

紫外線防御剤としての酸化亜鉛の機能と開発

桜井 但^{*1} 斎藤 兼広^{*2}

Abstract : Recently the influence of ultraviolet ray of UVA range (320 to 400nm) on human skin has been studied. So a sunscreen agent is expected to shield UVA as well as UVB (290 to 320nm). In this report, the transparency and the UV shielding properties of inorganic UV shielding agents are discussed. Consequently the ultrafine zinc oxide is superior in the safety and the UVA shielding properties to the organic UV absorbers, and it is superior in the UVA shielding properties and the transparency to the ultrafine titanium dioxide. Also the application of the ultrafine zinc oxide to a sunscreen agent is explained.

Key words : zinc oxide, ultrafine, transparency, UVA shielding

1.はじめに

弊社は1980年代前半に独自の超微粒子製造技術を開発、この技術を基に金属酸化物を中心に100余種の超微粒子の試作を行った。これら超微粒子の各種物理特性を調べていく中で、特に酸化亜鉛が特異な光学特性を有することを見いだした。後述するように理論的には酸化亜鉛は近紫外部に吸収端を有することは知られていたものの¹⁾、実際にそのような特性を有し、かつ商業ベースで生産される超微粒子酸化亜鉛は当時ほとんどなかった。

当該酸化亜鉛を紫外線遮蔽材として化粧品分野への事業展開を試みたが、当時は有機系紫外線吸収剤および超微粒子酸化チタンが多用されており、酸化亜鉛のもつ透明性およびUVA領域(320

～400nm)の紫外線遮蔽性等の特徴に注目されることは少なく、普及はなかなか進まなかったのが実情である。

ここ3～4年、太陽光に含まれる紫外線の人体に対する有害性、特にUVAの有害性が新たに指摘されるようになって、ようやく超微粒子酸化亜鉛の有用性の認識が高まってきており、それに伴い徐々に超微粒子酸化亜鉛の化粧品分野での需要が増大しつつある。

しかし超微粒子酸化亜鉛の普及は国際的にみて、日本が最も進んでいるように見受けられる。欧米を中心とする海外ではまだ超微粒子酸化亜鉛は普遍的な化粧品原料として広く使用されているとは言い難く、この意味で海外においては、超微粒子酸化亜鉛は発展途上の材料であると言える。

"Performance and development of the ultrafine zinc oxide as UV shielding agent."



¹ Tadashi Sakurai, ² Kanehiro Saito (Sumitomo Osaka Cement Co. Ltd., 住友大阪セメント株式会社 新材料事業部—247-8601 千葉県船橋市豊富町585番地)

¹ (写真左) 1979年近畿大学工学部工業化学科卒業, 1987年住友セメント株式会社(現住友大阪セメント株式会社)入社, 現在同社新材料事業部アメニティー材料事業グループ

² (写真右) 1975年京都大学大学院工学研究科修士過程修了, 住友セメント株式会社(現住友大阪セメント株式会社)入社, 現在同社新材料事業部アメニティー材料事業グループリーダー

2.各種紫外線防御剤

地上に到達する紫外線から人体を防御するための化粧品向け原料は、大別すると有機系の紫外線吸収剤と無機系の紫外線遮蔽材に分類される。

有機系の紫外線吸収剤は化粧品向け原料として使用の歴史が長いものであるが、現在もUVB領域(290~320nm)に吸収波長を有するものがほとんどであり、UVA領域を効果的に遮蔽する材料は極めて数が限られている。有機系紫外線吸収剤にもUVA領域を遮蔽するものも一部あるが、それらは耐久性の上で安定性に乏しいとか、他のビヒクルとの相容性の点で難があるとの指摘がなされているようである。また有機系の紫外線吸収剤の場合、皮膚への刺激性が懸念されることもあり、処方中の配合量には上限が設けられている²⁾。

一方、無機系紫外線遮蔽材としては、代表的なものとして酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、酸化鉄等があげられる。ずっと以前は、相対的に粒子径の大きなもの(1 μ m前後)が使用されていたが、紫外線遮蔽性能、透明性といった面で満足のいくものではなく、最近では粒子径が0.1 μ m以下のいわゆる超微粒子の無機系紫外線遮蔽材の利用が一般的になってきている。これらのうち実用上十分な紫外線遮蔽性能が要求されることから、超微粒子酸化亜鉛、および酸化チタンが使用の中心となっている。酸化亜鉛と酸化チタンは同じ無機系紫外線遮蔽材として競合する面もあるが、同時にこれらはお互いに異なる特長を有するゆえに、相補的な役割を持つものであることが知られてきている。

以下、無機系紫外線遮蔽材の透明性、紫外線遮蔽性等のメカニズムおよびそれに起因する各々の材料の特長について説明する。

3.無機系紫外線遮蔽材の透明性

通常、サンスクリーン剤の化粧品原料として使用される酸化亜鉛もしくは酸化チタンの一次粒子径は0.1 μ m以下であり、可視光線の波長(0.4~0.8 μ m)よりずっと小さいため、入射光がこれら粒子に照射されたときの光の散乱状態に関してはレイリー散乱式が適用される³⁾。

表1 物質の屈折率

酸化チタン (ルチル)	2.7
酸化チタン (アナターゼ)	2.5
酸化クロム	2.5
黒酸化鉄	2.4
酸化ジルコニウム	2.2
酸化亜鉛	1.9
アルミナ	1.8
タルク	1.6
カオリン	1.6
アマニ油	1.5
水	1.3

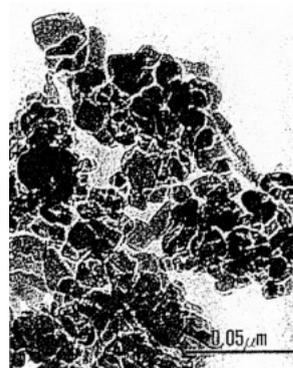


図1 超微粒子酸化亜鉛ZnO-350の電子顕微鏡写真

$$S = \left[\frac{n_p - n_m}{n_p + n_m} \right]^2 \cdot \frac{4\pi^5}{3\lambda^4} \cdot D^6 \dots\dots\dots (1)$$

S:散乱係数, D:粒子径, λ :波長, n_p :物質の屈折率, n_m :分散媒の屈折率

この(1)式より、当該材料の屈折率が小さいほど、また、粒子径が小さいほど、散乱係数は小さくなるのが分かる。表1に各種物質の屈折率を示すが⁴⁾⁵⁾、酸化亜鉛は酸化チタン(ルチル、およびアナターゼ)より屈折率がずいぶん小さな値となっており、この結果、酸化亜鉛の散乱係数はより小さくなる。すなわち、酸化亜鉛は酸化チタンよりも入射光を散乱させる傾向が小さく、この結果、ビヒクルに分散させた時に高い透明性を示す。

また、粒子径が可視光線の波長の1/2の時、その粒子はもっとも大きな散乱係数を示すが、酸化亜鉛の粒子径をこれよりも大幅に小さくした時、散乱係数はずっと小さいものとなる。すなわち、酸化亜鉛の粒子径をたとえば0.05 μ m以下にするならば、この酸化亜鉛粒子は屈折率の小ささと相

まって本質的に極めて透明性の高いものになる。図1に弊社の超微粒子酸化亜鉛「ZNO-350」の透過型電子顕微鏡写真を示すが、その一次粒子径は $0.01\mu\text{m}\sim 0.03\mu\text{m}$ となっている。このような材料をサンスクリーン剤原料として用いる時、サンスクリーン剤は白っぽくならず透明感に優れたものとなる。

4.無機径紫外線遮蔽材の紫外線吸収性能

酸化物の短波長側の吸収端は、価電子帯と伝導帯のエネルギー差であるバンドギャップ E_g により決まる。各酸化物の E_g の値を表2に示す。エネルギーバンドの概念図を酸化亜鉛について示したものが図2である。波長 λ (nm)の光子エネルギーは $1240/\lambda$ (eV)で示されるが、酸化物の E_g よりも大きな光子エネルギーを吸収する時、酸化物の電子は価電子帯から伝導帯に励起する¹⁾⁵⁾。

酸化亜鉛の E_g は 3.2eV であり、これと同等のエネルギーを有する光の波長は 380nm 付近にある。すなわち、 380nm 以下の光を吸収して、酸化亜鉛の電子の励起が起こる。言い換えると電子の励起という現象を通して酸化亜鉛は 380nm 以下の波長

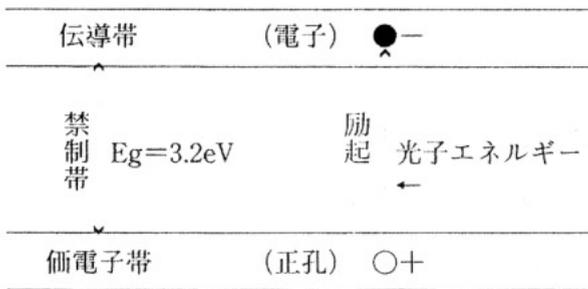


図2 酸化亜鉛のエネルギーバンドモデル

表2 酸化物のバンドギャップ E_g (eV)

アルミナ	8.3
酸化スズ	3.8
酸化ニッケル	3.6
酸化チタン (アナターゼ)	3.2
酸化亜鉛	3.2
酸化チタン (ルチル)	3.0
酸化鉄	2.2
酸化カドミニウム	2.1

の光を吸収することができる。

一方、酸化チタンは E_g が $3.0\sim 3.2\text{eV}$ にあるが、酸化亜鉛の電子の励起が直接遷移であるのに対して、酸化チタンのそれが間接遷移のため、 E_g の値より想定される吸収波長($380\sim 410\text{nm}$)よりもずっと低波長側である 320nm 付近より光の吸収が始まり、 380nm 付近の立ち上がりが緩やかになってしまう。

以上の現象により、酸化チタンはUVBの遮蔽性能が高く、一方、酸化亜鉛はUVAの遮蔽性能が高いという特長を有することになる。

図3に各種無機系紫外線遮蔽材の紫外線遮蔽特性を示す。

SPF値はサンスクリーン剤がどの程度UVBを遮蔽するかという目安となっており、このため酸化チタンはSPF値を引き上げるといふ点では、酸化亜鉛以上に有効である。一方、PA値はUVAを遮蔽する目安であるから、酸化亜鉛の使用がPA値を高める点で効果的である。すばわち、酸化亜

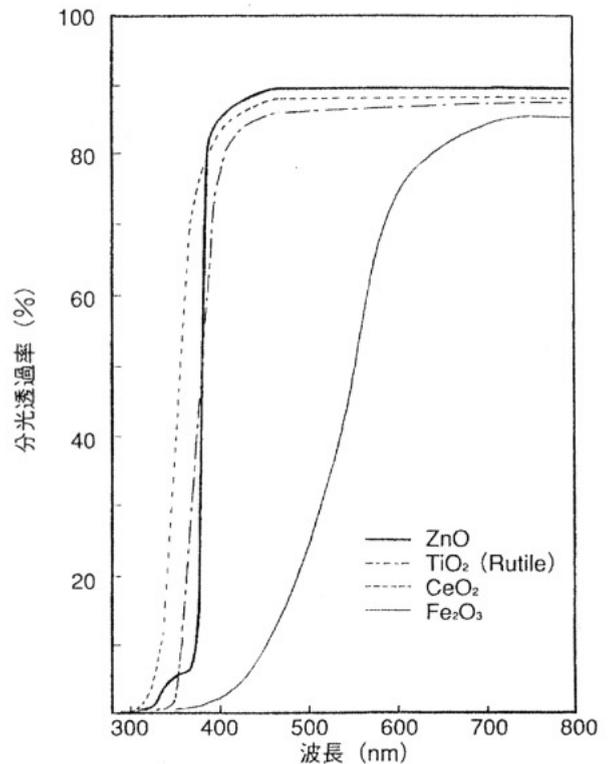


図3 超微粒子酸化物の分光透過率

(フィラー比60%で、 $4\mu\text{m}$ の乾燥膜厚をPETフィルム上に形成し分光透過率を測定した)

鉛と酸化チタンをうまく組み合わせることで、UVBからUVAに至る幅広い紫外線領域を遮蔽するサンスクリーン剤の設計が可能となる。また、前節で述べた理由でサンスクリーン剤を設計する上で透明性をどの程度確保したいかによって、酸化亜鉛と酸化チタンの配合比率を変化させなければならない。

5.超微粒子酸化亜鉛の応用

表3に弊社の超微粒子酸化亜鉛の種類と各種物性を示す。粒子径はいずれも0.035 μ m以下になっている。これらの酸化亜鉛本来の透明性および紫

表3 超微粒子酸化物の種類と各種物性

項目	商品名	ZnO-310	ZnO-350
粒子径 (μ m)		0.015 ~ 0.035	0.010 ~ 0.030
比表面積 (m ² /g)		45 (SN ₂)	45 (SN ₂)
嵩比重 (g/ml)		0.35	0.20
吸油量 (ml/100g)		84	86
水可溶物 (%)		< 0.03	< 0.03
鉛含有量 (ppm)		< 5	< 5
砒素含有量 (ppm)		< 1	< 1

表4 超微粒子酸化物の安全性

試験名	結果	(試験動物等)
急性毒性 (経口)	LD50 2,000mg/kg以上	(ラット)
急性毒性 (経皮)	LD50 2,000mg/kg以上	(ラット)
皮膚一次刺激性	刺激性なし (OECD404による)	(ウサギ)
変異原性	陰性	(Ames Testによる)
皮膚感作性	有さない	(Maximization法による)

外線遮蔽性能を十分引き出すためには、サンスクリーン剤中の酸化亜鉛粒子の分散性を高いレベルに維持する必要がある。これに反して凝集が進み二次粒子が大きい時、酸化亜鉛の持つ潜在的な性能を発揮させることはできない。

一方、超微粒子酸化亜鉛は比較的強い触媒活性を有しており、分散が進んで二次粒子径が小さくなる時、活性はより高まるという傾向がある。この場合、時としてゲル化等の現象が発生し安定した処方を作ることは困難である。

すなわち、酸化亜鉛の特性を引き出すためには、系中での二次粒子径を小さくしなくてはならないが、この時、酸化亜鉛の活性が高まるという問題がある。

このため、超微粒子酸化亜鉛は粒子表面が未処理のまま使用されることはほとんどなく、活性を

表5 ZnO-350Si(4)を用いた処方例

成分	処方 I	処方 II
Isononyl Isononanoate	7.0%	8.0%
Liquid Petrolatum (70vis)	10.0	10.0
Adsorption Refined Lanolin	1.0	1.0
Octyl p-methoxy Cinnamate	—	—
Decaglyceryl Pentaoleate	3.5	3.5
POE(4) Laurylether Natriumphosphate	0.6	0.6
ZnO-350Si(4)	12.0	10.0
TiO ₂ -Ultra fine powder	—	5.0
Purified Water	65.4	61.4
NaCl	0.5	0.5
Antiseptic	proper quantity	
Perfume	proper quantity	

抑制するために表面処理された状態(サンスクリーン剤の用途の場合シリコン処理がほとんどである。)で使用されることが多い。この表面処理技術には粒子の凝集を抑え、同時に活性も十分に抑制するという二面が要求され、表面処理技術のレベルが超微粒子酸化亜鉛の性能に大きな影響を与える。

超微粒子酸化亜鉛のもう一つの大きな特長に有機系紫外線吸収剤の場合に比べて一般的に皮膚への刺激性が少ないということがある。このため、透明性が高いということと相まって処方中で酸化亜鉛の配合量を大きくすることが可能となり、このことがサンスクリーン剤の紫外線遮蔽性能を著しく向上させることにつながる。表4に安全性データを示す。

6. サンスクリーン剤への処方例

弊社の「ZnO-350」のシリコン処理品(商品名「ZnO-350Si(4)」)を用いた処方例を表5に示す。このうち処方Iは紫外線遮蔽剤として酸化亜鉛のみを用いたもので、SPF15, PA++以上に、一方、処方IIは酸化亜鉛と酸化チタンを組み合わせたもので、SPF20以上, PA++以下になるように設計されたものである。

最近のサンスクリーン剤は酸化亜鉛および酸化チタンの配合量をさらに大きくとり、有機系の紫外線吸収剤も一定量添加して、高SPFとしたものが多い。

7. おわりに

これまで述べてきたように、超微粒子酸化亜鉛は透明性、UVA遮蔽性、安全性等で優れた基本物性を備えた材料であるが、その表面活性の強さがゲル化等を引き起こし、このことが安定的な処方を作ることの難しさの原因となっていた。

近年、酸化亜鉛の表面処理技術が進み活性をある程度コントロールすることができるようになり、また、処方の最適化技術も進歩してきたことが酸化亜鉛の化粧品原料としての普及につながっている。

今後の課題としては、たとえば粒子表面をセラミックコートすることなどで活性をこれまで以上に抑制できるならば処方を組むことはさらに容易となり、その汎用性は一層高まって化粧品分野での応用範囲の拡大が期待できる。

また、特に欧米等の海外での普及については、安定的に高分散状態を維持し、かつ他の系との相容性に優れたディスパージョンを開発し、これをユーザーに提供する等の工夫が今後必要になると思われる。

参考文献

- 1) 安保正一 他, 表面, 29(1991)
- 2) 秋保暁 他, *Fragrance journal*, 19(7), 31 (1991)
- 3) Rayleigh, *Proc. Roy. Soc.*, 84A, 25(1911)
- 4) 清野学, “酸化チタン 物性と応用技術”, 技報堂出版(1991)
- 5) Kingery, W. O., Bowen, H. K. and Uhlman, D. R., セラミックス材料科学入門応用編, 内田老鶴圃