解説

色材, 76 [6], 222-225 (2003)

最近の口紅用色材

柴田 雅史*

1. はじめに

口紅は、唇を魅力的に見せるために色彩やつやをほどこす目的で使用される化粧品である。形態としてはスティックが主流で、チューブやジャーに入ったペースト状のものもある。

本総説では、口紅がどのように作られているのか、また魅力的で美しい色の口紅を提供するために、どのような色材技術が開発されているのかを解説する。

2. 口紅の原料と製造方法^{1~4)}

口紅は油性基剤（オイルワックスゲル）に色材を分散させたものである。口紅に用いられる主な原料を表-1に示す。オイルワックスゲルは室温で液状の油脂類である「オイル」、固体の「ワックス」、さらにその中間性状の「半固体ワックス」を加熱混合して作られる。色材としては有機色素（タール色素）と酸化鉄や酸化チタンなどの無機顔料が主に用いられる。また塗膜に独特のきらきらとした光沢を与え、化粧効果を高めるためにパール顔料

表-1 口紅に用いられる主な成分

油剤	ワックス	炭化水素：固体パラフィン、低分子ポリエチレン、マイクロクリスタリンワックス、セレンシンなど 天然ワックス：キャンデリラロウ、カルナウバロウ、ミツロウなど
	半固体ワックス	ラノリン、ワセリンなど
	オイル	炭化水素：スクワラン、ポリイソブテンなど 油脂：ひまし油、オリーブ油、トリイソステアリン酸グリセリルなど エステル油：リンゴ酸ジイソステアリル、イソノナン酸トリデシルなど シリコーン：メチルポリシロキサン（直鎖、環状）、メチルフェニルポリシロキサン
色材	着色顔料	タール色素（グループⅠ、Ⅱ）、酸化チタン、ベンガラ、天然色素（カルミン等）など
	パール剤	雲母チタン、酸化鉄被覆雲母など
その他		持続性向上成分、ケア剤、酸化防止剤、香料など

平成 15.2.24 受理

Recent Color Materials for Lipsticks
Masashi SHIBATA*花王株式会社 スキンケア研究所
東京都墨田区文花 2-1-3 (〒131-8501)

（酸化チタン被覆マイカなど）も用いられる。一般的な口紅の組成は、ワックスと半固体ワックスが20～25%、オイルが65～70%、色材が約10%である。

口紅の製造は色材をオイルワックスゲルへと分散させる工程と得られた口紅バルクをスティックに成型する工程よりなる。一般的な製法は以下の通りである（図-1）。

基剤原料（ワックス、オイル等）を混合し、加熱融解して均一に混ぜる。これに色材分散用オイル（ひまし油やヒドロキシエステルオイル）とペースト状になるまで混練した色材を加え、ロールミルなどを使って均一に分散させる。得られた口紅バルクを再融解して、パール剤を添加して穏やかにかくはんした後、スティックの型に流しこみ、急冷して固める。固まったスティックを型からとり出し、繰り上げ式容器に差込装てんする。

口紅スティックを微視的にみると、板状のワックス結晶がかみ

図-1 口紅の製造工程

〔氏名〕 しばた まさし
〔現職〕 花王株式会社 スキンケア研究所
主任研究員
〔趣味〕 フライフィッシング
〔経歴〕 1989年京都大学大学院工学研究科
石油化学専攻修了、同年花王株式会
社入社、1994～95年ベルギー・ナ
ミュール大学客員研究員
工学博士

図-2 口紅内部の構造
電子顕微鏡写真と模式図

あわさってできた構造体のすきまにオイルと色材が閉じこめられた構造になっており(図-2), これは「カードハウス構造」と呼ばれている。スティックが唇に押し当てられて塗布されると, 摩擦によって厚さ数十 μm 程度の構造が壊れ, 色材を分散したオイルがしみ出て唇上に均一な着色被膜が形成される。

3. 口紅の発色を向上させる技術

口紅にはつやの高さ, 滑らかな塗りごち, 唇を荒れにくくするなどの性質が要求されるが, 唇上で明るく鮮やかに発色することは口紅のもっとも重要な性能の一つである。口紅は人体に直接塗布されるものであることから, それに配合される色材には, 本来の目的である着色特性の他, アレルギー反応や刺激など, 人体への影響がないことが重視される。とくに有機色素の場合は規制がきびしく, 新しい分子構造をもった化粧用色材の開発は現実には不可能といえる。無機顔料に関しては有機色素ほどの制限はないものの, 新規構造を有するものや特異な元素を含有する新規な無機顔料を開発して化粧品に使用する際には, 人体ならびに環境への安全性確認を徹底的におこなうことが必要である。そこで, このような新規構造の色材を開発するのではなく, 既存の色材を改質することによって口紅の発色性を向上させることが試みられている。

3.1 有機色素の形状制御による高彩度化

口紅には, 鮮やかな色調をもつタール色素(有機色素)が汎用されているが, その種類は, 安全性の観点から法定色素グループIおよびIIとして認められている58種に限定されている。そこで口紅をより鮮やかにするためには, これら既存の色素の改質が必要となる。たとえば, 有機色素の着色特性に大きな影響を及ぼす粒子径および形状に着目し, これらをコントロールすることによって, 彩度の高い色材を得る技術が開発されている。

3.1.1 W/O エマルジョンを用いた微粒子有機色素^{5,6)}

酸性染料と多核アルミニウム塩を用いて, W/O エマルジョン中で球状微粒子顔料を得る方法が開発されている。

多核アルミニウム塩(I)水溶液のW/O エマルジョンに酸性染料の水溶液を加えて, 加熱しながら緩やかにかくはんする。得

図-3 W/O エマルジョンを用いた微粒子顔料の調製法¹⁴⁾

図-4 複合化顔料の彩度⁷⁾

無限厚, 有機色素/体質顔料=1/4, 複合顔料/ひまし油=1/19

られた残留物を溶剤で洗浄すると目的の顔料が得られる(図-3)。界面活性剤は, ソルビタンセスキオレート, ポリオキシエチレンラウリルエーテル(平均EO数4), α -モノステアリルグリセリルエーテル等が用いられる。W/O エマルジョンを用いて調製した顔料の粒子径は, $0.3\mu\text{m}$ (300 nm) 以下と微細なものであり, 形状もほぼ球形となる。

球状微粒子顔料を口紅に配合すると, 一般の有機色素(アルミニウムレーキ)を用いたものにくらべて高い着色力を示す。また彩度も高い値を示す。

3.1.2 体質顔料との複合化による有機色素薄膜化⁷⁾

体質顔料の表面に有機色素の薄膜層を形成させることで, 安定して彩度を向上させることが可能である。たとえば有機色素と体質顔料(球状ナイロン)をボールミルによるメカノケミカル手法で複合化させると, 体質顔料の表面に均一に有機色素が付着した顔料をつくることができる。

有機色素として赤色201号や赤色202号, 体質顔料として球状ナイロン(平均粒子径 $6\mu\text{m}$)を用いて調製された複合顔料を, 口紅の顔料分散オイルとして汎用されているヒマシ油中に分散させた場合の彩度を図-4に示す。複合化顔料は, 有機色素単独の場合や, 有機色素と体質顔料を混練した場合にくらべて高い彩度を示す。その一方で, 色相および明度にはほとんど差はない。球状ナイロン以外にも, シリカ, 硫酸バリウム等の体質顔料を用いても複合化が可能である。

図-5 CVDによる顔料表面処理の模式図⁸⁾

3.2 無機顔料の表面処理による分散性の向上^{8,9)}

有機色素にくらべて表面が親水的である無機顔料に関しては、口紅中でいかに凝集を抑制するかが発色向上のための重要な課題となる。前述のように、口紅スティックはワックス結晶のかみ合わせによって形成されており、この構造体を形成するために、加熱溶解状態の口紅バルクを静置冷却する工程が必要となる。この工程で顔料が凝集をおこしやすい。

色材の分散安定性を向上させるためには、高分子系界面活性剤などの添加が通常効果的である。しかしながら口紅の場合、界面活性剤がワックス結晶表面に吸着してスティックを軟化させてしまう現象がおこしやすい。そこで無機顔料をあらかじめ表面処理してから口紅に配合をするということが行われている。

化粧品に用いることができる表面処理剤としては、脂肪酸、高級アルコール、PMMA、ウレタンなどがあるが、口紅の製造工程で表面処理剤が顔料から脱離しにくいことから、シリコンによる修飾がもっとも適している。とくにシリコンを気体状態のまま色材に蒸着させるCVD法によって調製した顔料は、顔料同士の凝集がおきにくく、油性化粧品に均一に分散しやすいという長所を有している^{10,11)}。図-5がその表面処理方法の概略である。色材表面の触媒活性点で気体状態のシリコンモノマーを重合させることで、顔料をナノメートルレベルのポリマー層でコーティングする。さらに、その後色材表面のシロキサン部分に機能性基を導入すると、様々な機能の付与も可能である。

3.3 白色顔料の隠蔽性の制御

3.3.1 口紅用白色顔料の問題点¹²⁾

口紅の発色に対しては、有機色素だけでなく白色顔料の影響も大きい。口紅用の白色顔料としては一次粒子径0.25 μm 程度の

図-6 口紅の膜厚と見え方の関係
膜厚60 μm での輝度を100とした時の相対値

酸化チタンが一般的に用いられており、明度を向上させる（白さを付与させる）ために全ての色味の口紅に配合されている。酸化チタンには量を多めに用いると、スティックの色にくらべて塗布した色が白くなってしまうという問題点がある。口紅はスティックの色と塗布の色の両方を楽しむ化粧品であるので、色設計の際には酸化チタンの配合量が慎重に検討される。

このようにスティックの色と唇に塗布した時の色が違う原因の一つとして、口紅の膜厚によって白さ（明度）が異なるという点が挙げられる。膜厚が連続的に変化するくさび型の測色セル（石英ガラス製、最大膜厚60 μm ）の間に淡いピンク色のモデル口紅を挟み込み、このセルを黒紙の上でデジタル撮影しRGB成分に分解すると、膜厚が薄くなることに対するR+G+B成分（白色に相当）の強度の低下は、R成分（赤色に相当）の強度低下にくらべてゆるやかになる（図-6）。十分膜厚の厚い60 μm の領域（無限厚に近似でき、口紅スティックの外観色に相当）と唇上で均一に塗布された時の膜厚に相当する10 μm 程度の領域を比較すると、後者ではG成分強度に対するR+G+B成分強度の比率が高く、つまり白くみえる。このような膜厚による色の見え方の違いは、赤色成分の有機色素にくらべ、白色顔料の隠蔽性が高いことに由来するものであることから、白色顔料の隠蔽性を制御する方法について種々の検討がなされている。

3.3.2 低隠蔽性白色顔料

隠蔽性を低下させるためには、酸化チタンよりも屈折率の低い粉体を用いることが効果的であり、化粧品に用いることのできる色材としては酸化亜鉛や酸化ジルコニウムなどがある。ただし、酸化亜鉛はワックス成分の脂肪酸と金属セッケンを形成してスティックを軟化させたり、酸性染料と塩を形成して変色をおこしたりする恐れがあるため、口紅中で他の成分と接触しないように表面処理をすることが必要である。また、酸化ジルコニウムには感触が悪いという欠点があり、これも感触向上のために表面処理をした上で口紅に配合されることが多い。

一方、顔料粒子径が光の波長より極端に小さい場合、隠蔽性は粒子径に依存することから、酸化チタンの粒径を小さくすること

図-7 酸化チタン内包シリカ

図-8 白色顔料配合口紅の光学特性

により隠蔽性を低下させることも可能である。サンスクリーン化粧品等に用いられている微粒子酸化チタン（粒子径約 $0.1\mu\text{m}$ 以下）を白色顔料として口紅に配合することもしばしば行われている。ただし顔料酸化チタン（粒子径 $0.25\mu\text{m}$ ）にくらべて、微粒子酸化チタンは凝集を起こしやすいため、いかに高分散で安定に口紅へ配合するかが課題になる。

そこで口紅用の白色顔料として、微粒子酸化チタンをシリカ中に高分散状態で固定化した酸化チタン内包シリカが開発されている¹³⁾。この酸化チタン内包シリカは、図-7で示すように、平均粒子径が $3\mu\text{m}$ の多孔質シリカの中に微粒子化した酸化チタンが分散された状態で閉じこめられたものである。

酸化チタン内包シリカと通常の酸化チタンを種々の濃度でモデル口紅に分散させたときの、塗膜の全透過率（隠蔽性）と拡散透過率（光拡散性）をヘイズメータを用いて測定した結果が図-8である。顔料酸化チタン（粒子径 $0.25\mu\text{m}$ ）は、濃度が高い場合は全透過率が低い、濃度を低くすると全透過率の低下にともなって拡散透過光もいちじるしく低下し、単なる透明な膜になってしまう。微粒子酸化チタン（粒子径 $0.05\mu\text{m}$ ）は、口紅中で凝集を起こしやすく、酸化チタン顔料とほぼ同じ光学挙動を示した。一方酸化チタン内包シリカの場合、拡散透過率が上方へシフトし

図-9 口紅スティックの色と塗布色の関係

ており、隠蔽性が低いわりに光拡散性が強い（明度が高い）塗膜にすることが可能である。

以上の光学特性をもつ酸化チタン内包シリカを用いて口紅を調色すると、隠蔽性の低さにより、膜厚による白さ（明度）の違いを小さくすることが可能である。そのためスティックの色にくらべて唇に塗布した色が白くなってしまうという、とくに薄い色の口紅で問題となる性質を改善することが可能になる（図-9）。

4. まとめ

メイクアップ化粧品の代表である口紅の発色向上技術について、その最近の研究のいくつかを紹介した。化粧品は人体に直接用いられるものであることから、安全性の高さがなによりも優先される。そのため安全性が十分確認されている色材を、安全性の高い手法を用いて、高分散状態で安定に口紅に配合させる方法が、今後とも発色性向上技術開発の主流でありつづけると思われる。

文 献

- 1) 光井武夫：“新化粧品学”，p. 393, 南山堂（1993）。
- 2) “化粧品ハンドブック”，p. 13, 日光ケミカルズ他（1996）。
- 3) 日本化粧品技術者会：“最新化粧品科学”，p. 76, 薬事日報社，（1998）。
- 4) 佐藤孝俊，石田達也：“化粧品科学”，p. 119, 朝倉書店（1997）。
- 5) 今井健雄，岩野和子，堀田肇，高野敏，塘久夫：色材，**64**, 757（1991）。
- 6) 今井健雄，岩野和子，堀田肇，高野敏，塘久夫：色材，**64**, 764（1991）。
- 7) 今井健雄，小島伸俊，小柳秀信，高野敏：色材，**65**, 544（1992）。
- 8) 那須昭夫：フレグランスジャーナル，**50**, No. 8（1997）。
- 9) 福井寛：フレグランスジャーナル，**33**(7), 572（1996）。
- 10) Nasu A., Ikeda T., Fukui H., Yamaguchi M.: “Proceedings of IFSCC, Yokohama”, p. 691, 1992.
- 11) 福井寛，難波隆二郎，頻原常夫，山口道広：色材，**63**, 589（1990）。
- 12) 廻島和彦：フレグランスジャーナル，No. 1, P. 63,（2001）。
- 13) 柴田雅史ら：SCCJ 講演予稿集，2001。
- 14) 今井健雄，高野敏：表面，**33**, 452（1995）。