環状シロキサンの CVD を用いた 粉体の反応型超薄膜コーティング

Reactive Ultra- thin Layer Coating on Powder by CVD of Cyclic Siloxane

福井 寛*

Hiroshi FUKUI

Key Words : Coating, CVD, Surface Treatment, Powder, Siloxane

1. はじめに

粉体を用いる工業では様々な表面修飾がなされている。化粧品分野では、シリカ、アルミナおよびジルコニアなどの金属酸化物や、脂肪酸、油脂および金属石鹼などの他、シリコンやフッ素系ポリマーおよび生体関連物質による表面修飾がなされている¹⁾。しかしながら、粉体の表面にただ単に被覆物を吸着させるだけでは経時で剥離したり、溶解して脱離することがある。筆者らは、表面で架橋して網目状ポリマーを形成するモノマーを用いて表面修飾すると、溶解や剥離が起らず非常に薄い膜でコーティングできることを見出した。シリコン系のモノマーの場合、一般に用いられるジメチルシロキサンは架橋できないが、メチル基を水素に置換したシロキサンは架橋して網目状のポリマーを形成する。また、モノマーの供給方法については、液状ではなくガス状で供給する方が均一で薄い膜が得られる。

筆者らは図1に示すように化学蒸着法（CVD法）を用いてSi-Hを有する環状シロキサンによる超薄膜コーティングを行い表面の触媒活性を封鎖した後、残存するSi-H基に不飽和化合物を付加させて、従来にない利用範囲の広い機能性粉体を調製した。この方法

図1 反応型超薄膜コーティングの概念図

を用いれば、粉体の触媒活性が封鎖されるので、共存成分の分解が起こらず製品の劣化が生じ難い。また、付加することによって、親水、疎水のような濡れの制御や、抗菌性や紫外線吸収などの機能性を付与することができる。本解説では、この反応型超薄膜コーティングについて述べる。

2. 環状シロキサンによる超薄膜コーティング

この方法に用いるテトラメチルシクロテトラシロキサン（H-4）はSi-Hを有する環状シロキサンであ

1999年7月13日受付

*資生堂製品開発センター

(〒223-8553 横浜市港北区新羽町1050)

TEL 045-542-1331 内線3023

< 著者紹介 >

資生堂製品開発センター香料開発室室長、昭和49年広島大学工学部修士課程修了、同年(株)資生堂入社現在に至る、工学博士（名古屋大学）、技術士（化学部門）。

専門：固体の表面化学および表面修飾，およびこれらを用いた化粧品、カラム充填剤の開発。機能性表面の評価等。

図2 カオリンによるH-4重合物のGC-MS

り、粉体表面でSi-H同士が架橋すると網目状ポリマーが生成する。このH-4は沸点が136℃と比較的低く、潜熱も小さいため気化しやすく、CVD法に適している²⁾。環状シロキサンの中で3量体は入手し難く、4, 5, 6量体の中では4量体が最も気化しやすい。また、形成したポリマーの未反応のSi-H基に不飽和化合物を付加し、残存のSi-Hを消失させると同時に、機能性のペンダント基を導入することができる。

H-4を気相接触させた時、各粉体の重量増加の経時変化から、経時で重量増加し続ける粉体（タイプII）と、ある時点で重量増加が停止する粉体（タイプI）があることが分った。タイプIは、処理後も乾燥状態で凝集がなく、著しい疎水性を示した。一方、タイプIIは、カオリンのように粉体の上部に油状物が蓄積していくもの（タイプII a）と、雲母のように白化しながら増量していくもの（タイプII b）に分類できた。

タイプII aのH-4処理カオリンをクロロホルムで抽出し、抽出物の赤外吸収スペクトルやGPCを測定したところ、抽出物は分子量10万程度のポリメチルシロキサン（PMS）とメチルシロキサンのオリゴマーであった。図2にカオリンとH-4を共存させた時の生成物のGC-MS結果を示す。4量体から8量体、12量体ができるのではなく、5, 6, 7量体が生成した。この重合は、固体酸によるシロキサン結合の開裂と再結合によるものと考えられる³⁾。一方、タイプIおよびII bでは同様の抽出でPMSが抽出され

図3 粉体表面上でのH-4の重合とその熱分解物

ないため、その分子量は10万以上でクロロホルムに不溶であるかまたは非常に強く粉体に吸着していると推定される。このように、いずれのタイプの場合も粉体はPMSで被覆されていることから、以後H-4処理粉体をPMS-粉体と呼ぶ。

直鎖状のPMSは熱によってシロキサン転移が生じ、低分子量の環状シロキサンに分解することが知られている⁴⁾。従って、熱分解ガスクロマトグラフィー（GC）で生成物を検出することによって、表面のポリマーの構造を推定することができる。タイプII aのPMS-カオリンは熱分解でH-3, H-4, H-5等の環状シロキサンのみが生成し、直鎖状のものが見られなかったことから、表面には分子量約10万の大環状のシロキサンが形成されていたと思われる。

一方、タイプIやタイプII bでは環状シロキサンは生成せずメタンのみが生成したが、これは図3に示すようにSi-H同士が架橋して網目状のポリマーを形成しており、その立体障害から熱分解によっても環状シロキサンが生成できなかったものと思われる。

タイプIに属するPMS-金属酸化物の被覆量と比表面積から計算した膜の平均的な厚みは0.5から0.8 nmと非常に薄い膜であった。また、 $[\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}]$ の占有断面積を 0.13nm^2 として、単分子吸着した時のPMS量を求めると、 $0.76\text{mg}/\text{m}^2$ であり、金属酸化物表面はほぼ単分子層のPMSで覆われていた。これ以外にPMS膜の厚みは細孔分布からも推定できる。窒素吸着法によって全多孔性シリカの表面処理前後の細孔分布を測定したところ、未処理のシリカは平均細孔半径が5.73nmであるが、処理によって細孔分布が小さい方へ平行にシフトすることが分った。このことは、細孔に対してその孔を埋めることなく均一にPMS膜で被覆できることを示している。処理後の平均細孔半径は5.29nmで、この方法からPMS膜厚を

図4 PMS-二酸化チタンのXPS
a: 未処理 b: PMS処理

図5 PMS-二酸化チタンの ^{29}Si -NMR CP/MAS
スペクトル

算出すると0.44nmとなった。

このPMSの架橋率は赤外吸収スペクトルから算出できる。すなわち、未架橋の $\text{Si}-\text{CH}_3$ の対称変角振動の吸収は 1261cm^{-1} に認められるが、架橋した後は 1271cm^{-1} にシフトするため、その割合から算出できる。多くの金属酸化物の架橋率は50%以上であり、網目の発達したPMSであることが分った。

PMS-二酸化チタンのXPSおよび ^{29}Si -NMR CP/MASスペクトルを図4および5に示す。H-4処理によって Si_{2s} および Si_{2p} が、また O_{1s} に SiO に起因するピークが現れ、シロキサンで被覆されていることが分る。図5では $\text{Si}-\text{H}$ および架橋した $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ に起因するケミカルシフト以外に $\text{Si}-\text{OH}$ に起因するピークが認められた。 $\text{Si}-\text{H}$ は触媒によって容易に加水分解し、水素発生を伴って SiOH を形成し、さらに SiOH 同士が以下の様に架橋すると考えられており、この

$\text{Si}-\text{OH}$ が測定されたものと思われる。

一方、特異的な挙動を示したのは雲母で、白化しながら体積が増加した⁵⁾。カオリンと異なり、PMS-雲母の架橋率は50%以上で、網目は発達していた。PMS-雲母のX線回折の結果、H-4との反応時間が長くなるに従って(0, 0, 1)面が他に比べて小さくなっており、ヘキ開が起って最終的にはアモルファスになることが分った。おそらくH-4は図6のように雲母の層間に入ってKイオンによって重合し、ヘキ開を促進するのであろう。

3. 超薄膜でコーティングされた粉体の性質

3.1 疎水性

PMS-粉体は著しい疎水性を示した。武井らによって開発された疎水性測定装置⁶⁾で疎水性を評価すると、アセトンを40%以上添加しないと水には分散せず、水の接触角も120度以上であった。

3.2 触媒活性封鎖

PMS-金属酸化物によるt-ブチルアルコール(TBA)の脱水反応活性をパルス法で測定したところ、いずれの金属酸化物においてもPMSで覆われたものの方が脱水反応活性が減少した。見掛けの反応速度定数 k' の比をとってみると0.1以下であり、表面積の90%以上はPMSに被覆されて活性がなくなっている。

図7は、香料成分のひとつであるリナロールの分解をパルス反応装置で測定した結果である。未処理の二酸化チタンはリナロールの脱水および異性化反応の触媒となり、ミルセン、cis-およびtrans-オシメンなどを生成するが^{7,8)}、PMS-二酸化チタンはその分解を起こさずリナロールが回収されている。このことから、PMS-二酸化チタンと香料を共存させた場合、におい安定性が向上することが分かる。

3.3 酸化および結晶転移抑制

このように粉体表面の触媒活性を封鎖するばかりではなく、この処理を行うと内部の粉体の酸化や結晶転移を抑制することも明らかとなった⁹⁾。すなわち、未処理のマグネタイトは、200℃では2時間で赤化する。一方、超薄膜コーティングを施したマグネタ

図6 PMS-雲母のX線回折と雲母の構造

a: 未処理 b: 80℃-46時間 c: 80℃-94時間 d: 80℃-430時間

図7 二酸化チタンによるリナロールの分解

a: 未処理 b: PMS処理

イトは 200℃ 付近の条件でも黒色が保たれるばかりではなく、500℃ 付近での結晶転移も抑制される。

PMSの被覆量とこの転移温度との関係を図8に示す。PMSの被覆量が多くなるに従ってどちらの転移温度も高くなるが、単分子吸着と思われる量以上被覆してもあまり変化がなかった。この現象はアナターゼ型の二酸化チタンにもあてはまり、PMS膜はルチル型への結晶転移を抑制することも確認された¹⁰⁾。

また、PMS膜は高温による焼結をも防止する。図9にPMS-二酸化チタンの焼成温度と比表面積との関係を示す。未処理の二酸化チタンは高温になるに従って比表面積が減少し焼結が起っているのに対してPMS-二酸化チタンは1000℃でも比表面積がほとんど減少しなかった。このように本来表面が影響を与えないと思われていた結晶転移や焼結にも1nm程度の超薄膜が大きく関与していることが分った。

図8 酸化鉄系のPMS被覆量と転移温度
 -○- DTA: マグネタイトからマグヘマイト
 -△- TG: マグネタイトからマグヘマイト
 -●- DTA: マグヘマイトからヘマイト

図9 焼成二酸化チタンの比表面積
 -○- 未処理 -●- PMS 処理

3. 4 焼成による複合酸化物生成

PMS-金属酸化物を焼成すると、約500℃でメチル基が脱離し、シリカ様の化合物に変化する。PMS-二酸化チタンは、500℃以上で焼成すると強いルイス酸点が出現し、表面でチタニア/シリカの形成が認められた。こうしてできた複合体は、白色蛍光灯による黄色ブドウ状球菌 (*Staphylococcus aureus*) やアクネ菌 (*Propionibacterium acnes*) の殺菌効果が二酸化チタンより高くなった。図10はガラス越しでの日光による抗菌効果を測定した結果であるが、二酸化チタン p-25 をどの温度で焼成しても抗菌効果が現れない。一方、PMS-二酸化チタン p-25 を焼成したものには抗菌効果が現れ、特に400℃焼成のものに効果が認められた。このチタニア/シリカ複合体は暗い所では抗菌効果がなく、光電流によって殺菌されることが推察された¹¹⁾。

図10 焼成PMS-二酸化チタンの光抗菌作用
 -○- 焼成PMS-二酸化チタン: 光照射
 -●- 焼成未処理二酸化チタン: 光照射

4. ペンダント基の付加¹²⁾

前述したようにH-4のCVDによってPMSの超薄膜コーティングができるが、この超薄膜には未架橋のSi-Hが存在する。Si-Hを有するシランの不飽和化合物への付加反応は1947年Sommerにより報告されて以来、広い応用が拓かれているが¹³⁾、この反応を利用すると粉体表面のPMS薄膜に様々な機能性基を導入することができる。この反応の触媒には塩化白金酸が優れており、開発者の名前をとってSpeier Catalystと呼ばれている。筆者らの導入例を図11に示す。

4. 1 アルキル基の付加

図11(1)に示す反応でアルキル基を導入できる。図12にPMS-二酸化チタンにテトラデセンを付加した時の赤外吸収スペクトルを示す。付加前では2170 cm⁻¹にSi-Hの吸収が観測されるが、付加によってその吸収が消失し、その代わりに2800~3000 cm⁻¹に新たなCH伸縮振動が現われる。この吸収はアルキル基に起因するもので、Si-HがSi-C₁₄H₂₉に変化したことを示している。

また、テトラデセン付加二酸化チタンの差動熱量天秤を測定した結果、付加前には重量減少が認められなかったが、付加後には230℃付近に発熱を伴う重量減少が認められた。テトラデセンが単に共存しているのならば蒸発による吸熱が観測されるが、発熱を伴ったことから、化学結合をしていることは明らかである。

図13にテトラデセン付加二酸化チタンの¹³Cの固体核磁気共鳴スペクトルを示す。PMS-二酸化チタンではa, b, cにそれぞれの状態のメチル基に起因す

図 11 表面 Si-H 基への機能性基の導入

るシグナルが認められるが、テトラデシル基を付加すると 1 から 14 のアルキル基の炭素のシグナルが新たに出現し、固体上に付加していることが確認できた。

こうしてできた粉体は油分散性が良好となる¹⁴⁾。二

酸化チタンの濃度が同じ場合は表面修飾したものの方が著しく粘度が低く、このことから分散性が向上したことが分る。アルキル基を導入した粉体は、界面活性剤の添加なしで非極性油に分散できた。修飾密度を

図12 テトラデセン付加PMS-二酸化チタンのIRスペクトル
a: 未処理 b: PMS
c: テトラデセン付加PMS

高くすると接触角が大きくなり、ビンガム流動となった¹⁵⁾。アルキル基を導入した粉体のメチルセルロースの吸着と分散安定性¹⁶⁾、界面活性剤共存下での2-ナフトールなどのアソルブリゼーション等の報告がある^{17, 18)}。

4.2 アルコール性水酸基の付加

図11(2)～(6)の反応によってアルコール性ヒドロキシル基(OH基)を導入することができる。この場合、ペンダント基のOH基の数が多くなるほど親水性を示す^{19, 20)}。OH基を1, 2, 3, 4導入した粉体の31種類の溶媒での分散性も測定されている²¹⁾。アルコール性水酸基付加二酸化チタンは一見未処理と同様の性質を示すが、表面の固体酸は封鎖されていることが分かった。また、微粒子二酸化チタンはトコフェロールを吸着して黄変することが知られているが、OH基を導入した二酸化チタンはトコフェロールを吸着せず

図13 テトラデセンPMS-二酸化チタンの¹³C-NMR CP/MASスペクトル
A: PMS B: C₁₄

黄変もしなかった。このように修飾をした無機粉体は、薬剤などと共存してもそれらの吸着や分解を起こさない。

4.3 イオン交換基の付加

Si-H基にアリルグリシジルエーテルを付加し、ジエチルアミンを反応させて図11(7)のようにジエチルアミノ基の導入²²⁾、また、クロロメチルスチレンを付加し、第三級アミンを反応させて、図11(8), (9)のように第四級アンモニウム塩修飾粉体²³⁾を調製している²⁴⁻²⁶⁾。モノアルキル系では炭素数8までは親水性で10以上から疎水性になったが、トリアルキル系では炭素数6以上から疎水性となり、接触角は100°以上になった²⁷⁾。

第四級アンモニウム塩修飾粉体は、微生物の細胞膜との相互作用が強いため、殺菌効果はあるが、第四級アンモニウム塩が粉体に固定化されているため経皮吸収されることはない。表1にモノアルキルアンモニウム塩付加粉体の炭素数と抗菌作用との関係を示す。ア

表1 モノアルキルアミン付加粉体の抗菌作用 (MBC/ppm)

	XN4	XN6	XN8	XN10	XN12	XN14	XN16	XN18	BTDAC
<i>P. acnes</i>	—	40	42	150	80	50	60	60	1
<i>S. aureus</i>	1000<	10	1000<	1000<	50	50	10	50	1
<i>B. subtilis</i>	1000<	130	700	750	800	900	1000<	1000<	< 10
<i>Ps. aeruginosa</i>	1000<	1000<	1000<	1000<	1000<	1000<	1000<	1000<	1000<
<i>E. coli</i>	1000<	1000<	1000<	1000<	1000<	1000<	1000<	1000<	500
<i>C. albicans</i>	120	650	1000<	1000<	1000<	900	950	1000<	500
<i>Penicillium SP</i>	1000<	1000<	1000<	1000<	1000<	1000<	1000<	1000<	< 100

*) BTDAC; Benzyltetradecyldimethylammonium chloride

ルキルアンモニウム塩の菌に対する作用は黄色ブドウ状球菌やアクネ菌のようなグラム陽性菌に作用し、フリーと同じくアルキル基の長さが C_{14} , C_{16} の時最も効果が現われた。これは固定化しても第四級アンモニウム塩が細胞膜に作用して、膜を破壊してしまうためであると思われる。 C_6 の場合はフリーでは効果がなかったが、固定化すると効果が現われた²⁸⁾。この粉体についても界面活性剤共存下での2-ナフトールなどのアドソルブリーゼーションの検討がなされている^{29, 30)}。

5. 反応型超薄膜コーティングの応用

以上の様に無機表面にPMS薄膜を形成し、このPMSのSi-H基に不飽和化合物を付加することができるため、無機粉体と不飽和化合物の種類を変えることによって、非常に多くの機能性材料を得ることができる³¹⁾。ここでは、筆者らが検討した応用分野について述べる。なお、粉体の粒子径については紫外線散乱効果のある二酸化チタンなどは一次粒子径30nmの超微粒子であり、雲母などは20 μ m程度の大きさである。また、カラム充填剤は球状で5 μ m程度の大きさであるが、いずれも良好に表面修飾された。

5.1 化粧品への応用

メイクアップ化粧品における粉体の問題点は、上述した様に、①粉体の触媒活性、②粉体によって分散性が異なる等であったが、反応型超薄膜コーティングによってこの2点は解決された。

例えば乳化ファンデーション系にアルキル基付加粉体を配合すると油相に良好に分散し、しかも表面がワックスと同じ構造であるためオイル/ワックス系の立体構造を破壊することなく均一に配合することができる。この特性を利用して、固形の乳化ファンデーションではあるがスポンジで取ると乳液に早変わりするというエマルジョンパクトが開発されている。このファンデーションは持ち運びが便利で使用感が良いばかりではなく、皮膚に塗布した後は水を弾く作用が強いいため、汗や水に強く化粧崩れしにくいという特長を持っている。

また、アルキル基の密度を高くすると油を配合せずにファンデーションを作ることができる³²⁾。オイルフリー・ファンデーションと呼ばれるこの製品は、油が含まれていないため皮脂の分泌量の多い若年層に好まれている。この製品は薄付きで、重ねづけし難い傾向があるが、この点も若年層に好まれている原因の一つと思われる。

口紅の系にアルキル基付加粉体を配合すると、同様

の理由で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³³⁾。

アルコール性水酸基付加粉体については、親水基を有するペンダント基が外側にあり、内側には疎水性のメチル基を有しているため、水を含むスポンジで取りやすく、肌に塗布した後は化粧持ちが良いという特長を持っている。また、特にグリセリン残基を付加した粉体は、このような分散性以外に皮膚改善効果も認められた³⁴⁾。すなわち、テープストリッピングで障害を受けた角質層バリア機能がグリセリン付加粉体を塗布することによって早く回復し、回復期に発生する角質剥離量がコントロールに較べて少ないことが認められた。

このように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技術を利用すれば、薬剤、殺菌剤、紫外線吸収剤、色素、酵素、ホルモンなどを固定化でき、経皮吸収のない安全性に優れた機能性材料が提供できる¹²⁾。

5.2 高速液体クロマト用カラム充填剤への応用

図14に、従来の化学結合型 C_{18} 充填剤と、開発したポリマーコート型 C_{18} 充填剤の概念図を示す³⁵⁾。ポリマーコート型充填剤は、従来の化学結合型と異なりPMSで球状の全多孔性シリカゲルを均一コーティングした後に、1-オクタデセンを付加して得られる。図15にPMS-多孔性シリカゲルにオクタデセンを付加した場合の細孔分布の変化を示す。PMS被覆により細孔半径は平均0.7nm減少しており、ほぼ単分子層のコーティングであることが分る。さらにオクタデシル基の導入により細孔半径は平均0.6nm減少し、細孔内部にアルキル基が均一に導入されたことが示されている。このように反応型超薄膜コーティングによって、多孔性粉体の細孔内面の均一なコーティングおよびペンダント基の均一導入も可能である。また、この他にペンダント基を選択することによって、 C_8 、フェニル、CN、 NH_2 ³⁶⁾、および強カチオン交換型充填剤³⁷⁾が開発されている。このタイプの充填剤は耐久性が優れているという特長がある³⁵⁾。ポリマーコート型充填剤のもう一つの特長は、シリカゲルによる二次効果が極めて小さくシャープなピーク形状が得られることである^{38, 39)}。このように、総じてポリマーコート型充填剤は化学結合型充填剤よりもシャープなピーク形状で、化学的安定性に優れる充填剤と言える。

後から植え付けという特長は、ミックスドファンクショナル充填剤にも応用されている。すなわち、図

図14 高速液体クロマトグラフィー用充填剤の製造法と表面構造

図15 ポリマーコート型C₁₈充填剤の細孔分布

—○— 未処理シリカゲル
—△— PMS-シリカゲル
—●— オクタデセン付加シリカゲル

図16 ミックスドファンクショナル型充填剤の構造

16のようにポリマーコート型シリカゲルに疎水性基と親水性基を導入することによって、前処理操作（除蛋白、抽出等）なしで生体試料（血清や血しょう）を直接注入しても生体試料中の薬物を分離定量することができる充填剤が開発されている^{40, 41)}。

分析用充填剤以外に、粒子径の大きいシリカゲル（10～40 μm）に同様な処理を行った分取用充填剤も得られている。この分取用C₁₈充填剤を内径15cm、長さ100cmの工業規模分取用カラムに充填し、醗酵生産で得られたγ-リノレン酸含有油脂の精製に応用している。この充填カラムは5000回以上の試料注入を繰り返しても、劣化の兆候が認められず、生成コストの大幅低減が可能となった⁴²⁾。

6. おわりに

CVDを用いて表面に超薄膜シロキサンポリマーを形成させて表面を不活性化し、その後に残存するSi-H基に不飽和化合物を付加することによって、機能性を付与することができた。これを利用することによって、化粧品やカラム充填剤などの品質が著しく向上することについて述べた。今回は省いたが塗料についての応用も検討しており^{43~45)}、様々な効果が確認されている。変わった応用例としてはドライフラワーへの応用もある。このように多くの分野で「あるがままの表面」から「デザインされた表面」へと目的に合致した特性を設計する必要が生じてきている。このように、粉体の表面修飾は様々な分野で、今後ますます重要な位置を占めるとと思われる。

参考文献

- 1) Fukui, H. : *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, **27**, 3 (1993)
- 2) Fukui, H. T. Ogawa, M. Nakano, M. Yamaguchi and Y. Kanda : "Controlled Interphases in Composite Materials", H. Ishida, ed., Elsevier Science Publishing Co. Inc., p. 469, New York (1990)
- 3) Fukui, H., R. Namba, T. Suhara and M. Yamaguchi : *J. O. C. C. A.*, **75**, 411 (1992)
- 4) 伊藤邦雄編：シリコンハンドブック，日刊工業新聞社，102，東京（1990）
- 5) 福井 寛，小川 隆，須原常夫，山口道広：1989年度色材研究発表会要旨 p. 106 (1989)
- 6) 武井 昇，坪田 実，長沼 桂：1990年度色材研究発表会要旨 p.94 (1990)
- 7) Fukui, H., R. Namba, M. Tanaka, M. Nakano and S. Fukushima : *J. Soc. Cosmet. Chemists.*, **38**, 385 (1987)
- 8) 福井 寛，難波隆二郎，田中宗男，中野幹清：色材，**61**, 481 (1988)
- 9) 福井 寛，須原常夫，小川 隆，山口道広：色材，**65**, 170 (1992)
- 10) Fukui, H., T. Kanemaru, T. Suhara and M. Yamaguchi : "92 International Conference on Colour Materials", preprint, p. 122, Osaka (1992)
- 11) 五明秀之，福井 寛，小山純一，小松日出夫：日本化学会第56春季大会要旨 p. 1074 (1988)
- 12) 日本特許登録第1635593号
- 13) Whitmore, F. C., F. W. Pietrusza, L. H. Sommer : *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2108 (1947)
- 14) 小川 隆，須原常夫，福井 寛，山口道広，1990年度色材研究発表会要旨 p. 170 (1990)
- 15) Suhara, T., H. Fukui, and E. Esumi : *J. Japan. Soc. Colour Materials*, **70**, 369 (1997)
- 16) E. Esumi, T. Mizusaki, T. Suhara and H. Fukui : *J. Japan. Soc. Colour Materials*, **70**, 443 (1997)
- 17) Esumi, E., S. Uda, T. Suhara, H. Fukui and Y. Koide : *J. Colloid and Interface Sci.*, **193**, 315 (1997)
- 18) Esumi, E., S. Uda, M. Gojino, K. Ishibashi, T. Suhara, H. Fukui and Y. Koide : *Langmuir*, **13**, 2803 (1997)
- 19) 須原常夫，沓名 裕，福井 寛，山口道広：色材，**65**, 264 (1992)
- 20) Suhara, T., H. Fukui and F. Suzuki : *J. Japan. Soc. Colour Materials*, **68**, 597 (1995)
- 21) Suhara, T., H. Fukui and M. Yamaguchi : *J. Japan. Soc. Colour Materials*, **67**, 489 (1994)
- 22) Suhara, T., H. Kutsuna, H. Fukui and M. Yamaguchi : *Colloid Polym. Sci.*, **271**, 486 (1993)
- 23) 須原常夫，福井 寛，山口道広，佐藤嘉子，浅賀良雄：第113回薬学会研究発表会要旨，4-186 (1993)
- 24) Suhara, T., T. Kanemaru, H. Fukui and M. Yamaguchi : *Colloids Surfaces A*, **95**, 1 (1995)
- 25) Suhara, T., H. Fukui and M. Yamaguchi : *Colloids Surfaces A*, **101**, 29 (1995)
- 26) Suhara, T., H. Fukui, M. Yamaguchi and F. Suzuki : *Colloids Surfaces A*, **119**, 15 (1996)
- 27) Suhara, T. and H. Fukui : *J. Japan. Soc. Colour Materials*, **70**, 75 (1997)
- 28) Suhara, T., F. Shimano, Y. Sato, H. Fukui and M. Yamaguchi : *Colloids Surfaces A*, **119**, 105 (1996)
- 29) Esumi, K., A. Toyoda, M. Gojino, T. Suhara and H. Fukui : *Langmuir*, **14**, 199 (1998)
- 30) Esumi, K., A. Toyoda, M. Gojino, T. Suhara, H. Fukui and Y. Koide : *J. Colloid and Interface Sci.*, **202**, 377 (1998)
- 31) 特開昭63-168346
- 32) Kanemaru, T., R. Yamamoto, T. Suhara, H. Ebihara, K. Yanai, H. Fukui and M. Yamaguchi : "4th Scientific Conference of the Asian Societies of Cosmetic Scientists", preprint, p. 163, Bali, Indonesia (1999)
- 33) Nasu, A., T. Ikeda, H. Fukui and M. Yamaguchi : "International Federation Societies of Cosmetic Chemists 1992", preprint, p. 691, Yokohama (1992)
- 34) 須原常夫，福井 寛，山口道広，川尻康晴，高橋元次，熊谷重則： *J. Soc. Cosmet. Chem. Japan*, **28**, 359 (1995)
- 35) Ohtu, Y., H. Fukui, T. Kanda, K. Nakamura, O. Nakata and Y. Fujiyama : *Chromatographia*, **24**, 380 (1987)
- 36) Kutsuna, H., Y. Ohtu and M. Yamaguchi : *J. Chromatogr.* **635**, 187 (1993)
- 37) Ohkubo, A. T. Kanda, Y. Ohtsu and M. Yamaguchi : *J. Chromatogr. A*, **779**, 113 (1997)
- 38) Ohtu, Y., Y. Shiojima, T. Okumura, J. Koyama, O. Nakata, K. Kimata and N. Tanaka : *J. Chromatogr.*, **481**, 147 (1989)
- 39) Kobayashi, S., I. Tanaka, O. Shirota, T. Kanda and Y. Ohtsu : *J. Chromatogr.*, **A**, **828**, 75 (1998)
- 40) Kanda, K., H. Kutsuna, Y. Ohtsu and M. Yamaguchi : *J. Chromatogr.*, **A**, **672**, 51 (1994)
- 41) Kanda, T., O. Shirota, Y. Ohtsu and M. Yamaguchi : *J. Chromatogr.*, **A**, **722**, 115 (1996)
- 42) Ohts, Y., O. Shirota, T. Ogawa, I. Tanaka, T. Ohta, N. Nakata and Y. Fujiyama : *Chromatographia*, **24**, 351 (1989)
- 43) Tsubota, M. and H. Fukui : "Controlled Interphases in Composite Materials", H. Ishida, ed., Elsevier Science Publishing Co. Inc., p. 767, New York (1990)
- 44) 坪田 実，福井 寛：1993年度色材研究発表会要旨 1A-15 (1993)
- 45) 遠藤昌之，坪田 実，福井 寛：色材，**65**, 257 (1992)