

野外スポーツにおける紫外線カット処理 ウェアの開発と評価

大阪教育大学 織田 博 則
(共同研究者) 共立女子大 齊藤 昌子
千葉大学 谷田貝 麻美子
大阪教育大学 山田 由香子

Evaluation and Development of UV Ray Blocking Wears for Outdoor Sports

by

Hironori Oda, Rikako Yamada

Osaka Kyoiku University

Masako Saitoh

Kyoritsu University

Amiko Yatagai

Chiba University

ABSTRACT

Various kinds of phenyl ester compounds were synthesized and their uv-visible absorption spectra were measured in ethanol. Their protective effects against photofading of Crystal Violet, Rose Bengal and Orange I were also examined in cellulose acetate film. The application of simple uv absorbing compounds is not necessarily useful for improving the light fastness of dyes. Phenyl ester uv absorbers bearing a singlet oxygen quencher, however, almost perfectly suppress photofading rate of these dyes. The introduction of a singlet oxygen quenching group into the uv absorber plays a very important role in improving the light fastness of dyes. These new stabilizers have further uv-blocking property and are safe for the environment and human health.

要 旨

一重項酸素脱活性化機能を有する、ニッケルスルホン酸基を有するフェニルエステル系紫外線吸収剤を各種合成し、染色布の日光堅ろう度改善効果、紫外線遮蔽性能ならびに抗菌活性について、市販品と共に検討した。染色布の日光堅ろう度は、単なる紫外線吸収剤の添加では改善されなかったが、ニッケルスルホン酸基を有するフェニルエステル系紫外線吸収剤による顕著な耐光性の改善効果が見られた。また、これらニッケル錯体で処理した染色布は優れた紫外線遮蔽性能 (UPF) を有していた。また、新規化合物は無色性で、高いポリマーへの親和性を有している上に、地球環境にもやさしい化合物であった。そのため、新規に開発した一重項酸素脱活性化機能を有する紫外線吸収剤を、野外スポーツウェアにおける紫外線カット後処理剤の1つとして提案した。

緒 言

フロンによる成層圏オゾン濃度の減少は地表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。UVカット剤は日焼けを防止することから、化粧品分野では古くから取り上げられているが、衣料関係分野では新しく、UVカット繊維製品は、日用品では日傘や帽子など、インテリアなどではカーテンなどに利用されているが、衣料用としては、ブラウスやシャツなどの一般用途の他に、ゴルフやテニスなどのスポーツウェアが好評で、農・漁業などの作業用衣料としての使用も望まれている。

紫外線カット機能は、従来の衣服を高密度、厚地、濃色または黒色化することにより達成されるが、これらの機能を高くすると、通気性の低下や、保温性の向上を招き、野外スポーツウェアとし

て使用した場合は、蒸し暑く、使用に耐えがたくなる。従って、繊維自体に優れた紫外線カット機能を付与する必要がある。

近年開発された紫外線カット繊維製品は、素材としてはポリエステルや綿が多いが、獣毛やレーヨンなども使用されている。それらの繊維への紫外線カット機能付与方法としては、繊維ポリマーを改質する方法と布地に後加工して改質する方法がある。前者はポリマー製造工程で紫外線吸収剤などのUVカット成分を添加するが、高温での溶解状態における添加剤の熱安定性が問題になる。後者は糸や生地を染色または仕上げ工程で、UVカット成分を繊維に吸着させるか、またはバインダー樹脂を併用して付着させる方法で製造される。これらの成分には優れたUVカット機能のほかに皮膚刺激性が低いこと、布地への付着耐久性が高いこと、さらに染色布の耐光性改善効果が優れていることなども要求される。

本研究は優れた紫外線カット機能と日光堅ろう度を併せ持つスポーツウェアの開発に関する基礎研究として、可視光照射による退色を効率よく抑制するニッケルスルホン酸基¹⁾をフェニルエステル系紫外線吸収剤の分子内に導入し、紫外・可視両域でのスポーツウェアの日光堅ろう度改善と紫外線カット機能を発現することが可能な化合物の合成を行い、その優れた効果について検討したので報告する。

1. 方 法

1. 1 測定方法と材料

この実験で使用した染料クリスタルバイオレット (C.I. Basic Violet 3) (dye 1; λ_{\max} 560, 595 nm), ローズベンガル (C.I. Acid Red 94) (dye 2; λ_{\max} 521, 562 nm) およびオレンジI (C.I. Acid Orange 20) (dye 3; λ_{\max} 474 nm) は和光純薬 (株) から購入した。染料の化学構造式は図1に示す。ベンゾフェノン系紫外線吸収剤2-ヒドロキシベンゾフ

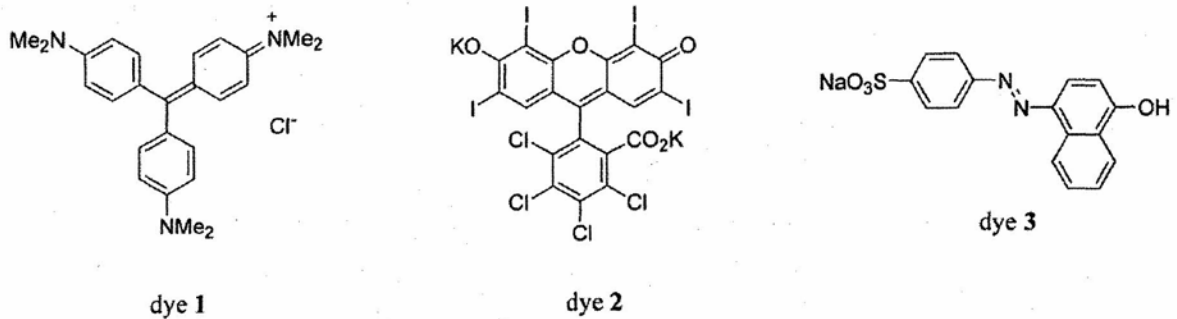


図1 Dyes used in the present study

エノン (HBP) (λ_{\max} 260, 335 nm) は東京化成 (株) から購入したものを精製して用いた. 各種タイプの異なる新規なフェニルエステル系紫外線吸収剤は文献²⁾ に従い, 無水N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) とピリジン混合溶液や無水ピリジン溶液中, 対応するフェノールやナフトール誘導体とベンゾイルクロライドと反応させることにより合成した. 生成されたアリールエステル類は50%酢酸水溶液で繰り返し再結晶を行い精製した. ニッケルスルホン酸類の合成は文献¹⁾ に従い合成し, 精製した. 本研究で新たに合成された紫外線吸収機能を有する安定化剤の化学構造式を図2に示す.

また, 合成された各種紫外線吸収剤の吸収スペクトルは島津UV-2200分光光度計を用い, エタノール溶液中で測定し, 染料の吸収スペクトルは水溶液中で測定した.

1. 2 酢酸セルロースフィルム中での光退色

ローズベンガル ($5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) をアセトンとDMF (1:1v/v) の混合溶液 40 cm^3 に溶解し, 各種スルホン酸の金属塩やHBPなどの添加物 ($1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) を含んだ溶液と含まない溶液を調整し, 酢酸セルロース (4g) を加え, ガラス板にキャストし 150°C で1時間乾燥した後, 減圧下1週間室温で乾燥して, 着色フィルムを作成した.

同様にオレンジI ($2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) についてもアセトン:DMF (1:1v/v) 混合溶液を用い,

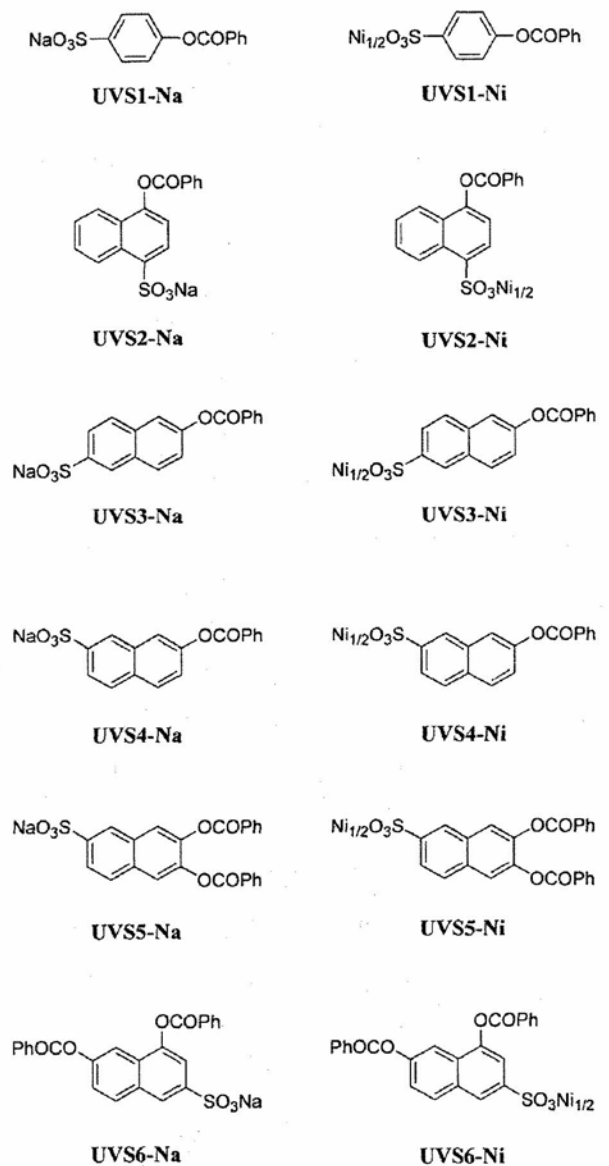


図2 Stabilizers used in the present study

添加物 ($1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) を含むものと含まない溶液を作成し, 酢酸セルロース (4g) を加えた後, ガラス板上にキャストし, 同様にフィルムを作成した.

得られたフィルム（厚さ：30 μm）に38℃、湿度30%で6kWカーボンフェードメータ（スガ試験機（株）、FAL-5）を用い光照射した。その吸収スペクトルを分光光度計により測定し、光退色挙動を追求した。

1. 3 紫外線カット材料のナイロン染色布上への適用

クリスタルバイオレット（dye 1）水溶液（ $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ）にナイロン6,6繊維サンプル（0.4g）を浸漬し、90℃（浴比100：1）で1時間染色した。紫外線遮蔽性能（UPF）追求に影響することが懸念されるため、染色に際してのpH調整や助剤の添加は全く行っていない。

各種添加物による後処理は、90℃で10分間フェニルエステル系紫外線吸収剤（ $6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ）水溶液中に染色布を浸漬し、水で洗浄後乾燥した。

1. 4 染色布のUPFの測定

染色布のキセノンアーク灯の暴露前後の分光透過率を分光光度計により求め、UVA（400～320nm）、UVB（320～280nm）、さらにUVAとUVBを合わせたUVT（400～280nm）領域の透過率曲線のスペクトル面積から、紫外線遮蔽率を算出した。紫外線遮蔽率は、布がどれだけ紫外線を透過しないかを表しているが、布を透過した紫外線が実際に皮膚にどの程度影響を与えるのかわかりにくい。

そこで、肌の紅斑をパラメータとして、布で肌を覆った場合に受ける紫外線の強さ（線量）に対し、覆わない時に肌が受ける紫外線の強さの比が紫外線防護係数UPFである。UPFは肌を直接太陽光に照射した時、例えば、1時間で皮膚が赤く

変化したとすると、UPF30のスポーツウェアで覆った場合には、皮膚が赤く変化するのに30倍の時間を要することを意味している。すなわち、そのウェアを着用することにより、どれだけ紫外線から肌が守られるかを知るパラメータとなる。

UPFは（1）式に示すオーストラリア/ニュージーランド共同規格（AZ/NZS4399：1996）の計算式によって求められる。

$$UPF = \frac{\sum_{290}^{400} E_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot \Delta_{\lambda}}{\sum_{290}^{400} E_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot \Delta_{\lambda} \cdot T_{\lambda}} \quad (1)$$

ここで E_{λ} は relative erythemal spectral effectiveness（単位波長ごとの相対的紅斑生成作用） S_{λ} は solar spectral irradiance（太陽光の分光照射照度， $\text{W/m}^2/\text{nm}$ ） Δ_{λ} は wavelength step（単位波長：nm） T_{λ} は transmittance of item %，measured via 5nm（5 nm ごとに測定した試料布の透過率%）

この計算式は、紫外線（290～400 nm）の透過率（T）だけでなく、太陽光の分光放射照度（ S_{λ} ）と皮膚の分光紅斑作用 E_{λ} との相乗効果（ $E_{\lambda} \times S_{\lambda}$ ）として、布の紫外線遮蔽性能UPFとして算出するもので、皮膚の側から布の紫外線防護効果を示すものである。UPFの分類の目安³⁾を表1に示す。

1. 5 添加物の抗菌活性評価

ナイロン布上での各種フェニルエステル系紫外線吸収剤のスルホン酸ニッケル塩の抗菌活性評価はJIS L 1902（1998）に従って行った。ナイロン6,6布（3×3 cm）を90℃で30分間、各種紫外線吸収剤水溶液に浸漬（浴比30：1）し、乾燥した。そのサンプルを菌種 *Staphylococcus aureus* IFO12732（*S. aureus*）と *Escherichia coli* K12

表1 UPF classification system

UPF range	UV radiation protection category	Effective UV radiation transmission (%)
15 - 24	Good protection	6.7 to 4.2
25 - 39	Very good protection	4.1 to 2.6
40 - 50+	Excellent protection	< 2.6

W3110 (*E. coli*) を用い検討した。

2. 結果および考察

2. 1 新規フェニルエステル系紫外線吸収剤の性質

今までに染色布の日光堅ろう度改善のために数多くの種類の紫外線吸収剤が合成されたが、現在市場ベースで有効とされているのは2-ヒドロキシベンゾフェノン系、フェニルエステル系およびヒドロキシベンゾトリアゾール系である。この研究に関係しているのはベンゾフェノン系とフェニルエステル系である。後者のタイプとしてはアリアルサリチレートやジアリアルテレフタレートあるいはイソフタレートが紫外線吸収剤として市販されている。

これらフェニルエステル系化合物は太陽光紫外領域での吸収は大変低いが、一度太陽光を照射されると、290～400 nm 領域の吸収が増大し、十分に照射された後は、2-ヒドロキシベンゾフェノン系紫外線吸収剤と吸収スペクトルが似てくる。すなわち、これらフェニルエステル系紫外線吸収剤は、スキーム1に示したように、紫外光照射により光フリース転移を起こし、2-ヒドロキシベンゾフェノン系紫外線吸収剤を生成し、紫外光を吸収し続ける。さらにフェニルエステル系紫外線吸収剤は多くのポリマーと高濃度で適用することができ、長時間太陽紫外線を遮蔽し続けることができる⁴⁾。

このようなコンセプトから、ここではいろいろな種類の新規なフェニルエステル系紫外線吸収剤を合成した。合成された化合物の紫外吸収スペクトルは25℃で、エタノール溶液中にて測定し、

その結果を表2に示した。合成された化合物のナトリウム塩は一般的なフェニルエステル系紫外線

表2 UV-visible absorption spectra of phenyl ester derivatives in ethanol

Compound	λ_{\max} / nm, $\epsilon / 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
UVS1-Na	280 (1.72), 270 (2.46)
UVS1-Ni	280 (3.28), 270 (5.47)
UVS2-Na	280 (1.75), 270 (2.38), 265 (2.25)
UVS2-Ni	295 (21.7), 285 (27.9), 275 (24.8)
UVS3-Na	280 (5.52), 275 (6.79), 265 (7.32)
UVS3-Ni	280 (17.1), 275 (19.4), 265 (21.7)
UVS4-Na	280 (5.59), 270 (7.54)
UVS4-Ni	280 (5.94), 270 (9.79)
UVS5-Na	280 (11.8), 275 (15.2), 265 (19.4)
UVS5-Ni	280 (14.1), 275 (18.5), 265 (22.8)
UVS6-Na	280 (10.4), 270 (11.1)
UVS6-Ni	-a)

a) Insoluble in ethanol

吸収剤の特徴である紫外光領域において、低い吸収を示しており無色である。また、ニッケル錯体も同様に265～295 nm 領域に吸収を持ち、無色である。一般に市販されているニッケルジチオカルバメートやニッケルビス(ジチオベンジール)などニッケル系光安定化剤は、有色性であることを考えると、これらフェニルエステル系紫外線吸収剤は、ニッケル塩化することにより、色調変化を伴わないことは興味を持たれる。

2. 2 染料の光退色におよぼすフェニルエステル系紫外線吸収剤の効果

染料の光退色過程は、染料の化学構造のみならず、染料の染着状態、基質の性質、外的条件、共存物の性質など多くの因子によって決定される非常に複雑な系であるとされている。それは多くの光反応が競争的に起こるからであり、それぞれの反応が退色に寄与する程度、つまりいずれの反応

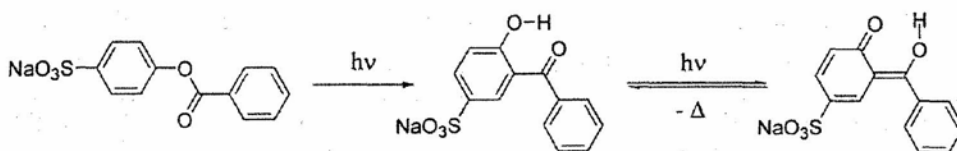


図3 スキーム 1

因子が特に優先するかは、その状態によって異なり、優先する因子が光退色過程を決定するものと思われる。

染料の化学構造と日光堅ろう度との関係は、以前から数多くの経験的事実が集積されており、光退色は一般に酸化反応に起因して起こり、基質が染料より酸化されやすい場合には還元反応が起こり、一部の染料によっては異性化や二量化の寄与を受けるものもある⁵⁾。

染料の光退色における酸化反応については、自動酸化、一重項酸素酸化およびスーパーオキシドイオン酸化の寄与が見出されている。自動酸化は基底状態の酸素が酸化剤となり、ラジカル生成により退色が開始され、ラジカル連鎖機構で進行する。それゆえ、紫外線照射などで退色が促進され、自動酸化防止剤や紫外線吸収剤がそれを抑制する⁴⁾。

このコンセプトに基づき、まずフェニルエステル系紫外線吸収剤の効果をクリスタルバイオレット (dye 1) を用い、酢酸セルロースフィルム中、カーボンアーク灯照射により検討した。その結果を表3に示す。フィルム中でのdye 1は、5時間の光照射で46%、15時間の照射で75%退色するのに対し、UVS1-Na存在下では18%および38%の退色が見られ、市販紫外線吸収剤である2-ヒドロキシベンゾフェノン (HBP) とその効果はよく

表3 Effect of various uv absorbers on the photofading of dye 1.

UV Absorber	Photofading % after light exposure, hours						
	1	2	3	5	7	10	15
None	12	25	30	46	55	65	75
UVS1-Na	1	8	13	18	26	31	38
UVS2-Na	2	8	13	21	27	40	53
UVS3-Na	1	5	7	13	17	26	38
UVS4-Na	2	6	11	20	28	38	57
UVS5-Na	1	5	10	18	24	31	44
UVS6-Na	2	6	10	18	25	33	47
HBP	2	7	12	17	23	35	47

似ている。同様な抑制効果は、他のナフタレン誘導体 (UVS2-Na ~ UVS6-Na) についても見られ

る。

次にローズベンガル (dye 2) についても同様、酢酸セルロースフィルム中カーボンアーク灯照射により検討した。その結果を表4に示す。大半の

表4 Effect of various uv absorbers on the photofading of dye 2.

UV Absorber	Photofading % after light exposure, hours						
	1	2	3	4	5	6	7
None	70	90	95	100			
UVS1-Na	35	56	65	70	73	75	77
UVS2-Na	40	61	70	74	77	79	80
UVS3-Na	45	62	68	73	75	79	80
UVS4-Na	50	62	70	74	78	81	83
UVS5-Na	44	58	65	68	73	77	80
UVS6-Na	47	63	70	74	78	81	84
HBP	44	61	69	73	78	81	84

フェニルエステル系化合物は、先と同様、dye 2の光退色もほとんど抑制せず、その効果はHBPと同様であった。また、オレンジI (dye 3) についても同様で、表5に見られるように、dye 3はカーボンアーク灯を1および7時間照射するこ

表5 Effect of various uv absorbers on the photofading of dye 3.

UV Absorber	Photofading % after light exposure, hours						
	1	2	3	4	5	6	7
None	36	53	67	78	84	88	91
UVS1-Na	36	50	66	75	80	83	85
UVS2-Na	36	50	67	75	79	81	84
UVS3-Na	26	49	67	78	84	88	91
UVS4-Na	25	47	63	71	75	79	81
UVS6-Na	26	50	64	76	82	86	88
HBP	24	45	59	66	71	75	79

とにより、36および85%退色するのに対し、UVS1-Na存在下では36および85%の退色が見られる。この事実は、染色布の日光堅ろう度改善には、単なる紫外線吸収剤の添加では改善されないことを示唆している。

2. 3 一重項酸素脱活性化機能を有するフェニルエステル系紫外線吸収剤の効果

一重項酸素酸化は染料の励起三重項エネルギーを、基底状態の酸素分子に移行することにより生成した、一重項状態の酸素活性種が酸化剤となる。

この反応の特徴は可視光照射によっても退色が進むことであり、自動酸化防止剤では効果がないが、一重項酸素脱活性化剤が退色を抑制する⁶⁾。

ところが、現在知られている一重項酸素脱活性化剤を、そのまま染料の日光堅ろう度改善剤として使用するには、やや問題が残されている。例えば、 β -カロチンは光に弱く⁷⁾、ニッケル錯体は有色性⁷⁾であるため、染色布の色を変えてしまう。第三級アミン類は強塩基性でラジカル酸化を誘発する⁸⁾などの問題を抱えている。ところが、われわれが見出したニッケル *p*-トルエンスルホン酸塩は無色性 (λ_{\max} 233 nm) で、有効な一重項酸素脱活性化効果を有していた⁹⁾。そのため、一重項酸素脱活性化効果を発現していると考えられるニッケルスルホン酸基を、フェニルエステル系紫外線吸収剤の分子内に導入し、紫外・可視領域での日光堅ろう度改善が期待される化合物を合成した。新規に合成された一重項酸素脱活性化機能を有するフェニルエステル系紫外線吸収剤の光退色抑制効果を、dye 1を用いて酢酸セルロースフィルム中、カーボンアーク灯照射下検討した。その結果を表6に示す。

表6 Effect of various uv absorbers on the photofading of dye 1.

UV Absorber	Photofading % after light exposure, hours						
	1	2	3	5	7	10	15
None	12	25	30	46	55	65	75
UVS1-Ni	0	0	0	0	0	1	2
UVS2-Ni	0	0	0	0	1	3	7
UVS3-Ni	0	0	0	0	0	1	2
UVS4-Ni	0	0	0	0	1	3	7
UVS5-Ni	0	0	0	1	2	3	7
UVS6-Ni	0	0	0	0	1	2	7
HBP	2	7	12	17	23	35	47

カーボンアーク灯照射により dye 1は著しく退色するが、その系に UVS1-Niを添加した場合には殆ど dye 1の退色は抑制され、15時間の光照射後も、dye 1の退色は2%であった。また、同様な安定化効果は、ナフタレン誘導体 (UVS2-Ni ~ UVS6-Ni) においても見られ、先に検討したフ

ェニルエステル系紫外線吸収剤のナトリウム塩 (UVS1-Na ~ UVS6-Na) や市販紫外線吸収剤 (HBP) より、遥かに優れた効果を有していた。事実、UVS1-NiやUVS3-Ni添加の系では、dye 1の退色をほぼ完全に抑制した。このことは、一重項酸素脱活性化基を分子内に有する紫外線吸収剤はトリフェニルメタン系染料の光退色抑制には重要な役割を演じていることが明らかになった。一方、UVS5-NiやUVS6-Niによる抑制効果は他のモノベンゾエート誘導体と同様な抑制効果を示していることから、紫外線吸収剤へのさらなるバルキーな置換基 (例えば、ベンゾエート基) の導入は、染料の日光堅ろう度改善には、必ずしも有効な構造改変でないことを示唆している。

同様な添加剤の効果を dye 2を用いて、同様な条件下行った。その結果を表7に示す。dye 2はカーボンアーク灯を1および4時間照射すること

表7 Effect of various uv absorbers on the photofading of dye 2.

UV Absorber	Photofading % after light exposure, hours						
	1	2	3	4	5	6	7
None	70	90	95	100			
UVS1-Ni	7	15	22	28	31	34	37
UVS2-Ni	10	21	28	36	41	45	47
UVS3-Ni	8	14	19	23	27	30	32
UVS4-Ni	12	19	24	27	30	32	34
UVS5-Ni	12	19	24	29	33	36	40
UVS6-Ni	14	20	23	27	30	32	34
HBP	44	61	69	73	78	81	84

により、70および100%退色する。しかし、UVS1-Ni添加の系では、その退色は7および28%に抑制される。この効果はHBP添加の系より遥かに優れており、ナフタレン誘導体 (UVS2-Ni ~ UVS6-Ni) 添加の系においても、同様な優れた抑制効果が見られた。さらに、dye 3を用いて、同様な効果を検討した。その結果を表8に示す。dye 3の光退色も dye 1や dye 2の場合と同様、UVS1-Ni添加により、著しい退色の抑制が見られ、ナフタレン誘導体 (UVS2-Ni ~ UVS4-Ni, UVS6-Ni) 添加の系においても、優れた日光堅ろ

表8 Effect of various uv absorbers on the photofading of dye 3.

UV Absorber	Photofading % after light exposure, hours						
	1	2	3	4	5	6	7
None	36	53	67	78	84	88	91
UVS1-Ni	2	5	7	9	11	12	14
UVS2-Ni	3	9	14	17	20	22	24
UVS3-Ni	1	4	7	10	12	14	15
UVS4-Ni	2	6	9	12	14	16	17
UVS6-Ni	1	4	8	10	12	13	15
HBP	24	45	59	66	71	75	79

う度改善効果が得られた。以上の結果より、本研究で新規に開発された、ニッケルスルホン酸基を分子内に有するフェニルエステル系紫外線吸収剤は、従来の安定化剤（紫外線吸収剤など）に比べ、遙かに優れた染色布の日光堅ろう度改善効果を有していることが明らかになった。

2. 4 ナイロン染色布による UPF 評価と抗菌性

クリスタルバイオレット染色ナイロン布を用い、前節 2. 3 で優れた日光堅ろう度改善効果を示した、ニッケルスルホン酸基を分子内に有するフェニルエステル系紫外線吸収剤 (UVS1-Ni ~ UVS6-Ni) 処理布による、紫外線カット効果を、オーストラリア/ニュージーランド共同規格 (AZ / NZS4399 : 1996) による UPF 計算式から求め、表 1 に基づき評価した。その結果、未処理のナイロン染色布の UPF は 12 で、殆どカットしないのに対し、UVS1-Ni 処理布の UPF は 41、UVS2-Ni は 39、UVS3-Ni は 42、UVS4-Ni は 38、UVS6-Ni は 43 といずれの処理布においても、優れた紫外線カット効果を示した。

新規化合物を合成する場合、その化合物の地球環境負荷は大きな問題である。そのため、ここでは優れた染色布の日光堅ろう度改善と紫外線カット効果を発現したニッケル錯体について、JIS L 1902 (1998) に基づく抗菌性試験をナイロン布を用い検討した。その結果を表 9 に示す。塩基性染料であるクリスタルバイオレット (dye 1) は *S.*

表9 Antibacterial activity of various compounds on nylon fabric^{a), b)}

Compound	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
dye 1	+	-
UVS1-Ni	-	-
UVS2-Ni	-	-
UVS3-Ni	-	-
UVS4-Ni	-	-
UVS5-Ni	-	-
UVS6-Ni	-	-

a) JIS L 1902 Test Method, b) '+' = halo, '-' = no halo

aureus に対して発育阻止円 (ハロー) の形成が見られたのに対し、ニッケルスルホン酸基を有するフェニルエステル系紫外線吸収剤 UVS1-Ni ~ UVS6-Ni は *S. aureus*, *E. coli* とともにハローの形成は認められず、地球環境にやさしい化合物であることが示唆された。

3. まとめ

野外スポーツにおける紫外線カット処理ウェアの開発を目的として、フェニルエステル系紫外線吸収剤を各種合成し、染色布の日光堅ろう度改善効果を市販品と共に検討したが、染色布の日光堅ろう度は、単なる紫外線吸収剤の添加では改善されなかった。そのため、一重項酸素脱活性化機能を有する、ニッケルスルホン酸基を、その紫外線吸収剤の分子内に導入した化合物を合成し、その効果を検討した。その結果、優れた染色布の日光堅ろう度改善効果が認められ、さらに、それらニッケル錯体で処理した染色布は優れた紫外線遮蔽性能を有していることが見出された。また、これらニッケル錯体はいずれも無色性で、高いポリマーへの親和性を有していた。さらに、JIS L 1902 (1998) に準拠した抗菌性試験においても、地球環境にやさしい化合物であることが示唆された。このことから、本研究で新規に合成した、ニッケルスルホン酸基を有するフェニルエステル系紫外線吸収剤を、野外スポーツウェアにおける紫外線カット後処理化合物の 1 つとして提案した。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、研究助成を賜った財団法人石本記念デサントスポーツ科学振興財団に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) Oda, H., and Kitao, T., Intramolecular Quenching of Photofading of Some Dyes, *J. Soc. Dyers Colour.*, 101, 177-179 (1985)
- 2) Finnegan, R.A., and Mattice, J.J., Photochemical Studies II: The Photo-rearrangement of Aryl Esters, *Tetrahedron*, 21, 1015-1026 (1965)
- 3) Australian/New Zealand Standard. Sun Protective Clothing-evaluation and Classification. AS/NZS 4399. Homebush, Australia: Standards Australia, (1996)
- 4) Kresta, J.E., *Polymer Additives*, Plenum Press, NY, (1984)
- 5) Allen, A., and Mckellar, J., *Photochemistry of Dyed and Pigmented Polymers*, Applied Science Publishers, London, (1980)
- 6) Griffiths, J., *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes*, Society of Chemical Industry, London, (1984)
- 7) Wasserman, H.H., and Murry, R.W., *Singlet Oxygen*, Academic Press, London, (1979)
- 8) Griffiths, J., and Hawkins, C., Synthesis and Photochemical Stability of 1-Phenylazo-2-naphthol Dyes Containing Insulated Singlet Oxygen Quenching Groups, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 27, 558-564 (1977)
- 9) Oda, H., and Kitao, T., The Role of Intramolecular Quenching in the Catalytic Fading of Dye Mixtures, *J. Soc. Dyers Colour.*, 102, 305-307 (1986)