

機関番号：14403

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20500667

研究課題名 (和文) 紫外線カット剤による環境材料 (衣料及び生活用品) の耐久性改善と身体防護性能付与

研究課題名 (英文) Improving durability of environmental materials (cloths and life materials) and physical protection using UV cutting materials

研究代表者

織田 博則 (ODA HIRONORI)

大阪教育大学・教育学部・教授

研究者番号：80131176

研究成果の概要 (和文)：一重項酸素脱活性基を有する紫外線カット剤を合成し、紫外線カット挙動と染色布の耐光性改善効果を検討した。新規合成化合物は、有害紫外線A波、B波さらにはC波を吸収するだけでなく、優れた染色物の耐光性改善効果を有していた。

また、ベンゾフェノン・ベンゾトリアゾール縮合型紫外線カット材料を合成し、紫外線防護機能性と耐光性改善効果を検討した。新規化合物は、非常に高い紫外線防護係数 (UPF) と、優れた染色物の耐光性改善効果を有していた。

研究成果の概要 (英文)：Numerous potential UV absorbers containing a singlet oxygen quenching moiety were prepared as a means of application and improvement of UV absorbers for sun protective fabrics. Their ultraviolet-visible absorption spectra and inhibiting effect on the fading of dyes was examined in polymer substrate. It has been found that these compounds effectively absorb the harmful UV light and were very effective in reducing the fading.

Various kinds of benzophenone UV absorbers bearing benzotriazolyl groups were further synthesized in an attempt to increase the Ultraviolet Protection Factors (UPF) of UV absorbers, and improve the light fastness of dyes. It was found that new compounds show very high UPF, and play an important role in improving the light fastness of dyes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：被服学・繊維・染料化学

科研費の分科・細目：生活科学・衣環境

キーワード：紫外線・染色布・耐光性・UPF・改善

1. 研究開始当初の背景

フロンによる成層圏オゾン濃度の減少は

地球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事が予測される。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。しかし、UVカットは従来の衣服を高密度、厚地、濃色又は黒色化する必要があり、これらはカット機能を高くすると通気性の低下や保温性の向上を招き、また、光照射による衣服の劣化も問題となり、染料の光退色は紫外線防護機能の著しい低下を招く事から、事は深刻である。

2. 研究の目的

本研究は、優れた紫外線カット機能と日光堅ろう性を併せ持つ、衣料関連生活用品の開発に関する基礎研究であり、目的は以下に挙げる6つである。

- (i) 一重項酸素脱活性基を有する紫外線吸収剤の合成と紫外線吸収特性・光退色抑制効果等諸物性検討に関する基礎研究を行う。
- (ii) 布地への紫外線吸収剤加工処理条件の検討と、染色布の日光堅ろう度改善効果について研究を行う。
- (iii) 紫外線カット材料の処理条件と処理布の紫外線遮蔽性能及び身体防護性能 (UPF) の関係について研究する。
- (iv) 新規紫外線カット材料の地球環境負荷と皮膚刺激性について研究する。
- (v) 紫外線カット加工剤の布地付着耐久性 (耐洗濯性など) の検討を行い、紫外線カット機能性を有する日光堅ろう度改善剤の一般衣料への適用の可能性を探る。
- (vi) 新規紫外線カット材料含有ガラスフィルムの作成と断熱効果の検討を行い、省エネルギー化フィルムへの利用の可能性を探る。

3. 研究の方法

(1) 機能性フェニルエステル系紫外線カット剤による環境材料の耐久性改善

①新規化合物の合成

この実験で使用した天然色素クチナシ青色素 (λ_{max} 598 nm) は市販品を精製して用いた。新規なベンゾフェノン及びフェニルエステル系紫外線吸収剤は文献に従い合成した。新規機能性紫外線吸収剤の化学構造式を図1に示す。

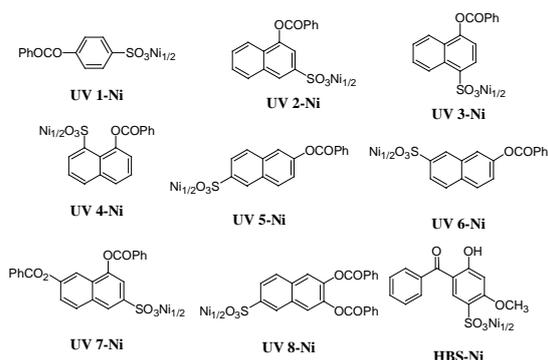


図1. 機能性ベンゾフェノン及びフェニルエステル系紫外線カット剤

②光退色抑制挙動評価

クチナシ青色素の光退色挙動は添加物及び紫外線カット剤 (5×10^{-3} および $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$) を含む色素溶液 (0.07g) 10ml の $10 \mu\text{l}$ を t1cセルローズ板に滴下し、乾燥後、キセノンアーク灯 (550W, 65°C) を照射し、適当な展開溶剤 [ピリジン-エタノール-水 (10:3:10 vol./vol.)] を用い 15cm 展開後、乾燥後、t1cクロマトスキャナーを用い未分解色素量を積算して、未照射の場合の色素量と比較して求めた。

③添加物の抗菌活性評価

図1に示した新規合成添加物の黄色ブドウ球菌と大腸菌に対する抗菌活性試験と、比較のため、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) について検討した。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% o w f、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着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。

(2) 多機能型紫外線カット剤の物性評価

シアニルクロライドをベースとした自動酸化防止機能、一重項酸素脱活性化機能、紫外線カット機能を併せ持つ安定化剤を 10 種新たに合成し、前節と同様な方法で物性を評価した。

(3) 縮合型紫外線カット剤の物性評価

ベンゾフェノン系紫外線カット剤の分子内にベンゾトリアゾリル基を 1 ないし 2 個有する縮合型紫外線カット剤を新規に合成し、染色布の耐光性改善効果と身体防護機能性を評価した。身体防護性能の評価は、オーストラリア/ニュージーランド共同規格紫外線

$$UPF = \frac{\sum_{290}^{400} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times \Delta_{\lambda}}{\sum_{290}^{400} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times T_{\lambda} \Delta_{\lambda}}$$

Formula 1 Equation for the calculation of the ultraviolet protection factor (UPF). E_{λ} = relative erythral spectral effectiveness; S_{λ} = solar spectral irradiance in $Wm^{-2}nm^{-1}$; T_{λ} = spectral transmission of the item; Δ_{λ} = bandwidth in nm; λ = wavelength in nm.

防護係数 (UPF) 計算式 (Formula1) より求めた。また、*p*-トルエンスルホン酸ニッケル (NTS) との併用効果についても検討した。

(4) 天然色素の有効利用

循環型社会形成における未利用天然資源の有効利用の観点から、クチナシ青色素、紅花赤色素カルタミ及び柿渋を用いて、耐久性改善を同様な方法で検討した。

4. 研究成果

(1) 機能性フェニルエステル系紫外線カット剤の効果

ここでは、可視光照射による環境材料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 波からの身体の保護、ならびに環境材料の耐久性改善を目的として、一重項酸素脱活性化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、その効果をセルロース基質中で検討した。その結果を表 1 に示す。ベンゾフェノン系紫外線カット剤 (HBS-Ni) はさほど安定化効果を発現しなかつた。表 1. クチナシ青色素の光退色に及ぼす機能性紫外線カット剤の効果

Additive ¹⁾	R_f value ²⁾	Conversion (%) ³⁾
none	-	74.6
UV 1-Ni	0.899	19.1
UV 2-Ni	0.865	1.4
UV 3-Ni	0.921	23.3
UV 4-Ni	0.910	24.9
UV 5-Ni	0.933	26.6
UV 6-Ni	0.888	24.5
UV 7-Ni	0.888	17.8
UV 8-Ni	0.944	15.1
HBS-Ni	0.963	38.0

1) Gardenia blue conc. = 0.07 g/10 ml, additive conc. = 1×10^{-2} mol dm^{-3} . 2) R_f value of additive in pyridine-ethanol-water (10:3:10 vol./vol.) 3) Exposure for 1h.

ったが、新規紫外線カット剤（UV1-Ni～UV8-Ni）はいずれも優れた安定化効果を具備しており、特に UV2-Ni 添加の系では殆ど完全に退色を抑制した。また、それら化合物の地球環境負荷について、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。その結果を表 2 に示す。

表 2. 機能性フェニルエステル系紫外線カット剤の抗菌活性

Compound	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
Fuchsine	+	-
Methylene Blue	+	-
Crystal Violet	+	-
UV 1-Ni	-	-
UV 2-Ni	-	-
UV 3-Ni	-	-
UV 4-Ni	-	-
UV 5-Ni	-	-
UV 6-Ni	-	-
UV 7-Ni	-	-
UV 8-Ni	-	-

1) JIS L 1902 Test Method. 2) '+' = halo, '-' = no halo.

それによると、毒性塩基性染料フクシン、メチレンブルーやクリスタルバイオレットは抗菌活性を示すのに対し、新規化合物はいずれも無毒性で地球環境に優しい化合物であることが明らかとなった。

(2) 多機能型紫外線カット剤の耐久性改善効果と地球環境負荷

シアニルクロライドを母体骨格とする多機能型紫外線カット剤を 10 種合成して、前節と同様な効果を検討した結果、優れた環境材料の耐久性改善効果が明らかとなった。

(3) 縮合型紫外線カット剤による環境材料の耐久性改善と身体防護機能性の評価

図 2 に示すような縮合型紫外線カット剤を 12

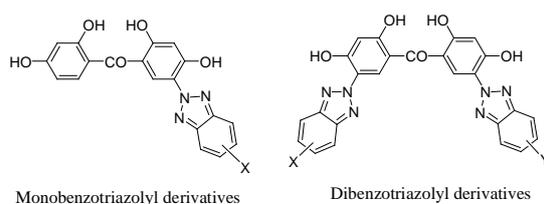


図 2. 新規縮合型紫外線カット剤

種合成し、環境材料に対する耐久性改善効果と紫外線防護係数 (UPF) 算出による身体防護機能性を検討した。その結果、市販紫外線カット剤の UPF は 3 程度であったが、新規化合物は 117 と 40 倍程度優れた紫外線防護係数を有しており、これは、10 分で肌が紅斑する紫外線が照射された場合、市販カット剤処理衣料着用により 30 分間肌が紅斑しないのに対し、新規カット剤処理衣料では 1200 分 (20 時間) 肌は紅斑しない。1 日の太陽光照射時間を 12～15 時間と想定しても、完全に有害紫外線から肌を保護できる化合物の合成に成功したと言える。現在、新規化合物処理衣料の耐洗濯性について検討を進めている。

(4) 機能性材料の天然色素への有効利用

循環型社会形成における未利用天然資源の有効利用の観点から、上記縮合型紫外線カット剤を紅花赤色素カルタミン染色布についても検討した結果、優れた耐久性の改善効果が見られた。柿渋染色布については、ニッケル錯体処理布において顕著な耐光性の改善が見られ、キセノンアーク灯 200 時間照射による柿渋の耐光性は 1-2 級であるのに対し、処理布では 5 級と完璧な耐光性の改善効果が得られた (特許出願中)。しかし、これら化合物の断熱効果や、省エネルギー化フィルムへの有効利用については現在検討中である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 20 件)

1. Hironori Oda, Improving light fastness of natural dye: Photostabilization of gardenia blue, *Coloration Technology*, in press (2011). 査読有り
2. Hironori Oda, Development of UV absorbers

for sun protective fabrics, *Textile Research Journal*, in press (2011). 査読有り

3. Hironori Oda, An approach to the photostabilization of dyes: The effect of multifunctional stabilizers on the light fastness of acid dye, *SEN-I GAKKAISHI*, **67**, 112-117 (2011). 査読有り

4. 織田 博則,杉山章,三木靖浩, 紫外線カット材による野外スポーツウェアの耐光性改善と身体防護性能付与に関する研究, *デサントスポーツ科学*, **32**, 94-100 (2011). 査読有り

5. 織田 博則, 染料の光退色に及ぼす多機能性光安定化剤の効果, *繊維・高分子機能加工第120委員会年次報告*, **61**, 35-38 (2010). 査読無し

6. 堂ノ脇靖己, 織田 博則 (6名中6番目), 色素退色抑制技術を用いたウレタン黄変防止剤の開発, *福岡県工業技術センター研究報告*, **20**, 1-3 (2010). 査読無し

7. 織田 博則, 染料の光退色に及ぼす紫外線吸収剤の影響, *繊維・高分子機能加工第120委員会年次報告*, **60**, 33-34 (2009). 査読無し

8. 紫外線カット機能材料の開発と化粧品関連素材(ヘヤーカラー及びUVカット用品)への利用に向けての基礎研究, *COSMETOROLOGY*, **17**, 12-17 (2009). 査読有り

9. Hironori Oda, Photostabilization of organic thermochromic pigments. part 2, *Dyes and Pigments*, **76**, 400-405 (2008). 査読有り

10. Hironori Oda, Photostabilization of organic thermochromic pigments, *Dyes and Pigments*, **76**, 270-276 (2008). 査読有り

11. 織田 博則, 染料の光退色に及ぼす紫外線吸収剤の影響, *繊維・高分子機能加工第120委員会年次報告*, **59**, 41-44 (2008). 査読無し

12. 織田博則,杉山章, 染料の耐光性改善に及ぼすフェニルエステル系紫外線吸収剤の効果と抗菌活性, *大阪教育大学紀要*, **56**, 49-58 (2008). 査読有り

13. 織田 博則, 機能性色素の耐光性改善, *繊維学会誌*, **64**, 381-385 (2008). 査読有り
その他7点

[学会発表] (計 9件)

1. 織田 博則, オレンジ I の光退色に及ぼす多機能型光安定化剤の効果, 第49回染色化学討論会, 2010年9月28日, 山形大学

2. 織田 博則, 柿ポリフェノールの耐光性改善剤開発の試み, 平成22年度繊維学会秋季研究発表会, 2010年9月27日, 山形大学

3. 織田 博則, 酸性染料の光退色に及ぼす多機能型光安定化剤の効果, 平成22年度繊維学会年次大会, 2010年6月17日, 東京

4. 織田 博則, クチナシ青色素の耐光性改善, 日本学術振興会 繊維・高分子機能加工第120委員会 2010年6月12日, 金沢

5. 織田 博則, 染料の光退色に及ぼす縮合型紫外線カット剤の効果, 日本学術振興会 繊維・高分子機能加工第120委員会 2009年6月27日, 京都

6. 織田 博則, 縮合型紫外線吸収剤の物性と評価—染料の光退色抑制とUPFについて—, 平成21年度繊維学会年次大会, 2009年6月11日, 東京

7. 織田 博則, 染色布の耐光性改善の試み, 日本学術振興会 繊維・高分子機能加工第120委員会 2008年10月30日, 岐阜

8. 織田 博則, 縮合型紫外線カット剤の物性と評価, 日本学術振興会 繊維・高分子機能加工第120委員会 2008年6月28日, 桐生

9. 織田 博則, 染料の光退色に及ぼす縮合型紫外線カット剤の効果, 平成20年度繊維学会年次大会, 2008年6月20日, 東京

[産業財産権]

○出願状況 (計 2件)

名称: 合成樹脂及び合成樹脂製品の耐光性向上剤及び耐光性向上方法

発明者: 織田 博則

権利者: 大阪教育大学長 (長尾彰夫)

種類: 特許出願

番号: 特願 2009-194732

出願年月日: 2009年8月25日

国内外の別: 国内

名称: カキポリフェノール系色素の光退色抑制剤、光退色抑制樹脂、光退色抑制染色物およびその染色処理方法

発明者: 織田 博則

権利者: 大阪教育大学長 (長尾彰夫)

種類: 特許出願

番号: 特願 2010-080429

出願年月日: 2010年3月31日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

織田 博則 (ODA HIRONORI)

大阪教育大学・教育学部・教授

研究者番号: 80131176

(2) 研究分担者

佐藤 昌子 (SATOU MASAKO)

畿央大学・健康科学部・教授

研究者番号: 80047232

堂ノ脇 靖己 (DOUNOWAKI KIYOSHI)

福岡県工業技術センター・化学繊維研究所・専門研究員

研究者番号: 80416528

杉山 章 (SUGIYAMA AKIRA)

名古屋女子大学・短期大学部・教授
研究者番号：30196761