

令和 2 年 7 月 8 日現在

機関番号：24302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06020

研究課題名(和文) 光触媒活性を抑制した肌にやさしい新規化粧品用白色顔料の作製

研究課題名(英文) Synthesis of novel skin-friendly white pigment with suppressed photocatalytic activity

研究代表者

斧田 宏明 (ONODA, Hiroaki)

京都府立大学・生命環境科学研究科・講師

研究者番号：80360246

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：現在、化粧品用の白色顔料(顔料;水・油に不溶な着色用の粉末)として用いられている酸化チタンや酸化亜鉛は光触媒活性が強いため、日光による皮膚障害を招く恐れがあり、代替品の開発が求められている。そこで、本研究ではこれまでのリン酸塩白色顔料の研究結果を基に、酸化亜鉛微粒子をリン酸処理することにより、表面をリン酸亜鉛に変化させたコアシェル型顔料の作製を行った。光触媒活性が抑制されているため皮膚障害の恐れが低いうえに、均質かつ適切な粒子サイズをもつため滑らかな塗布が可能な新規化粧品用白色顔料を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、化粧品や日焼け止めの成分として酸化チタンや酸化亜鉛が用いられているが、これらは日光に含まれる紫外線に当たることにより皮脂を分解し、肌に負荷をかけている。そのため、化粧品や日焼け止めを用いることがシミや皮膚がんの要因になっているという報告もある。本研究では、紫外線に当たっても皮脂をあまり分解しない化粧品成分を開発して、肌に優しい化粧品を生み出すことに貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：Titanium oxide and zinc oxide, which are currently used as white pigments for cosmetics (pigments; water- and oil-insoluble coloring powders), have strong photocatalytic activity and may cause skin damage due to sunlight. Therefore, the development of alternative products is required.

In this study, based on the research results of phosphate white pigments, I prepared a core-shell type pigment whose surface was changed to zinc phosphate by treating zinc oxide fine particles with phosphoric acid. I have developed a new white pigment for cosmetics that has low risk of skin damage due to its suppressed photocatalytic activity, and has a smooth application from a uniform and appropriate particle size.

研究分野：無機材料化学

キーワード：化粧品 白色顔料 酸化亜鉛 光触媒 粒子サイズ

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

化粧品用の白色顔料としては酸化チタンや酸化亜鉛が用いられているが、これらは光触媒活性を有しており、紫外線暴露により活性酸素種 (ROS) を生成する。この光触媒活性は化粧品、特に日焼け止め用途においては非常に大きな問題であり、光触媒活性を抑制するために酸化ケイ素や酸化アルミニウムによるコーティングが行われている。しかしながら、化粧品用の酸化チタンや酸化亜鉛の光触媒活性は完全には抑制されておらず、日光中の紫外線で生成した ROS によって皮脂が分解され肌に負荷を与えるだけでなく、DNA や RNA を分解し、皮膚がんの要因となっているという報告もある。また、酸化ケイ素は硬い材料であるため皮膚に塗布することで肌を傷つけ、酸化アルミニウムは塩基性化合物であるため弱酸性の肌に塗布すると肌荒れを引き起こすといった問題点もある。これらの欠点にもかかわらず、表面を酸化ケイ素や酸化アルミニウムでコーティングした酸化チタンや酸化亜鉛はニーズに応じた様々な大きさの粒子が安価かつ大量供給可能であることから現在も化粧品用白色顔料として使用されている。このような背景から、光触媒活性をもたない新規な白色顔料の開発が渴望されている。

2. 研究の目的

現在、化粧品用の白色顔料(顔料；水・油に不溶な着色用の粉末)として用いられている酸化チタンや酸化亜鉛は光触媒活性が強いため、日光による皮膚障害を招く恐れがあり、代替品の開発が求められている。このような背景から申請者は光触媒活性をもたないリン酸塩白色顔料を化粧品に応用する研究を行ってきたが、リン酸塩白色顔料は粒子の成長制御が難しく、粒径が大きいため塗りむらを生じやすい欠点がある。そこで、本研究ではこれまでの研究成果を基に、酸化亜鉛微粒子をリン酸処理することで、表面をリン酸亜鉛に変化させたコアシェル型顔料の作製を行う。図1に本研究に至るまでの背景を示す。光触媒活性をもたないため皮膚障害の恐れがないように、均質で適切な粒子サイズをもつため滑らかな塗布が可能な新規化粧品用白色顔料を開発することが本研究の目的である。

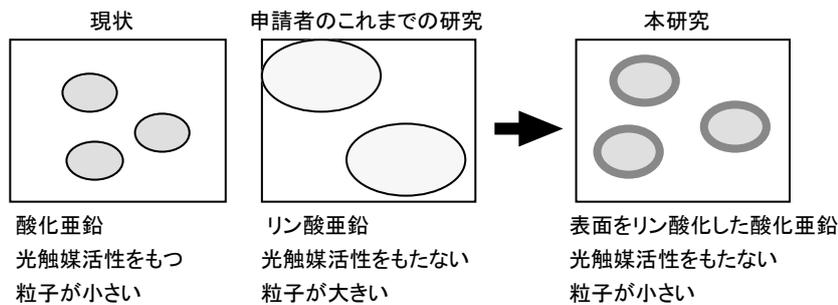


Figure 1 本研究に至るまでの背景。

3. 研究の方法

酸化亜鉛微粒子の表面をリン酸化して、粒度特性を保ちながら表面にリン酸亜鉛層を形成し、コアシェル型微粒子を合成する。反応は酸化亜鉛微粒子をリン酸中で加温しながら振とうして行う。反応条件の基本的因子として振とう温度及び時間の影響を調べる。評価項目としては化学組成、粒子サイズ、粒子形状、光触媒活性、色相、保水性、なめらかさを用いる。

次に、最適化された反応条件において、一連の保水性添加物による凝集の抑制効果、リン酸化剤として一連の縮合リン酸塩を用いる効果などについて、前記の評価項目で検討する。

以上の結果を総合してコアシェル型微粒子の特性を洗練させ、酸化亜鉛微粒子のリン酸処理による化粧品用白色顔料合成の方法論を確立する。

4. 研究成果

2017年度では、本研究プロセスにおける基本的な検討項目として、リン酸溶液温度、振とう時間及びリン酸と酸化亜鉛の原料比について検討した。これらの項目は酸化亜鉛のリン酸処理について検討していく上で大きな影響を与えることが見込まれるものである。この検討の結果、30°C、40°Cでは反応温度として低すぎ反応の進行が遅いために光触媒の抑制が弱かった。Figure 2 には 50°C にて作製した試料の光触媒活性を示しているが、酸化亜鉛に比べて

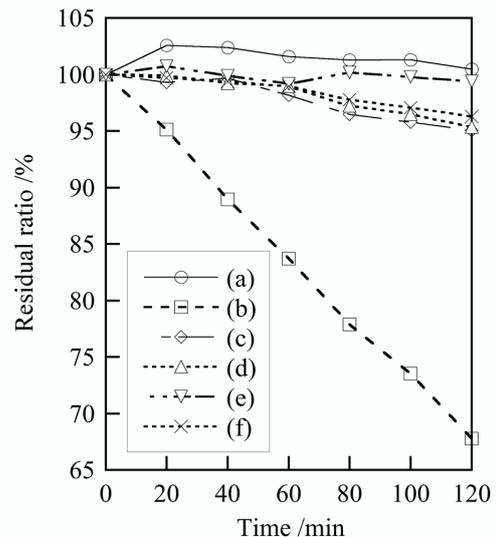


Figure 2 様々な条件にて作製した試料の光触媒活性, (a) blank, (b) ZnO, (c) 50°C, P/Zn = 1/2, 3 h, (d) 50°C, P/Zn = 1/2, 6 h, (e) 50°C, P/Zn = 1/1, 3 h, (f) 50°C, P/Zn = 1/1, 6 h.

大幅に光触媒活性が低下していることがわかる。一方、50°Cにて長時間処理を行うと反応が過剰に進行し粒子が大きくなりすぎ、化粧品用白色顔料として適していなかった。Figure 3には50°Cにて処理した試料の粒度分布を示す。したがって、50°Cにて比較的短時間処理することが最適条件となった。さらに、亜鉛に対してリン酸の割合が低い条件下にて振とうすることが適していることが明らかになった。

2018年度には微粒子の凝集を防ぐため、化粧品に保水性添加物として用いられている化合物(乳酸、乳酸ナトリウム、尿素、グリセリン)を添加し、その効果を検討した。添加物を加えることにより白色度が高くなること、滑らかさが向上することなどが明らかになった。また、表面がリン酸亜鉛となることにより紫外領域の反射率が高くなることが判明していたが、添加物を用いることにより、その反射率の変化が抑制された。

2019年度には、通常のリソリン酸とは異なる反応性をもつ縮合リン酸塩を用いたコアシェル粒子の作製について検討した。縮合リン酸としては、2量体のピロリン酸、3量体のトリリン酸、多量体(およそ110量体)のポリリン酸の水素型とナトリウム型の水溶液を用いた。その結果、水素型の方が反応の進行が早く、光触媒活性が抑制されることが分かった。粒子サイズも踏まえて判断すると、ピロリン酸の水素型を用いて処理することが最適であることが判明した。

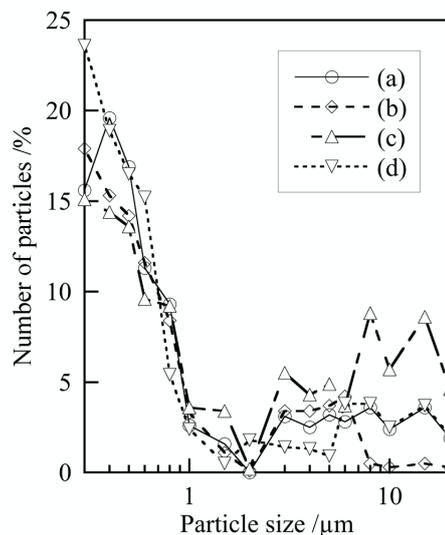


Figure 3 様々な条件にて作製した試料の粒度分布(50°C, P/Zn = 1/2), (a) 1 h, (b) 3 h, (c) 6 h, (d) ZnO.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Hiroaki Onoda, Daiki Higashide	4. 巻 24(1)
2. 論文標題 Concentration and pH-control on phosphoric acid treatment of zinc oxide for novel white pigment	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Research Innovations	6. 最初と最後の頁 39-43
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1080/14328917.2018.1554791	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 Hiroaki Onoda, Daiki Higashide	4. 巻 63(3)
2. 論文標題 Low temperature phosphoric acid treatment of zinc oxide for novel white pigments	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Ceramics-Silikaty	6. 最初と最後の頁 291-296
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi: 10.13168/cs.2019.0023	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 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Hiroaki Onoda, Daiki Higashide
2. 発表標題 Low temperature phosphoric acid treatment of zinc oxide for novel white pigment
3. 学会等名 International Symposium on Inorganic and Environmental Materials (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 斧田宏明、東出大輝
2. 発表標題 酸化亜鉛のリン酸処理におけるpH及び濃度の影響
3. 学会等名 第27回無機リン化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroaki Onoda, Kaho Hayashi
2. 発表標題 Phosphoric acid treatment of zinc oxide with additives for novel white pigments
3. 学会等名 3rd International Joint Conference on Materials Science and Mechanical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2020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