

光学素材を用いた機能化粧品

木 村 朝

Noble Optical Materials for Cosmetics

Asa KIMURA

Makeup foundations, which show remarkable optical properties promising an ideal makeup finish, were made. In study we found out that interference color of titanium dioxide coated mica is quite useful optical property to control makeup finishing. Using ultrafine, ferric-oxide-coated titanium dioxide coated mica has developed makeup foundation that can retain a natural look with a high masking effect even with light application. Furthermore, to obtain exotic and lively appearance by the makeup foundation, mica coated with titanium lower oxide was also used in the foundation. Titanium lower oxide coated micas are colored by interference color of titanium dioxide, and had extremely improved color tone, good consistency of color appearance and interference color. Various colors were available by adjusting the thickness of the titanium oxide layer coated on the titanium lower oxide coated mica.

Key words: cosmetic, interference color, makeup foundation, titanium lower oxide coated mica

人気女優をモデルに華やかさを競い合っている化粧品は、街の中では常に目を引く存在である。特に口紅やファンデーションに代表されるメーキャップ化粧品は、いまや女性だけではなく男性にとっても美しさや個性を表現するためになくてはならない商品に育ち、多くのマスメディアを通して化粧効果やその背景にある技術が伝えられている。女性誌で多くのページが割かれているメーキャップ化粧品の広告を見ていただきたい。そのキャッチコピーや技術の説明の中に、「光」という言葉が見え隠れしていることにお気づきであろうか。一見何の関係もなさそうだが、実は「化粧品と光」には深い関係がある。特に化粧品の中でもファンデーションや口紅は、肌の最も外側に化粧するものであり、常に光と接している。したがって、メーキャップ化粧品のもつ化粧効果は、環境によって変わる反射、拡散、透過などの光物性と密接に関係し、そのコントロールをいかに行うかが、メーカーを問わず化粧品研究の重要な対象となっている。そこで、本稿では化粧品への光のかかわりについて、ファンデーションにおける光のコントロー

ル技術を中心に概説する。

1. 光と化粧肌—化粧肌の見え方—

ヒト皮膚は図1に示すように外側から順に角質層、表皮層、真皮層に分けられ、毛細血管などの血管は真皮層以下の深い部分にある。また、皮膚の色を決める主因となるメラニンは表皮および真皮層に存在する。角質層は屈折率1.5の半透明膜であり、その透過光のおよそ90%は拡散され、およそ20日でターンオーバーを受けて再生される。

メーキャップ化粧品はこの皮膚三重構造の最表面になされるものであり、主成分は粉末と油である。粉末には肌色を調整する二酸化チタンや酸化鉄に代表される色材と、肌上での感触や質感を決める雲母やタルクのような体质顔料とが用いられ、化粧をした場合には、これらの混合粉末が肌表面を覆った状態となる。

図2に、化粧肌に入射する光の反射、透過の挙動を示す。化粧肌に入射した光はその一部が肌表面で反射を受けるが、大部分は粉末層を通過して肌と粉末の界面で反射を受

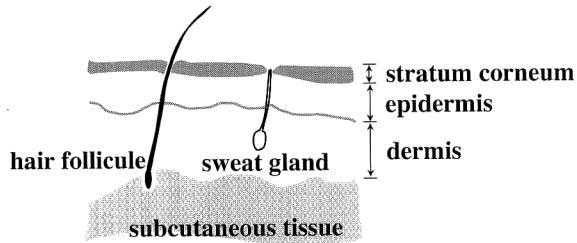


図1 皮膚の構造模式図。

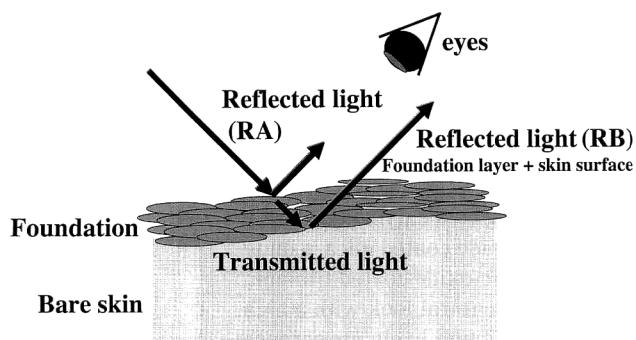


図2 化粧肌の見え方。

ける。さらに、その一部は肌内部に入り込んで血流やメラニンの情報を拾った後、再び反射する。ここで、肌内部にまで透過して反射してくる光量が他の反射光と比較してわずかであることから、化粧肌の色は、ファンデーション層表面で反射した反射光A(RA)およびファンデーション層と肌との界面で反射する反射光B(RB)の2つの色光の混合色としてとらえることができる。

図3に、肌に塗布したファンデーションにはほぼ近い可視光スペクトルを与える、厚さの異なるモデル膜(相対厚: 0.5, 1.0, 2.0)の反射および透過スペクトルを示す。ここで、モデル膜の相対厚1.0は、通常女性が顔に化粧するファンデーションのおおよその厚さ10 μmとほぼ対応している。図より薄い膜厚のモデル膜ほど、透過スペクトルは反射スペクトルに比べて高い彩度をもつことがわかる。このことは、ファンデーションを薄く塗布した場合には、透過光が肌色を決めるうえで重要な役割を担うことを示唆するものである。

さて、ファンデーションに求められる重要な機能とは、軽い(薄い)化粧で自然な仕上がりを実現し、しかもエイジングや太陽光に曝されることで生じるしみやそばかすを隠すことである。しかし、この要求は大いに矛盾している。つまり、化粧が薄ければ肌の隠蔽性に欠け、厚ければ隠蔽性は高まるが不自然さが残ることになる。そのため、自然に見え、しかも薄付きで高い隠蔽効果をもったファンデー

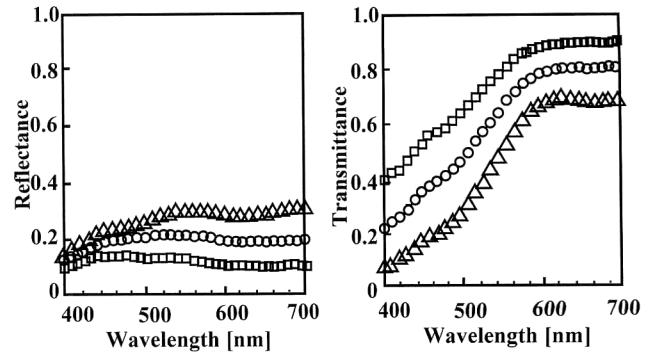


図3 化粧膜厚の違いが反射および透過に及ぼす影響。Relative layer thickness: □ 0.5, ○ 1.0, △ 2.0.

ションが、多くの化粧品ユーザーに待望されてきた。

化粧品研究においてこの望みを具現化するためには、透明性が高く、肌の隠蔽性も高いという相反する機能を両立する技術の開発が必要である。

筆者らは、前述した化粧肌の光学特性の検討結果をもとに、パール光沢粉末として知られる二酸化チタン被覆雲母がこの問題を解決することを見いだした。後述するように、二酸化チタン被覆雲母は透過率が高く、入射光を反射干渉光と透過干渉光に分離する一種の光学フィルターの役割を果たす素材である。素肌感を演出するために薄く化粧したファンデーションでは、この二酸化チタン被覆雲母の透過および反射干渉光が重要な役割を果たすのである。

2. 二酸化チタン被覆雲母¹⁾

化粧品では魚鱗箔が干渉性素材として古くから利用されてきた。魚鱗箔はニシンやタチウオのウロコからアセトンなどの有機溶剤によって抽出したグアニンを主成分とする板状粉末であり、干渉性粉末あるいは光輝性粉末として汎用してきた。しかし、天然由来のため漁獲量の年変動やそれに伴う価格の高騰、安定性などの問題から、現在ではその使用量は激減している。かわって多用されるようになった素材が、米国DuPont社が開発した二酸化チタン被覆雲母である²⁾。以下に、二酸化チタン被覆雲母について詳述する³⁾。

二酸化チタン被覆雲母は、平滑な表面をもつ板状の雲母粒子表面に、硫酸チタニルのような金属チタン塩を加水分解して生成する二酸化チタンを沈積させた、大きさがおよそ長径20 μm、短径5 μm、厚さ0.15 μmの板状、白色の粉末である。二酸化チタン層の厚さと干渉色の関係について表1に示す。表中、二酸化チタンの膜厚は光学的膜厚(optical thickness)で示した。光学的膜厚とは、二酸化チタン層の幾何学的膜厚に二酸化チタン(rutile結晶)の屈折

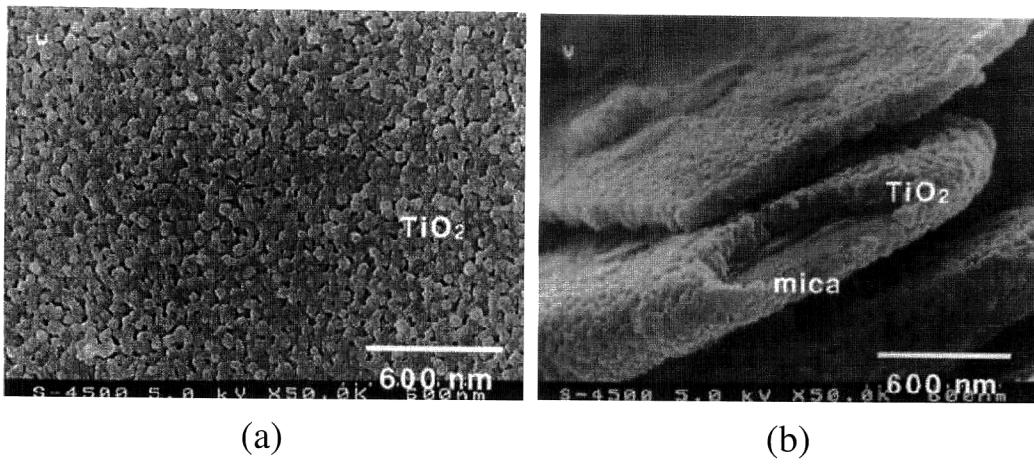


図4 二酸化チタン被覆雲母の表面状態。

率2.616(室温・589 nm)を乗じた値である。また、図4に二酸化チタン被覆雲母のSEM像を示す。図4(a)はその表面像であり、二酸化チタンが隙間なく雲母表面を覆っている様子が観察される。また(b)は、二酸化チタンが一部滑落した部分を斜め上方より観察した像であり、二酸化チタンの結晶成長の方向が見てとれる。すなわち、雲母表面を被覆している二酸化チタンはおよそ20 nmの幅をもつ結晶の集合体であり、それぞれの結晶は結晶軸cの方向(雲母に対して垂直方向)へそろって成長している。このように、二酸化チタン層は400~780 nmの波長域にある可視光以下の粒子径をもった結晶の連続した集まりであり、また雲母は屈折率が化粧品油分の屈折率1.5~1.6に近く、油分中では透明となるため、二酸化チタン被覆雲母における二酸化チタン層は薄膜近似の光学挙動を示す。

薄膜での光の干渉作用はシャボン玉や貝殻あるいは油膜などで観察され、次のように説明される。

いま、屈折率 n_0 の媒質から屈折率 n_1 、厚さ d の薄膜に角度 θ で入射した白色光(a)を考えると、反射光の波長 λ は

$$\lambda_{\max} = \frac{4n_1 d}{2m+1} \sqrt{1 - \frac{n_0}{n_1} \sin^2 \theta} \quad (1)$$

$$m = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\lambda_{\min} = \frac{4n_1 d}{2m} \sqrt{1 - \frac{n_0}{n_1} \sin^2 \theta} \quad (2)$$

$$m = 0, 1, 2, 3, \dots$$

となる。ここで λ_{\max} は薄膜の反射干渉光の波長であり、 λ_{\min} が透過干渉光の波長である。

この式は薄膜の干渉波長が膜の厚さや屈折率、入射光の角度等によって変わることを示しており、二酸化チタン被覆雲母も二酸化チタン層の厚さ(表1)や入射光の角度変化によって干渉色が変化するという光学物性をもつ。

表1 二酸化チタン被覆雲母の二酸化チタン膜厚と反射干渉色との関係。

	Interference color	Optical thickness [nm]
First	yellow	210
	red	250
	blue	310
	green	360
Second	yellow	425
	red	480
	blue	555
	green	630

Reflective index of rutile TiO_2 : 2.616.

さて、塗膜中の二酸化チタン被覆雲母のように、塗膜(媒質)を通った光が二酸化チタン表面および粒子を透過して雲母層下面の二酸化チタン層で再び反射を受ける場合、反射率はMessnerの式(3)で計算される。

$$R = [(n_1^2 - n_0^2)/(n_1^2 + n_0^2)]^2 \quad (3)$$

ここで n_1 は二酸化チタンの屈折率を示し、 n_0 は雲母あるいは媒質の屈折率であり、雲母と媒質は同じ屈折率をもつものと仮定している。式(3)より、二酸化チタン被覆雲母の粒子に光が垂直入射した場合の反射率はおよそ28%と計算され、入射した光の大部分は二酸化チタン被覆雲母を透過することがわかる。したがって、二酸化チタン被覆雲母は、塗料などで複数の粒子の面を同方向に向けて並ぶよう配向を制御すると、多重反射を起こして強い干渉色を発現する。

3. 微粒子酸化鉄被覆雲母チタン⁴⁾

膜厚10 μmに調整した赤色干渉二酸化チタン被覆雲母のモデル膜の反射および透過率分布を、ファンデーションの着色顔料として古くから汎用されている赤色酸化鉄と比較して図5に示す。赤色干渉性二酸化チタン被覆雲母の反

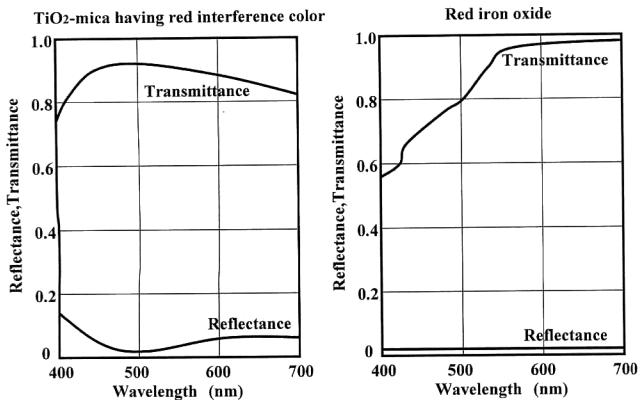


図5 赤色反射干渉二酸化チタン雲母と赤色酸化鉄の反射・透過スペクトル。

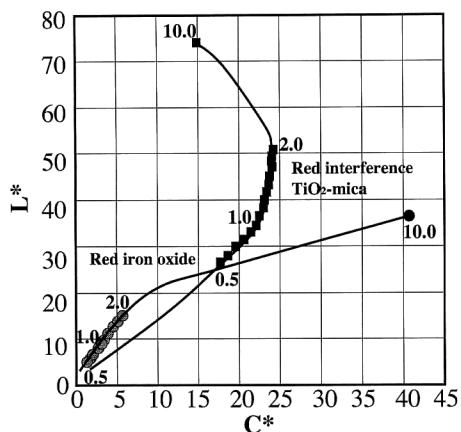


図6 膜厚を変えて黒色下地に塗布した赤色反射干渉二酸化チタン雲母と赤色酸化鉄の色調変化。

射率分布曲線の形状は長波長側が高く鮮やかな赤色を有しているのに対して、酸化鉄では波長域によらず平坦である。また、透過率スペクトルは酸化鉄では右上がりで赤色の色調を有し、赤色干渉性二酸化チタン被覆雲母では500～550 nm の透過率が高く、緑色の色調を有していることがわかる。図6に、それぞれのモデル膜を黒色下地に塗布し、厚みを図3と同様に相対厚0.5から2.0および10.0と変えたときの色調変化を、彩度(C^*)および明度(L^*)で示す。

この結果、酸化鉄の場合には、薄い膜厚状態ではほとんど色調がなく、膜厚の増加とともに彩度が徐々に上昇するのに対して、二酸化チタン被覆雲母では比較的薄い塗布厚のときに最大の彩度をもち、膜厚の増加に伴って明度を上昇させながら白色に近づくという変化を示した。この白色に近づく現象は、緑色の透過光と赤色反射光の混色によるものである。

このように、二酸化チタン被覆雲母は、薄塗り時におい

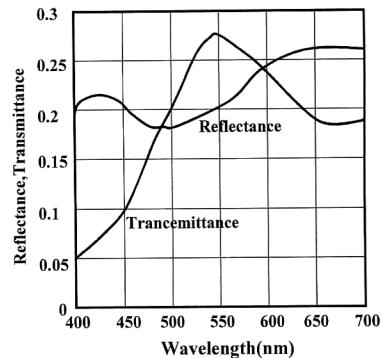


図7 超微粒子酸化鉄・二酸化チタン被覆雲母(UFTM)の反射およびスペクトル。

て、その反射および透過干涉光に高い彩度をもつ、すなわち鮮やかに発色する素材であり、高い隠蔽性と透明感が求められるファンデーションにとっては、理想的な化粧効果を具現化するものである。

一方、欠点もある。二酸化チタン被覆雲母は自動車塗装にも使われ、パール光沢塗装として私たちには馴染みのある素材である。この光沢がファンデーションには不向きとなる。顔がギラギラひかってしまうのである。そこで筆者らは、二酸化チタン被覆雲母の光反射性および透過性を減じることなく光沢を抑え、さらに隠蔽性を高めるという相反する要件を、超微粒子酸化鉄被覆二酸化チタン被覆雲母 ultra-fine ferric oxide-titanium dioxide coated mica (UFTM) の開発によって実現した。

図7に、UFTMの透過スペクトルと反射スペクトルを示す。スペクトルから、UFTMは入射光(白色光)を赤色光と緑色光に分離する能力をもつことが理解されよう。UFTMをファンデーションに用いれば、透過光の緑色のみでなく、反射における赤色光も利用できることになる。以下に、UFTMの光分離効果を最大限に発揮させることに成功した化粧品について、その具体例を述べる。

4. 太田母斑・血管腫への応用

顔面のメラニン色素によって引き起こされる「太田母斑(青あざ)」や、毛細血管の異常増加による「血管腫(赤あざ)」で悩む人は、全国でそれぞれ70万人、140万人と推定される。現在、これらの治療にはレーザーによる瘢痕の消去や植皮などが行われているが、経済的、時間的、さらには肉体的苦痛を伴うといった問題が表出している。筆者らはこれまで、この問題を化粧品により解決することを試み、あざを隠す化粧品を市場に提供してきた。しかし、これらの化粧品は、二酸化チタンやアルミニウムパウダーのような高隠蔽性粉末を用いて肌上のあざの色を覆い隠す製

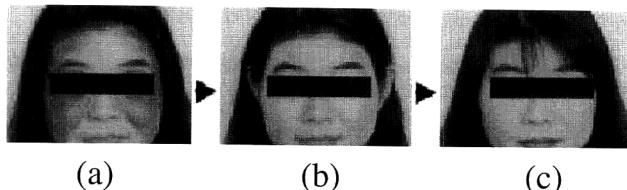


図8 UFTMを配合したファンデーションの太田母斑への適用例。

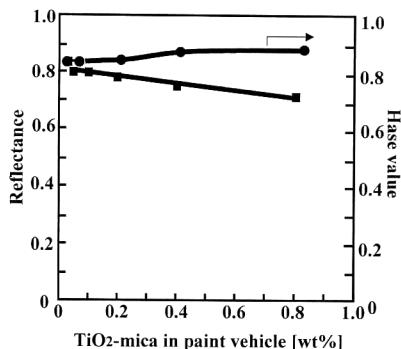


図9 二酸化チタン被覆雲母の反射率と拡散反射率(haze値)。

品である。そのため、あざを隠そうとすればするほど厚付きとなり、しかも患部色と化粧品に配合されている色材との減法混色のため、くすんだ不自然な仕上がりになることは避けられなかった。

太田母斑は、表皮メラニン顆粒の不規則な増加とメラノサイトの出現によって生じるものである。もともとメラニン色素は褐色で、表皮に存在する場合は褐色に、真皮に存在する場合はレイリー散乱によって短波長よりの青い色に見えるため、これらが混色されて太田母斑の褐青色を生じる。

筆者らは、補色どうしの関係にある光を混ぜ合わせると加法混色によって白色になることに着目し、あざの褐青色に対して補色の関係にある黄色光を母斑に当てる試みた。すなわち、青色干渉色のUFTMを母斑上に化粧(塗布)することによって、UFTMの黄色の透過光を母斑に当てて、青色のレイリー散乱光と混色させて白色化しようとするものである。本素材を用いたファンデーションで化粧した皮膚の写真を図8に示す。本品を化粧した肌(b)は、素顔(a)にみられる太田母斑の青味がほとんど隠蔽され、さらにファンデーションを重ね付けする(c)ことによって、青味は完全に隠蔽されて見えなくなっている。

5. 光の干渉作用を用いた新しい色材の創生と化粧品への応用

図9に、白色紙上に厚さ30 μmで塗布した二酸化チタン

表2 各種低次酸化チタンの組成と色調。

Compound	Color
TiO _{2,00}	white
TiO _{1,97} -TiO _{1,75}	dark blue
TiO _{1,73} -TiO _{1,60}	dark black
TiO _{1,50}	dark violet
TiO _{1,44} -TiO _{1,33}	dark brown
TiO _{1,25}	brown
TiO _{1,12}	bronz

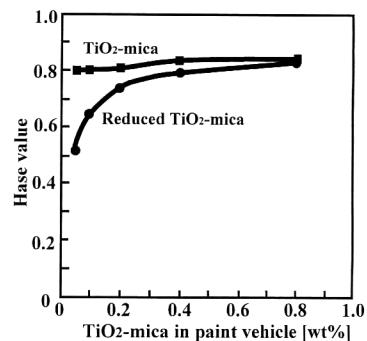


図10 低次酸化チタン被覆雲母の拡散反射率(haze値)。

被覆雲母の塗料ビヒクル中の濃度に対する反射率および光拡散反射率haze(全反射光量に対する拡散反射光の割合)を示す。図より、二酸化チタン被覆雲母の反射光には強い拡散反射光を伴うことがわかる。この拡散反射光が反射干渉光と反射の過程で混色されて、二酸化チタン被覆雲母の外観色は白色となる。筆者らは、黒色を背景としたシャボン玉が鮮やかな干渉色を呈することをヒントに、二酸化チタン被覆雲母の反射光から拡散光を除くために、二酸化チタン層の一部を黒色の低次酸化チタンに還元することを試みた。

低次酸化チタンとは、表2に示すように、青から褐色までその価数によってさまざまな色をもつ二酸化チタンの還元体であり、通常白色の二酸化チタンを減圧下または水素雰囲気下1000°C以上の高温で焼成すると得られる。

実験は予想を超えた結果を生んだ。白色の二酸化チタン被覆雲母は還元によって、外観が干渉色とほぼ近い色に発色した有色の低次酸化チタン被覆雲母に一変した。このとき、低次酸化チタン被覆雲母の光拡散反射率は、図10に示すように、還元前の二酸化チタン被覆雲母と比較して著しく減少していた。

低次酸化チタン被覆雲母の発色が、薄膜と同様に酸化チタン層の厚さによって決まる光の干渉作用によるものであることから、還元後新たに二酸化チタンを被覆して光干渉作用にあずかる酸化チタン層の厚さを制御する(干渉色を調整する)ことにより、粉末を任意の色調に発色させること

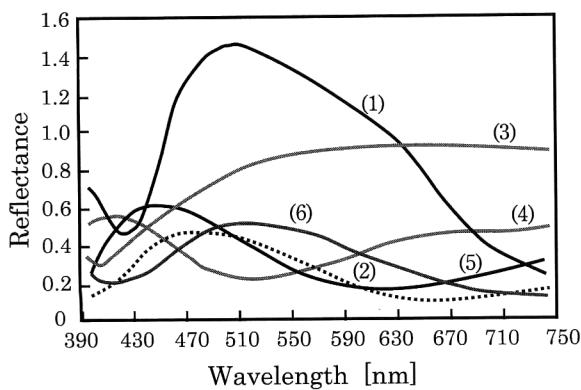


図 11 二酸化チタン被覆雲母・低次酸化チタン被覆雲母および二酸化チタンを再被覆した低次酸化チタン被覆雲母の反射スペクトル。(1) $\text{TiO}_2\text{-mica}$ (TiO_2/mica : 57/43); (2) reduced $\text{TiO}_2\text{/mica}$ ($\text{TiO}_{2-x}/\text{mica}$: 57/43); (3) $\text{TiO}_{2-x}/\text{mica}$: 69/31; (4) $\text{TiO}_{2-x}/\text{mica}$: 74/26; (5) $\text{TiO}_{2-x}/\text{mica}$: 76/24; (6) $\text{TiO}_{2-x}/\text{mica}$: 78/22.

とが可能である。図 11 に、二酸化チタンと雲母の組成比が重量換算 (wt%) で 57 : 43 の比率からなる緑色干渉二酸化チタン被覆雲母 (図中 TiO_2/mica : 57/43 と示す) (1) を還元した後、二酸化チタンを再度被覆して膜厚を増加させた生成物の分光反射率スペクトルを示す。還元によって、二酸化チタン被覆雲母は、青緑色に発色した低次酸化チタン被覆雲母 (2) に変化した。これにさらに二酸化チタンを被覆していくと、生成物の外観色は被覆量が増えるに従って、黄色 (3)、赤色 (4)、青色 (5)、緑色 (6) と連続的に変化した。なお、図では、還元および還元後さらに二酸化チタンを被覆した生成物の組成を、酸化チタン(二酸化チタン+低次酸化チタン)と雲母の重量換算比 ($\text{TiO}_{2-x(x=0 \sim 1)}/\text{mica}$ として表記) で示した。従来の色材がある特定吸収波長光の補色により発色しているのに対して、低次酸化チタン被覆雲母は世界ではじめて構造発色を具現化した新しい色材となった。

以下に、この低次酸化チタン被覆雲母を配合した化粧品の有用性を示す。

数年前に小顔という言葉がはやったことを記憶されてい

るだろうか。小顔はスリムではっきりした顔立ちに通じ、生き生きとした感じを与えるひとつの要因でもある。しかし残念なことに、多くの人は年齢を重ねるにつれて、頬の筋肉がたるみ、顔の輪郭がくずれてくる。特に丸顔の多い日本人では、年齢に関係なくその傾向が顕著である。そのため、小顔に見たい、見せたいというニーズの具現化は、化粧品開発の重要なテーマのひとつでもあった。もちろん、これまでにも化粧法として小顔を実現する方法はあった。それは複数のファンデーションを使い分け、暗い色のファンデーションを顔の輪郭部に化粧し、さらに鼻筋にそってノーズシャドウとよばれる陰影感を演出する化粧品を用いるのである。しかし、このメーキャップには技術と熟練を必要とし、しかも顔の輪郭部が正面に向いたときには、正面が暗く不自然に見えるという欠点をもっていた。低次酸化チタン被覆雲母の開発はこの問題を完全に解決し、光の状態や見る方向によらず、常に輪郭のみが陰となって小顔に見えるファンデーションの開発につながった⁵⁾。

すなわち、低次酸化チタン被覆雲母は観察する角度による反射率の変化が大きく、角度が正反射域から離れるほど反射率は低くなる。この傾向は、未還元の二酸化チタン被覆雲母や他の化粧品原料と比較しても著しく強いものである。表 3 に、低次酸化チタン被覆雲母の反射特性を、拡散反射における Y 値と正反射における Y 値の比として定義した反射コントラスト比 reflection contrast ratio (RCR) として、色材で着色した二酸化チタン被覆雲母と比較して示す。ここで、 Y 値とは物質の明るさ (明度) を表す値で、 $Y(R)$ は正反射、 $Y(D)$ は拡散反射における明度をそれぞれ表している。表より、二酸化チタン被覆雲母の RCR と比較して、これに着色した試料あるいは低次酸化チタン被覆雲母の RCR は相対的に高いことがわかる。これは、低次酸化チタン被覆雲母の場合には、着色低次酸化チタン部分が入射光をわずかに吸収して拡散反射を抑える一方で、正反射光の反射は減じられることなく高い水準に保たれるため、正反射と拡散反射の反射率に大きな差が

表 3 化粧品に配合される各種粉末原料の反射コントラスト比 (RCR).

Sample	$Y(R)$	$Y(D)$	RCR
Mica	192.2	96.3	2.0
Talc	127.7	97.6	1.3
Aluminum	224.8	43.6	5.1
Plate TiO_2	131.7	93.9	1.4
Plate SiO_2	109.6	97.5	1.1
$\text{TiO}_2\text{-mica}$	240.9	76.3	3.2
2.0 wt% Fe_3O_4 coated $\text{TiO}_2\text{-mica}$	244.8	62.9	3.9
0.6 wt% carbon black coated $\text{TiO}_2\text{-mica}$	244.7	51.2	4.8
Reduced $\text{TiO}_2\text{-mica}$	245.3	55.0	4.5

Reflection contrast ratio: $RCR = Y(R)/Y(D)$.

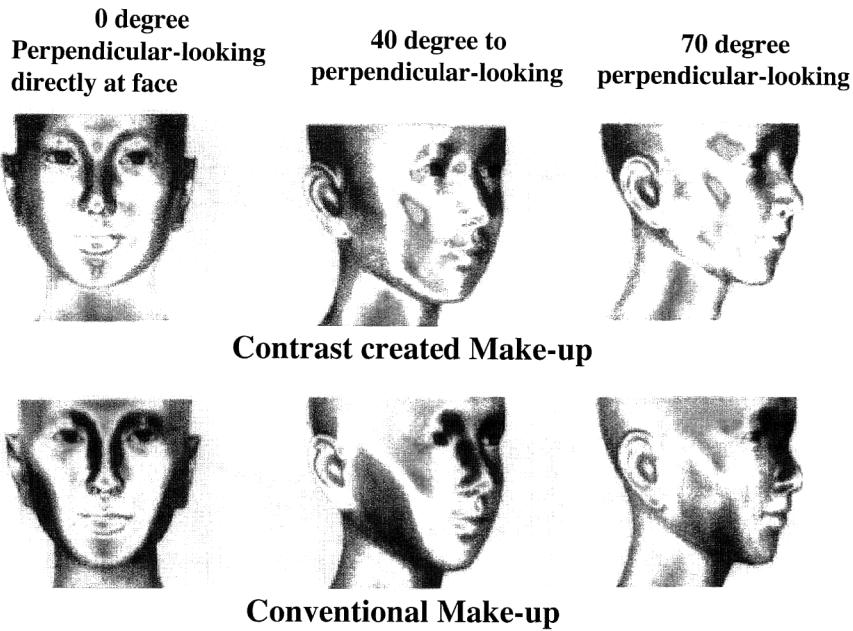


図12 低次酸化チタン被覆雲母を配合したファンデーションの化粧効果。

生じる結果と考えられる。

図12に、低次酸化チタン被覆雲母を配合したファンデーションのメーキャップ効果を、メーキャップドールを用いた非接触肌色測定システムによる輝度分布で示す。図中、人形の顔部分を黒色の濃淡で表しているが、これが濃色であるほど輝度が低く、すなわち陰になっていることを示す。図より、対照に用いた未修飾の二酸化チタン被覆雲母配合のファンデーションでは角度による輝度の変化が大きく不自然であるのに対して、新ファンデーションを塗布した顔は正面方向が常に明るく、輪郭部位のみが暗くなる立体効果を示すことがわかる。

二酸化チタン被覆雲母における雲母の役割は、二酸化チタンをその両側に担持することにある。光干渉作用の発現という意味では雲母は不要であり、平滑で均一な表面をもった二酸化チタンの薄膜があれば、それが多重干渉しあって鮮やかな干渉色を発現する。実際、雲母は $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ の構造式をもち、陽イオンサイトが他の1価、2価陽イオンと交換しやすいため、これらを不純物として取り込んでいる場合が多い。したがって、これら陽イオンによる光吸収が起こり、透明性を減じるという問題がある。この課題を解決するため、フッ素合成雲母やシリカ、アルミナ、ガラスが二酸化チタンを担持する目的で利用されている。また、光輝度を高めるため、金属アルミニウムを用いた粉体も知られている。干渉色の角度依存性を高める目的で、シリカ（二酸化ケイ素）を干渉層として透明基

盤に担持させた粉末もある。二酸化ケイ素は屈折率が1.5であり二酸化チタンと比較しても圧倒的に小さいため、式(1)より反射波長の角度依存性が大きくなり、観察角によって見える干渉色が大きく変化する性質を示す。最近では、コレステリック液晶を高分子にグラフトさせた粉末や、干渉フィルターの原理を利用してアルミニウムの基板に屈折率の異なる金属化合物を蒸着した多変色粉末も登場し、アイシャドウのようなポイントメーキャップ化粧品に利用して、振り返る女性の目との色が変わるなど演出効果が高い化粧品の開発に結びついている。

文 献

- 1) K. D. Franz, et al.: "Interference pigments," Kontakte, 2 (1992) 3-14.
- 2) H. R. Linton: U. S. Patent 3,087,828 (April 1963) E. I. du Pont de Nemours and Co.
- 3) 木村 朝：“光の干渉作用によって発色した無機素材”，表面，34 (1996) 302-308.
- 4) T. Katsuyama, et al.: "Development of novel thin-layered material based on a new photo-complementary color theory and its application in cosmetic foundation," Proceeding at the 19th IFSCC International Congress, 63, Vol. 2 (1996) pp. 63-78.
- 5) 田中俊宏、西浜脩二、熊谷重則、木村 朝、鈴木福二：“低次酸化チタン被覆雲母によるネオ・キアロスクーロ立体メーキャップ製品の開発”，日本化粧品技術者会誌，29 (1996) 353-371.

(2003年11月10日受理)