解 説

合成マイカの化粧品への応用

安 藤 彰 嗣*

Application of Synthetic Mica to Cosmetics

Akitsu ANDO*

Abstract: Fluormicas have been synthesized by an internal resistance electric melting method. Because of their sizes and stable structures of the crystals those synthetic micas had a potential for cosmetic use. In them, synthetic fluorphlogopite(FPG) has been studied to be the best mica for cosmetics. The fluorphlogopite is chemically pure, and has a excellent lubricity and adhesiveness. The authors established the methods of its synthesis and pulverizing for cosmetic use.

UV absorption is the most important item for cosmetics for e.g. protecting sunburn and suntan. The authors newly developed a method to synthesize an iron-rich fluorphlogopite which is more efficient to absorb UV-rays than common fluorphlogopite. It has presently been used in some commercial cosmetics.

1. はじめに

マイカはインド、カナダ等で産出し、比較的豊富な鉱物資源であるため、マイカ合成の工業的意義は、天然マイカに無い特性を有する合成マイカの提供であると考えられる。筆者等は、1970年頃からマイカの合成に取り組んできた。当初は、絶縁材料、塗料、プラスチック等の一般工業用分野での利用を図ったが、これらの分野では実績があり、しかも価格の安い天然マイカに対抗するのは困難であった。その後、化粧品、セラミック等のファインケミカル分野での利用を図るため、合成マイカの溶融合成技術、平滑で薄片の粒子を得る微粉碎技術、さらに溶出F量低減のための熱処理技術、および同形置換マイカ合成技術等の研究開発をおこなった。その結果、天然品では得られない純白な合成マイカや、紫外線を吸収する機能をもったマイカ等の開発に成功した。

これらの開発品は、実際にファンデーション、粉おしろい、ほお紅等に利用されており、合成マイカは化粧品の重要な原料として位置づけられている。そこで、本稿

では合成鉱物である合成マイカの化粧品への応用について紹介する。

2. 合成マイカの概要

2.1 マイカの合成¹⁾

H. R. Shell等によれば、マイカの合成の起源は、1822年にスウェーデンのE. Mitscherlichが鉱滓中にマグネシウムマイカが生成しているのを発見したときにさかのぼる。さらに1875年には、Gurltが高温で使用した粘土質の坩堝中にマイカの生成を確認している。意図的にマイカを合成したのは、Haute-feuilleとSt. Gillesであり、1887年にケイフッ化カリウムを使用し溶融合成により鉄マイカを合成した。さらにDoelterは、天然鉱物とフッ化物を用い種々のマイカを合成している。1934年頃からソ連のD. P. Grigorievが多種のマイカの合成と、化学的性質、光学的性質、X線特性等の研究を行った。日本でも1938年には、永井、野田、杉山、大門等がマイカ合成の研究を開始した。同じ頃ドイツでは、K. Stuckardt、R. ReichmannおよびV. Middell等が工業規模での研究を行い、1941年から1944年にかけてW. Eitel及びA. Dietzelがマイカ合成の基礎的な研究を行った。戦後になって、米国では米国鉱物局等を中心に本格的に進められた。

1994年11月24日受理

*トピー工業株式会社 ケミカル部

Chemical division, TOPY INDUSTRIES, LTD., 1, Akemicho, Toyohashi, Aichi 441

2. 2 マイカの合成方法

マイカの合成方法としては、水熱合成法、固相反応法、溶融合成法がある。水熱合成法は、高温高压の水熱条件下で合成する方法で、溶融法では合成できないとされる白雲母の合成が可能である。しかし、高温高压設備が必要でマイカの大量生産には不向きである。固相反応法は、700～1000℃の高温常圧下で反応させる方法で種々のマイカの合成について報告されている²⁾。固相反応法では、大結晶のマイカの合成は困難である。溶融合成法は、千数百度cの高温で原料を溶融後、冷却し、結晶を析出させる方法で比較結晶性の良好なマイカを得ることができる。大門等は、るつば降下法により高さ15cm、幅5cm、厚さ1cmのブック状結晶を得ている³⁾。工業的には量産性、経済性の点から、溶融法が有利とされている。溶融法は、加熱方式により外熱式(るつば法)と内熱式に大別されるが、エネルギー効率や生産性の点で内熱式の方が量産に適している。筆者等は、内熱式溶融合成法によりマイカを合成している⁴⁾。この方法は、一対のカーボンの主電極の間にカーボンあるいは、SiC系の発熱体を配置し、この電極の周囲を原料で覆い、通電する。通電初期には、発熱体の周囲から溶融開始し、やがて溶融体为主電極にまで広がると、溶融体を通じて電流が流れるようになり溶融が進行する。溶融体の温度は、1400～1600℃である。溶融が完了した後、冷却し結晶を晶出させる。合成マイカの原料は、SiO₂、Al₂O₃及びMgO等の酸化物及び、K₂SiF₆、KF等のフッ化物である。長石、かんらん岩、タルク等の天然鉱物もSi、Al、Mg源として使用できる。合成するマイカの種類に応じてこれらの原料を配合し、合成を行う。

2. 3 結晶構造と種類

合成マイカの結晶構造は、天然マイカと同様で、SiO₄正四面体を基本ユニットとし、この四面体が六角網目状に連なって四面体層を形成している(Fig. 1, Fig. 2)⁵⁾。この四面体層の間に6配位のMg²⁺、Li⁺等の八面体イオン層がある。この四面体—八面体—四面体のサンドイッチを2:1層と呼んでおり、これが層状に重なっている。2:1層と2:1層の間に「層間イオン」と呼ばれる、アルカリ金属または、アルカリ土類金属イオンが、弱いイオン結合で配位している。例えば合成フッ素金雲母の様に、層間イオンの種類がカリウムの場合、天然マイカと同様の性質を有する非膨潤性合成マイカとなる。また、ナトリウム四珪素雲母の様に、層間イオンがナトリウムの場合には、水等の極性溶媒に膨潤する膨潤性合成マイカとなる。ただし、ナトリウム金雲母の場合、層間はナトリウムであるが、四面体層にアルミニウムが配位しており、非膨潤

Fig. 1 Layer order in Fluorophlogopite (FPG) crystal.

Fig. 2 Crystal of Fluorophlogopite (Cross section).

性となる。膨潤性は、単に層間イオンの種類のみで決定される訳でなく、四面体層、八面体層のイオンの種類も関係する。合成マイカのおもしろさの一つは、成分を変えることにより全く性質の相反する鉱物を合成できることである。たとえば、フッ素四ケイ素雲母で、層間イオンをKとした場合、膨潤性は無く絶縁性のマイカとなるが、Naとした場合は、膨潤性があり導電性のマイカとなる。

合成マイカの一般式は、(1)式で示される。ここでXは、配位数12の陽イオンを、Yは配位数6の陽イオンを、Zは配位数4の陽イオンを表す。X、Y、Zの位置に配位できるイオンには、以下のものがある⁵⁾。

X(層間イオン): Na⁺, K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Rb²⁺, Sr²⁺等

Y(八面体イオン): Mg²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Al³⁺, Fe³⁺, Li⁺, Co²⁺等

Z(四面体イオン): Si⁴⁺, Ge⁴⁺, Al³⁺, Fe³⁺, B³⁺, Co³⁺等
代表的な合成マイカをTable 1に示す⁵⁾。

2. 4 溶融法による合成マイカの特徴

溶融法で合成できるマイカは、フッ素マイカである。代表的な合成マイカはフッ素金雲母であり、天然の金雲母のOHがFに置き換わった組成である。フッ素金雲母

Table 1 The kinds of synthetic mica and their chemical formulas.

Fluoromica	
Fluorophlogopite	$\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$
Potassium tetrasilicmica	$\text{KMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$
Water-swelling Fluoromica	
Sodium tetrasilicmica	$\text{NaMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$
Sodium taeniolite	$\text{NaMg}_2\text{Li}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$
Lithium taeniolite	$\text{LiMg}_2\text{Li}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$
Sodium hectorite	$\text{Na}_{1/3}\text{Mg}_{8/3}\text{Li}_{1/3}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$
Lithium hectorite	$\text{Li}_{1/3}\text{Mg}_{8/3}\text{Li}_{1/3}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$

Table 2 Cheek powder fomulation.

Ingredients	wt. %
Talc	60
Kaolin	20
Titanium Dioxide	4
Zinc Stearate	5
Rice Starch	5
Color additive	3
Perfume	some
Liquid Petrolatum	3

は、結晶性良好で、冷却条件の制御により30～50mmの結晶を得ることができる。天然マイカが、700～800℃の温度でOH脱離により結晶崩壊するのに対し、フッ素金雲母は、この分解を起こさず約1000℃まで安定である。それ以上の温度になると構造中のフッ素がシリカやカリウムを伴って揮散し、分解が始まる。

一方、膨潤性フッ素マイカは、天然のス멕タイトと同様の性質を示し、膨潤性、イオン交換性、フィルム形成能等を有する。耐熱温度は約700℃である。

3. 合成マイカの化粧品への応用

3. 1 化粧品と鉱物

化粧品と鉱物という奇異な組み合わせのようであるが、おしろい、ファンデーション、アイシャドウ、ほお紅等の主要原料は鉱物である。例えば、おしろいは肌の色を整え、皮膚の欠点をかくし、顔の不自然な艶を消したり、皮膚からの分泌物を吸収し皮脂によるてかりを抑える等の目的で使用される。鉱物としては、タルク、マイカ、セリサイト、カオリン等を使用し、配合量の60～80%は鉱物である。ほお紅の処方例をTable 2に示した⁶⁾。化粧品に使用される原料は、安全性の高いことが第一条件であり、薬事法のもとで厳格に規定されている。品質条件としては、皮膚に使用した場合に皮膚上を滑らかにひろがり、しかもやわらかな感触が要求される。そのため、粉体粒子の形状や、粒子の大きさ、粒度分布の均一性が必要となる。

3. 2 化粧品用合成マイカ

マイカは、体質顔料として分類される。体質顔料は、被覆力の小さい顔料で、着色顔料(酸化チタン、ベンガラ等)の色を希釈する目的と、すべり等の感触を向上させる目的で使用される。白雲母、絹雲母は、「のび」、「滑らかさ」といった使用感に優れることから、広く使用されている。しかし、天然マイカは鉄等の着色元素を数%含有するため、白色度が低く、また化粧品に配合した場合「くすみ」と呼ばれる色変化が起きる問題点がある。「くすみ」というのは、顔に化粧品を使用した時に丁度良い色であっても、時間の経過とともに汗や皮脂により粉体が濡れて、黒ずみ顔色がくすんだ感じになる現象を言う。これは、体質顔料に含まれる鉄分等の影響といわれている。そこで、合成により鉄分等の着色元素を極力少なくしたマイカを使用すれば、この色ぐすみの問題は解決されと考えられた。

化粧品用のマイカに適する合成マイカとして、フッ素金雲母、フッ素四ケイ素雲母、膨潤性雲母等を検討したが、先ほど述べたように、化粧品原料では安全性の確保が最重要条件である。そこで、結晶構造が安定でしかも結晶性良好なフッ素金雲母が最も適していると考えた。合成に用いる原料は、極力Fe等の着色成分が少なく、砒素、鉛等の含有の無い原料を用いた。化粧品に用いられるマイカは、沈降法の平均粒子径で3～5ミクロンの微粒子で、しかも粒子表面が平滑な鱗片状粒子である。衝撃式の乾式粉碎方式では、表面平滑な化粧品原料に適したマイカ粒子を得られないため、粒子に対するダメージの少ない湿式粉碎方式を採用した。

化粧品用天然マイカの安全性に関する品質項目は、鉛、ヒ素等の含有量、酸可溶物量、乾燥減量、強熱減量等である。フッ素金雲母は、新しい化粧品原料となるため、天然マイカの品質規格に加え、F溶出量の規格を要求された。まず、溶出するF量を定量化するとともに、過酷な条件化でもほとんどFが溶出しなレベル(20ppm以下)を目標に研究を行った。Fの過酷溶出試験は、フラスコ中で合成マイカを1時間加熱還流した後、ろ紙および0.45ミクロンのメンブランフィルターでろ過し、ろ液についてF量をランタン・アリザリンコンプレクソン法により定量化した。この方法により、フッ素金雲母を微粉化しただけの試料について溶出試験を行うと数百ppmのFが溶出する。目標である20ppmを達成するため、酸処理、アルカリ処理、熱水処理等の種々の方法を試みた結果、熱処理法が最も効果的であった。フッ素金雲母を熱処理することにより溶出フッ素量は減少し、目標とするF溶出量20ppm以下のフッ素金雲母を得た。これは、熱処

Table 3 Metal ion contents of some micas for cosmetic use (w/w %)

	Fluor-phlogopite	Sericite	Muscovite
Fe	0.008	0.840	0.960
Ti	0.002	0.071	0.224
Ba	0.001	0.020	0.028
Na	0.025	0.090	0.455
Mn	0.001	0.041	0.012
Cr	0.002	0.001	0.001
V	0.001	0.002	0.004
Zn	0.001	0.001	0.003
Sr	>0.001	0.001	0.001
Cu	>0.001	0.001	0.001

Fig. 3 Relationship between Particle Size and Lightness.

理によりフッ素金雲母粒子端面のFが揮散し、端面のF濃度が減少し、溶出しにくくなったためと考えられる。こうして得られた化粧品用フッ素金雲母は、化粧品原料としての諸物性に優れ、安全性の高い体質顔料となった⁷⁾。品質規格では、フッ素溶出量の規格を定め、安全性に万全を期している。フッ素金雲母の品質規格は、厚生省の種別許可に記載されている⁸⁾。

化粧品用フッ素金雲母は、以下に述べる優れた特性を有する⁹⁾¹⁰⁾。ICPによるマイカ類の分析値を示されるように、フッ素金雲母は、天然マイカ類にくらべ鉄等の着色元素含有量が非常に少ない(Table 3)。その結果、白色度が高い(Fig. 3)。これは、含有Fe分と白色度の関係から明らかである(Fig. 4)。着色元素による色ぐすみは、粉体が水分、油脂等で濡れたときに影響が大きい(Fig. 5)。製品系で比較すると、合成フッ素金雲母を使用した頬紅の場合、同程度の明度で、彩度の高い製品が得られる。ま

Fig. 4 Relationship between Fe contents and lightness. **Fig. 5** Relationship between Lightness and Oil Contents.

た、天然品と較べ粉体の動摩擦係数が低く、滑りが良い特徴がある(Fig. 6)。表面の平滑性が高いためと考えられる。

3. 3 紫外線吸収合成マイカ

近年、オゾン層破壊などの問題から、紫外線による環境、人体への影響に関心が高まり紫外線を効果的に吸収する素材の開発が強く求められている。現在、微粒子酸化チタン等の紫外線散乱剤や有機系紫外線吸収剤が使用されている。マイカ等の体質顔料自体は紫外線吸収能力

Fig. 6 Relationship between particle size and coefficient of dynamic friction tents.

を有しないことから、体質顔料としての諸物性を有し、かつ紫外線を吸収する新規な体質顔料の開発を行った。

同形置換により、多種のマイカを合成できることが知られている。遷移元素を置換したマイカは、着色し、着色マイカとなる¹¹⁾。そして、その光吸収スペクトルは元素の種類により異なる。例えば合成フッ素金雲母中の Mg^{2+} を Fe^{3+} で同型置換したマイカは、400nm以下の紫外部に吸収があることが知られている¹²⁾。 Ni^{2+} で同型置換したマイカは、400nm, 800nm付近に吸収があり、 Co^{2+} では、550nm付近と紫外部に吸収があることが報告されている¹³⁾。これらの着色、吸収特性は、材料の機能化に応用できると考えられる¹⁴⁾¹⁵⁾。UV吸収合成マイカは、この吸収原理を応用し、独自の溶融、結晶制御技術により合成フッ素金雲母の結晶格子中に鉄イオンを配位させたものである。前述したフッ素金雲母は、鉄分を極力減らした合成マイカであるが、UV吸収合成マイカは、逆に積極的に鉄分を加えることにより、紫外線吸収機能を付与している。

このマイカは、従来の合成マイカにはない画期的な紫外線吸収機能があり、紫外線の中波長領域(B紫外線)と長波長領域(A紫外線)の両方を吸収する。また、特殊な微粉化技術により、粒子形状を制御しているため、肌に滑らかな感触があり、粉体の色も肌色に近い等の特徴があり、体質顔料としても優れている。

4. おわりに

合成マイカの最初の合成実験から100年以上経過し、ようやく合成マイカの工業上の利用が進んできた。合成マイカの利点は、一定品質の鉱物を安定供給できる点で

あり、また、天然には無い組成の鉱物を創造できる点である。今後は、合成マイカの材料設計できる点を大いに活用し、機能性材料の開発に取り組んでいきたいと考えている。また、本稿では述べなかったが、膨潤性合成マイカは、インターカレーションのホストとして、有望な材料であり今後の開発課題であると考えている。

謝辞：今回思いがけず1994年度鉱物工学奨励賞を受賞させていただきました。無機材料研究所中沢弘基博士、藤田武敏博士、山田裕久博士、資生堂研究所斎藤 力氏、熊谷重則氏、鈴木福二氏、大野和久氏、小川克基氏ならびに当部小杉哲史、高尾裕次、杉森健一郎、山本 勝の諸氏に感謝致します。最後に本文を書く機会を与えていただいた山口大学飯石一明博士に感謝致します。

文 献

- 1) Haskiel, R. Shell and Kenneth H. Ivey (1969): Fluorine micas. U. S. Bureau of Mines. Bulletin, 647, 4-8.
- 2) Haskiel, R. Shell (1960): Effect of isomorphic substitutions on properties of fluormica ceramics. U. S. Report of investigations, 5667, 5-11.
- 3) 大門信利, 伊藤洋治, 平尾穂(1961): 種結晶による雲母結晶の育成法. 工業化学雑誌, **64**, 1530-1533.
- 4) Haskiel, R. Shell and Kenneth, H. Ivey (1969): Fluorine micas, U. S. Bureau of Mines. Bulletin, 647, 66-68.
- 5) 大門信利(1978): 超微粒体の人工雲母. サイエンス, **8**, 9-19.
- 6) 日本化粧品技術者会編(1992): 最新化粧品科学. 薬事日報社, 82.
- 7) U. S. P. 5023065, 5094852, 5098712.
- 8) 化粧品原料基準外成分規格(1993): 化粧品種別許可基準 VII. 139.
- 9) 大野和久, 熊谷重則, 斎藤力, 鈴木福二, 安藤彰嗣, 小杉哲史(1987): 化粧品用体質顔料としての合成フッ素金雲母, 1987年度色材研究会発表会要旨集, 68-69.
- 10) 大野和久(1991): 化粧品用合成雲母の開発と応用. セラミックス, **26**, 315-317.
- 11) 大門信利(1952): 各種雲母の合成について. 工業化学雑誌, **55**, 696-697.
- 12) 松下 徹, 深尾義郎(1960): 合成雲母結晶に対する鉄族イオンの影響. 工業化学雑誌, **63**, 1319-24.
- 13) 松下 徹(1961): 合成雲母結晶に対する添加イオンの影響. 東芝レビュー, **16**, 623-630.
- 14) 安藤彰嗣(1991): 着色合成マイカ. セラミックス, **26**, 312-314.
- 15) 安藤彰嗣(1990): 光吸収材料としての合成マイカ及び合成クレイ. 日本化学会第59春期年会特別講演予稿集, 2184-87.