

高性能で使いやすい無機系 UV 遮蔽ディスパーション

1. はじめに

2013年1月、国内サンケア商品における紫外線 UVA 波の防止効果を表す「PA」の表示が改定された。「+」の数により表される PA のレベルは 3 段階から 4 段階へと引き上げられ、「PA++++」が最高レベルとして表示可能となった。これにより、主に紫外線 UVB 波により引き起こされるサンバーン（赤くなる日やけ）の防止効果を表す「SPF」の最高表示と併せて「SPF50+, PA++++」のラベルをつけた商品が順次発売され、市場を賑わせている。こうした改定は、UV ケアに対する消費者の意識向上の表れでもあるが、その背景には一昔前のサンケア商品にみられた白浮き、べたつき、きしみ等の難点が、近年の研究開発により目覚ましく改善され、より使いやすいものとして認知されてきたことがある。さらに、ビーチプロダクトのみならず日中用の化粧下地や BB クリーム等、商品アイテムの多様化も進み、国内日やけ止め市場はまさに成長基調にある。本稿で紹介する無機系 UV 遮蔽ディスパーションは、このような幅広いタイプの製品に応用が可能な酸化チタン、酸化亜鉛の微細分散体（ディスパーション）である。ディスパーションは、分散媒中で粉体の分散粒子径を制御して安定化しているため、高い UV 遮蔽機能と製剤処方への容易な配合の両方が実現できる。

2. 紫外線防御剤の配合の難点

「SPF50+, PA++++」のように高い紫外線防御能を有したアイテムがトレンドとなっているが、こうした高い値は、種々の紫外線防御剤を任意に配合しただけでは容易に得られない。例えばまず、有機化合物の紫外線吸収剤であるが、汎用されているものの多くは分子極性が高い、化粧品に汎用されるシリコーン油などの油剤に対する溶解性があまり高くない、感触が重いといった特徴を有し、化粧品製剤へ安定に配合し、かつ良好な感触とするには技術を要する。さらに、長時間 UV 遮蔽を持続するには、紫外線を吸収して光励起した後、素早く基底状態へ戻るサイクルを繰り返すことが重要であるが、この過程において不可逆的に異性化したり、他の成分と化学反応を起こしたりして光劣化してしまうことがある^{1),2)}。このため、併用する成分の選定も重要である。次に、紫外線散乱剤として分類される微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛といった無機粉体であるが、これらは有機の紫外線吸収剤とは異なり紫外線照射による著しい光劣化が起らず、安定な紫外線防御能が得られる。しかし、その一方、屈折率の高さや凝集の起こり易さから、多量に配合した際に白浮きや、感触面でのきしみやごわつきの要因となり得る。

以上のことから、化粧品製剤中に紫外線吸収剤、紫外線散乱剤の両者を安定かつ多量に配合するのは困難であるといえる。一方、なるべく少ない配合量で高い SPF、PA を達成するうえで、酸化チタン、酸化亜鉛を油剤もしくは水中に微細分散させた無機系 UV 遮蔽ディスパーションを用いることは有効である。ディスパーションは、配合する製剤のタイプに合わせ、一次粒子径や形状の異なる種々の酸化チタン、酸化亜鉛の原料を選定し、特殊な技術により分散粒子径を効果的な UV 遮蔽機能を発現するサイズに制御して分散安定化させている。このため、製剤の透明性や UV 遮蔽性の向上が図りやすくなる他、凝集、沈降等によるロットぶれの軽減にもつながる。

3. ディスパーションの応用例

3-1. OW サンスクリーン

紫外線吸収剤と酸化亜鉛を併用した水中油型（以下、OW）サンスクリーンの例を以下に示す。

[OW エマルジョンへの粉体配合]

無機粉体を製剤中に配合する場合、一般に、疎水性の表面処理を施したものを油相に配合するケースが多い。これは、表面が未処理の粉体は皮膚上に塗布した際にきしみが生じやすく、感触の改良を要するためである。このため、OW エマルジョンにおいても粉体を内相である油相へ配合することが望ましいが、配合量に制限を受けやすく、さらには、他の乳化成分の影響により粉体の凝集を生じてしまうことがある。一方、我々の開発した油剤分散型のディスパーションは、分散を安定化する目的で、乳化系に影響しにくいポリヒドロキシステアリン酸のような粉体分散効果のある油剤を添加していることから、OW エマルジョン剤型においても目立った凝集など引き起こすことなく安定に粉体を配合することができる。

[分散粒子径と UV 遮蔽性]

図 1 は、紫外線吸収剤であるメトキシケイヒ酸エチルヘキシル（以下、OMC）と、所定の分散粒子径（PS）で油剤に酸化亜鉛を分散させたディスパーションとを併用した系の透過率スペクトルである。主に UVB 領域（290-320 nm）に強い吸収帯を有する OMC と UVA 領域（320-400 nm）に特徴的な吸収帯を有する酸化亜鉛を併用することで、UVB～UVA の幅広い領域を遮蔽することができる。ここで、各々のスペクトルを酸化亜鉛の分散粒子径の違いで比較すると、粒子径が大きくなるにつれ、UVA 領域の遮蔽能が顕著に向上していることがわかる。

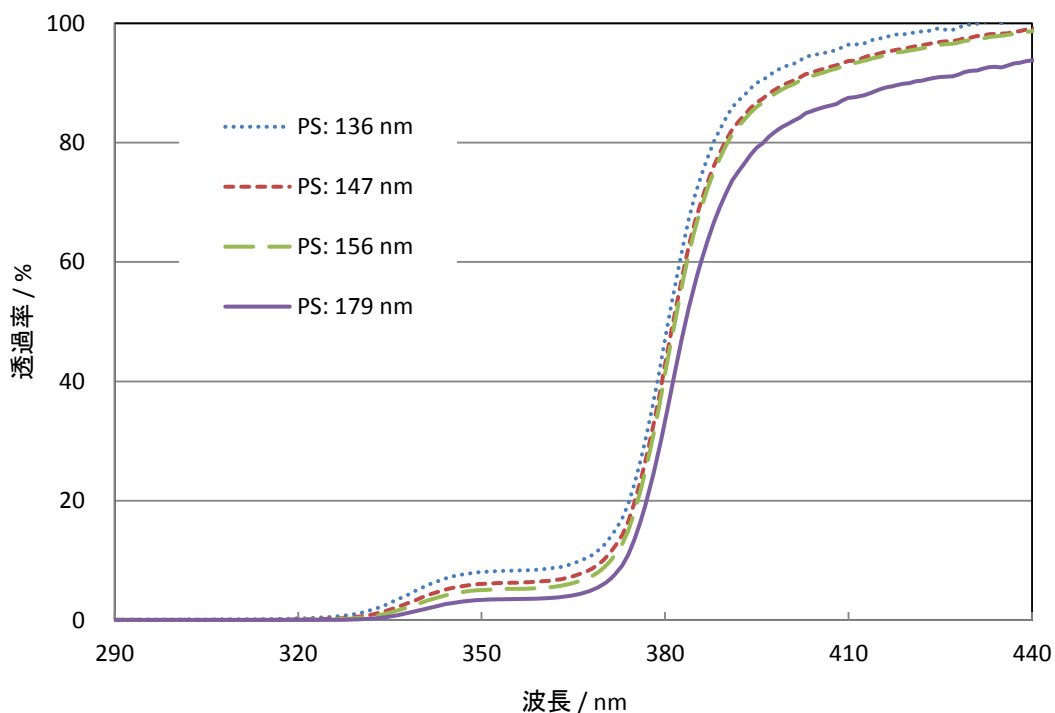


図 1 分散粒子径（PS）の異なる酸化亜鉛ディスパーションと OMC 併用系の透過率スペクトル

金属酸化物による紫外線防御では、それぞれ「吸収効果」と「散乱効果」という両面を有し、これらは粒子径に依存する³⁾。酸化亜鉛の場合、粒子径が約 120 nm のときに吸光度が極大値をとるが、これより大きくなると吸収よりも散

乱の寄与の方が大きくなることから UV 領域の吸光度は減少し、かつ可視光領域 (> 400 nm) の透過率も低下してしまうことが報告されている⁴⁾。一方、我々の開発したディスパーションは、狭い粒度分布で粉体を分散させており、平均粒子径も綿密に制御されている。そのため、狙った波長領域に対して無機粉体の「散乱効果」を選択的に発現させることができる。その結果、図 1 のスペクトルのように分散粒子径が 200 nm に近づいても可視光領域の透過率を大きく低下させず、かつ UVA 領域の遮蔽性を選択的に強化することができるのである。これまでの知見より、酸化亜鉛ディスパーションの平均粒子径は、150~200 nm に制御することで透明性を損なわず、かつ効率よく UVA 光 を遮蔽できることがわかっている。

[SPF50+, PA++++ 対応 OW サンスクリーン]

この結果をふまえ、分散粒子径を制御した 酸化亜鉛/パルミチン酸エチルヘキシル 分散型のディスパーション (以下、IOPP60ZSJ、KOBO ディスパテック 製) を用い、OW サンスクリーンを作製した。「SPF 50+, PA++++」の達成のため、OMC、酸化亜鉛の他、UVB 吸収剤であるオクトクリレン、UVA 吸収剤であるジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルを追加で配合した。また、ディスパーションとの比較のため、同種の表面処理酸化亜鉛をパルミチン酸エチルヘキシルにホモミキサーで事前に予備分散させ、製剤に配合したものを対照として作製した。表 1 にこれらのまとめと SPF、PA の測定結果を示す。

表 1 OW サンスクリーン (ディスパーション使用系とその対照)

	ディスパーション使用系	対照
紫外線吸収剤	メトキシケイヒ酸エチルヘキシル (9.0%) オクトクリレン (1.0%) ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル (2.8%)	メトキシケイヒ酸エチルヘキシル (9.0%) オクトクリレン (1.0%) ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル (2.8%)
酸化亜鉛の配合方法	ディスパーション: IOPP60ZSJ [成分] 酸化亜鉛 (10.0%) パルミチン酸エチルヘキシル ポリヒドロキシステアリン酸 トリエトキシカプリリルシラン (酸化亜鉛の表面処理)	事前に下記成分をホモミキサーで分散 (4,000 rpm で 3 分) [成分] 酸化亜鉛 (10.0%) パルミチン酸エチルヘキシル ポリヒドロキシステアリン酸 トリエトキシカプリリルシラン (酸化亜鉛の表面処理)
酸化亜鉛の分散粒子径	165 nm	~ 2 μm (多分散)
SPF, PA (<i>in vivo</i> 測定値)	SPF 73, UVAPF 26 [PA++++]	SPF 32, UVAPF 12 [PA+++]

* () 内: 製剤中の紫外線防御剤の配合濃度

酸化亜鉛をディスパーションにより配合した製剤とそうではない対照とでは、同じ紫外線防御剤の配合量にも関わら

ず、ディスパージョン使用系で圧倒的に高い SPF、PA 値を得られた。以上より、分散粒子径を適したサイズに制御することは、少ない紫外線防御剤の配合量で SPF、PA 値を向上させるうえで重要な技術であることがいえる。

3-2. WO サンスクリーン

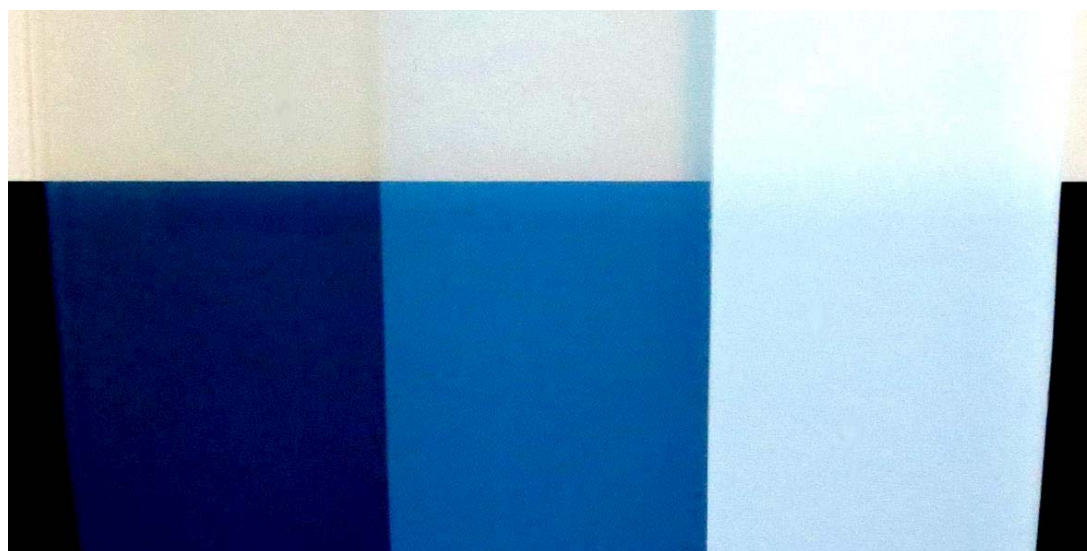
酸化チタンと酸化亜鉛を併用したノンケミカルタイプの油中水型（以下、WO）サンスクリーンの例を以下に示す。

[ノンケミカルタイプ]

サンスクリーン製品のうち、有機化合物の紫外線吸収剤を配合せず、無機粉体の紫外線散乱剤のみで紫外線防御能を持たせたタイプのものがあり、“ノンケミカル（紫外線吸収剤フリー）タイプ”と呼ばれて分類される。このようなタイプの製剤では、酸化チタンと酸化亜鉛を併用するケースが多いが、このとき酸化チタンは主に UVB 光の遮蔽を目的として、酸化亜鉛は UVA 光の遮蔽を目的として配合される。

[分散粒子径と透明性]

ノンケミカルタイプのサンスクリーンにおいて、特に懸念されるのが無機粉体による「白さ」である。「白さ」は、化粧下地やメイクアップ品においては肌のトーンアップやカバー力の付与として必要な要素であるが、こうした効果を持たないサンケア商品においては最も軽減したい問題点である。酸化亜鉛と酸化チタンを比較すると、酸化チタンは UVB 光の遮蔽能で圧倒的に優れるが、屈折率が高いため可視光の反射性も高く、白くなりがちである。また、先にも述べたように、こうした挙動は粒子径にも依存し、一般に、粒子径が 30 nm 以下の酸化チタンでは可視光の散乱性も低く透明性は高いが、粒子径が 200 nm を超えるとメイクアップ化粧料に使用される白色顔料としての特性を発揮するといわれる。図 2、3 に 酸化チタン/シクロペンタシロキサン 分散型の各種ディスパージョンをガラス板上に均一薄膜となるようにドローダウンして透明性を比較した写真と、それらの透過率スペクトルを示す。



	ディスパージョン a	ディスパージョン b	ディスパージョン c
一次粒子径	10 nm	15 nm	30 nm
分散粒子径	131 nm	130 nm	280 nm

図 2 各種酸化チタンディスパージョンの一次粒子径、分散粒子径と透明性（背景に白と黒に塗り分けた紙を挿入）

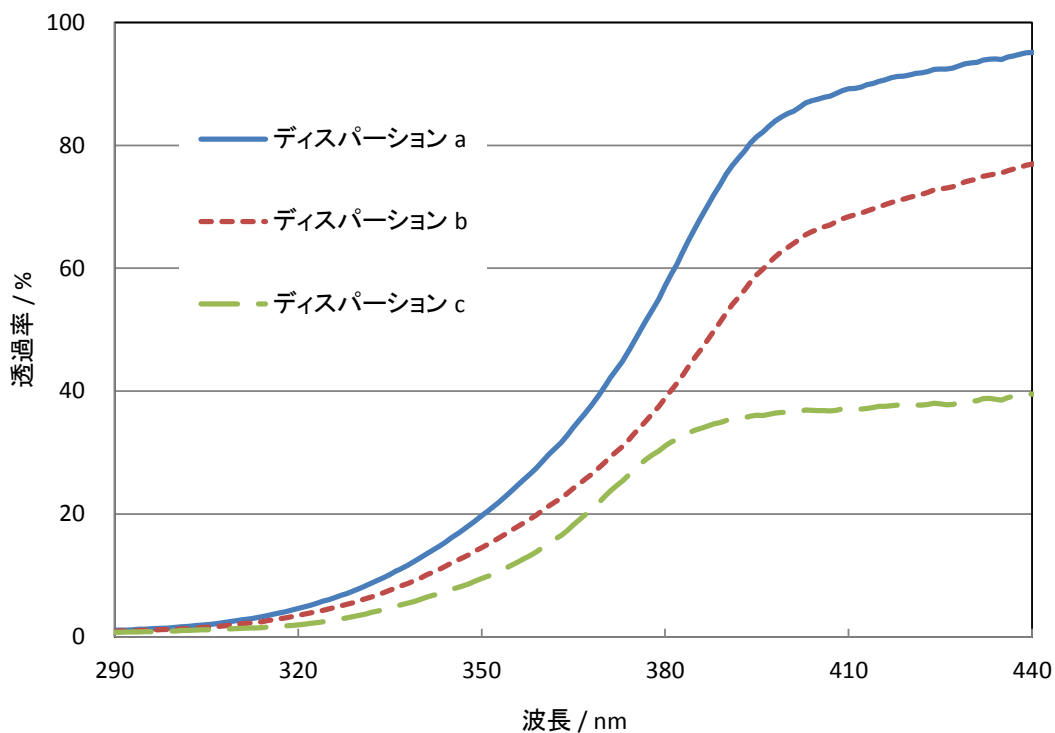


図3 各種酸化チタンディスパージョンの透過率スペクトル

これらの結果からわかるように、ディスパージョンの透明性や UV 遮蔽性は、分散させる無機粉体の一次粒子径、分散粒子径の違いの影響を受ける。これまでの知見より、酸化チタンディスパージョンの平均粒子径は、110~150 nm に制御することで透明性を大きく損なわず、かつ効率よく UVB 光 を遮蔽できることがわかっている。ここで、分散粒子径を 130 nm 程度に制御した酸化チタンディスパージョン a と b を比較すると、透明性は一次粒子径が小さい a の方が優れる一方、UVA 領域 (320-400 nm) 以上の遮蔽性は一次粒子径が大きい b の方が高いことがわかる。これは、粒度分布の差によるものと考えられ、一次粒子径の大きい b は a よりも粒度分布が広いことから、より長波長側の光を散乱していると推定される。

次に、ディスパージョン c であるが、こちらは顔料のような白さを有する一方、通常の顔料級酸化チタンとは異なり紫外光領域の遮蔽性も高いという特徴を持つ。一般に、サンスクリーン製剤に使用される微粒子酸化チタンの一次粒子の形状は縦軸と横軸の長さが異なる場合が多いが、c の一次粒子はほぼ真球状である。真球状の一次粒子は点接触で凝集して分散することから、主に面接触で凝集する縦横の長さが異なる一次粒子以上に、非接触の隙間空間を生じる。空間が生じれば、その分だけ光路が生まれ、吸収、散乱できる光の波長の領域は広がることになる。こうした理由で、ディスパージョン c は顔料的なカバー力と UV 遮蔽能を両立しているものと推定される。

[SPF 50+, PA++++ 対応 WO サンスクリーン]

上記で紹介した酸化チタンディスパージョンは、いずれも酸化チタン濃度に対して 2.5 ~ 4.0 倍の SPF 値を得られることを確認している。これらの酸化チタンディスパージョンと酸化亜鉛ディスパージョンとを組み合わせることによ

り、UVB～UVA の幅広い領域の遮蔽能を有する様々な製剤を作製することができる。表 2 にシクロペンタシロキサン分散型ディスパーションを用いて作製した製剤の例および SPF、PA の測定結果を示す。

表 2 WO サンスクリーンの例

製剤タイプ	SPF, PA (<i>in vivo</i> 測定値)	配合ディスパーション (KOBO ディスバテック製)			
		名称	一次粒子径	分散粒子径	UV 遮蔽成分
ミルク	SPF 62	CM3K40VMJ*1	10 nm	131 nm	酸化チタン (9.3%)
	UVAPF 23 [PA++++]	CM3K50XZ4J	20 nm	173 nm	酸化亜鉛 (16.8%)
BB クリーム	SPF 62	CM3K50TQJ*2	30 nm	280 nm	酸化チタン (13.1%)
	UVAPF 23 [PA++++]	CM3K65FZS	60 nm	230 nm	酸化亜鉛 (9.0%)

*1 図 2, 3 のディスパーション a、*2 図 2, 3 のディスパーション c

4. おわりに

酸化チタン、酸化亜鉛のディスパーションは、使用する粉体の一次粒子径や分散粒子径により、様々なパターンの UV 遮蔽挙動を示す。この特徴を生かすことで、紫外線吸収剤との併用系からノンケミカル処方まで、様々なタイプの製剤において高い SPF、PA 値を達成させることができる。今後、本稿にて紹介を行った無機系 UV 遮蔽ディスパーションが、サンケア商品のさらなる高機能化や多様化に貢献できることに期待する。

参考文献

- 1) 飛田 成史 他, *オレオサイエンス*, **7** (9), 363 (2007)
- 2) C.Bonda, *Cosmetic & Toiletries*, **123** (2), 49 (2008)
- 3) P.Stamatakis *et al.*, *J.Coat.Technol.*, **62** (10), 95 (1990)
- 4) 鈴木 裕二, *Fragrance Journal*, **23** (3), 62 (1996)

(English Title) Sophisticated and convenient inorganic UV shield dispersion

Abstract: While formulating sunscreen with dispersions of inorganic powder such as titanium dioxide and zinc oxide, their primary particle size and particle size affect the behavior of UV blocking power and visible light scattering. By controlling particle size of titanium dioxide and zinc oxide correctly, high UV protection and high transparency can be achieved. This is why our sophisticated inorganic UV shield dispersions are convenient and suitable for a wide range of formulation types such as OW sunscreen and BB cream.

Key words: sunscreen, UV shield, dispersion, titanium dioxide, zinc oxide