

粒子径がサンスクリーンの性能に与える影響

Yun Shao, Ph.D. and David Schlossman, Kobo Products, Inc., USA

(本資料は、1999年 PCIA Conference での KOBO Products 社の発表を (株) KOBO ディスバテックが編集・翻訳したものです。内容については当社が信頼できると判断した情報に基づき作成されておりますが、その正確性・完全性を保証するものではありません。)

1. 序論

紫外線は地球表面に届く太陽放射のうち 10% を占め、その波長により UVC(200-290nm)、UVB(290-320nm)、UVA(320-400nm) に分類される。UVC はもっとも大きなエネルギーを持つが、成層圏のオゾン層で完全に吸収される。UVB はもっとも肌にダメージを与える紫外線であり、真皮までは到達しないが、表皮を通過し、日焼け・悪性黒色腫・皮膚がんといった太陽光からの重大な副次的影響を引き起こすⁱ。UVA はもっとも長い波長で、もっとも小さなエネルギーである。しかしながら、昨今、UVA が UVB の 100 倍の強度を持ち、UVB の届かない真皮の中まで到達することから、その潜在的な危険性について認識されてきている。UVA は肌の即時黒化・光老化を引き起こすⁱⁱ。

無機系のサンスクリーンでは微粒子の酸化チタンおよび酸化亜鉛を使い、これらの吸収・散乱効果によって紫外線を弱める。これらの物質は化学的にも、物質的にも安定・不活性であり安全性も極めて高い。これらのサンスクリーンに処方される微粒子は紫外線と同時に可視光についても散乱するため、肌に塗るといわゆる“白浮き”がみられ、サンスクリーン製品の塗布感と効果に影響を与える。

紫外線を弱める効果のある酸化チタンと酸化亜鉛は通常、非常に小さな一次粒子径を持っており、これらは原子または分子結合による結晶構造をもち、物理的に極端な力を加えない限りはそれ以上小さくなることはない。作業行程中でいくつかの一次粒子径の粉体が集まって凝集体を作り、通常はそれらが集まりさらに大きな塊となっている。可視光を散乱し、白浮きさせるのはこれら大きな塊の存在である。そのため、この塊から、凝集体・もしくは一次粒子径までのサイズリダクションの方法と、粒子径と紫外線遮蔽能力との関係性についての知見が重要となる。

2. サイズリダクションと白浮き

2.1 粉体濃度とサイズリダクション

酸化チタンと酸化亜鉛を液中に分散させるために、ミキサーやホモジナイザーを使用すると緩い凝集体を崩すことはできるが、せん断力は不十分であり、それ以上粒子径を小さくすることはできない。ボールミルはメディア（ビーズ）と粒子、そして

粒子同士の衝突により凝集体を壊していく。粉体濃度を上げることで粉体同士の衝突を増やす、または機械の出力を高めることで粒子径を小さくすることになる。また、粉体濃度を上げることで粘度が上昇し、再凝集を防ぐ効果がある。

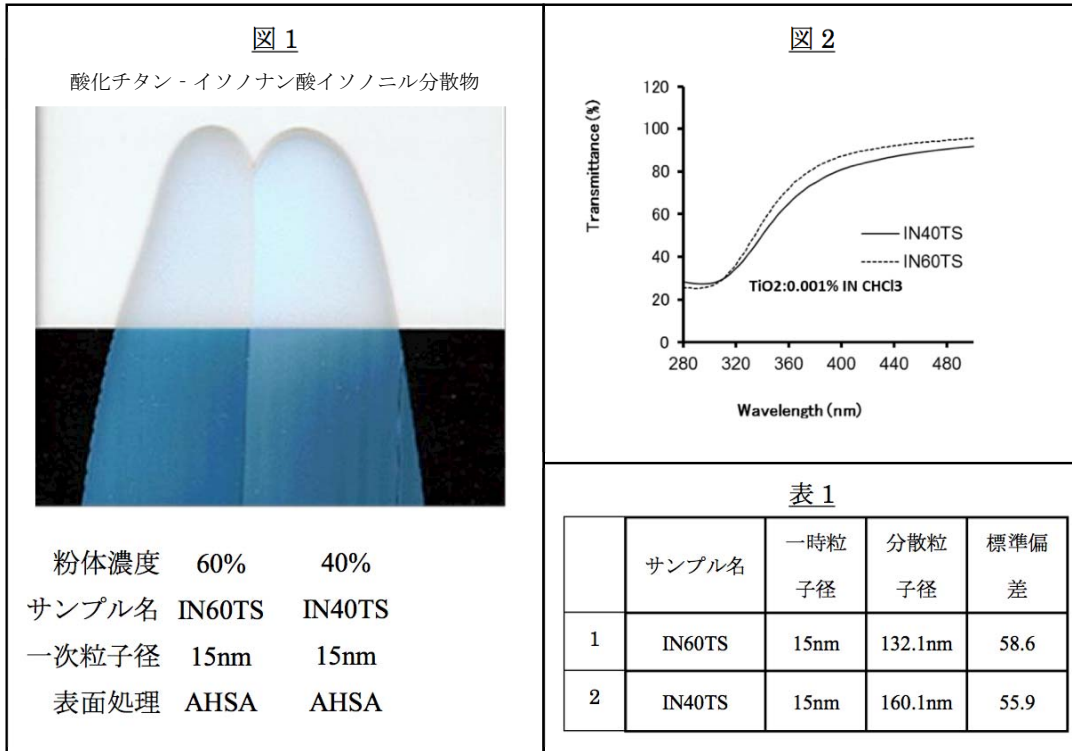


図 1 は粉体濃度以外ほぼ同一の処方及び条件で製造した 2 つの分散物を比較した画像である。ドローダウンを比べると粉体濃度 60%の分散物の方が明らかに透明であり表 1 のデータから粉体の分散粒子径も小さいことがわかる。また、図 2 の透過曲線を見ると 60%分散物は 40%分散物よりも可視光領域での透過率は高く、310nm 以下の紫外線をより遮蔽しているおり、UVB 防御性能が高いことがわかる。

理論上でも我々の実験からも最大のサイズリダクションは最大の粉体濃度の場合によってのみ可能となることがわかっている。このことから、白浮きしないサンスクリーン製剤には高濃度の分散物が必要不可欠であることがわかる。高濃度で、かつ作業工程において十分な流動性をもった分散物の設計には以下の要因を考慮する必要がある。

A) 表面処理

未処理の酸化亜鉛および酸化チタンの表面は親水性であり、水系の媒剤に容易に分散できる。しかしながら、非水系の媒剤に対しては、媒剤が凝集体の中に浸透することができないため粉体を濡らすことができず、分散させることができない。表面処理は無機粉体の分散性と湿潤性能を劇的に向上させる。

水酸化アルミナおよびステアリン酸処理(ASHA: Aluminum hydroxide and stearic acid)は紫外線防御用途の酸化チタンに用いられる表面処理で最も一般的である。この処理は最少の粉体粒子径を得るために湿式工程により処理される。このほかにも多くの有機物質が分散性を向上させるための表面処理に用いられている。表 2 は一般的な表面処理の表である。

表 2

有機表面処理剤		
親油性処理	疎水性処理	疎油性・疎水性処理
<ul style="list-style-type: none"> ・ 金属石鹸 ・ トリイソステアリン酸イソプロピルチタン (ITT) ・ レシチン 	<ul style="list-style-type: none"> ・ メチコン ・ ジメチコン ・ トリエトキシカプリルシラン 	<ul style="list-style-type: none"> ・ フルオロ (C 9 - 1 5) アルコールリン酸

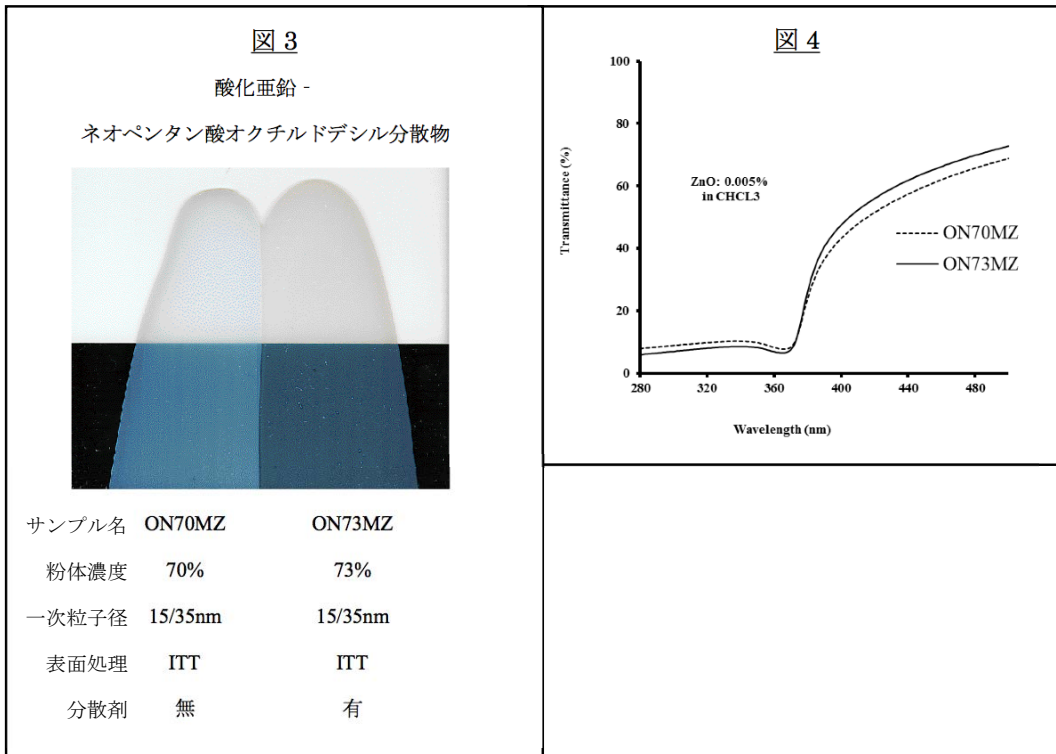
例えば、未処理の酸化チタンをミネラルオイルに分散させる場合 40%の粉体濃度までは分散させられるが、この分散物は非常に粘度が高いペーストになる。この酸化チタンを表面処理した場合、吸油量が劇的に低下し、80%まで粉体濃度を上げることができ、しかもその粘度は未処理の分散物と比べて緩やかであり、作業が楽である。

B)分散媒

高い分散性と粉体濃度を得るためには、粉体表面処理の性質と溶媒の性質の相性が良いことが必須である。ITT 処理粉体はエステル油との相性が良いが、分散媒がシリコンの場合はメチコン処理粉体が最適である。フルオロ (C 9 - 1 5) アルコールリン酸は表面張力が非常に弱いという特徴から、シリコンでのみ良い分散ができると考えられる。

C)分散剤

分散剤の選択は極めて重要である。適した分散剤の選択は粉体を分散媒に分散することを助け、分散の時間の短縮と分散性を向上させる。分散剤は静電反発力もしくは立体障害により、粘度を下げ、かつ安定的な分散物の安定化を可能にする。図 3 は分散剤を使用した分散物と使用しない分散物のドローダウンを比較した写真であり、分散剤が透明性と紫外線透過率に大きな影響を与えることがわかる。



2.2 一次粒子径、透過率と UVA 遮蔽力

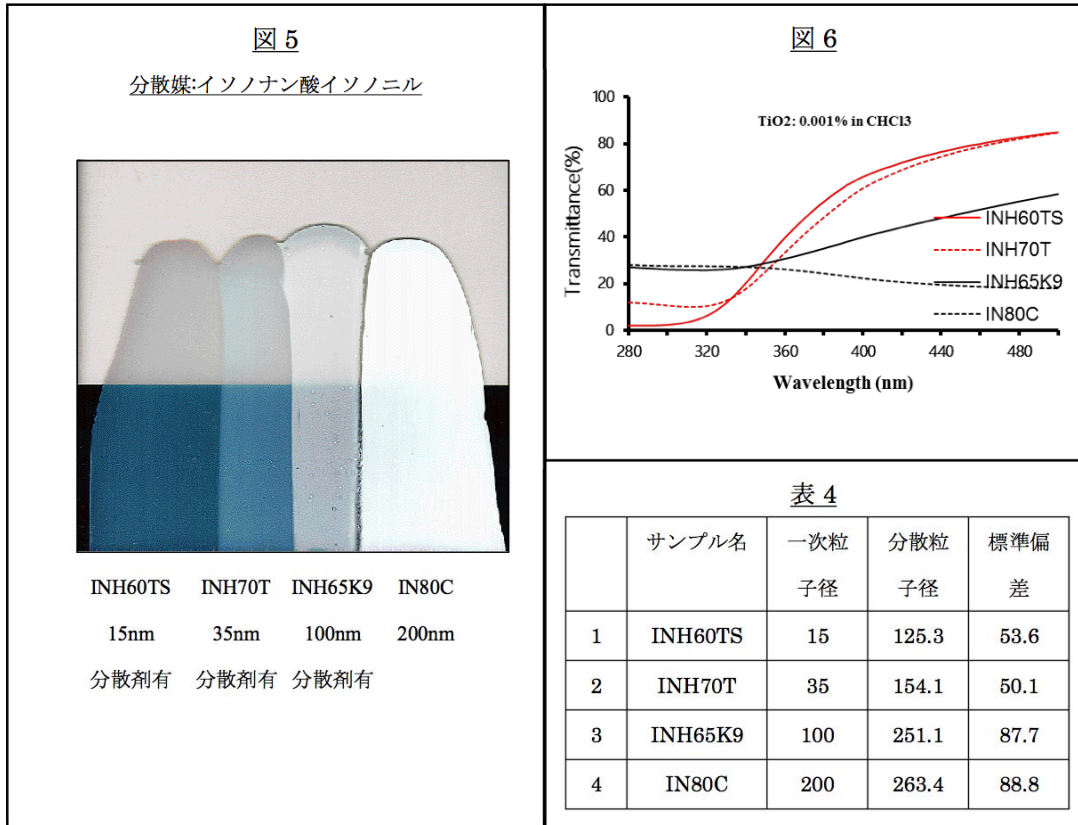
酸化チタン、酸化亜鉛ともに様々な一次粒子径のものが市場で供給されており、その一次粒子径によりいくつかのグレードに分けられる。しかしながら、実際に光と作用する粒子はもっと大きく、これは焼成法により製造された粉体に顕著である。

表 3.

	酸化チタン				酸化亜鉛		
	顔料	微粉	微粒子		顔料	微粉	微粒子
			小	中			
一次粒子径	>200	60-100	15-35	35-60	>200	60-200	15-35
形状	球状	球状・ 扇形など	針状	球状 その他	粗い粒子	粗い粒子	粗い粒子

図 5 からは一次粒子径の違いによる透明性の違いが明確に分かる。すべてのサンプルは配合できる最大の粉体を分散させ、最少の粒子径まで小さくしている。一次粒子径の小さな粒子は高い透明性をもち、大きな粒子の透明性は低いことが分かり、これは透過率曲線 (図 6) からもその傾向がわかる。INH60TS は UVB 遮蔽性が最も高く、かつ可視光領域の透過率も高い。より大きな一次粒子径を持つ INH70T を INH60TS と比較すると、UVB 領域は INH60TS より透過させるが、UVA と可視光

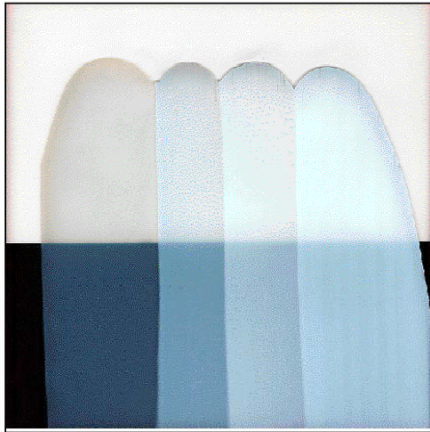
領域では透過率が低い。このことから、UVB 遮蔽性能では劣るが、UVA 防御性能は高いことが期待できる。



酸化亜鉛で実験を行った場合でも同様の傾向がみられる。4つの酸化亜鉛分散物を同一の条件でミル処理すると最小の一次粒子径を持つ分散物が最も高い透明性を持っていた。また、透過曲線を見ると、小さな一次粒子径ほど少ないUV透過率をもち、UVA、UVB 遮蔽能力が高いことが示唆された。

図 7

酸化亜鉛分散物
(分散媒:イソノナン酸イソノニル)



INH73MZ INH80DZ INH80ZC INH80CZ
15/35nm 60nm <200nm <200nm

* 全て ITT 処理粉体を分散し、分散剤を添加している。

図 8

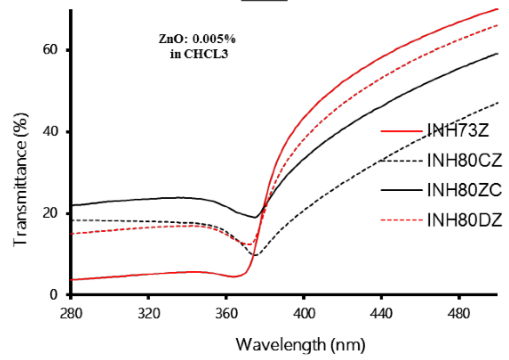
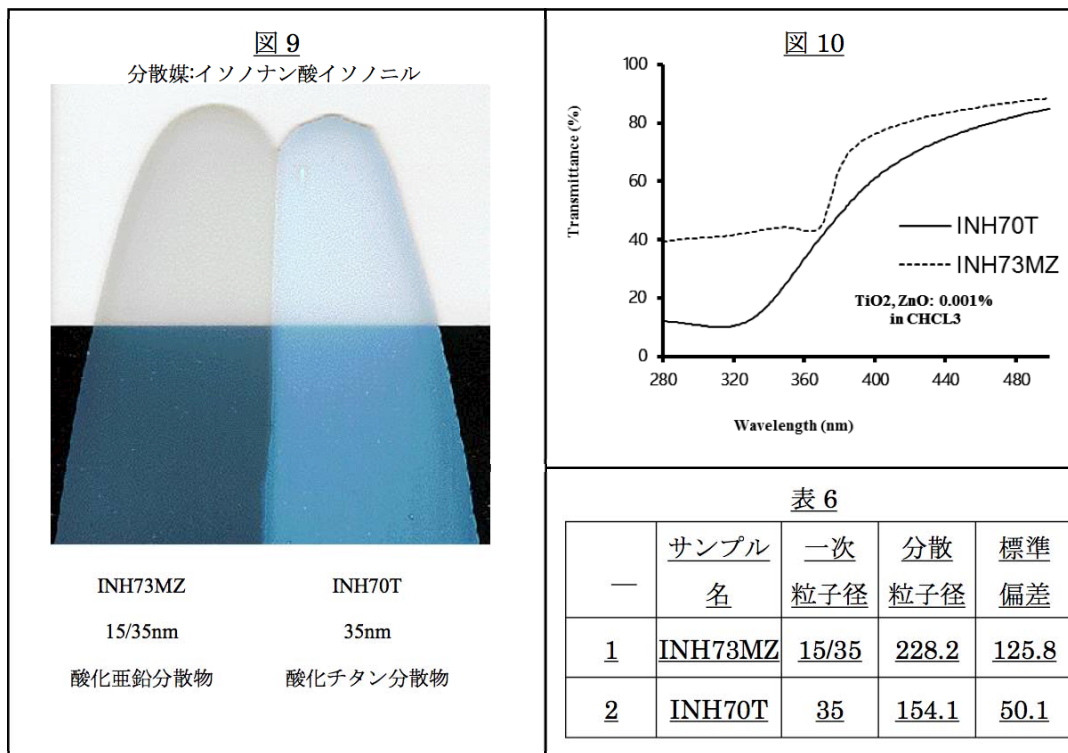


表 5

	サンプル名	一次粒子径	分散粒子径	標準偏差
1	INH73Z	15/35	228.3	125.8
2	INH80DZ	60	246.0	129.6
3	INH80ZC	<200	263.6	98.3
4	INH80CZ	<200	292.2	106.6

2.3 屈折率と白浮き



酸化チタンの屈折率はルチル型で 2.67、アナターゼ型で 2.52 である一方、酸化亜鉛の屈折率は 1.99 と低い。散乱の強さは粒子と分散媒の屈折率に比例するため、酸化亜鉛の透明性は酸化チタンの透明性よりも高い。図 9 は粒子径の近い酸化亜鉛と酸化チタンの分散物の透明性を比較したものである。酸化亜鉛の分散粒子径は酸化チタンよりも大きいにもかかわらず、透明性が高いことがわかる。しかしながら、透過曲線を見ると酸化チタンは UVB 領域のみならず、UVA 領域においても高い遮蔽能力があることがわかる。

3. 粒子径と紫外線防御

3.1 UVB 防御 (SPF: Sun Protection Factor)

酸化チタンは 405nm 以下の波長の光線を吸収する。酸化チタンの屈折率が高いため、散乱効果が強い。散乱と吸収はともに紫外線を弱めるために重要であるが、散乱と吸収の働きが起こる波長は異なる。Stamatakisⁱⁱⁱの理論的計算および坂本ら^{iv}の実験データによればサブミクロンの酸化チタンの UVB 遮蔽は吸収によって引き起こされる一方、UVA 遮蔽は散乱によって行われている。言い方を変えれば、酸化チタン

は UVB 吸収剤であり、かつ UVA 散乱剤であるということになる。

図 6 及び表 4 から小さな粒子径の方が UVB を弱める効果が高い。粒子径が大きくなると紫外線は主に粒子径の外側によって吸収され、内部は有効に働いていない。粒子径が小さくなるということは表面積が大きくなるため、酸化チタンがより紫外線に対して暴露することとなり、紫外線を弱める効果は高くなる。また、粒子径が大きくなることによって肌をカバーする面積が広がる効果もある。このように、粉体濃度が同じである場合、粒子径が小さな粉体を使用している方が UVB 防御性能に優れており、高い SPF 数値が出る。表 7 は KOBO Products 社のハイソリッドディスパーションを使用したサンスクリーン製剤を使った vivo 実験結果であり、この説を裏付けるものとなっている。適切な分散物を使用した良い処方では SPF 数値を容易に引き上げるのである。

表 7

サンプル名	粉体情報		分散物		粉体濃度	SPF
	粉体	一次 粒子径(nm)	分散物名	分散 粒子径(nm)		
3103/2(o/w)	酸化チタン	15	INH60TS	125.3	10.49	50
2589/3(o/w)	酸化チタン	15	INH60TS	125.3	10.49	41.2
2504/2(w/o)	酸化チタン	15	IN60TS	132.1	10.49	37.5
2550/5(w/o)	酸化チタン	15	IN60TS	132.1	8.47	37.5
	酸化チタン	35	IN50TM	194.6	1.96	
2550/2(w/o)	酸化チタン	15	IN60TS	132.1	6.24	30.5
	酸化チタン	35	IN50TM	194.5	4.23	
3103/4(w/o)	酸化チタン	35	INH70T	154.1	10.29	28.4
2577/1(w/o)	酸化亜鉛	35	INH73MZ	228.2	14.97	14
3120/2(w/o)	酸化亜鉛	60	INH80ZC	263	16.00	12.6

* Consumer Product Testing 社で測定

酸化亜鉛については、紫外線の吸収効果が 380nm よりも長い波長の紫外線にしか作用しない。酸化亜鉛の屈折率は少ないため、主として吸収効果が UVA、UVB 波長を弱めることに貢献する。Stamatakis⁹らの研究は、酸化亜鉛の吸収性能は粒子径が小さくなるにつれて高くなることを示している。上述した通り、粒子径が小さくなるほど SPF が高くなるという結果は酸化亜鉛にも適用できる。酸化亜鉛の UVB 吸収性能は酸化チタンに比べて大きく劣ることから、酸化亜鉛のサンスクリーンは SPF 数値

が低いことが予想される。(SPF 数値は条件によって変動する。)

3.2 UVA 防御 (PFA)

INH70T は INH60TS よりも大きな粒子径を持っているにもかかわらず、UVA の防御性能が高い (図 6 参照)。これは 330-350nm の散乱が適切とする坂本ら^{iv}の研究結果と相反する。我々の実験結果から推察されるのは UVA の短波長よりの領域においても、紫外線を弱めるためには散乱が重要な要素であるということである。経験則上、散乱効果が最大限になるのは粒子径の直径が、散乱される光の波長の半分のときである^{vi}。INH60TS の粒子径は UVA 波長を散乱させるには小さすぎたと考えられるのである。加えて、散乱の強さは大きく、重い粒子の方が小さな粒子径のものよりも強くなる。この結果、高い UVA 防御性能を得るには酸化チタンを小さくしすぎることはできず、SPF 数値と透明性のある程度犠牲にする必要があるのである。

酸化亜鉛の粒子径も当然 UVA の防御性能に大きく影響を与える。小さな粒子径の方が高い吸収効果であり PFA 数値が高い。

表 8

サンプル名	粉体情報		分散物		粉体濃度	PFA 数値
	粉体	一次粒子径(nm)	分散物名	分散粒子径(nm)		
2577/1(w/o)	酸化亜鉛	15/35	INH73MZ	228.2	14.97	7.5
3103/3(o/w)	酸化亜鉛	15/35	INH73MZ	228.2	14.90	7.5
3119/1(w/o)	酸化亜鉛	<200	INH80ZC	292.2	14.97	5.83
3103/4(w/o)	酸化チタン	35	INH70T	154.1	10.29	6.75
3103/2(o/w)	酸化チタン	15	INH65TS	125.3	10.49	4.5

一般的に酸化亜鉛は UVA の吸収性能が高いことから、UVA 防御性能において酸化チタンよりも優れている。しかしながら、慎重に粒子径をコントロールし、適切なサイズに調整された酸化チタンは、酸化亜鉛と同等の防御性能を持つ。

事実、中程度の粒子径の酸化チタン分散物 (INH70T) は単位濃度当たりの PFA 数値が高い。

4. in-vivo テストと in-vitro テストの比較

サンスクリーン製剤の評価測定は、試験方法の正確性に依存している。数名の被験者にテストする方法が伝統的に行われている。しかし、この方法には時間と費用が掛かるため、in-vitro による試験が開発され、より短期に安価な試験が提供できるよう

になっている。これまで示した処方を **in-vitro** 試験で測定した結果が表 9 および 10 である。

特に SPF 数値 **in-vivo** と **in-vitro** の試験結果に相関関係を見つけるのは難しい。In-vitro 試験によって SPF 数値を予測することの難しさは他の研究者も指摘しているところである vi,vii。一方 PFA 数値においては **in-vivo** と **in-vitro** に相関関係が認められ、その結果には信頼性がある。しかしながら、ZnO の処方(3103/3 及び 2577/1 VS 31208/2)については実験結果と異なる結果が出ている。3120/2 は **in-vivo** で SPF・PFA 数値ともに低い値がでていた。しかし、**in-vitro** でテストを行うと、不正確に高い数値がでるのである。

表 9

処方名	粉体	粉体濃度	分散粒子径	in-vivo SPF	in-vitro SPF	
					IMS*	CPTC
3103/2(o/w)	酸化チタン	10.49	125.3	50.0	40.4	24.7
2504/2(w/o)	酸化チタン	10.49	132.1	37.5	73.4	59.3
2550/2(w/o)	酸化チタン	6.24	132.1	30.5	45.1	42.2
	酸化チタン	4.23	194.5			
3103/4(w/o)	酸化チタン	10.29	154.1	28.4	65.2	50.2
3103/3(o/w)	酸化亜鉛	14.97	228.2	16.0	11.5	16.2
2577/1(w/o)	酸化亜鉛	14.97	228.2	14.0	22.3	22.3

表 10

処方名	粉体	粉体濃度	分散粒子径	in-vivo PFA	UVA/UVB 比率	
					IMS*	CPTC
2577/1(w/o)	酸化亜鉛	14.97	228.2	7.50	0.71	0.72
3103/3(o/w)	酸化亜鉛	14.97	228.2	7.50	0.74	0.70
3120/2(w/o)	酸化亜鉛	14.97	263.0	4.73	---	0.83
3103/4(w/o)	酸化チタン	10.29	154.1	6.75	0.64	0.69
3103/2(o/w)	酸化チタン	10.49	125.3	4.50	0.45	0.55
2504/2(w/o)	酸化チタン	10.49	132.1	3.05	0.47	0.61
2550/2(w/o)	酸化チタン	6.24	132.1	3.05	0.56	0.60
	酸化チタン	4.23	194.5			

5. 白浮きの検証

上述した処方については、黒人、アジア人、ヒスパニック系、白人の肌に塗布して視覚的に白さをチェックした。粒子径の小さい酸化亜鉛の処方（2577/1 と 3103/3）については全てのスキントイプにおいて白さはなかった。酸化チタンで最小の粒子径の処方（3103/2）についても白さはごく僅かであったが、酸化亜鉛の処方ほどの透明性はなかった。その他、粒子径の大きな酸化亜鉛・酸化チタンについては程度は異なるが、白さがみられた。

6. 結論

高濃度に粉体を配合することは粉体のサイズリダクションに必須である。粉体・表面処理・分散媒・分散剤は慎重に適切なものを選ぶ必要がある。UVB の防御は主に酸化チタンの吸収作用によるものであり、SPF 効果・透明性を高めるためには酸化チタンのサイズは小さく（理想的には 140nm 以下）にする必要がある。

酸化チタンは UVB に対して強力な防御性能を持つが UVA 防御性能を持たせるには散乱効果が重要になってくるので、粒子径を大きめにする必要がある。適切な粒子径の酸化チタンは UVA 防御においても非常に優れている。酸化亜鉛の紫外線防御は主として吸収作用により行われるものであるから、粒子径が極めて重要になる。酸化亜鉛は SPF 数値が低くなりがちだが、UVA の防御に対しては非常に有効である。

ⁱ N. J. Lowe and J. Fredlander, Sunscreens: Rationale for Use to Reduce Photodamage and Phototoxicity, *Sunscreens*, 2nd Ed. (N. J. Lowe, N. A. Shaath and M. A. Pathak eds). Marcel Dekker Inc., New York, p35-58, 1997

ⁱⁱ L. H. Kligman and A. M. Kligman, Ultra Radiation-Induced Skin Aging, *Sunscreens*, 2nd Ed. (N. J. Lowe, N. J. Shaath and M. A. Pathak eds). Marcel Dekker Inc., New York, p117-137, 1997.

ⁱⁱⁱ P. Stamatakis and B. R. Palmer, *J. Coating Tech.* , Vol. 62, No. 789, p95, October, 1990

^{iv}M. Sakamoto, H. Okuda, H. Futamata, A. Sakai and M. Iida, *J. Jpn. Soc. Mater.* (Shikizai), 68 (4), P 203- 210, 195

^{vi} D. Flairhurst and M. A. Mitchnick, Particulate Sun Blocks: General Principle, *Sunscreens*, 2nd Ed. (N. J. Lowe, N. A. Shaath and M. A. Pathak eds). Marcel Dekker Inc., New York, p313 - 352, 1997

^{vii} K. A. Kelly, G. D. Ewing, S. H. Dromgoole, J. L. Lichtin and A. A. Sakr, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 44, p 139 – 151, May/June 1993.