

無機系紫外線防御剤

(1923年～現在)

紫外線は日焼け、シミ、皮膚がん、白内障など人体へ悪影響を及ぼすため、サンスクリーン剤を用いて紫外線から肌を保護することは重要である。サンスクリーン剤には一般的な化粧品原料に加えて、紫外線防御剤として「紫外線散乱剤」と呼称される無機系材料と「紫外線吸収剤」と呼称される有機系材料が配合されている。これらは特徴に合わせて単独使用または併用されている。しかし、近年紫外線吸収剤は海洋環境への悪影響や肌への刺激など安全性の観点から規制が強まっている。一方紫外線散乱剤は化学的に安定性が高い素材であるため、アレルギー反応や皮膚刺激を起こしにくく、安全性に優れている。これらのことから紫外線散乱剤はサンスクリーン剤の機能を保つための材料として活躍しており、今日まで私たちの生活に欠かすことのできない製品となっている。

1. 製品適用分野

紫外線防御剤としてサンスクリーン剤、ファンデーション、BBクリームなどの化粧品に適用（図1）

2. 適用分野の背景

太陽から照射される光は、波長により紫外線（100～400 nm）、可視光線（400～700 nm）、赤外線（700～3000 nm）に分類される。中でも紫外線は、波長によってUVA^{注1}（320～400 nm）、UVB^{注2}（280～320 nm）、UVC（100～280 nm）に分類される。UVCはオゾン層によって吸収されるため地表には届かないが、UVAとUVBは地表に達し、日焼け、シミ、皮膚がん、白内障など人体への悪影響を引き起こすため、サンスクリーン剤を用いて紫外線から肌を保護することは重要である。サンスクリーン剤には、一般的な化粧品原料に加えて、紫外線防御剤として「紫外線散乱剤」と呼称される無機系材料と、「紫外線吸収剤」と呼称される有機系材料が配合されている。これらは光散乱作用と光吸収作用によって紫外線防御効果を発現しているが、防御可能な紫外線の波長領域や材料特性が異なる。近年、紫外線

吸収剤は、海洋環境への悪影響の観点から、米国ハワイ州を中心に使用が制限されており、また光エネルギーによる分解や、肌への刺激・アレルギー反応を引き起こす可能性があるなど課題が多い。一方で、紫外線散乱剤は化学的に安定性の高い素材であるため、アレルギー反応や皮膚刺激を起こしにくく、安全性に優れている。

3. 無機系紫外線防御材の特徴

一般的に紫外線散乱剤としては酸化チタンと酸化亜鉛が用いられる。これらのメリットは、上述した安全性の高さと、光エネルギーによる構造変化が生じないため紫外線防御効果の持続性が高いことが挙げられる。そのため、紫外線散乱剤のみを用いたサンスクリーン剤は、肌に優しい「ノンケミカル製剤」として販売されている。一方でデメリットとしては、肌に塗布した際に白く見えやすい点がある。サンスクリーン剤の透明性を高め、肌に塗布した際に自然な仕上がりにするには、一次粒子をより小さくする微粒子化技術や、処方化の際に粒子を高分散させる分散技術が必要になるため、無機系素材メーカーではこれら技術の向上に取り組んでいる。

4. 酸化チタン、酸化亜鉛について

①酸化チタン

酸化チタンには、アナタース、ルチル、ブルカイトの3種の結晶形態があり、このうち工業的に取り扱われている結晶形態は、ルチルとアナタースの2種類である¹⁾。アナタースは光触媒作用の強さから化粧品用途に適さないため、主にルチルが化粧品、サンスクリーン剤に使用されている。

紫外線散乱剤である酸化チタンが効果的に散乱できる光の波長はその粒子径に依存している。一般的に、粒子による光の散乱効率、粒子径が光の波長

Key-words：サンスクリーン剤、紫外線、酸化チタン、酸化亜鉛、微粒子

注1 紫外線の中で3つに分けられるうちの一つで、波長が320～400 nmのもの。肌に急激な変化は与えないものの、波長が長いいため肌の奥深くまで到達し、シミやしわの発生の原因となる。

注2 紫外線の中でも波長が280～320 nmのもの。長時間の日光浴で肌が赤くなるなど、日焼けの主な原因となる。また、エネルギーが強く、皮膚がんやシミの原因にもなる。



図1 サンスクリーン剤、ファンデーション、BBクリームなどの化粧品
上記化粧品のイメージ写真

の1/2になる場合に最も高くなる。紫外線（280～400 nm）を散乱によって遮蔽することを考慮すると、中心波長 340 nm の1/2に対応した一次粒子径 170 nm の酸化チタンが効果的なサイズになる。しかし、酸化チタンには紫外線を光散乱により防御する機構と同時に、光吸収により防御する機構がある。光吸収による防御効果を効率的に発現させることを考慮すれば、少量で広い面積を被覆できる微粒子酸化チタンが効果的であり、設計は複雑になる。

酸化チタンの分光特性を評価するために、酸化チタンを高分散した塗料（10 wt.%）を作製し、塗膜の透過率を測定した結果を図2に示す。酸化チタンは表面処理を施していない高純度品を用い、一次粒子径が 10, 15, 35 nm の微粒子酸化チタンと 270, 1000 nm の顔料級酸化チタンを測定した。図2より、可視光領域（400～700 nm）では、270 nm の酸化チタンが最も透過率が低く、10 nm の酸化チタンが最も透過率が高い。UVB 領域（280～320 nm）では、1000 nm の酸化チタンが最も高く、微粒子酸化チタン（10, 15, 35 nm）の透過率が低い。つまり、微粒子酸化チタンでは UVB 防御効果が高いことがわかる。微粒子酸化チタン同士で比較すると、一次粒子径 10 nm では非常に高い透明性（可視光線透過性）を有するが、UVB 防御効果は高いものの UVA（320～400 nm）防御効果は低い。また、一次粒子径 35 nm では、UVA 領域の一部まで防御できるが、透明性は低下する。特に UVA 領域では粒子サイズによる散乱効果が支配的であり、UVB 領域の紫外線は主に素材特性（バンドギャップ

エネルギー）による吸収効果が支配的である²⁾。吸収効果を利用して効率的に UVB 防御効果を引き出すには、微粒化によって単位重量（配合量）あたりの被覆可能な面積を増大させ、且つ均一に分散できる機能性付与が重要である。これらのことを考慮し、顧客要望に合わせた機能を求めて設計・開発が行われている。

また、酸化チタンは無機酸化物であるがゆえに、酸化チタンを高配合したサンスクリーン剤を肌に塗布すると、粉ざしによる感触の悪化が感じられることがある。サンスクリーン剤は紫外線防御効果だけでなく、スキンケア化粧品として使用感の良さも重要であるため、より高い紫外線防御効果を有する微粒子酸化チタンを使用することで配合量を減らすことができれば、粉体特有のきしみ感を低減できる。そのため、より少量の配合で UVB 領域を効率的に遮蔽できる 10 nm, 15 nm の微粒子酸化チタンが広く利用されている。

②酸化亜鉛

酸化亜鉛の特徴は、屈折率がルチル形酸化チタン（ $n_D 2.72$ ）と比較して低い（ $n_D 2.01$ ）ことから、高い透明性が得られやすく、物質固有のバンドギャップエネルギー（3.3 eV）によって UVA（320～400 nm）防御効果が高いことが挙げられる。ただし、酸化亜鉛は中性の水や有機溶媒には溶けないが、酸やアルカリには溶解するため、製剤調製の際の pH には注意が必要である。酸化チタンと比較して化学的な安定性はやや低いものの、酸化亜鉛は人体に対して安全性が高い素材である。

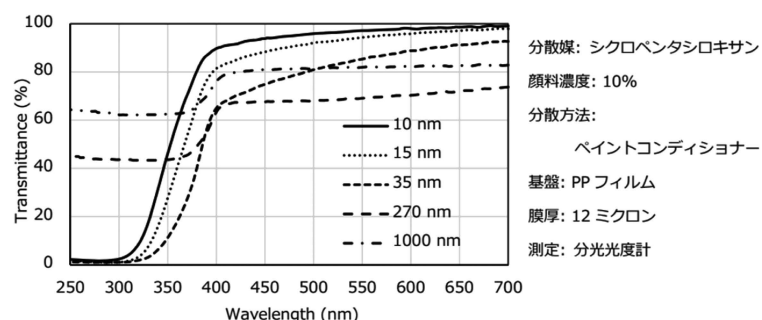


図2 粒子径の異なる酸化チタンの透過率曲線

一次粒子径が 10, 15, 35 nm の微粒子酸化チタンと 270, 1000 nm の顔料級酸化チタンを用いて測定した透過率曲線
可視光領域（400～700 nm）では透過率が高いほど透明性に優れており、紫外線領域（400 nm 以下）では透過率が低いほど紫外線遮蔽効果が高いことを示している。微粒子酸化チタンは一次粒子径が小さくなるほど可視光領域の透過率（透明性）が高まり、UVB 遮蔽効果が高くなる。

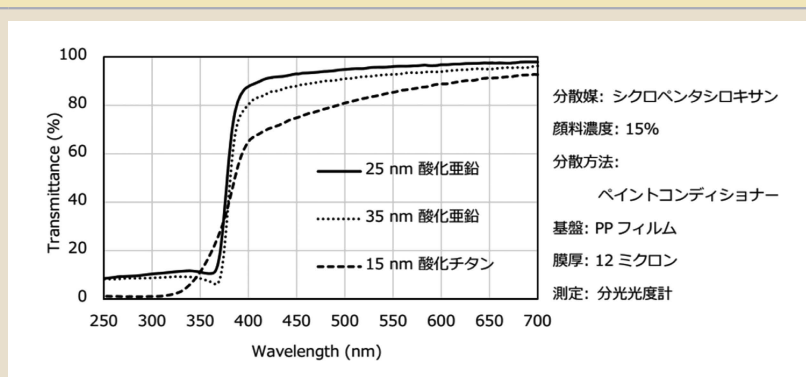


図3 粒子径の異なる酸化亜鉛の透過率曲線

一次粒子径が25、35 nmの微粒子酸化亜鉛と15 nmの微粒子酸化チタンを用いて測定した透過率曲線

微粒子酸化亜鉛は、微粒子酸化チタンよりも透明性が高く、またUVA遮蔽効果に優れるが、UVB遮蔽効果は低い。

粒子径の異なる酸化亜鉛を高度に分散した塗料（15 wt.%）を作製し、塗膜の透過率を測定した結果を図3に示す。一次粒子径25、35 nmの微粒子酸化亜鉛の高純度品を使用し、一次粒子径15 nmの微粒子酸化チタンを比較材料として測定した。酸化亜鉛は、可視光領域（400～700 nm）において酸化チタンと比較して透過性が高く、UVA領域である約370 nmに素材固有の吸収ピークがあり、UVAからUVBの広い範囲を防御できる原料である。一次粒子径の異なる25 nmと35 nmの酸化亜鉛を比較すると、35 nm品の方が透明性は劣るが、UVAの防御効果は高いことがわかる。酸化亜鉛は、透明性と紫外線防御効果において非常に高機能な素材であるが、図3に示すようにUVB領域では酸化チタンの方が防御効果は高くなる。そのため、高いUVB防御効果と、高いUVA防御効果を両立するサンスクリーン剤を開発するためには、酸化チタン等のUVB防御剤と併用配合されることが多い。

5. 現在・将来展望

本稿では無機材料を用いたサンスクリーン剤の概要および機能について紹介した。無機材料によって保護できる波長領域が異なるため、用途に応じて併用または使い分けを行うことが重要である。サンスクリーン剤による日常的なサンケアが浸透しつつあり、消費者の安全性を確保するための新たな規制や規格、安全性に関する情報も日々更新されている。サンスクリーン剤には、紫外線防御効果によって美と健康を保つ機能性と、高い安全性が求められており、今後も新たな知見を基に規制・規格化が進むと考えられる。

文 献

- 1) 清野 学, 酸化チタン－物性と応用技術－, 技報堂出版, 2012.
- 2) 坂本正志, 奥田晴夫, 二又秀雄, 坂井章人, 飯田正紀, 色材協会誌, 68(4), 203-210 (1995).

[連絡先] 石田 唯人 (いしだ ゆいと)
 テイカ株式会社 岡山研究所 熊山分室
 〒709-0717 岡山県赤磐市小瀬木 50 番地 1