

# 紫外線カット機能材料の開発と化粧品関連素材 (ヘアカラーおよび UV カット用品) への利用に向けての基礎研究

大阪教育大学教育学部

織田 博 則

While the contribution of singlet oxygen quenchers to synthetic colors has been studied previously by several workers, there have been few studies pertaining to the use of singlet oxygen quenchers as a means of improving the light fastness of cosmetic colors (e.g. hair colors). Nickel complexes of arylsulfonic acids were preliminary prepared, and the protecting effect of these compounds towards the photochemical stability of natural and synthetic colors was examined in polymer substrate. It was proposed that nickel salts of benzenesulfonic acid and its derivatives can be applied as effective stabilizers against the photofading of synthetic or natural colors.

In this paper, the photofading behaviors of some colors were investigated in polymer substrate. The contribution of singlet oxygen to those fading was suggested. Various phenyl ester type UV absorbers were prepared, and the protecting effect of these compounds towards the photofading of colors was in cellulose acetate film. The application of simple UV absorbing compounds is not necessarily useful for improving the light fastness of colors. However, phenyl ester UV absorbers bearing a singlet oxygen quencher, nickel sulfonate group, almost perfectly suppress the photofading rate of these colors. It was proposed that nickel complexes of 4-benzoyloxybenzenesulfonic acid and its derivatives can be applied as effective stabilizers against the fading of colors.

Antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* of six phenyl ester type UV absorbers containing nickel sulfonate group was investigated a mean of JIS test method (JIS L 1992). The antibacterial activity was not observed about six compounds. It was suggested that these nickel compounds were environmental safety chemical compounds.

## 1. 緒 言

フロンによる成層圏オゾン濃度の減少は地表に到達する太陽紫外線の増大を招き、地球上の生物に多大な悪影響を及ぼすことが予測される。そのため近年、紫外線による皮膚障害を防御する意識が高まってきた。UVカット剤は日焼けを防止することから、化粧品分野では古くから取り上げられている。

又、化粧品分野の中では、昨今パーマやヘヤーカラーの需要が高くなっているが、染毛剤は単に髪が傷むというだけでなく、強い毒性を持つ物質が多数含まれており、健康に重大な影響を与えている。染毛剤使用によるアナフィラキシーの症状は、激しい呼吸困難症状、顔、唇、喉粘膜・喉の激しい痛み、咳、舌・喉・首のむくみによる呼吸困難、目に入ったり、眉毛やまつげに使用した時に、目が焼け付くような感じ、結膜の充血や白内障の報告もある。その原因は、酸化染料の原料である *p*-フェニレンジアミン誘導体に対するアレルギー反応や毒性に起因する。この現状下、最近天然素材に含有されている色素への関心が高まって来た。植物に由来する色素としてはクチナシ、紅花、うこん、動物に由来する色素はコチニール、ラック色素などが知ら

れているが、天然素材含有色素を染毛用色素として用いる場合には、色素の光不安定性が問題になり、その利用を阻んでいる。

本研究は優れた紫外線カット機能と日光堅ろう度改善効果を併せ持つ機能性材料の開発に関する基礎研究として、可視光照射による退色を効率よく抑制するニッケルスルホン酸基<sup>1)</sup>をフェニルエステル系紫外線吸収剤の分子内に導入し、紫外・可視両域での色素の日光堅ろう度改善機能を有する化合物の合成を行い、その効果について検討した。天然色素を用いて安定化剤の効果を検討する場合、現在未だ化学構造がハッキリしていない天然色素が多く、異性体や不純物の混在による純度の低さが問題となるため、ここでは合成色素をモデル化合物に選び、機能性紫外線カット剤の安定化効果を検討した。

さらに、これらの添加物が化粧品関連材料に適用された場合の環境毒性についても検討した。

## 2. 実 験

### 2.1 材 料

この実験で使用した染料クリスタルバイオレット (C. I. Basic Violet 3) (dye 1;  $\lambda_{\max}$  560, 595nm) とローズベンガル (C. I. Acid Red 94) (dye 2;  $\lambda_{\max}$  521, 562 nm) は和光純薬kkから購入した。化学構造式を図1に示す。ベンゾフェノン系紫外線吸収剤2-ヒドロキシベンゾフェノン (HBP) ( $\lambda_{\max}$  260, 335nm) は東京化成kkから購入したものを精製して用いた。各種タイプの異なる新規なフェニルエステル系紫外線吸収剤は文献<sup>2)</sup>に従い合成した。ニッケルスルホン酸類の合成も文献<sup>1)</sup>に従い、合成し精製



Developments of UV Cutting Materials and the Utilization for Cosmetics (Hair Colors or UV Cutting Articles)

Hironori Oda

Faculty of Education, Osaka Kyoiku University

した。本研究で新たに合成された紫外線吸収機能を有する安定化剤の化学構造式を図2に示す。

## 2.2 フィルム中での光退色

ローズベンガル ( $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) をアセトンと DMF (1:1v/v) の混合溶液 40 ml に溶解し、各種スルホン酸の金属塩や HBP などの添加物 ( $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) を含んだ溶液と含まない溶液を調整し、酢酸セルロース (4g) を加え、ガラス板にキャストし 150°C で 1 時間乾燥した後、減圧下 1 週間室温で乾燥して、着色フィルムを作成した。

得られたフィルム (厚さ: 30  $\mu\text{m}$ ) に 38°C、湿度 30% で 6kW カーボンフェードメータ (須賀試験機kk, FAL-5) を用い照射した。その吸収スペクトルを分光光度計により測定し、光退色挙動を追求した。

## 2.3 添加物の抗菌活性評価

黄色ブドウ球菌と大腸菌に対する新規添加物の抗菌活性を検討した。試験した添加物は図2に示した新規合成添加物のうちエステルのニッケル塩類 6 種であった。さらに比較のため、抗菌活性についてすでに検討されている染料 4 種 (メチレンブルー、フクシン、クリスタルバイオレットおよびアシッドフクシン) について同時に検討した。

抗菌活性試験は、日本工業規格 (JIS) の「繊維製品の抗菌性試験法 (L 1992) に準じた定性試験を行った。検査用細菌は黄色ブドウ球菌 *Staphylococcus aureus* (グラム陽性球菌) 保存菌: NBRC12732 および大腸菌 *Escherichia coli* (グラム陰性桿菌) 保存菌: ATCC25922 であった。試験培地は菌ごとに、菌濃度が 1 ml あたり  $10^6$  個のオーダーになるように調整した普通寒天培地を準備し、内径 90 mm の滅菌済みシャーレに約 15 ml ずつ分注し凝固させた。抗菌活性試験に使用した検体は、羊毛モスリン (10 × 5 cm) を用い、3% owf、浴比 (1:30)、90°C、30 分の条件で染料あるいはエステルのニッケル塩を染色または吸着させたものを、一辺 28 mm の正方形に切った布片である。これを高圧蒸気滅菌 (2 気圧、121°C、15 分) 後、前述の培地の中央に貼付した。24 時間後に観察し、布の周りの菌が繁殖していないハローと呼ばれる部分の有無で抗菌活性を判定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 フェニルエステル系紫外線吸収剤の耐光性改善効果

染料の光退色過程は、染料の化学構造のみならず、染料の染着状態、基質の性質、外的条件、共存物の性質など多くの因子によって決定される非常に複雑な系であるとされている。それは多くの光反応が競争的に起こるからであり、

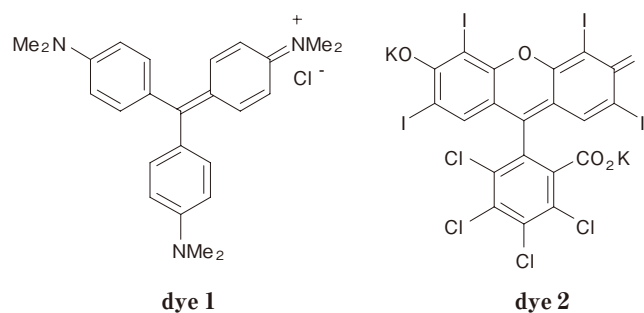


Figure 1 Dyes used in the present study

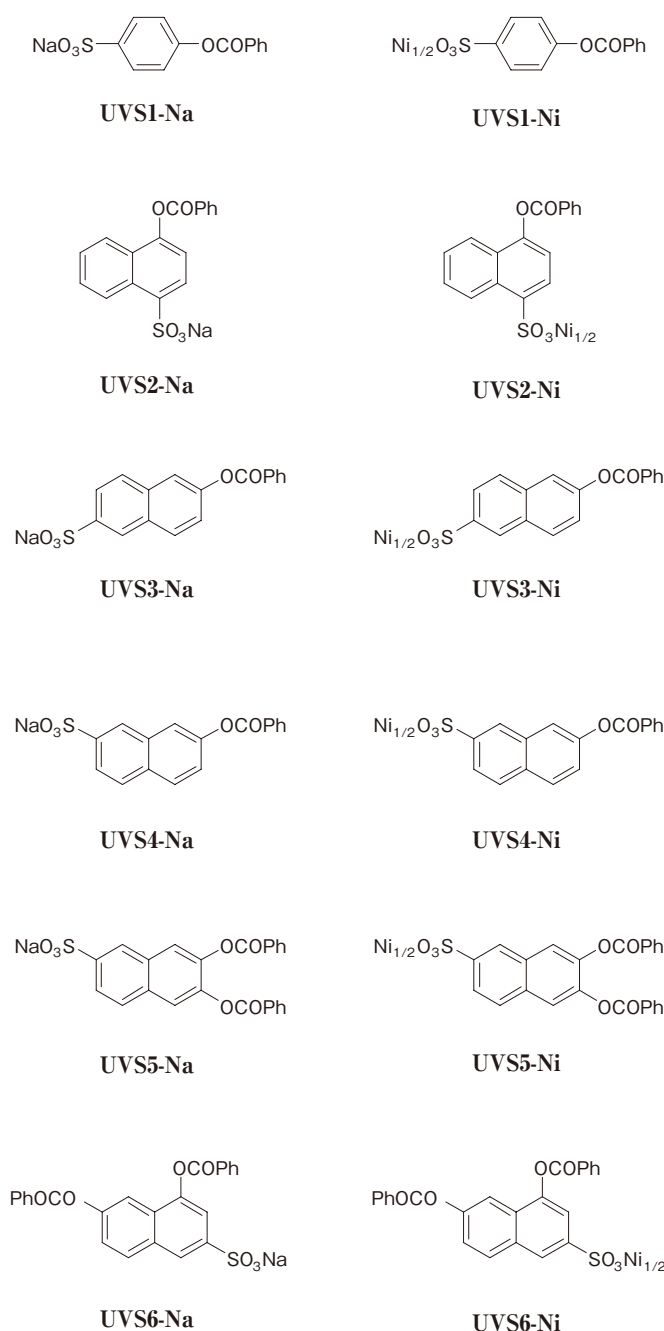


Figure 2 Stabilizers used in the present study

それぞれの反応が退色に寄与する程度、つまりいずれの反応因子が特に優先するかは、その状態によって異なり、優先する因子が光退色過程を決定するものと思われる。

染料の化学構造と日光堅ろう度との関係は、以前から数多くの経験的事実が集積されており、光退色は一般に酸化反応に起因して起こり、基質が染料より酸化されやすい場合には還元反応が起こり、一部の染料によっては異性化や二量化の寄与を受けるものもある<sup>3)</sup>。

染料の光退色における酸化反応については、自動酸化、一重項酸素酸化およびスーパーオキシドイオン酸化の寄与が見出されている。自動酸化は基底状態の酸素が酸化剤となり、ラジカル生成により退色が開始され、ラジカル連鎖機構で進行する。それゆえ、紫外線照射などで退色が促進され、自動酸化防止剤や紫外線吸収剤がそれを抑制する<sup>4)</sup>。

このコンセプトに基づき、まずフェニルエステル系紫外線吸収剤の効果をクリスタルバイオレット (dye 1) を用い、酢酸セルロースフィルム中、カーボンアーク灯照射により検討した。その結果を表1に示す。フィルム中での dye 1 は、5時間の光照射で46%、15時間の照射で75%退色

するのに対し、UVS1-Na 存在下では18%および38%の退色が見られ、市販紫外線吸収剤である2-ヒドロキシベンゾフェノン (HBP) とその効果はよく似ている。同様な抑制効果は、他のナフタレン誘導体 (UVS2-Na ~ UVS6-Na) についても見られる。

次にローズベンガル (dye 2) についても同様、酢酸セルロースフィルム中カーボンアーク灯照射により検討した。その結果を表2に示す。大半のフェニルエステル系化合物は、先と同様、dye 2の光退色をほとんど抑制せず、その効果はHBPと同様であった。

### 3.2 機能性フェニルエステル系紫外線吸収剤の耐光性改善効果

一重項酸素酸化は染料の励起三重項エネルギーを、基底状態の酸素分子に移行することにより生成した、一重項状態の酸素活性種が酸化剤となる。この反応の特徴は可視光照射によっても退色が進むことであり、自動酸化防止剤では効果がないが、一重項酸素脱活性化剤が退色を抑制する<sup>5)</sup>。

ところが、現在知られている一重項酸素脱活性化剤を、

Table1 Effect of various uv absorbers on the photofading of dye 1

UV Absorber	Photofading % after light exposure, hours						
	1	2	3	5	7	10	15
None	12	25	30	46	55	65	75
UVS1-Na	1	8	13	18	26	31	38
UVS2-Na	2	8	13	21	27	40	53
UVS3-Na	1	5	7	13	17	26	38
UVS4-Na	2	6	11	20	28	38	57
UVS5-Na	1	5	10	18	24	31	44
UVS6-Na	2	6	10	18	25	33	47
HBP	2	7	12	17	23	35	47

Table 2 Effect of various uv absorbers on the photofading of dye 2

UV Absorber	Photofading % after light exposure, hours						
	1	2	3	4	5	6	7
None	70	90	95	100			
UVS1-Na	35	56	65	70	73	75	77
UVS2-Na	40	61	70	74	77	79	80
UVS3-Na	45	62	68	73	75	79	80
UVS4-Na	50	62	70	74	78	81	83
UVS5-Na	44	58	65	68	73	77	80
UVS6-Na	47	63	70	74	78	81	84
HBP	44	61	69	73	78	81	84

そのまま染料の日光堅ろう度改善剤として使用するには、やや問題が残されている。例えば、 $\beta$ -カロチンは光に弱く<sup>5)</sup>、ニッケル錯体は有色性<sup>5)</sup>であるため、染色布の色を変えてしまう。第三級アミン類は強塩基性でラジカル酸化を誘発する<sup>4)</sup>などの問題を抱えている。ところが、我々が見出したニッケル *p*-トルエンスルホン酸塩は無色性 ( $\lambda_{\max}$  233 nm) で、有効な一重項酸素脱活性化効果を有していた<sup>1)</sup>。そのため、一重項酸素脱活性化効果を発現していると考えられるニッケルスルホン酸基を、フェニルエステル系紫外線吸収剤の分子内に導入し、紫外・可視領域での日光堅ろう度改善が期待される化合物を合成した。新規に合成された一重項酸素脱活性化機能を有するフェニルエステル系紫外線吸収剤の光退色抑制効果を、dye 1 を用いて酢酸セルロースフィルム中、カーボンアーク灯照射下検討した。その結果を表 3 に示す。

カーボンアーク灯照射により dye 1 は著しく退色するが、その系に UVS1-Ni を添加した場合には殆ど dye 1 の退色は抑制され、15 時間の光照射後も、dye 1 の退色は 2% であった。また、同様な安定化効果は、ナフタレン誘導体

(UVS2-Ni ~ UVS6-Ni) についても見られ、先に検討したフェニルエステル系紫外線吸収剤のナトリウム塩 (UVS1-Na ~ UVS6-Na) や市販紫外線吸収剤 (HBP) より、遥かに優れた効果を有していた。事実、UVS1-Ni や UVS3-Ni 添加の系では、dye 1 の退色をほぼ完全に抑制した。このことは、一重項酸素脱活性化基を分子内に有する紫外線吸収剤はトリフェニルメタン系染料の光退色抑制には重要な役割を演じていることが明らかになった。一方、UVS5-Ni や UVS6-Ni による抑制効果は他のモノベンゾエート誘導体と同様な抑制効果を示していることから、紫外線吸収剤への更なるバルキーな置換基 (例えば、ベンゾエート基) の導入は、染料の日光堅ろう度改善には、必ずしも有効な構造改変でないことを示唆している。

同様な添加剤の効果を dye 2 を用いて、同様な条件下行った。その結果を表 4 に示す。dye 2 はカーボンアーク灯を 1 および 4 時間照射することにより、70 および 100% 退色する。しかし、UVS1-Ni 添加の系では、その退色は 7 および 28% に抑制される。この効果は HBP 添加の系より遥かに優れており、ナフタレン誘導体 (UVS2-Ni ~

Table 3 Effect of various uv absorbers on the photofading of dye 1

UV Absorber	Photofading % after light exposure, hours						
	1	2	3	5	7	10	15
None	12	25	30	46	55	65	75
UVS1-Ni	0	0	0	0	0	1	2
UVS2-Ni	0	0	0	0	1	3	7
UVS3-Ni	0	0	0	0	0	1	2
UVS4-Ni	0	0	0	0	1	3	7
UVS5-Ni	0	0	0	1	2	3	7
UVS6-Ni	0	0	0	0	1	2	7
HBP	2	7	12	17	23	35	47

Table 4 Effect of various uv absorbers on the photofading of dye 2

UV Absorber	Photofading % after light exposure, hours						
	1	2	3	4	5	6	7
None	70	90	95	100			
UVS1-Ni	7	15	22	28	31	34	37
UVS2-Ni	10	21	28	36	41	45	47
UVS3-Ni	8	14	19	23	27	30	32
UVS4-Ni	12	19	24	27	30	32	34
UVS5-Ni	12	19	24	29	33	36	40
UVS6-Ni	14	20	23	27	30	32	34
HBP	44	61	69	73	78	81	84

UVS6-Ni) 添加の系においても、同様な優れた抑制効果が見られた。

以上の結果より、本研究で新規に開発された、ニッケルスルホン酸基を分子内に有するフェニルエステル系紫外線吸収剤は、従来の安定化剤（紫外線吸収剤など）に比べ、遥かに優れた色素の日光堅ろう度改善効果を有しているこ

とが明らかになった。

### 3.3 新規合成紫外線カット材料の抗菌活性評価

黄色ブドウ球菌と大腸菌に対する染料と添加物の抗菌活性試験写真の一部を図3と4に示し、全結果を表5に示した。試用菌数は黄色ブドウ球菌： $5.2 \times 10^6$ /ml、大腸菌：

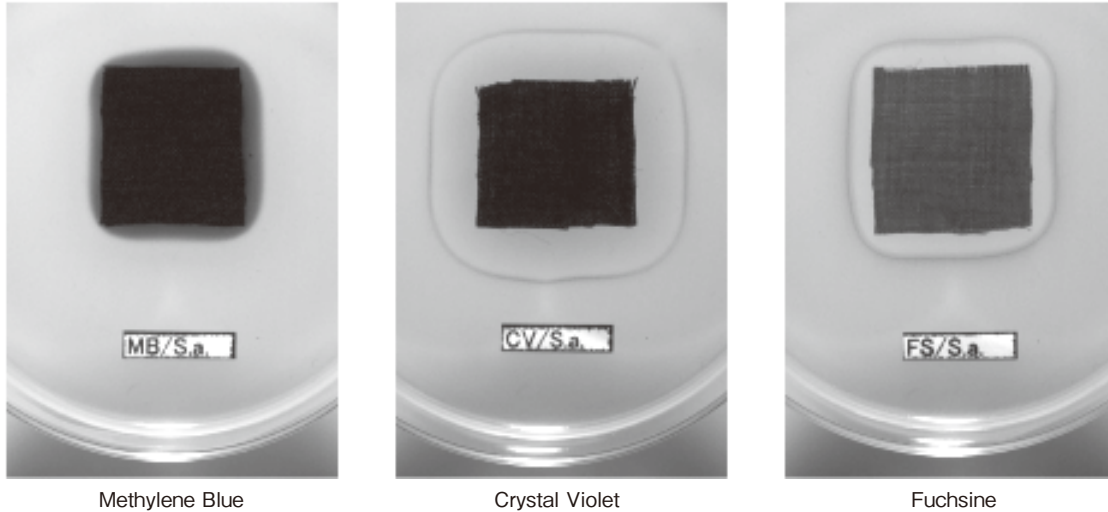


Figure 3 Elution test by JIS testing method with Basic Dyes against *Staphylococcus aureus*

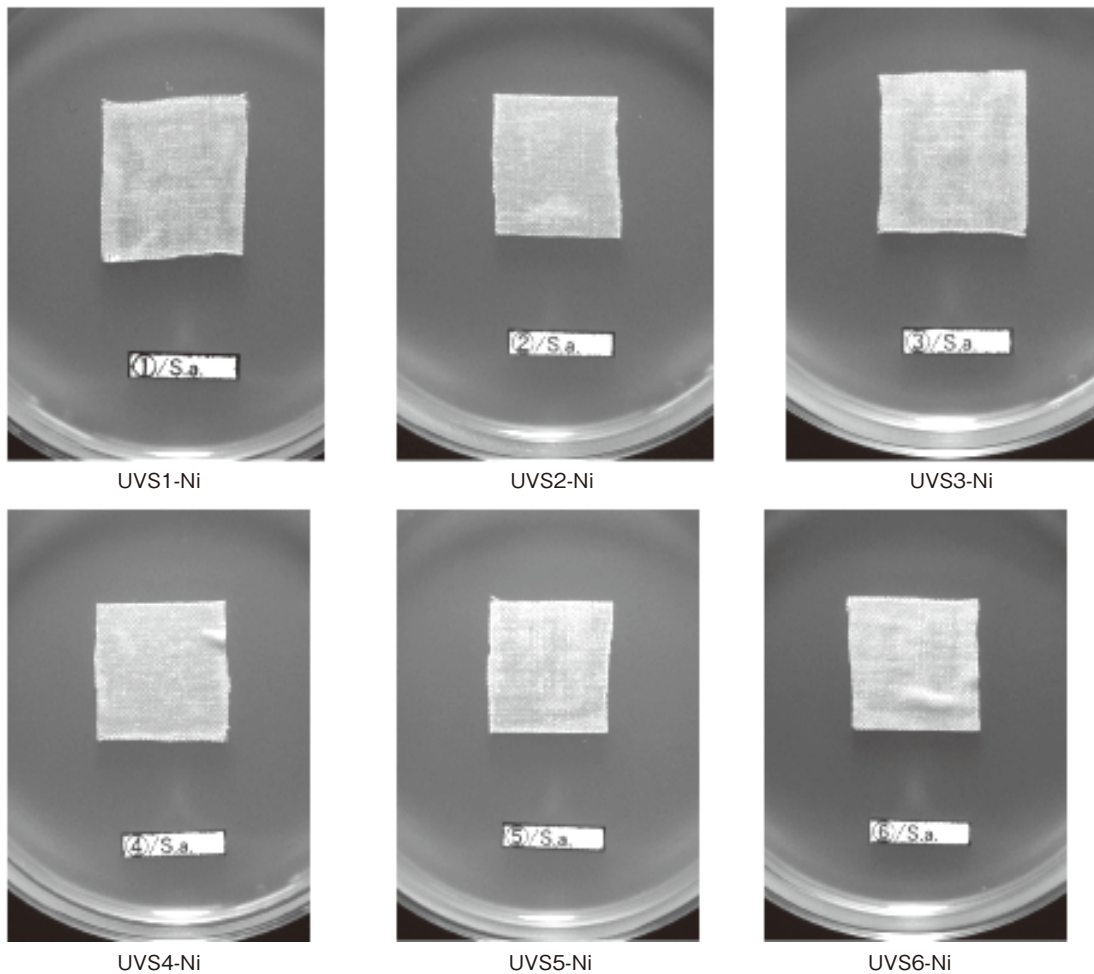


Fig. 4 Elution test by JIS testing method with Phenyl ester nickel salts against *Staphylococcus aureus*

Table 5 Elution test by JIS testing method (JIS L 1902) for phenyl ester uv absorbers and dyes

sample	check of halo	
	<i>S.aureus</i>	<i>E.coli</i>
Free <sup>a)</sup>	- <sup>b)</sup>	-
UVS1-Ni	-	-
UVS2-Ni	-	-
UVS3-Ni	-	-
UVS4-Ni	-	-
UVS5-Ni	-	-
UVS6-Ni	-	-
Methylene Blue	+ <sup>c)</sup>	-
Fuchsine	+	-
Crystal Violet	+	-
Acid Fuchsine	-	-

a) with out uv absorbs and dyes, b) no halo, c) halo

$7.2 \times 10^6 / \text{ml}$ であった。すぐれた光退色効果がみられたニッケルスルホン酸塩基を有するフェニルエステル系紫外線吸収剤 6 種では、大腸菌と黄色ブドウ球菌のいずれに対してもハローは見られず、抗菌作用は認められなかった。したがって、これらの添加物は化粧品などの生活関連製品に使用されても、人体や環境にほとんど影響がないものと考えられる。このように環境毒性が低いことはスルホン酸塩基の効果と考えられる<sup>6)</sup>。比較のため同時に試験した染料のうちメチレンブルー、フクシンおよびクリスタルバイオレットの 3 種では黄色ブドウ球菌に対しハローが見られ抗菌性が認められた。アシッドフクシンには抗菌性は認められなかった。これらの染料の抗菌性については既に検討された結果と同様であり、試験に使用した培地が正常に機能したことが検証された<sup>6)</sup>。したがって、新規開発されたニッケルスルホン酸塩基を有するフェニルエステル系紫外線吸収剤は、環境保全の面からも実用性が高いと思われる。

#### 4. 総括

フロンによる成層圏オゾン濃度の減少は地表に到達する太陽紫外線の増大を招き、地球上の生物に多大な悪影響を

及ぼすことが予測される。そのため近年、紫外線による皮膚障害を防御する意識が高まってきた。UVカット剤は日焼けを防止することから、化粧品分野では古くから取り上げられている。しかし、一重項酸素脱活性基を有する紫外線カット剤の合成は全く見られていない。ここでは、可視光照射による化粧品用色素の自己増感性一重項酸素の脱活性化と、有害紫外線 A 波、B 波からの肌の保護、ならびに化粧品用色素の光安定化を目的として、一重項酸素脱活性基を有するフェニルエステル系紫外線カット剤を新規に合成し、その効果を高分子基質中で検討した。

その結果、紫外線カット剤のみの添加は、さほど安定化効果を発現しなかったが、一重項酸素脱活性基を有する紫外線カット剤はいずれも顕著な安定化効果を具備していた。また、それら化合物は地球環境に優しい化合物である事も明らかとなった。

#### 謝辞

本研究にご助成頂きました財団法人コスメトロジー研究振興財団に深謝申し上げます。

#### (参考文献)

- 1) Oda, H., and Kitao, T., Intramolecular Quenching of Photofading of Some Dyes, *J. Soc. Dyers Colour.*, **101**, 177-179 (1985).
- 2) Finnegan, R.A. and Mattice, J.J., Photochemical Studies II: The Photo-rearrangement of Aryl Esters, *Tetrahedron*, **21**, 1015-1026 (1965).
- 3) Allen, A., and Mckellar, J., *Photochemistry of Dyed and Pigmented Polymers*, Applied Science Publishers, London, 1980.
- 4) Griffiths, J., *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes*, Society of Chemical Industry, London, 1984.
- 5) Wasserman, H.H., and Murry, R.W., *Singlet Oxygen*, Academic Press, London, 1979.
- 6) 杉山章、浅野梨紗、織田博則. 大阪教育大学紀要. 55 (1) 33 - 41 (2006)