

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 21 日現在

機関番号：14403

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23500905

研究課題名(和文)機能性UVカット剤を用いた環境材料(衣料・生活用品)のエコ化と身体防護性能付与

研究課題名(英文)Ecology of environmental materials (cloths and life materials) and physical protection using functional 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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：優れた紫外線カット機能と日光堅牢性を併せ持つ衣料関連生活用品の開発を目的として、可視光劣化防止機能を有する紫外線吸収剤の合成と紫外線防護機能性及び染料の耐光性改善効果を検討し、併せて、地球環境負荷も検討した。その結果、新規に開発した高機能性紫外線カット剤による優れた紫外線防護性(UPF)と染色布耐光性改善効果が見出された。また、JIS規格による抗菌活性評価から、いずれの新規化合物も地球環境に優しい化合物である事が明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Various kinds of benzophenone or benzotriazine UV absorbers bearing benzotriazolyl groups were synthesized in an attempt to increase the Ultraviolet Protection Factors (UPF) of UV absorbers, and improve the light fastness of dyed fabrics. Their ultraviolet-visible absorption spectra, inhibiting effect on the fading of dyes and antibacterial activity of new stabilizers was examined in various methods. It was found that new compounds show very high UPF, and play an important role in improving the light fastness of dyes. Moreover, these stabilizers were also deemed safe for environment and human health.

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：紫外線カット剤 環境材料 身体防護性能 耐光性 省資源化

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ことが予測される。その為、紫外線による皮膚障害を防御する意識が高まり、化粧品分野では古くからUVカット剤が用いられているが、衣料関連分野でもブラウスやシャツ、日用品では日傘や帽子、インテリア等ではカーテンなどに使用されている。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、光照射による衣服や生活用品の劣化も問題となり、染料の光退色は紫外線防護機能性の著しい低下を招くことから、事は深刻である。更に、近年地球温暖化に関連して、住環境や車などへのUVカットフィルム施工等が試みられているが、未だ有効な温室効果ガス削減には至っていない。

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牢度改善効果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、研究は材料開発()と応用()からなる。

可視光劣化防止機能(一重項酸素脱活性化基)を有する紫外線吸収剤、及び縮合型紫外線吸収剤の合成と、光吸収特性・光退色抑制効果、布地付着耐久性(耐洗濯性など)等諸物性の検討に関する基礎研究を行う。

新規紫外線カット材料の抗菌活性評価による地球環境負荷の検討を行う。

紫外線カット剤の処理条件の検討と、処理布の紫外線遮蔽性能及び身体防護性能(UF)の検討を行い、UVカット機能性を有する高耐久性衣料の開発によるエコ化の可能性を探る。

新規紫外線カット材料の一般衣料への適応の検討と、含有ガラスフィルム作成による断熱性の検討を行い、省エネルギー化フィルムへの利用の可能性を探る。

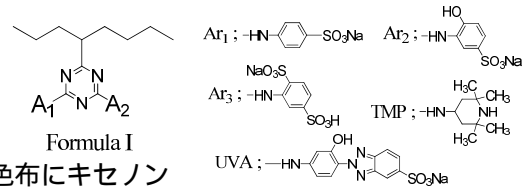
3. 研究の方法

(1)反応性多機能型安定化剤による染色衣料の耐光性改善

自動酸化防止剤 TMP 及びアリアルスルホン酸誘導体(Ar₁~Ar₃)、オレンジ I は市販品を精製して用いた。ベンゾトリアゾール系紫外線カット剤 UVA の合成は文献に従って行った。染料の光退色挙動は表 1 に示した各種安定化剤を反応させたナイロン布(Formula I)を用い、染料濃度 3% owf、浴比 1:100 で 80、1 時間染色した。作成した各種染

Table 1 The stabilizers with formula I

Comp.	A ₁	A ₂
Sb 1	Ar ₁	UVA
Sb 2	Ar ₂	UVA
Sb 3	Ar ₂	TMP
Sb 4	UVA	TMP
Sb 5	Ar ₂	Ar ₃
Sb 6	Ar ₃	TMP
Sb 7	UVA	UVA



色布にキセノン

アーク灯(550W/m², 65)を照射し、退色挙動を色差計にて追及した。

また、ニッケル塩化条件についても各種検討し、最適処理法を見出し、一重項酸素脱活性化効果についても検討した。

(2)高機能性縮合型紫外線カット剤による環境材料の耐久性改善と地球環境負荷

新規化合物の合成

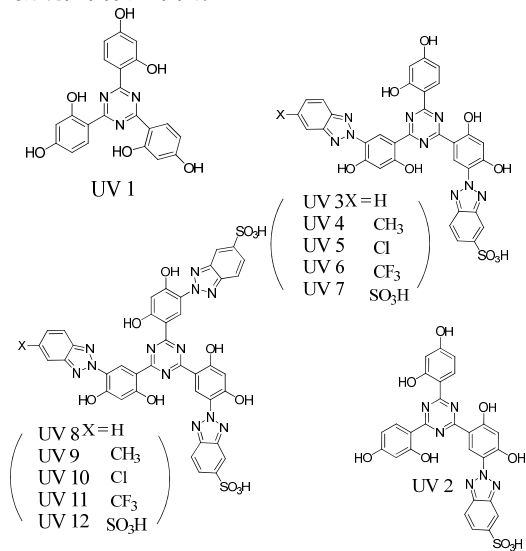


Fig.1 New UV absorbers synthesized in this study

この実験で使用した天然色素は市販品を精製して用いた。新規化合物は文献に従って合成した。新規機能性紫外線カット剤を図 1 に示す。

光退色抑制挙動評価

柿渋の光退色挙動は紫外線吸収剤等、各種添加物(2X10⁻²mol/l)を含む柿渋(0.08g)溶液 10ml の 30 μl を tlc セルロース板上に滴下し、乾燥後、キセノンアーク灯(550W/m², 65)を 60 時間照射し、未分解色素量より求め、退色挙動を追及した。また、実用日光堅ろう度については、カチオン化剤処理綿布に柿渋を浴比 1:20, 20%owf, 80、1 時間処理乾燥した染色布に、安定化剤処理を 4%owf、各温度で 30 分行い乾燥。未処理布、処理布の耐光性をカーボンアーク灯照射、グレースケールにより評価した。他の天然色素は酢酸セルロースフィルム中や柿紅葉を用いキセノンアーク灯照射により同様な方法で評価した。

軽量ポリウレタンの光黄変防止研究については、ニッケル化合物を新規に設計・合成し、市販品である自動酸化防止剤(ヒンダードアミン、ヒンダードフェノール)、過酸化水素分解剤、UV カット剤(ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、エステル系他)と共に、その配合量と光黄変防止効果をキセノンアーク灯照射による変退色の度合い

から E_{ab}^* を算出し光劣化の指標とした。

新規紫安定化剤の抗菌活性評価

JIS L 1902 (1998) 規格に従い評価した。

(3) 縮合型紫外線カット剤の物性評価

ベンゾトリアジーン-トリアゾール系紫外線カット剤 (UV1 ~ UV12) の紫外線に対する身体防護性の評価は、オーストラリア/ニュージーランド共同規格紫外線防護係数 (UPF) 計算式 (Formula 1) より求めた。

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

Formula 1 Equation for the calculation of the ultraviolet protection factor (UPF).

E_{λ} = relative erythemal 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.

4. 研究成果

(1) 反応性多機能型安定化剤による染色衣料の耐光性改善

省資源化問題に関連して、生活環境材料の耐久性改善は循環型社会形成を実現する上で、必要不可欠な課題である。その課題解決を反応性多機能型安定化剤の新規合成により実現を目指した。方法としては、自動酸化防止機能、紫外線カット機能を併せ持つ安定化剤をナイロン布に化学修飾させ、染料染色とニッケル塩化を行い、非常に優れた耐光性の改善効果が得られた。ニッケル塩化安定化剤処理布の結果を表 2 に示した。

Table 2. Light fastness of dye 1 on nylon fabrics treated with Stab. 1-Ni - 7-Ni and dyeing property

Run	Stabilizer	F % ¹⁾	ΔE^* ²⁾	Lf ³⁾	Ni/mg ⁴⁾	A % ⁵⁾	S:D ⁶⁾
1	none	-	23.3	1	-	18.02	-
2	none-Ni	-	8.68	3-4	5.52	30.03	D
3	Stab 1-Ni	5.66	4.48	4-5	7.61	21.55	23:1
4	Stab 2-Ni	6.00	6.26	4	7.64	21.67	22:1
5	Stab 3-Ni	5.13	4.13	4-5	6.59	19.24	12:1
6	Stab 4-Ni	9.01	4.25	4-5	7.63	20.74	S
7	Stab 5-Ni	5.23	4.70	4-5	6.93	20.76	9:1
8	Stab 6-Ni	7.65	4.34	4-5	7.40	20.11	S
9	Stab 7-Ni	11.8	4.40	4-5	7.00	19.02	S

1) Stabilizer fixation %, 2) 20h irradiation (xenon arc light, 550W/m², 65 °C), 3) light fastness; JIS L 0809 (2001); gray scalke (5 steps), 4) XRF analysis (NNS), on nylon fabrics (0.85 g), 5) dyebath exhaustion %, 6) S: Stab-Ni-Dye, D: Dye-Ni-Dye ratio,

オレンジ I の耐光性は 20 時間の光照射で 1 級とほとんどの染料が退色してしまったのに対し、紫外線カット機能、自動酸化防止機能、一重頂酸素脱活性化機能を併せ持つ安定化剤で化学修飾したナイロン布上での染料の耐光性は 4-5 級と殆ど退色が見られなかった。この安定化剤は繊維と反応させている為、耐洗濯性に優れ、半永久的に消失することはない。その為、この加工法により加工された染色布は半永久的に退色することなく、優れた生活環境材料の耐久性改善法であることが示唆された。

(2) 柿渋耐光性向上剤の開発

柿渋の生活環境材料としての有効利用を目的として、天然色素の致命的欠点である耐光性の改善を試みた。まず、基礎研究により柿ポリフェノールの光退色は自動酸化、一重頂酸素酸化及びスーパーオキシドイオン酸化の寄与があることを添加物の効果から見出された。

一重頂酸素とスーパーオキシドイオンの脱活性化機能を併せ持ち、地球環境に優しいニッケルアリアルスルホン酸塩が柿ポリフェノールの光退色を抑制した。結果を表 3 に示した。

Table 3. Light fastness of Kaki polyphenol on cotton fabrics treated with nickel salts

Run	Nickel salt ¹⁾	Treatment ²⁾	ΔE_{ab}^* ³⁾	Lf ⁴⁾
1	none	-	20.54	1-2
2	1-Naphthole-8-sulfonate	40 °C, 30 min.	4.13	4-5
3	1-Naphthol-8-sulfonate	70 °C, 30 min.	4.71	4-5
4	Polystyrene-4-sulfonate	40 °C, 30 min.	4.40	4-5

1) 10 % owf. 2) Treated with nickel salt. 3) 200 h irradiation (carbon arc light, 100 kW/m², 80°C). 4) Gray scale, JIS L 0809 (2001).

綿染色布を用いた日光堅ろう度試験により、柿渋自身の退色は 1-2 級であるのに対し、ニッケル 1-ナフトール-8-スルホン酸塩やポリスチレン-4-スルホン酸塩処理布では 4-5 級と優れた安定化効果を示したため、これら安定化剤を柿渋着色資材の耐光性改善剤の 1 つとして提案した。安定化剤の地球環境負荷に対しては、繊維製品の抗菌性試験法 JIS L 1902 (1998) により評価した。綿布に安定化剤を付着させ、黄色ブドウ球菌と大腸菌に対する抗菌活性をハローの出現から検討した。基準物質として毒性がよく知られている塩基性染料 (クリスタルバイオレット及びフクシン) を同様な条件下検討した結果、塩基性染料は黄色ブドウ球菌に対してハローが見られ抗菌活性を示したが、ニッケルアリアルスルホン酸塩はいずれもハローの出現が見られず、抗菌作用は認められず、生活関連製品に使用されても、人体や環境にはほとんど影響がないものと考えられた。

(3) カキ紅葉の保存安定化剤の開発

省資源化問題に関連して、産業廃棄物の有効利用の観点から、カキ紅葉のクラフト分野への利用を検討した。その際問題になるのは、耐光性と保湿性である。保湿性維持にはグリセリンを用い、耐光性改善を光化学的に追及した。その結果、カ

キ紅葉含有アントシアニン色素の光退色は自動酸化と一重項酸素酸化の寄与が明らかになった。自動酸化防止剤については、塩基性を示す化合物はアントシアニンの分解による黒色化を示した。一方、一重項酸素クエンチャーであるニッケルアリアルスルホン酸塩誘導体は優れた安定化効果を示し、カキ紅葉の保存安定化剤の1つとして提案した。

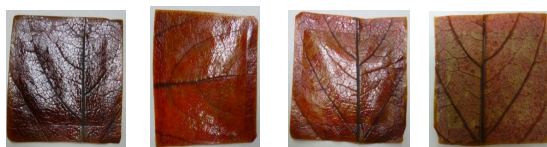


Fig.2. 1,8-NS Fig.3. 2,7-NS Fig.4. NNS(face)

Fig.5. NNS(b)

一方、柿渋の有効な耐光性改善剤である1-ナフトール-8-スルホン酸ニッケル錯体(1,8-NS)は図2に見られるように、光照射により黒色化し原因は、1,8-NSの変色に起因するものと思われる。事実、他のニッケル錯体処理カキ紅葉は照射後も鮮やかさを逸さない。2-ナフトール-7-スルホン酸錯体(2,7-NS)処理カキ紅葉の20時間光照射後の写真を図3に、ポリスチレンスルホン酸錯体(NSS)処理葉を図4、その裏葉の写真を図5に示す。いずれも葉の表は鮮やかな赤色を示し、裏面も生き生きとした葉の状態が見られる。また、合成したニッケル錯体はいずれも抗菌活性を示さず、地球環境に優しい化合物であった。以上の結果より、新規ニッケル錯体処理カキ紅葉はクラフト分野への応用が期待される。

(4)ベンゾトリアジントリアゾール縮合型紫外線カット剤の諸物性
有害紫外線B波を効率よく吸収するベンゾトリアジン系紫外線吸収剤を母体骨格に選び、紫外線A波を効率よく吸収するベンゾトリアゾール基を導入した新規な高機能性紫外線カット剤を合成した。合成した化合物の化学構造を図1に示し、ポリマー基質中での紫外線透過率と身体防護係数(UPF)を表4に示した。

その結果、2-ヒドロキシ-4-メチルベンゾトリアゾール(HBT:市販品)の紫外線A波の透過率が35%、B波9%、平均紫外線透過率が29%であるのに対し、新規紫外線カット剤(UV2~12)は、紫外線照射により紅斑を引き起こす有害紫外線B波を0.002~0.34と殆ど吸収しており、母体骨格(UV1)のUPF=1.08を大きく上回っている。その為、UV1がUPF=94であるのに対し、殆どの化合物がUPF=300以上の優れた身体防護係数を示している。特に、UV9はUPF=1251とHBPの12.5倍大きな数値を示している。このことは、10分間で紅斑する紫外線が照射された場合、HBT処理布を使用時には、1時間40分で肌が紅斑するのに対し、UV9処理布使用時には、208時間30分(8日16時間半)紅斑しないことになり、極めて優れた有害紫外線のカット挙動を示すことが明らかになった。また、ここ

で合成した紫外線カット剤はいずれもJIS L 1902(1998)規格による抗菌活性評価により、抗菌活性が見られないことから、地球環境に優しい化合物であることが示唆された。また、クチナシ青色素を用いた、上記実験方法と同様な光退色抑制評価では、UPF値と同様な優れた抑制効果が見られ、特にUV9は与えられた実験条件下では、完全にクチナシ青色素の退色を抑制した。このことから、これら化合物を紫外線カット剤の1つとして提案すると共に、天然・合成染料染色布の耐光性改善剤の1つとして提案した。特許については現在検討中である。

Table 4. Transmittance and UPF data of UV absorbers on cellulose acetate film

UV absorber	Transmittance / %			UPF
	UV-T	UV-A	UV-B	
HBT	28.9	34.99	8.92	10.01
UV 1	7.44	9.68	1.08	94.07
UV 2	6.13	8.12	0.34	198.98
UV 3	1.87	2.43	0.28	305.73
UV 4	1.47	1.92	0.21	355.09
UV 5	0.96	1.22	0.22	369.75
UV 6	2.24	2.99	0.13	388.75
UV 7	6.09	8.19	0.13	246.04
UV 8	2.46	3.29	0.12	372.11
UV 9	0.79	1.05	0.03	1251.1
UV 10	1.16	1.49	0.02	328.84
UV 11	1.59	2.09	0.15	359.84
UV 12	2.65	3.58	0.02	672.7

1) 1×10^{-3} moldm⁻³, Film thickness; 60 ± 1um

(5) ポリウレタンシートの光黄変防止技術

屋外用途の汎用樹脂材料は塩化ビニルであり、耐光性、難燃性に優れた材料である。しかしながら、塩化ビニルは重いために作業性が悪く、また近年ダイオキシン、(NOX)_nの発生材料と言われていることから代替材料のニーズは高い。

また、最近の相次ぐ海上事故に伴い、国土交通省は2008年4月より船乗員へのライフジャケット着用を義務化した。そこでライフジャケット素材であるウレタン、ポリアミド繊維の耐久性向上のニーズが高まっている。上述のニーズに対応できる材料としてウレタンが目ざされている。ウレタンは高強度、軽量が特長であるが、酸化によって黄変し、劣化する問題があり、屋外用途では制限があった。このため、ウレタンの黄変・劣化防止技術は市場ニーズとしては大きく、重要な研究課題である。その為、ここでは軽量ポリウレタンの光黄変防止を光化学の立場から検討し、新規な防止法を確立したので報告する。

光安定化を目的に図6に示す5種類(UVカット剤+ヒンダードアミン+ヒンダードフェノール+過酸化分解剤+ニッケル錯体)混合系での光安定化効果を検討した。その際、新規なニッケル錯体(C、D、E)を追加し、その効果をキセノンアーク灯照射による方法で検討した。まず、紫外線カット剤として、UV 1を用い、ニッケル錯体との混合系による光劣化防止効果を検討した。

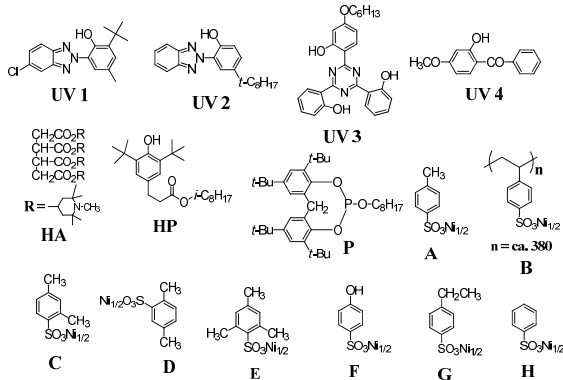


Fig. 6 Stabilizers used in this study

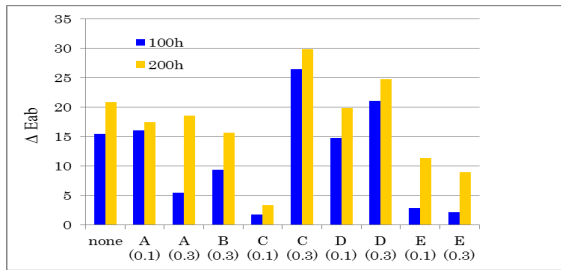


Fig.7. Entry 1: UV 1 + HA + HP + P + Ni salts

その結果を図7に示す。ニッケル錯体無添加の系(none)では100時間の光照射で E = 15.5、200時間では E = 21と非常に大きな変色を示すのに対し、ニッケル錯体C添加の系では0.1%添加で、その色差は100時間光照射時で E = 1.7、200時間でも E = 3.3と殆ど変色が見られないところまで安定化される。

品名：アリストード

測定値であり、保証値ではありません。

グレード	厚み (μ)	重量 (g/m ²)	熱伝導率 (W/m·K)	引張強度 (N)		耐摩耗性 (mg)	耐光性 (ΔE)	難燃性 (UL94 VTM-2)
				(タテ)	(ヨコ)			
エーテル系	200	136.6	0.035	26.42	24.81	5	0.62	合格

※引張強度：JIS K7311

耐摩耗性：JIS K7311

耐光性：キセノンアーク灯照射 (300h) に対する耐光試験

この安定化剤を使用した製品はアリストードと名付けられ、上記のような優れた物性を有する。耐光剤は軽量ポリウレタンの物性変化に影響を及ぼさず、耐光性はキセノンアーク灯300時間照射で、E = 0.62と非常に優れた耐光性を有する。

以上地球環境に易しい新規機能性材料の開発を通じて、衣料・生活用品の耐久性改善、並びに省資源化問題解決に向けての未利用バイオマスの生活環境への有効利用が可能となった。また、新規紫外線カット剤の持つ優れた紫外線吸収機能は有

害紫外線から人体を強力に保護することから、本研究を通して身体防護性能付与も可能にした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計15件)

1. 織田博則, 色素の光安定性に及ぼす反応性多機能型光安定化剤の効果, *大阪教育大学紀要*, **62**, 31-37 (2014), 査読なし

2. 織田博則, ポリウレタンシートの光黄変防止技術, *繊維・高分子機能加工第120委員会年次報告*, **64**, 13-16 (2013), 査読なし

3. Hironori ODA, Sonomi YAMADA, Akira SUGIYAMA, An application of functional UV absorbers to improve the light fastness of Gardenia blue, *SEN-I GAKKAISHI*, **69**, 49-54 (2013). 査読あり

4. 織田博則, 柿ポリフェノールの耐光性改善, *繊維学会誌*, **68**, 309-313 (2012). 査読あり

5. 山田苑未, 織田博則, カキ紅葉の保存性向上の試み, *大阪教育大学紀要*, **61(2)**, 39-45 (2012). 査読なし

6. 江上真代, 青山雅弘, 織田博則, 染色布の耐光性改善と紫外線遮蔽性能の相関性について, *大阪教育大学紀要*, **61(1)**, 1-8 (2012). 査読なし

7. Hironori ODA, Improvement of light fastness of natural dye: effect of ultraviolet absorbers containing benzotriazolyl moiety on the photofading of red carthamin, *Coloration Technology*, **128**, 108-113 (2012). 査読あり

8. Hironori ODA, Improving light fastness of natural dye: photostabilisation of Gardenia blue, *Coloration Technology*, **128**, 68-73 (2012). 査読あり

9. 織田博則, 柿渋耐光性向上剤の開発, *繊維・高分子機能加工第120委員会年次報告*, **63**, 23-26 (2012). 査読なし

10. 織田博則, 環境材料(衣服及び成果値材料)の機能性保持を求めて, *生活と文化研究*, **50**, 3-10 (2011). 査読なし

11. Hironori ODA, Development of UV absorbers for sun protective fabrics, *Textile Research Journal*, **81**, 2139-2148 (2011). 査読あり

12. Hironori ODA, UV Protection and photostabilization of dyes provided by benzophenone UV absorbers containing a built-in benzotriazole moiety, *SEN-I GAKKAISHI*, **67**, 211-218 (2011). 査読あり

13. 織田博則、染料の光退色に及ぼすベンゾトリアゾリル基を有する紫外線カット剤の効果、*繊維・高分子機能加工第 120 委員会年次報告*, **62**, 23-26 (2011). 査読なし

14. 織田博則、紫外線カット剤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**, 19-27 (2011). 査読あり

15. Hironori ODA, An approach to photostabilization of dyes: The effect of multifunctional stabilizers on the light fastness of acid dye, *SEN-I GAKKAISHI*, **67**, 119-124 (2011). 査読あり

〔学会発表〕(計 4 件)

1. 織田博則、軽量ポリウレタンの光黄変防止剤の開発、日本学術振興会 繊維・高分子機能加工第 120 委員会研究報告会、2013 年 6 月 14 日、福井

2. 山田苑未、織田博則、杉山章、天然色素の耐光性改善の試み—クチナシ青色素について—、日本家政学会第 64 回大会、2012 年 5 月 12 日、大阪

3. 織田博則、染色布の耐光性に及ぼす反応性多機能型安定化剤の効果、平成 24 年度繊維学会年次大会、2012 年 6 月 8 日、東京

4. 織田博則、染料の光退色に及ぼすベンゾトリアゾリル基を有する紫外線カット剤の効果、平成 23 年度繊維学会年次大会、2011 年 6 月 10 日、東京

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