解説

色材, 73 [7], 350-356 (2000)

紫外線防御剤の開発動向

増井敏行*・足立吟也*

1. なぜ紫外線はいけないのか？

地球を取り巻くオゾンホール破壊が進んでいることが指摘されて久しいが、近年この破壊がいちじるしく進行していることが、気象庁発表の「オゾン層観測報告：1999」で明らかとなった。それによると、1999年の南極域のオゾンホールは過去最大規模に発達し、さらに南極域をのぞいたオゾン全量が、長期的には低緯度域をのぞいて依然として減少傾向にあると報告されている。

日焼けした褐色の肌がもてはやされた時期もあったようだが、近年になり紫外線の皮膚に対する有害性が指摘されるようになった。また、食糧事情の向上により、昔は「日に当たらないと不足する」といわれたビタミンDは、現在では食品から十分摂取できている。すなわち今や紫外線にはできるだけあたらない方がよいのである。

紫外線は、UVC（波長100～280nm）、UVB（波長280～320nm）、UVA（波長320～400nm）の三つに分類される¹⁾。UVCは、今のところは成層圏に分布するオゾン層で吸収散乱されているために、地球上に届く量は非常に少なくなっている。しかし、殺菌灯として使われているように、生物に対して強い障害性を示すことが知られており、皮膚においては最外層の角層で吸収され、強い暴露は炎症を引き起こすことが知られている。UVBは、太陽光暴露により生じる皮膚光生物学的反応のおもな原因で²⁾、オゾン層を通過しDNA損傷、紅斑反応（皮膚にある細い血管が広がって赤くなる日焼け）を誘発する。UVBの皮膚に対する作用は急性的で、皮膚内部で炎症をおこすことが知られており³⁾、慢性的に浴びると真皮の結合組織を損傷し、最終的には皮膚ガンの発生を導く⁴⁾。長波長紫外線UVAは、かつては健康的な褐色の日焼けをおこす善玉の紫外線と呼ばれていたが、近年UVAを浴びることにより、UVBと同じく紅斑⁵⁾や血管損傷⁶⁾が引き起こされることが明らかとなった。UVAの皮膚反応はUVBと比較して比較的穏やかで、急性の炎症反応も起こりにくいが、UVBよりも10から20倍も多く

太陽光線中に含まれている⁷⁾。さらにUVAはUVBの悪影響を増大させるだけでなく、UVBよりも透過性が高く皮膚の真皮まで到達することから⁸⁾、近年UVAがコラーゲンやエラスチン線維に作用し皮膚の老化を促進する光老化⁹⁾¹⁰⁾がますます問題視されている¹¹⁾。

また、皮膚だけでなく眼に対する影響も大きく、とくに眼のレンズである水晶体が濁って白内障を引き起こす原因の一つとなる。水晶体は水晶体核とその周りを包む水晶体皮質からなる。水晶体核の白内障はUVAにより進行し、活性酸素¹²⁾から発生したヒドロキシラジカルがクリスタリンという水溶性タンパク質を水に不溶な沈殿に変えてしまうためにおこる。一方、水晶体皮質の白内障はUVBだけでもおこるが、UVBにUVAが加わるとさらにひどくなる。紫外線が眼にあたると水

注1) 皮膚は体の外から内側に向かって、角層・表皮・真皮・皮下脂肪の4層からなっている。真皮はコラーゲン（膠原線維）やエラスチン（弾性線維）などの線維とその隙間を埋める糖蛋白質で構成されており、コラーゲンは真皮の約9割を占める主線維で、エラスチンは皮膚の伸び縮みを調節する。

注2) 活性酸素とは通常の基底状態の酸素より反応性が高い状態の酸素であり、電子が2つで安定するところに1つしかないため、周りにいる分子から電子を奪い取り酸化させる力が非常に強い。皮膚の中でできる活性酸素には一重項酸素や過酸化水素水、不對電子をもつフリーラジカルと呼ばれるスーパーオキシドやヒドロキシラジカルなどがある。

〔氏名〕 ますい としゆき
〔現職〕 大阪大学大学院工学研究科
物質化学専攻助手
〔趣味〕 ボウリング、パソコン
〔経歴〕 1998年大阪大学大学院工学研究科
物質科学専攻博士後期課程修了、同年
大阪大学助手。博士（工学）。

〔氏名〕 あだち ぎんや
〔現職〕 大阪大学大学院工学研究科
物質化学専攻教授
〔趣味〕 読書、囲碁、海外旅行
〔経歴〕 1967年大阪大学大学院工学研究科
応用化学専攻博士課程修了、同年大
阪大学助手、1974年同助教授、
1988年同教授。工学博士。1990年
日本希土類学会賞（塩川賞）受賞、
1996年日本化学会賞受賞。

平成12.4.14受理

Recent Advance in Sunscreens

Toshiyuki MASUI and Ginya ADACHI

* 大阪大学大学院工学研究科物質化学専攻
大阪府吹田市山田丘2-1（〒565-0871）

晶体のアミノ酸が変化して活性酸素ができ、これが細胞内部と外部のイオン濃度調節能力に傷害を加え皮質内部を濁らせると考えられている。いずれも即効性があるわけではなく、長期間にわたる傷害の蓄積によりあらわれるが、日頃から紫外線が眼にあたらないように心がける必要がある。

2. 紫外線防御効果の評価

紫外線防御効果をあらわす指標としてよく用いられているのが、紫外線防御指数 SPF (Sun Protection Factor) である。これはうすすらと皮膚が赤くなる日焼けをおこさせる紫外線のエネルギー量である最小紅斑量をもとに、以下の式により求められる¹¹⁾。

$$\text{SPF} = \frac{\text{サンスクリーンを塗ったときの最小紅斑量}}{\text{サンスクリーンを塗らないときの最小紅斑量}}$$

紅斑はおもに UVB によっておこる反応であることから、SPF は UVB の防止効果を示す目安の数値である。たとえば、25 分で日焼けする人が SPF 10 のサンスクリーンをつけた場合、 $25 \times 10 = 250$ 分 = 4 時間 10 分、日光にあたり続けるとうすすらと赤く日焼けすることになる。

一方、UVA に対する防御効果を示す指標として 1996 年に日本で導入されたのが PFA (Protection Factor of UVA) であり、UVA が皮膚に 2~4 時間照射された後に褐色が濃くなる「持続型即時黒化」という現象を用いて数値化する。かろうじてうすすらと灰褐色になる UVA のエネルギー量を最小持続型黒化量とし、以下の式から UVA 防御指数 PFA を求めることができる¹¹⁾。

$$\text{PFA} = \frac{\text{サンスクリーンを塗ったときの最小持続型黒化量}}{\text{サンスクリーンを塗らないときの最小持続型黒化量}}$$

PFA をもとに +, ++, +++ の 3 段階で分類したものが PA (Protection grade of UVA) であり、+ が多いほどその防止効果が高くなる。

3. 紫外線防御剤の開発動向

紫外線防御剤、いわゆるサンスクリーンは、紫外線を吸収するはたらきや、紫外線を反射させるはたらきによって紫外線から皮膚を守っている。有機系紫外線防御剤は、紫外線のエネルギーを吸収して熱エネルギーに変換することで紫外線が皮膚に入るのを防いでおり、分子構造により極大吸収波長や吸光係数が異なる。化粧品に用いられる紫外線防御剤は、人体に用いられるためにその安全性が最優先され、実際に使用される紫外線防御剤は限られる。一方、無機系紫外線防御剤は金属酸化物微粒子が中心であり、バンドギャップ間遷移による吸収効果と高い屈折率により紫外線を散乱する効果により紫外線を遮断する。したがって、慣例的に化粧品業界では有機系防御剤を「紫外線吸収剤」、無機系防御剤を「紫外線散乱剤」と呼んでいるが、これは必ずしも正しくはない。表-1 に主な金属酸化物のバンドギャップエネルギーと屈折率をまとめる。

紫外線防御剤を化粧品へ応用する場合に必要な条件としては、(1) UVA から UVB まで幅広く紫外線遮断効果が高い、

表-1 主な無機酸化物のバンドギャップエネルギーと屈折率¹²⁾

酸化物	屈折率	バンドギャップ(eV)
酸化アルミニウム (アルミナ)	1.8	8.3
酸化亜鉛	2.0	3.2
酸化チタン (アナターゼ)	2.5	3.2
酸化チタン (ルチル)	2.7	3.0
酸化ケイ素 (シリカ)	1.5	9.0
酸化セリウム	2.1	3.1
酸化ジルコニウム	2.2	5.3

(2) 毒性がなく安全性が高い、(3) 熱、光、化学的に安定である、(4) 皮膚上に塗布したときに透明性が高い、(5) 肌に使用したときに不快感がない、(6) においがいい、などがあげられる。以下に有機系、無機系の紫外線防御剤それぞれについて、開発動向を述べていこう。

3.1 有機系紫外線防御剤

有機系の紫外線防御剤はその構造により、パラアミノ安息香酸 (PABA; Para Amino Benzoic Acid) 系、サリチル酸系、ケイ皮酸系、ベンゾフェノン系、ジベンゾイルメタン系、その他に大別される¹²⁾。図-1 に代表的な紫外線防御剤をまとめる¹³⁾。

PABA誘導体

パラメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル
パラメチルアミノ安息香酸アミル
パラアミノ安息香酸グリセリル

ケイ皮酸誘導体

パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル
シノキサート
サンガードB

ベンゾフェノン誘導体

ヒドロキシベンゾフェノン (Benzophenone-1)
テトラヒドロキシベンゾフェノン (Benzophenone-2)
ヒドロキシメトキシベンゾフェノンスルホン酸
(Benzophenone-4)
ヒドロキシメトキシベンゾフェノンスルホン酸ナトリウム
(Benzophenone-5)
ジヒドロキシメトキシベンゾフェノン
(Benzophenone-6)
オキシベンゾン (Oxybenzone)

サリチル酸誘導体

サリチル酸オクチル
サリチル酸ホモメントル
サリチル酸フェニル

4-tert-ブチル-4'-メトキシベンゾイルメタン

図-1 代表的な有機系紫外線防御剤¹³⁾

PABAは紫外線防御剤に関して最初に特許化された化合物で、1950～1960年代の代表的なサンスクリーンであった。PABAは296nmに吸収極大があり、モル吸光係数は13600である。電子供与性基(−NH₂)と電子受容性基(−COOH)がパラ位に位置しているため、電子非局在化が容易に起こる。しかし、酸化による着色、分子間水素結合による凝集、溶媒効果による吸収波長のシフト、安全性などの問題から、最近ではPABAはほとんど使われなくなり、これらを解決した誘導体が開発されている¹²⁾。

サリチル酸誘導体は、オルト位の置換基と分子内水素結合が可能で、これにより300nm付近にUV吸収をもつ。一般に、パラもしくはメタヒドロキシ安息香酸の吸収極大波長は300nmより低く、270nm付近に吸収をもっている。オルト化合物(サリチル酸類)とパラ化合物(パラベン類)に見られる30nm以上の吸収極大波長の違いは、先述の分子内水素結合の有無により生じる。サリチル酸類では水素結合により励起に必要なエネルギーが低下するのに対し、パラ位に置換した化合物では内部共鳴非局在化による電子遷移のみが可能であるためである。

サリチル酸誘導体は紫外線吸収能は比較的弱いものの優れた安全性を示し、とくにサリチル酸オクチルは、化粧品製品への配合しやすさと安全性、疎水性から、多くの製品に使われている。サリチル酸誘導体が安定性、安全性に優れているのは、オルト位に置換した化学構造に由来している。水酸基とカルボン酸エステル基は分子内で水素結合しており、他の化粧品成分あるいは皮膚上の生物学的基質と相互作用を生じにくいだけでなく、溶媒効果も受けないからである。

ケイ皮酸誘導体は、芳香環とカルボン酸エステルのカルボニル基の部分が共役する不飽和結合をもっているため、分子全体に電子の非局在化をおこす。これに相当するエネルギーは305nm付近の波長に対応しており、高いモル吸光係数(>23000)を有している。ケイ皮酸ベンジルは、今日では使われていないが、古くから知られているサンスクリーン剤の一つである¹⁴⁾。パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシルは、UVB防御剤として現在最も汎用されている。液状油性の紫外線防御剤であるため、シリコンへの相溶性が高く、基材へ配合しやすいこともあり、多くのサンスクリーンに配合されている¹⁵⁾。

ベンゾフェノン誘導体は、唯一芳香族ケトンに属する化合物である。芳香族ケトンはエステル類とは異なり共鳴を起こしやすく、電子遷移に要するエネルギーが小さくてすむため、より長波長、すなわち320nm以上の波長で電子遷移が起こる。これがベンゾフェノン類を用いる主な理由である。しかし、ベンゾフェノン誘導体は吸光度が小さく、また体内解毒性、溶解性、吸収極大波長の溶媒依存性などに問題がある¹²⁾。

ジベンゾイルメタン誘導体、すなわちジケトン誘導体は、紫外線防御剤としては比較的新しい物質である。ジベンゾイルメタン誘導体はケト・エノール互変異性による紫外線吸収特性を示す。これらの化合物のケト型は260nm付近に極大吸収を有するのに対し、エノール型では345nm以上に極大吸収を有し

ている。代表的な汎用UVA防御剤は、図-1で示した4-tert-ブチル-4'-メトキシ-ジベンゾイルメタンであり、360nm付近に優れた吸収能をもっているが、溶解性が低く、金属イオンとキレート形成し不安定化するという問題がある¹⁵⁾。また、現在、使用が許可されている3種類のジベンゾイルメタン誘導体は非常に容易に不可逆的な光異性化を起こし、紫外線防御能力が極端に低下するなど他にも問題がある。

既存の有機系紫外線防御剤のもっとも大きな問題点の一つにUVA防御剤が少ないことがあげられる。近年、紫外線防御剤の開発としてUVA防御剤の開発が盛んにされているが、依然として化粧品基剤に配合しやすいUVA防御剤は少ない。最近の特許では1,3-プロパンジオン誘導体¹⁶⁾、ベンゾアゾール誘導体¹⁷⁾、ヒダントイン誘導体¹⁸⁾、カンファー誘導体¹⁹⁾、ナフチルプロベン酸誘導体²⁰⁾などのUVA防御剤の開発に関するものが多数見られるが、UVA防御剤に限らず、紫外線吸収能、安全性がともに高く、化粧品基剤に配合しやすい紫外線防御剤を開発することは容易なことではない。したがって、サンスクリーン商品の開発には、既存の紫外線防御剤を安定に配合したり、上手に組み合わせて使用するなどの製剤面での工夫が必要となる。

3.2 無機系紫外線防御剤

無機系紫外線防御剤は有機系紫外線吸収剤にくらべ、UVBからUVAまで比較的幅広く紫外線をカットできることが特長である。また、有機系紫外線吸収剤の高濃度での使用は安全性上問題があり²¹⁻²³⁾、消費者のケミカル・アブソーバー・フリー志向が高まるにつれ、無機系紫外線防御剤のはたす役割が大きくなっている。現在、無機系の紫外線防御粉体としては、主として酸化チタンと酸化亜鉛が世界的に用いられており、最近の新しい材料として酸化セリウムが注目を集めている。

3.2.1 酸化チタン

酸化チタンは高いUVB防御効果を有していることから、古くから化粧品に使用されており、依然としてもっともよく利用されている無機系紫外線防御剤である。酸化チタンの結晶形には、アナタース、ブルッカイト、ルチルの3種類があり、工業的にはアナタースとルチルが製造されている。紫外線防御剤としては、アナタース型よりルチル型の方が光触媒作用²⁴⁾が比較的小さいこと、ならびに紫外線防御能に優れるなどの理由から、大半はルチル型が用いられる。

一般にルチル型の超微粒子酸化チタンは、塩化チタンのアルカリによる中和加水分解や、チタン酸ナトリウムの塩酸による中和反応などの湿式法により合成される。当初、酸化チタンはその白さと、光触媒作用により共存成分の酸化分解を引き起こすため配合量が制限され、有機系紫外線吸収剤の補助的な役割をはたしていた。しかし、酸化チタンの超微粒子化技術の進歩と、それにとまなう光学的基本特性に関する知見の増大により、酸化チタンの紫外線遮断性と透明性はいちじるしく向上している²⁵⁾。

酸化チタンの紫外線遮断性の粒子径依存性については、理論的²⁶⁾にも実験的²⁷⁾にも検討されている。図-2、-3は紫外領域に

図-2 理論計算により求めた酸化チタン一次粒子径と透過率の関係²⁶⁾

図-3 実験的に求めた酸化チタン一次粒子径と透過率の関係²⁷⁾ (アクリル：メラミン=4：1の塗料，顔料濃度3.3 wt%，膜厚約5μm)

ある各波長について，酸化チタン超微粒子を分散させた樹脂塗膜の透過率を，それぞれ理論計算²⁶⁾と実験²⁷⁾によって求めた結果である。UVB領域にある波長300nmの光については，酸化チタンの一次粒子径が小さくなるほど低い透過率を示していることから，UVBの防御に関しては，一次粒子径の小さい超微粒子酸化チタンを用いればよいと考えられる。一方，波長325-400nmのUVAについては，一次粒子径に対し透過率に極小値が認められ，それぞれの波長に対して防御能が最大となる最適粒子径が存在することを示している。また，図-4は吸収の効果を補正により取りのぞいた反射率の結果を示したものであるが²⁷⁾，これによると反射率の大きさは波長の長い紫外線ほど大きくなり，350と375nmの光については反射率が最大となる粒子径が存在することがわかる。したがって酸化チタンの紫外線防御能のメカニズムとしては，UVBに対してはほと

図-4 酸化チタン一次粒子径と反射率の関係²⁷⁾ (アクリル：メラミン=4：1の塗料，顔料濃度3.3 wt%，膜厚約5μm)

んど吸収によるものであり，波長が長くなるにしたがって吸収の効果が減少し，代わって散乱の効果が徐々に大きくなると考えられる。

また，酸化チタンの白さの原因は，可視光を吸収しないので着色がなく，粒子表面で可視光全域を散乱するためである。また，高い屈折率(2.5~2.7)²⁸⁾をもつため，粒子表面での光の散乱が起こりやすい。粒子径が波長より十分に大きい場合には，粒子径が小さくなるに従って不透明さが増加する²⁹⁾。粒子径を小さくし，可視光領域の波長と同程度になると，光散乱の大きいMie領域になり，粒子径が波長の1/2前後で光散乱が最大となる。酸化チタンの場合，波長550nmの可視光に対し，粒径が200~300nmのとき光学的に最も不透明になる³⁰⁾。さらに粒子を細かくし，光の波長よりも十分に小さくすると，Rayleigh領域になり，粒子径の6乗に比例して光散乱が低下し，透明度が増加する²⁹⁾。よって，透明性の点からいえば，酸化チタンの粒子径を可視光線波長に対して十分に小さくすればよいことになる。またその場合，UVB防御効果が大きくなる点でも好ましい。

以上のことから，UVBの防御効果と透明性を考えると粒子サイズが小さいほどよく，UVA防御効果を考えれば粒子サイズをやや大きくする方がよい。しかし，消費者の志向は透明性を重視する傾向が強く，また従来よりUVB防御に重点を置いた粒径20~70nm程度の超微粒子が使用されているため，粒径を大きくすれば透明性が低下することは避けられない³¹⁾。そこで粒子の形態を針状または紡錘状^{32,33)}，樹枝状³⁴⁾，扇または盤状³⁵⁾，薄片状³⁶⁾，バタフライ状³⁷⁾などに制御したり，他成分との複合化や併用を行うことにより^{38,39)}，透明性を保持したままUVA防御効果を高める改良がなされている。

表-2 主な表面処理剤⁴⁰⁾

無機物処理	アルミナ
	シリカ
	ジルコニア
	チタニア 等
有機物処理	ポリオール系
	ペンタエリトリット
	トリメチロールプロパン
	アルカノールアミン系
	トリエタノールアミン酢酸塩
	シリコン系
	メチルヒドロジェンポリシロキサン
	ジメチルポリシロキサン
	トリメチルシロキシケイ酸
	金属セッケン
	ステアリン酸アルミニウム 等

* 表面処理による効果 耐光性の向上
撥水性・親水性の付加
分散性の向上
経時的な粗粒発生の抑制
使用感の改良

また、超微粒子化するとともに光触媒活性や粒子の凝集力が增加するが、表-2にまとめた種々の物質で表面処理を行うことにより、これらの改善がなされている^{25,40)}。このほかにも、粒径が小さくなると可視光のうち青色光を最もよく散乱するため⁴¹⁾、化粧膜が青白くなるなどの不自然な化粧仕上がりになる。そこで、色調を変えるとともに、UVAの遮断効果も高める目的で、酸化チタンに酸化鉄をドーピングした鉄含有超微粒子酸化チタンが開発されている³⁸⁾。しかし、超微粒子酸化チタンにくらべ化粧膜に青白い不自然さは少なくなるものの、それ自身に色味があるため配合量や鉄含有量のコントロールが必要である³⁹⁾。

3.2.2 酸化亜鉛

酸化亜鉛は白色顔料や収れん剤として古くから化粧品に使用されてきた化合物であるが、超微粒子酸化亜鉛が開発された当時は有機系紫外線防御剤や超微粒子酸化チタンが主流であり、超微粒子酸化亜鉛のもつ優れた透明性とUVA防御特性が注目されることは少なかった。しかしながら、前述した1996年の日本化粧品工業連合会によるUVA防御効果測定法の確立や、UVA防御の必要性に対する認識が大きくなるにともない、超微粒子酸化亜鉛の優れたUVA防御能と透明性が注目されはじめ、近年最も使用頻度が高くなった紫外線防御剤となっている⁴²⁾。

酸化亜鉛のバンドギャップエネルギーは3.2 eV⁴³⁾であり、ルチル型酸化チタンの3.0 eV^{44,45)}にくらべ大きいため、図-5に示すように光吸収自体は酸化亜鉛よりも酸化チタンのほうがより長波長側からおこる³¹⁾。しかし、酸化亜鉛の吸光係数は波長340~380 nmの領域において極大をとることが知られており、薄膜状に塗布した場合のUVA領域における紫外線防御能は酸化チタンを上回る⁶⁰⁾。さらに、酸化亜鉛の屈折率は2.0⁴⁶⁾

図-5 各種金属酸化物の分光反射率³¹⁾ 図-6 花びら状酸化亜鉛の走査型電子顕微鏡写真⁴⁹⁾

と酸化チタンにくらべ低いため、可視光領域での散乱が小さく、高い透明性が得られる。

酸化亜鉛は一般に塩化亜鉛や硫酸亜鉛などの亜鉛の酸性塩を水溶液中、アルカリで中和して合成する湿式法や、金属亜鉛を熱によって融解、気化させたものを酸化する乾式法によって合成される。酸化亜鉛についても酸化チタンと同様、粒状以外に形態を薄片状^{47,48)}に制御することによって、紫外線防御効果や透明性が向上することが明らかとなっている。また、最近の開発例として、花びら状の酸化亜鉛がある(図-6)^{15,49)}。一次粒子の凝集力が弱く、塗布したときに細かい酸化亜鉛粒子(約60 nm)がなめらかに、かつ均一に広がるため、高い透明性と優れた紫外線防御効果を同時に達成することができる。

また、超微粒子酸化亜鉛はステアリン酸やミリスチン酸など的高级脂肪酸と反応して亜鉛塩を生成しやすいことが知られており⁵⁰⁾、亜鉛塩が生成すると凝集粒ができて使用感が悪くなる。このため酸化亜鉛の表面を未処理のまま使用されることはほとんどなく、サンスクリーン剤用途の場合シリコンやシリカ等で表面処理がほどこされる。これにより反応や粒子の凝集が抑制されている。

3.2.3 酸化セリウム

上述したように、現在化粧品用途の紫外線防御剤として汎用されているのは、主として超微粒子酸化チタンと超微粒子酸化亜鉛であり、複合化や形態の制御など現在も活発な原料開発が行われている。しかしながら、これら白色顔料は、皮膚上に塗

図-7 各種紫外線防御剤を含む薄膜の透過率⁵⁶⁾ (ジグリセリルトリイソステアレート：合成炭化水素ワックス=9：1のワックスペース，膜厚約25 μ m)
 □：シリカ被覆酸化セリウム，顔料濃度 20 wt%
 ○：超微粒子酸化チタン，顔料濃度 4 wt%
 △：超微粒子酸化亜鉛，顔料濃度 10 wt%

布すると白浮きする傾向があり，自然な化粧効果を損なうことになり好ましくない。近年，紫外線の悪影響に対する認識が高まるにつれて消費者が求める紫外線防御能は高くなっており，紫外線防御粉体を高配合する必要上，白浮きの問題はなかなか解決できない状況となっている。こうしたなか，可視光領域での透明性が高いこと，そして光触媒活性が比較的低いことなどから近年，酸化セリウムに注目が集まっている。

酸化セリウムのバンドギャップエネルギーは3.1eV⁵¹⁾であり，これはUVA吸収帯に含まれるため長波長の紫外領域から吸収が始まる。また，屈折率は2.1⁵²⁾と低い値を示すことから可視光領域で散乱光の影響が少なく，透明性を確保することが可能となる。すなわち，酸化セリウムは高い紫外線防御効果と高い透明性を同時に兼ね備えた紫外線防御剤であるといえる。しかしながら，酸化セリウムも他の無機系紫外線防御剤と同様に，超微粒子化すると表面エネルギーが増大し大変凝集しやすくなる。また，超微粒子化により比表面積が増加すると，有機物の熱酸化に対する触媒活性が非常に大きくなり，油脂を酸化劣化させる⁵³⁾。これらは化粧品への応用を考えた場合，使用感や製品の安定性などの点で大きな問題となるため，これまで酸化セリウム超微粒子はサンスクリーン化粧料には用いられて来なかった。

酸化セリウムの熱酸化活性や粒子間凝集を抑制し，かつ紫外線防御効果を向上させることを目的として，酸化セリウムを酸化ジルコニウムに固溶した複合酸化物⁵⁴⁾としたり，酸化セリウム超微粒子の表面を酸化チタン⁵⁵⁾，シリカ⁵⁶⁻⁵⁸⁾などで被覆したものが開発されている。なかでも酸化セリウムをシリカで被覆した超微粒子をワックスペースに分散し薄膜状にすると，図-7に示すように可視光領域において最も高い透過率を示すにもかかわらず，紫外光領域では最も低い透過率を示すことが明らかとなっている^{56,57)}。さらにシリカ被覆により酸化セリウムの熱酸化活性は抑制されており，透明性と紫外線防御能に優れた新しい紫外線防御材料として上市されている。

最近筆者らも酸化セリウムの特長である可視光領域での透明

図-8 窒化ホウ素被覆酸化セリウムの透過型電子顕微鏡写真⁵³⁾

性と高い紫外線防御効果に着目し，酸化セリウム超微粒子表面に不定形の窒化ホウ素を被覆した紫外線遮断剤を開発した⁵³⁾。この材料も，酸化セリウム表面が窒化ホウ素により被覆されるため（図-8），酸化セリウム超微粒子のもつ高い熱酸化活性がいちじるしく低下し，また可視域において優れた透明性，紫外域においては優れた防御能を示す。さらに，一般的に酸化セリウムに限らず金属酸化物に対する官能上の評価が総じて低いのに対し，窒化ホウ素は使用感上，きわめて重要であるすべり性（滑沢性）にも優れていることから最近の市場の傾向として非常に好まれており，窒化ホウ素被覆酸化セリウムの工業材料としての発展が期待される。

酸化セリウムは一般に塩化セリウムや硝酸セリウムなどの塩を水溶液中，アルカリで加水分解する湿式法によって合成される。酸化セリウムについても粒子の形態や色彩の制御が試みられており，ソフト溶液化学反応によるシリカ被覆酸化セリウム超微粒子の開発が報告されている^{57,59)}。この方法によると，酸化セリウム超微粒子の合成時に前駆体として生成した水酸化セリウムを，pH 6の酸性条件下において過酸化水素水で酸化すると球状粒子になり，pH 11のアルカリ性条件下では柱状粒子となる。また，原料である水酸化ナトリウム水溶液と塩化セリウム水溶液の滴下開始と同時に過酸化水素を滴下すると，pHによらず球状の酸化セリウム超微粒子が得られる。そしていずれの場合においても酸化時のpHを酸性領域にすると白色の酸化セリウムが得られる。

また，酸化セリウムへ異種金属イオンを置換固溶させ，高い紫外線遮断効果と酸化触媒活性の低減を両立させる方法が提案されており⁵⁷⁾，なかでも酸化セリウムにCa²⁺を20 mol%固溶させた粒子は，固溶させない場合に比べ透明性と紫外線防御能のいずれも向上するだけでなく，粒子径がいちじるしく減少するにもかかわらず熱酸化活性が抑制されることが明らかとなっている。

4. おわりに

サンスクリーン用紫外線防御剤の開発動向についてまとめ

た。有機系、無機系の紫外線防御剤それぞれに一長一短があるが、最近 10 年間に於ける消費者の志向の変化とともに、とりわけ無機系紫外線防御剤に関する技術がいちじるしく進歩し、その透明性及び防御能が飛躍的に向上している。そして無機系紫外線防御剤は、有機系のそれにくらべ比較的安全性が高く、幅広く紫外線を遮断できることから、今後ますます重要性が高まると考えられ、形態の制御だけでなく新たな素材の開発が期待される分野である。しかし、高い防御能や透明性、使用感などを追求するあまり、もっとも重要な安全性を犠牲にしたのではなにもならない。安全性、防御能、透明性、使用感のすべてをみだす紫外線防御剤の開発は必要かつきわめて重要であるが、この分野ではとくにコスト面での制約が大きく、開発に携わる研究者や技術者たちの今後の研究成果に期待するところが大きい。

文 献

- 1) J. A. Parrish : The Scope of Photomedicine, in *The Science of Photomedicine* (J. D. Regan and J. A. Parrish, eds.), Plenum Press, New York (1982).
- 2) J. H. Epstein : Photomedicine, in *The Science of Photobiology, 2nd Ed.* (K. C. Smith, ed.), CRC Press Inc., Boca Raton, FL (1988).
- 3) CIE RESEARCH NOTE : *CIE-Journal*, **6**, 17 (1987).
- 4) 市橋正光 : 皮膚, **6**, 951 (1985).
- 5) K. H. Kaidbey and A. M. Kligman : *J. Invest. Dermatol.*, **72**, 253 (1979).
- 6) B. A. Gilchrest, N. A. Soter, J. L. M. Hawk, R. M. Barr, A. K. Block, C. N. Hensby, A. I. Mallet, M. W. Greaves, and J. A. Parrish : *J. Am. Acad. Dermatol.*, **9**, 213 (1983).
- 7) J. Roberts : Exposure to the sun, in *Management of Wilderness and Environmental Emergencies, 2nd Ed.* (P. Auerbach ed.), Mosby, St. Louis, (1989).
- 8) 宮地良樹 : 日皮協ジャーナル, **28**, 111 (1992).
- 9) A. Moysan, I. Marquis, F. Gaboriau, R. Santus, L. Dubertret, and P. Morliere : *J. Invest. Dermatol.*, **100**, 692 (1993).
- 10) E. Schwartz : *J. Invest. Dermatol.*, **91**, 158 (1988).
- 11) 佐藤悦久 : 紫外線が私たちが狙っている, 丸善 (1999).
- 12) N. A. Shaath : Evolution of Modern Sunscreen Chemicals, in *Sunscreens-Development, Evaluation, and Regulatory Aspects, 2nd Ed.* (N. J. Lowe, N. A. Shaath, and M. A. Pathak, eds.), Marcel Dekker, New York (1997).
- 13) 長沼雅子 : *Fragrance Journal*, **24**(8), 16 (1996).
- 14) G. Patini : *Drug Cosmet. Ind.*, **143**, 42 (1988).
- 15) 黒沢卓文 : *Fragrance Journal*, **27**(5), 14 (1999).
- 16) 特開平 7-242693
- 17) 特開平 7-252235
- 18) 特開平 7-70084
- 19) 特開平 10-226671
- 20) 特開平 11-255711
- 21) 中川幹雄 : 日皮協ジャーナル, **28**, 98 (1992).
- 22) 加藤佳美, 早川律子, 鈴木真理, 荻野泰子, 藤本佳子 : 化粧品誌, **17**, 132 (1993).
- 23) S. H. Dromgoole, H. I. Mailbach : *J. Am. Acad. Dermatol.*, **22**, 1068 (1990).
- 24) M. R. Hoffman, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann : *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).
- 25) 安藤均 : *Fragrance Journal*, **25**(8), 65 (1997).
- 26) P. Stamatakis, B. R. Palmer, G. C. Salzman, C. F. Bohren, and T. B. Allen : *J. Coat. Technol.*, **62**, 95 (1990).
- 27) 坂本正志, 奥田晴夫, 二又秀雄, 坂井明章人, 飯田正紀 : 色材, **68**, 203 (1995).
- 28) J. R. DeVore : *J. Opt. Soc. Am.*, **41**, 416 (1951).
- 29) 河根誠, 端野朝康 : 色材, **44**, 258 (1958).
- 30) 清野学 : 酸化チタン・物性と応用技術, 技報堂出版, p. 129 (1991).
- 31) 坂本正志, 二又秀雄, 坂井章人 : *Fragrance Journal*, **24**(3), 68 (1996).
- 32) 特開平 9-175821
- 33) 特開平 9-202722
- 34) 特開平 7-165423
- 35) 特開平 10-245228
- 36) 特開平 10-212211
- 37) 特開平 11-322337
- 38) 特許第 2717904 号
- 39) 下山雅秀 : *Fragrance Journal*, **27**(5), 25 (1999).
- 40) 朝戸純子 : *Fragrance Journal*, **27**(5), 51 (1999).
- 41) R. J. Bruehlman, L. W. Thomas, E. Gonick : *Official Digest-Federation of Society of Paint Technology*, **33**, 252 (1961).
- 42) 桜井但, 齊藤兼広 : *Fragrance Journal*, **27**(5), 79 (1999).
- 43) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 12-7, CRC Press (1993-1994).
- 44) J. Pascual, J. Camassel, and H. Mathieu : *Phys. Rev. B*, **18**, 5606 (1978).
- 45) M. Anpo, T. Shima, S. Kodama and Y. Kubokawa : *J. Phys. Chem.*, **91**, 4305 (1987).
- 46) W. L. Bond : *J. Appl. Phys.*, **36**, 1674 (1965).
- 47) 原川正司, 山本和夫 : *Fragrance Journal*, **22**(4), 58 (1994).
- 48) 鈴木裕二 : *Fragrance Journal*, **24**(3), 62 (1996).
- 49) 黒沢卓文, 松本俊 : 化学と工業, **52**(6), 710 (1999).
- 50) 吉田時行 : 金属石鹼の性質と応用, 幸書房 (1988).
- 51) C. A. Hogarth and Z. T. Al-Dhhan : *Phys. Stat. Sol. (B)*, **137**, K 157 (1986).
- 52) G. Hass, J. B. Ramsey and R. Thun : *J. Opt. Soc. Am.*, **48**, 324 (1958).
- 53) T. Masui, M. Yamamoto, T. Sakata, H. Mori and G. Adachi : *J. Mater. Chem.*, **10**, 353 (2000).
- 54) 特公平 7-86084
- 55) 特許第 2895419 号
- 56) 矢部信良, 百瀬重禎 : *J. Soc. Cosmet. Chem. Japan*, **32**, 372 (1998).
- 57) 矢部信良 : 希土類, **35**, 47 (1999).
- 58) 黒木修, 水口正昭, 野口正泰, 鎌田薩男 : 色材, **71**, 488 (1998).
- 59) 矢部信良, 百瀬重禎, 山下美香, 吉田栄, 佐藤次雄 : 希土類, **34**, 124 (1999).
- 60) M. W. Anderson, J. P. Hewitt and S. R. Spruce : Broad Spectrum Physical Sunscreens: Titanium Dioxide and Zinc Oxide, in *Sunscreens - Development, Evaluation, and Regulatory Aspects, 2nd Ed.* (N. J. Lowe, N. A. Shaath and M. A. Pathak, eds.), Marcel Dekker, New York (1997).