

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H00963

研究課題名(和文)生活空間の彩りを広げる天然色素を用いた安全・安心なフルカラー型着色材の創製

研究課題名(英文) Development of a safe full-color domestic-life colorant made of naturally occurring dyes

研究代表者

河野 芳海 (KOHNO, Yoshiumi)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：50334959

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：安全性の訴求から、着色剤の天然色素への切り替えが進んでいるが、合成品と比べて天然色素は安定性に劣り、また資源的に豊富な色素が限定的で発色が限られるという問題がある。本研究では、天然の無機層状化合物である粘土層間に天然色素 カロテンを複合化して安定性を向上させ、かつ、複合化の条件制御により三原色の発色を実現しフルカラー表現を可能とした。また、層間に色素とともに適切な安定化剤を含ませることで、色素分子の酸化劣化を抑制し耐久性を大幅に向上できることを示した。こうして得られた カロテン/粘土複合体を種々のポリマーと加熱混練し、条件を整えればプラスチックの着色剤として使用可能であることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

通常では不安定な天然色素 カロテンを、天然に産出する粘土の層間に取り込み複合化することで、大幅な安定性の向上を実現した。複合化の条件によって、カロテンの色を黄色から赤色に調整できた。また、カロテンに酸を作用させると青色化し、これも、同様に粘土との複合化により安定性を維持できた。以上より色の三原色を表現できる安定な着色材としての複合体を得た。さらに、これらが一部のプラスチック素材の着色に使えることを示した。

研究成果の概要(英文)：From the viewpoint of safety, the shift to naturally occurring dyes for colorants is progressing. However, natural dyes are generally inferior in stability compared to synthetic products, and abundant natural dyes are limited and short to express full-color. In this study, the natural dye  $\beta$ -carotene was intercalated between clay layers to improve its stability. In addition, the condition of the intercalation was found to control the color of the intercalated  $\beta$ -carotene; the three primary colorants were developed, and full-color expression was realized. It was also shown that by including an appropriate stabilizer together with the dye between the layers, the oxidative deterioration of the dye molecules could be suppressed to show significantly improved durability. The  $\beta$ -carotene / clay composite materials thus obtained was heat-molded with various polymers, and it was confirmed that those composite materials could be used as a colorant for some plastics under proper conditions.

研究分野：無機有機複合体

キーワード：天然色素 粘土鉱物 有機修飾 安定化 耐久性 着色材料 三原色 プラスチック

### 1. 研究開始当初の背景

彩色は豊かな生活の演出に大切な役割を持つ。合成着色料は、安価で化学的な安定性が高く、種類も豊富なため、現在、一般的に広く用いられている。一方で合成着色料は人体や環境に対して有害なものが多いため、特に人体に直接関与する食品や化粧品などの分野では、より安全な天然色素への切り替えが指向されている。しかし、合成品に比べ、天然色素は安定性に劣るうえ、色が薄く、また色の種類も限定されていることから、耐久性や着色度、演色性の向上が強く望まれている。そこで本研究では、天然色素を無機材料と複合化することで、その安定性の向上を目指した。天然色素としてはカロテノイド系色素のみを用いて、複合化の条件により発色を制御し、フルカラーの表現を検討した。

### 2. 研究の目的

本研究では、粘土層間に天然カロテノイド系色素を導入してフルカラーの表現を実現する色材の開発を目的とした。原料には天然由来のものを使用し、人体や環境に優しい着色材料を創製して色彩豊かな生活空間の演出を指向した。

カロテノイド系色素は、本来は赤～黄色を示すものであるが、酸の作用により青色を発色させ、これを無機材料と複合化して安定に維持することを目指した。これにより、赤・青・黄色の三原色を表現可能とし、フルカラー色材としての応用が可能となる。そこで実用化の基本例として、種々のポリマーと複合体を混練し、プラスチックの着色剤としての応用の可能性を確認することとした。

### 3. 研究の方法

カロテノイド系の天然色素として、最も代表的な色素である カロテンを用いた。複合化する粘土としては天然に産出するモンモリロナイト (KF) を採用した。モンモリロナイトの層間に含まれるナトリウムイオンは他のカチオンで容易に交換できる。カロテンは強い疎水性色素であることから、極性空間である粘土層間へスムーズに導入するために、粘土層間をカチオン性の界面活性剤で予めイオン交換し有機修飾した。

カロテンを青色化するために、有機修飾粘土の層間に種々の有機酸を導入して複合化させた。カロテンとの複合化方法は、色素の有機溶剤溶液と粘土を混合し自発吸着させるほか、色素粉末と粘土とを直接混合して疎水相互作用での吸着複合化を試みた。粘土との複合化のみでは不足する安定性向上効果を補うために、色素の酸化劣化を防止する安定化剤を共挿入して安定化を促した。得られた色素/粘土複合体粉末を種々のポリマーと混合して熔融整形し、ポリマーが自立膜として成形可能であることと、混練した色素複合体が十分な着色度を保つことを確認した。さらに、可視光および紫外光照射下での安定性を測定し、プラスチックの着色剤としての実用性を評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) 固体酸性を付与した粘土との複合化による カロテンの青色化

カロテン (BC) は非常に疎水性が強いため、粘土 KF 層間に導入するためには粘土層間を予め界面活性剤で有機修飾し、層間空間を疎水性としておく必要がある。いっぽう、通常は黄色～赤色となる BC は、強い酸の作用によりプロトン化されて青色を呈する。この作用を粘土層間で実現するため、有機修飾した粘土層間に酸性物質を共存させ、層間での BC の青色化を試みた。

有機修飾した粘土層間に導入する酸性物質も疎水性である必要があるため、候補として p-トルエンサルホン酸 (p-TSA) とカンファスルホン酸 (CSA) を選定した。図 1 に、有機修飾粘土 (2C18KF) に p-TSA および CSA を導入し、そこへさらに BC を導入した複合体の拡散反射 UV-Vis スペクトルを示す。いずれの試料でも BC の青色化は確認されたが、青色化しない BC もかなりの量が残存し、複合体は鮮やかな青色を呈しなかった。

そこで、予め BC を強酸で青色化し (b-BC) これを粘土 KF 層間にカチオン交換で導入する方法を試みた。種々の量のトリフルオ

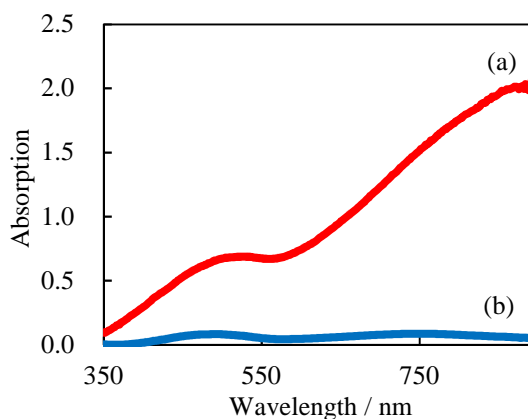


図1 有機修飾粘土 2C18KF の層間に(a) p-TSA, および(b) CSA を導入後、さらに BC を複合化した複合体の拡散反射 UV-Vis スペクトル。

口酢酸 (TFA) を BC 溶液に加えて b-BC とした後に KF を加えて複合化した試料の拡散反射スペクトルを図 2 に示す。複合体中に青色化しない BC の残存は抑制され、鮮やかな青色の発色が得られた。また、BC に対して青色化のために添加する酸量が増すにつれて、極大吸収波長の短波長シフトが見られたが、これは BC がプロトン化して青色を呈するようになった b-BC に、さらに過剰のプロトンが付加するためと推測した。

続いて、こうして得られた b-BC/KF 複合体の耐光性を測定した。室温においてハロゲンランプからの 80 klx の可視光を照射した結果、通常の BC と同様に、KF 層間に複合化することで退色が大きく抑えられて安定性が向上することが分かった。

以上より、適切な種類と量の酸を作用させて青色化した BC を KF と直接複合化することにより、b-BC が層間に取り込まれ、耐久性の向上した青色の複合体が得られることを見出した。

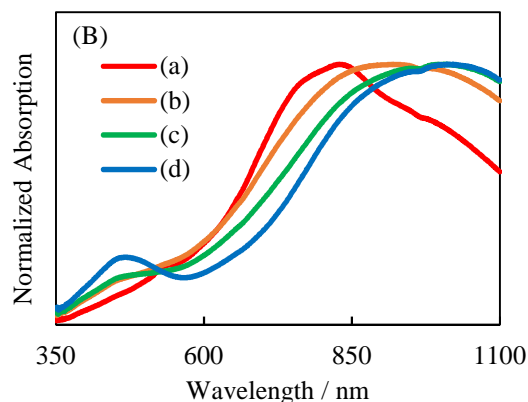


図 2 TFA により青色化した b-BC を KF 層間に導入した複合体の拡散反射 UV-Vis スペクトル。BC 溶液 (0.36 mg/15 mL) に対する TFA 添加量は (a) 100  $\mu\text{mol}$ , (b) 50  $\mu\text{mol}$ , (c) 10  $\mu\text{mol}$ , (d) 2.5  $\mu\text{mol}$  とした。

### (2) 疎水相互作用を活用した色素複合体発色の鮮明化

粘土層間を界面活性剤で有機修飾すると、疎水性の BC との間で強い疎水相互作用が働き、BC 分子が積極的に KF 層間に複合化されることが分かった。特に、BC 粉末に微量のヘキサンなどの溶媒を添加することで、有機修飾 KF 層間への BC 分子の移行が著しく促進され、短時間の混練により鮮やかな発色を示す複合体が得られることを見出した。

KF 層間を有機修飾するカチオン性界面活性剤の有するアルキル基の長さ和本数により、層間の疎水性度が制御可能である。例として、アルキル鎖が 1 本の界面活性剤で有機修飾した C16KF と、アルキル鎖 2 本で有機修飾した 2C18KF を使い分けることにより、層間に取り込まれた BC の発色が黄色から赤色に制御できることが分かった。図 3 に青色化した b-BC 複合体とともに、赤色を呈する BC/C16KF と黄色を呈する BC/2C18KF の拡散反射スペクトルを示す。色の 3 原色を呈するこれらの複合体を用いれば、原理的にあらゆる色を表現することが可能である。

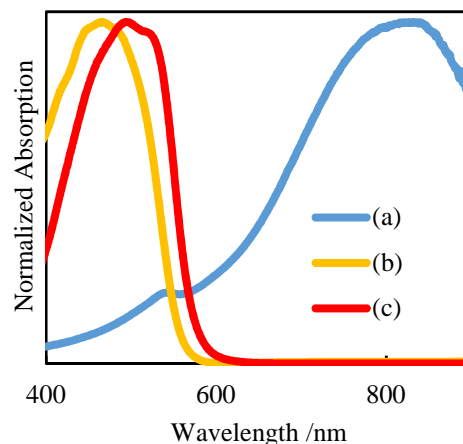


図 3 (a) b-BC/KF, (b) BC/C16KF, (c) BC/2C18KF の拡散反射 UV-Vis スペクトル。

### (3) 安定化剤の導入による着色寿命の改善

粘土 KF の層間に BC 分子を取り込み固定化することで、色素の退色が大幅に抑えられることは解明していたが、さらに安定性を向上させるために、層間に酸化劣化防止の安定化剤を共挿入した。

まず、有機修飾粘土の層間に取り込んだ BC に対して効果的な安定化剤を探索した。BC の存在する層間空間は疎水化されているため、安定化剤も疎水性のものを中心に検討したところ、フェノール系の酸化防止剤が高い性能を示すことが分かった。

例として図 4 に、種々のフェノール系化合物を添加した BC/2C18KF 複合体に、140 klx の可視光を照射した際の着色安定性を示す。縦軸は光照射前後での吸光度の保持率 ( $A/A_0$ ) を表す。安定化剤無添加の場合に比べて、いずれのフェノール系化合物を添加しても安定性は向上したが、特にバニリン酸 (VA) やフェルラ酸 (FA)、ブチルヒドロキシアニソール (BHA) の安定化効果が著しかった。これはフェノール性水酸基の近傍に置換基を有するヒ

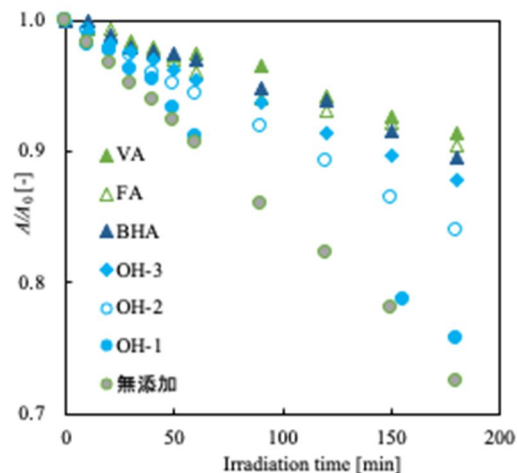


図 4 種々のフェノール系安定化剤を添加した BC/2C18KF 複合体に、140 klx の可視光を照射した際の耐光性評価。

ンダード構造が効果的であることを示唆している。いっぽう、ヒンダード構造を有しないフェノール系化合物では、水酸基を3つ有する没食子酸(OH-3)が、水酸基2つのプロトカテク酸(OH-2)やp-ヒドロキシ安息香酸(OH-1)より効果的であった。酸化劣化防止効果を示す水酸基の数が多いほど高い安定化効果が得られるとして理解できる。

しかし、KFの有機修飾に用いる界面活性剤のアルキル鎖が1本であるC16KFとBCを複合化した場合には、最も効果的な安定化剤はヒンダードフェノールではなくOH-3であった。これは、C16KFは2C18KFに比べて層間の疎水性度が高くないため、水酸基を多く有して比較的親水性のOH-3分子が層間空間に入り込みやすく、層間のBC分子の近傍に存在できるため、多くのフェノール性水酸基による酸化劣化防止効果が効率よく発現したものと結論した。

#### (4) プラスチックの着色剤としての実用性評価

得られたBC粘土複合体が着色材料として広範に利用できるか確認するため、種々のポリマーと混合し加熱整形して着色を行えるか試みた。BC/C16KF、BC/2C18KF、b-BC/KFのそれぞれの複合体を、ポリスチレンなど、加熱成型に比較的高温を要するポリマーと混合した際は、加熱成型後に自立膜は得られるが、加熱による退色が著しく実用は困難と判断した。一方で、150以下で加熱成型可能なポリエチレンと混練した際には、図5に示すように十分に着色された自立フィルムが得られた。各フィルムについて色差計を使用して $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 値を測定した結果、これらが色の3原色を表現できることが確認された。ただし、親水性ポリマーであるポリビニルアルコールとBC/C16KFやBC/2C18KF複合体を混合した場合、フィルムが相分離して自立膜が得られなかった。C16KFや2C18KFは有機修飾された粘土のため疎水性が強く、親水性ポリマーとの均一な混合が難しいためと思われる。

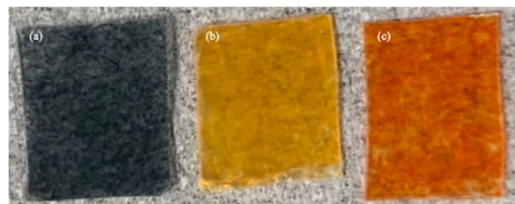


図5 (a)b-BC/KF, (b)BC/C16KF, (c)BC/2C18KFをポリエチレンに混入して着色し成型した自立フィルムの写真。

作成した自立フィルム中のBC複合体の安定性を、キセノンランプからの50klxの紫外・可視光を照射して評価した。例として、BC/2C18KF複合体を粉体のまま光照射した場合と比較した際の、ポリエチレンフィルム中のBC/2C18KFの耐光性を図6に示す。ポリマーに混合しないものに比べて、ポリマー中のBC/2C18KFはより安定性が向上していることが分かる。可視光のみを含むハロゲンランプを光源とする場合に限らず、太陽光に近い波長分布を有するキセノンランプからの光に対しても十分な耐久性を示すことから、本研究で得られた天然色素ベースの複合体は、プラスチックの着色剤として応用できる可能性が示された。

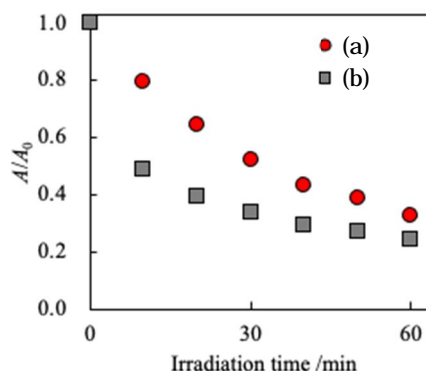


図6 (a)BC/2C18KFを含んだポリエチレンフィルムと(b)BC/2C18KF複合体粉末にキセノンランプからの紫外・可視光を照射した際の退色度合いの比較。



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 KATSURA Naoya, SHIBATA Masashi, KOHNO Yoshiumi, TOMITA Yasumasa, WATANABE Ryo, FUKUHARA Choji	4. 巻 93
2. 論文標題 Stabilization of Cu-Chlorophyllin by Incorporation into Hydrotalcite Interlayer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society of Colour Material	6. 最初と最後の頁 280 ~ 287
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4011/shikizai.93.280	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tomita Yasumasa, Saito Ryo, Nagata Ayaka, Yamane Yohei, Kohno Yoshiumi	4. 巻 13
2. 論文標題 Synthesis, Crystal Structure, and Ionic Conductivity of MgAl <sub>2</sub> -xGaxCl <sub>8</sub> and MgGa <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> Br	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Energies	6. 最初と最後の頁 6687 ~ 6687
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/en13246687	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Tomita Yasumasa, Kimura Noritaka, Nasu Hisomasa, Kohno Yoshiumi	4. 巻 50
2. 論文標題 Fabrication and charge-discharge properties of composites of LiF and Ni <sub>x</sub> Mn <sub>1-x</sub> O solid solution for cathode material of Li-ion secondary battery	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Applied Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 917 ~ 923
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10800-020-01444-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tasaki Kumiko, Kohno Yoshiumi, Shibata Masashi	4. 巻 136
2. 論文標題 Optimisation of organic solvent-pH buffer solutions to improve the photochromic performance of plant derived 3 deoxyanthocyanidin dye	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Coloration Technology	6. 最初と最後の頁 417 ~ 426
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/cote.12484	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomita Yasumasa, Saito Ryo, Morishita Makoto, Yamane Yohei, Kohno Yoshiumi	4. 巻 361
2. 論文標題 Synthesis, crystal structure and ionic conductivity of MgAl <sub>2</sub> X <sub>8</sub> (X=Cl, Br)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Solid State Ionics	6. 最初と最後の頁 115566 ~ 115566
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ssi.2021.115566	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kimura Noritaka, Nasu Hiromasa, Kohno Yoshiumi, Tomita Yasumasa	4. 巻 45
2. 論文標題 Synthesis and charge-discharge properties of 2LiF-NiF <sub>2</sub> composite and Li <sub>2</sub> NiF <sub>4</sub> as a cathode material for Li-ion batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Transactions of the Materials Research Society of Japan	6. 最初と最後の頁 15-18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14723/tmrsj.45.15	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taiga Taguchi, Yoshiumi Kohno, Masashi Shibata, Yasumasa Tomita, Choji Fukuhara, and Yasuhisa Maeda	4. 巻 116
2. 論文標題 An easy and effective method for the intercalation of hydrophobic natural dye into organo-montmorillonite for improved photostability	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Physics and Chemistry of Solids	6. 最初と最後の頁 168-173
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpccs.2018.01.027	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計30件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 尾崎眞希、柴田雅史、河野芳海、渡部綾、福原長寿
2. 発表標題 酸点を有する疎水性シリカへの吸着による $\beta$ -カロテンの色調制御
3. 学会等名 色材研究発表会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 桂尚也、柴田雅史、河野芳海、渡部綾、福原長寿
2. 発表標題 ハイドロタルサイト層間への挿入による銅クロロフィリンの安定化
3. 学会等名 色材研究発表会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 清雄一、柴田雅史、河野芳海、渡部綾、福原長寿
2. 発表標題 有機修飾粘土と複合化した疎水性蛍光色素の安定性と発光特性に及ぼす分子サイズの影響
3. 学会等名 色材研究発表会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 天野ちなみ、柴田雅史、河野芳海、渡部綾、福原長寿
2. 発表標題 プロトン化した青色 -カロテンの粘土複合体中での劣化機構
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 桂尚也、柴田雅史、河野芳海、渡部綾、福原長寿
2. 発表標題 無機固体の親水性表面への吸着によるクロロフィルの安定性向上
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤田浩斗, 柴田雅史, 河野芳海, 渡部綾, 福原長寿
2. 発表標題 環境対応青色顔料としてのプロトン化 $\beta$ -カロテン/粘土複合体
3. 学会等名 2019年色材研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 尾崎眞希, 柴田雅史, 河野芳海, 渡部綾, 福原長寿
2. 発表標題 疎水性シリカとの複合化による $\beta$ -カロテンの安定化
3. 学会等名 2019年色材研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 清雄一, 柴田雅史, 河野芳海, 渡部綾, 福原長寿
2. 発表標題 有機修飾粘土層間への複合化による疎水性蛍光色素の安定性及び発光特性の改善
3. 学会等名 2019年色材研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 清雄一, 柴田雅史, 河野芳海, 渡部綾, 福原長寿
2. 発表標題 有機修飾粘土層間への複合化による疎水性蛍光色素の安定性及び発光特性の向上
3. 学会等名 第50回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 清雄一, 柴田雅史, 河野芳海, 渡部綾, 福原長寿
2. 発表標題 有機修飾粘土との複合化が疎水性蛍光色素の安定性と発光特性に及ぼす影響
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 尾崎眞希, 柴田雅史, 河野芳海, 渡部綾, 福原長寿
2. 発表標題 アルキル基密度を制御した疎水性シリカへの吸着による $\beta$ -カロテンの安定性向上
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Naoya KATSURA, Masashi SHIBATA, Yoshiumi KOHNO, Ryo WATANABE, Choji FUKUHARA
2. 発表標題 Stabilization of chlorophyll derivative pigment by complexation with inorganic host
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤田浩斗, 柴田雅史, 河野芳海, 渡部綾, 福原長寿
2. 発表標題 固体酸性を示す粘土との複合化による $\beta$ -カロテンの青色化
3. 学会等名 2018年色材研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤本悠椰, 柴田雅史, 河野芳海, 渡部綾, 福原長寿
2. 発表標題 有機修飾粘土と複合化した $\beta$ -カロテンの安定性に及ぼす添加剤の影響
3. 学会等名 2018年色材研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤田浩斗, 柴田雅史, 河野芳海, 渡部綾, 福原長寿
2. 発表標題 固体酸性を示す粘土との複合化による $\beta$ -カロテンの青色化
3. 学会等名 第49回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤本悠椰, 柴田雅史, 河野芳海, 渡部綾, 福原長寿
2. 発表標題 無機ホストと複合化した天然色素の安定性に及ぼす添加剤の影響
3. 学会等名 第49回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	福原 長寿  (FUKUHARA Choji)  (30199260)	静岡大学・工学部・教授    (13801)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	富田 靖正  (TOMITA Yasumasa)  (50303532)	静岡大学・工学部・准教授     (13801)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関