL/min ; pigment amount, 10mg ; pulse size, 0.3 μ L ; nd, no detectable amount of decomposition product found.

図-2 各種顔料によるリナロールの分解機構

な匂いで、p-シメンについては劣化した化粧品に特有の不快臭であることから、リナロールの反応が進行するにしたがって不快臭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バルス反応法によるリナロールの分解測定は顔料による香料劣化を推定するのに適している。この方法を用いれば窒素以外の雰囲気での反応や他の香料成分の分解挙動も簡便に測定することができる。

3. 化粧品における顔料の表面修飾

化粧品における顔料の表面修飾の目的は、

- ① その顔料の問題点を改良する
- ② その顔料に新しい機能を付与する

の2点にある。

①については分散性の向上、光や熱および溶剤などに対する耐候性の向上以外に先に述べた他成分に対する触媒活性の抑制などがある。②については疎水化および疎水疎油化処理や化粧品において必要な機能の付与があげられる。

表面修飾によっていままでと違った形態の製品が開発されることもあり、顔料の表面修飾は化粧品にとって重要な技術となっている。

3.1 金属酸化物処理

顔料の触媒活性を封鎖するため、シリカーアルミナで顔料を被覆する方法が提案されている⁹⁾。このように触媒活性を封鎖する以外に、群青の耐酸性、耐熱性を改善するために金属酸化物被覆が検討された。

群青はその構造に硫黄を持っているため、熱や機械的粉碎あるいは酸性条件下で容易に硫化水素を発生し退色する。化粧品では発生する硫化水素による変臭や銀容器の変色といった問題を引き起こしていたが、シリカー亜鉛華および亜鉛華処理によって著しい改善効果が認められた^{10),11)}。また、金属アルコキシドや金属アセチルアセトネートを用いて気相法で微粒子を生成させた後、再び気相法で表面被覆したもの¹²⁾や、薄片状基質に酸化チタンと酸化ジルコニウムを被覆し、紫外線および赤外線を防御する化粧品¹³⁾も提案されている。

3.2 油脂/金属石鹸/脂肪酸処理

これは油脂、金属石鹸および脂肪酸を顔料表面に単に吸着させたり、あるいは顔料表面の水酸基などの官能基を利用し、エステル化、エーテル化などの化学反応を起こし、顔料を親油性にする方法である。球状シリカの例をとれば、高級脂肪酸エステル、高級アルコールなどを用いてエステル化したり、アルキルシリル化剤を用いたアルキルエーテル化などがある¹⁴⁾。同様に、ビニル重合体、セルロース誘導体などの親水性高分子、ポリエチレン、ポリアミドなどの親油性高分子で処理する方法もある¹⁵⁾。また、アクリル系高分子に染料を加えて同時に処理し、着色させる方法なども報告されている¹⁶⁾。

微粒子二酸化チタンは紫外線防御能があること

から多くの化粧品に配合されているが、表面は親水性であるので油性製品への配合が困難な場合が多い。そこで油脂を用いて親油化し、サンスクリーンなどの油性製品への配合を可能とするとともに、製品の耐水性を高める試みがなされている。例えば炭化水素系溶媒中で脂肪酸エステルやを二酸化チタン表面で加水分解させ、このとき、高級アルコール残基は二酸化チタン表面の水酸基とエステル反応を行い、残りの脂肪酸残基は表面の金属イオンと金属石鹸を作り、その両方によって親油化する^{17)~20)}。この方法では二酸化チタンの酸点を利用するため比較的低温で行うことができる。

それ以外にエマルジョンを利用する方法がある。炭化水素、高級脂肪酸、高級アルコール、エステル油などと界面活性剤を用いてエマルジョンを作り、粉末を分散させた後、エタノールなどを加えてエマルジョンを破壊することにより粉末表面を親油化するものであり、肌への付着性や伸びを向上することができる²¹⁾。

金属石鹸は化粧品に配合された場合、粉末の皮膚への付着性と伸びを向上させ、また耐水性によって化粧くずれを防ぐ効果があるため、古くから用いられてきた。しかし、金属石鹸を単独で多く配合した場合、使用感が悪くなり、隠蔽性も低くなるといった欠点があった。そこで粉末を金属石鹸で処理する方法が開発されたが、このような処理粉末は単純に金属石鹸を配合した場合と較べて使用感に優れ皮膚へのなじみも良い。

粉末としては微細球状シリカ²²⁾、二酸化チタン^{23),24)}の例があり、軽い滑らかな使用性を有し化粧持ちの良い化粧品が開発されている。

処理方法は粉末を脂肪酸のナトリウムやカリウム塩水溶液に分散させておき、そこにアルミニウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛などの塩を添加し、粉末表面で不溶性の金属石鹸を生じさせる²⁵⁾のが一般的である。これ以外にボールミルを用いたメカノケミカル法も開発されており、脂肪酸と粉末をボールミル処理するだけで粉末表面の金属と脂肪酸が反応して金属石鹸が生成し、処理できる。

脂肪酸による処理も良く知られた方法であるが、微粒子のフェライトを水相中で処理し、飽和脂肪酸基で表面被覆したものは磁性にもかかわらず化粧料に入れても分散性に優れ、透明感のある化粧料となる²⁶⁾。

また、N-アシルアミノ酸²⁷⁾やそのアミド²⁸⁾を用いて処理する方法、アルミニウム塩と脂肪酸やロジンなどの樹脂酸で処理する方法²⁹⁾、N-ラウロイル-L-リジンで処理する方法³⁰⁾、塩基性アミノ酸と脂肪酸で処理する方法³¹⁾などがある。

3.3 シリコン／ふっ素系ポリマー処理

シリコンで処理するとは水性の極めて優れた粉末が得られることから、近年この処理粉末が多く、多くの製品に用いられ、これに対して数多くの特許が提出されている。

シリコン処理の多くはメチル水素シロキサンを用いている。このものはSi-H基という反応性の高い部分を持っており、この基が顔料の表面と反応したりこの基同志を架橋させることによって網目状のシリコンポリマーを顔料表面に形成させることができる。

例えば、メチル水素シロキサンをタルク、カオリンなどと混合し付着させ、加熱焼き付けにより処理し、それらを用いては水性の高いタルカムパウダーを得ている³²⁾。また、ジメチルポリシロキサンまたはメチル水素シロキサンを有機溶媒に溶解した後、タルクを分散させ、必要に応じて架橋重合触媒としてオクチル酸亜鉛を添加して焼き付けする方法³³⁾、粉末に金属水酸化物を混合摩砕し、粉末表面に均一に被覆した後、メチル水素シロキサンをメカノケミカル反応により表面上に均一に架橋重合させ、は水性粉末を得る方法などがある³⁴⁾。

さらに、シリコン油または化粧品用油分を含むシリコン油で湿式あるいは乾式により粉末を処理し、高温処理したものを水乾両用ファンデーションに配合する特許^{35),36)}、微粉末マイカをシリコン油でコーティングし、焼き付け処理することによって透明感を与える特許³⁷⁾などがある。

シリコン化合物は微粒子の凝集を抑制する効果も認められ、チタンアルコキシドの加水分解で

生成した微粒子酸化チタンにシリコン化合物を添加して凝集を抑制する方法も提案されている³⁸⁾。シリコンの種類もメチル水素とシラノールの組み合わせ³⁹⁾やグリシジル⁴⁰⁾のような反応性基を有するものを用いた特許が提出されている。

シリコン修飾に関しては複合処理の報告も多く、酸化チタンにシリカおよびアルミナを水和物の形で被覆し、さらにシリコン油で処理する特許^{41), 42)}、さらには、こうしてシリコン修飾された顔料をシリコン油や界面活性剤等と組み合わせる特許^{43), 44)}も提出されている。

フッ素化合物で処理したものは耐水性以外に耐油性が期待できるためパーフルオロアルキル基を有する高分子やそのリン酸およびリン酸エステル^{45)~47)}、また、シランやシロキサンによる表面処理^{48)~51)}の特許もみられ、シリコンとフッ素系のドッキングも検討されている。

3.4 生体関連物質による処理

化粧品は肌に塗布するということから、生体関連物質による処理も試みられている。

例えば、水添レシチンで処理した顔料を用いた場合、使用性は滑らかであるが、肌に対する密着性が良く、しかも保湿性があるとの特許がある⁶²⁾。また、絹フィブロインで処理した例⁵³⁾や香料を吸着させた多孔性フィブロイン⁵⁴⁾の配合、金コロイドで蛋白質を染色した赤色蛋白質を配合した化粧品の特許がある^{55), 56)}。また、リボフラビン酪酸エステルのようなビタミン誘導体を樹脂と共に被覆⁵⁷⁾したり、収斂作用のあるタンニンに蛋白質と共に被覆⁵⁸⁾する特許が提出されている。

4. 顔料表面でのモノマーの重合と超薄膜コーティング

4.1 顔料の触媒活性によるモノマーの重合

顔料に触媒活性があるのならばその活性を利用すれば表面でモノマーを重合させることが可能であろう。もし、ポリマーが表面に均一に生成すれば、生成したポリマーによって触媒活性点が封鎖され、従って膜は結果的に超薄膜になると考えられる。この時、モノマーの供給をガス状態で行えば、均一性を高めることができるであろう。この

考えに従って、筆者らは種々のモノマーによる顔料の気相処理を検討した。この方法は一種の Chemical Vapor Deposition (CVD) である。プロピレンオキドは表面の固体酸によって重合するが、オリゴマーの生成にとどまり、表面を被覆するのに充分ではなかった⁵⁹⁾。

図-3にカオリンと紺青によって生成したポリスチレンの GPC 結果を示す。

図-3 各種顔料によるスチレンの重合

A : 群青, B : カオリン, C : 紺青

カオリンでは分子量約 2,000 のポリスチレンが生成したのに対して紺青では約 300,000 であり、固体酸による重合とラジカル種による重合で分子量が異なった⁶⁰⁾。

また、ジメチルタイプの環状シリコンにおいても、顔料によってはその活性でシロキサン結合が開裂し、シリコンポリマーが生成した⁶¹⁾。しかし、直鎖状の重合では表面にポリマーが蓄積されるのみで超薄膜で表面を均一に被膜することはできなかった。

4.2 反応型超薄膜コーティング

顔料表面を超薄膜で被覆するには表面に網目状のポリマーを形成する必要がある。1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン (H_4) は 4 個の Si-H 基を有する環状シリコンであり、Si-H 同志の架橋反応によって網目状のポリマーが形成される。そして反応後の Si-H 基に付加反応によって機能性基が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。

図-4にその概念図を示すが、この方法は、

- ① 粉末表面でその触媒活性点を利用してシリコンモノマーを気相架橋重合させる⁶²⁾
- 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

といった二つの工程で様々な機能性粉末を製造する。膜の厚さはナノメートル以下であるが、網目構造であるため触媒活性点は封鎖される。

このように超薄膜コーティングを行うと、顔料の触媒活性がなくなり、これを配合した化粧品の高安全性が高くなるが、この技術の特長は、さらにこの超薄膜に存在する Si-H 基に不飽和化合物の付加を行なうことができることである。

例えばオレフィンを付加すると顔料表面にアルキル基を導入できるが、このような顔料を口紅に配合するとオイル/ワックス系での分散が良くなるために彩度の高い鮮やかな色調を有する艶のある

口紅が得られる⁶³⁾。また、乳化系に顔料を分散させる場合にも希望する相に分散させることができる。

また、顔料の分散性以外の用途も期待できる。例えばこの方法を用いれば薬剤や生体成分などを粉末に固定化でき、経皮吸収性が少なく安全性に優れた機能性材料が提供できる^{64)~66)}。

参 考 文 献

- 1) K.C. Cross, J. Am. Oil Chemists' Soc., 47, 229 (1970)
- 2) 福井 寛, 斎藤 力, 田中宗男, 色材, 56, 349 (1983)
- 3) C.D. Evans et. al., J. Am. Oil Chemists' Soc. 28, 68 (1951)
- 4) G. Holzner, Cosm. & Perf., 89, 37 (1974)
- 5) R.J. Kokes, H. Tobin Jr., P.H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 77, 5860 (1955)
- 6) 村上雄一, 日化, 1977, 1587
- 7) T. Hattori, Y. Murakami, J. Catal., 10, 114 (1968)
- 8) H. Fukui, R. Namba, M. Tanaka, M. Nakano and S. Fukushima, J. Soc. Cosmetic Chemists, 38, 385 (1987)
- 9) 脇 幹夫, 鶴田栄一, フレグランスジャーナル, 70, 63 (1985)
- 10) 特公昭 60-9723
- 11) 特開昭 61-236862
- 12) 特開平 2-307806
- 13) 特開平 3-76763
- 14) 特開昭 56-81512
- 15) 特開昭 56-68604
- 16) 特開平 1-294611
- 17) 特開昭 53-124627
- 18) 特公昭 55-24471
- 19) 特開昭 58-43912
- 20) 特公昭 58-42167
- 21) 特開昭 53-127840
- 22) 特開昭 54-140736
- 23) 特開昭 58-49307
- 24) 特開昭 58-62106
- 25) 特開昭 60-69011
- 26) 特開平 2-292209
- 27) 特開昭 58-72512
- 28) 特開平 1-172312
- 29) 特開昭 56-79615
- 30) K. Esumi, S. Yoshida and K. Meguro, Bull.

図-4 反応型超薄膜コーティングの概念図

Chem. Soc. Japan, 56, 2569 (1983)

- 31) 特開昭 61-4770
- 32) 特公昭 45-2915
- 33) 特公昭 45-18999
- 34) 特開昭 56-43264
- 35) 特開昭 56-16404
- 36) 特開平 3-9964
- 37) 特開昭 56-29512
- 38) 特開平 3-184905
- 39) 特開昭 60-197231
- 40) 特開平 4-68041
- 41) 特開平 3-115211
- 42) 特開平 2-247109
- 43) 特開昭 62-246507
- 44) 特開平 2-28106
- 45) U.S. Patent 3632744
- 46) 特開昭 62-250074
- 47) 特開昭 55-167209
- 48) 特開平 1-160907
- 49) 特開平 4-91008
- 50) 特開平 2-218603
- 51) 特開平 3-188012
- 52) U.S. Patent 4622074
- 53) 特開昭 56-128707
- 54) 特開平 4-89421
- 55) 特開平 3-90012
- 56) 特開平 3-77806
- 57) 特開平 4-54110
- 58) 特開昭 63-313707
- 59) 福井 寛, 田中宗男, 中野幹清, 色材, 58, 640 (1985)
- 60) 福井 寛, 田中宗男, 中野幹清, 色材, 61, 277 (1988)
- 61) 福井 寛, 難波隆二郎, 須原常夫, 山口道広, 色材, 63, 589 (1990)
- 62) H. Fukui, T. Ogawa, M. Nakano, M. Yamaguchi and Y. Kanda, "Controlled Interphases in Composite Materials" H. Ishida, Ed., Elsevier Sci., New York (1990) p. 469
- 63) A. Nasu, T. Ikeda, H. Fukui and M. Yamaguchi, "International Federation Society of Cosmetic Chemists 1992" preprint, p.691, Yokohama, 1992.
- 64) 特開昭 63-168346
- 65) 特開昭 63-171678
- 66) 特開平 2-191211

(1992年2月3日受理)