(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3794507号

(P3794507)

(45)発行日　平成18年7月5日(2006.7.5)　(24)登録日　平成18年4月21日(2006.4.21)

(51)Int.Cl.		F I		
C01B 21/064	(2006.01)	C01B	21/064	M
A61K 8/18	(2006.01)	A61K	7/02	P
A61Q 1/02	(2006.01)	C09K	3/18	104
C09K 3/18	(2006.01)			

請求項の数 3　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願平7-161887
(22)出願日　平成7年6月28日(1995.6.28)
(65)公開番号　特開平9-12307
(43)公開日　平成9年1月14日(1997.1.14)
審査請求日　平成12年7月14日(2000.7.14)

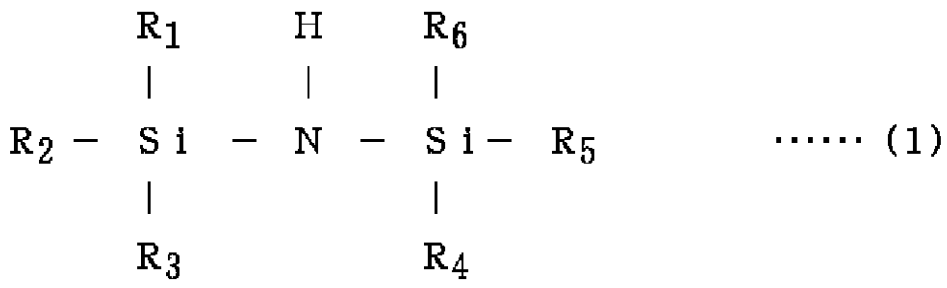
(73)特許権者　000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目６番１号
(74)代理人　100093735
弁理士　荒井　鐘司
(72)発明者　鷲尾　友一
群馬県安中市磯部２丁目１３番１号　信越化学工業株式会社　精密機能材料研究所内
(72)発明者　柳澤　秀好
群馬県碓氷郡松井田町大字人見１番地１０　信越化学工業株式会社　シリコーン電子材料技術研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高撥水・撥油性ＢＮ粉末

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
パーフロロアルキル基を有するシラザン化合物のみでシリル化処理された高撥水・撥油性ＢＮ粉末。
【請求項２】
シリル化処理時の配合量がＢＮ粉末１００重量部に対し、該シラザン化合物０．１～５０重量部である請求項１記載の高撥水・撥油性ＢＮ粉末。
【請求項３】
化粧品原料である請求項１または２記載の高撥水・撥油性ＢＮ粉末。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は高撥水・撥油性ＢＮ粉末に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
六方晶窒化ホウ素（以下ＢＮと記する）は優れた熱伝導性、電気絶縁性、潤滑性を有することから、その粉末は各種電子部品の充填剤、摺動部材摩擦部の潤滑剤等に使用されている。また近年になってその潤滑性、カバー力、純白色であることに着目されて化粧品原料としても使用されつつある。しかし、そのＢＮ粉末を化粧品原料として使用した場合、汗や雨水により化粧崩れが生じたり、入浴や水泳を行う場合にはその都度化粧直しが必要と

なる等の、実用上の不利が生じる。
その原因はＢＮ粉末の撥水性が不十分なことである。通常ＢＮ粉末は水滴に対する接触角が９０～１２０°程度であり、それを上回る高い撥水性は有していない。そこで本発明者等はＢＮ粉末の撥水性を向上させる方法として特願平７－０４８０１７号において、ＢＮ粉末の表面にフッ化黒鉛（以下CF_nと記する）粉末を複合化させる方法を提案した。この方法によれば、水滴に対する接触角が１４０°以上という高い撥水性を付与できるため、上記の問題を解決できる。
しかしＢＮ－CF_n複合化により撥水性は向上するものの、撥油性はなんら改良されるものではない。したがって、該粉末には人体の新陳代謝により発生する油分や石鹸・洗顔料等の界面活性剤成分を弾く性質は全く有していない。そのため、例えば入浴時に浴槽に入るだけならば化粧崩れは生じないが、石鹸を使用して洗顔を行えば汗や汚れと共に化粧も落ちて結局は化粧直しが必要となる。
すなわち、洗顔により化粧を落とし、素顔に戻りたい場合は、ＢＮ－CF_n複合化粉末を使用した化粧品原料が有効であるが、洗顔時に汗や汚れのみを落とし、化粧は保持したい場合は、特性的に不満足なものとなる。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
そこで以上の不利を解消するためには、撥水性・撥油性共に優れた化粧品原料を開発することが要求される。その方法として、特開平２－２１８６０３号公報、特開平６－１９２５９４号公報には化粧品原料粉末の表面をパーフロロアルキル基を有するシランカップリング剤（以下パーフロロアルキルシランと記する。）で処理することが提案されている。しかしこの方法ではパーフロロアルキルシラン自体が非常に高価であるため、製造コストが高くなる。またシランカップリング剤は一般にアルコキシ基、ハロゲン基等の加水分解性基が加水分解、脱水縮合の反応により無機質表面にシロキサン被膜を形成することにより、表面改質の効果を発現するものであるが、パーフロロアルキルシランの場合は、疎水性が強いため加水分解が困難である。そのため、酢酸、塩酸等の加水分解触媒を添加して長時間加熱、攪拌を行う必要があり、処理工程が長く煩雑になる上に、処理に使用する器具もテフロンコーティング等耐酸性に優れた高価な材質とする必要があるため、製造工程上及びコスト上大きな不利を招く結果となる。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
そこで本発明者等は、以上の従来技術の問題点に鑑み、簡略な工程で低コストに得られる高撥水・撥油性ＢＮ粉末について鋭意検討を重ねた結果、パーフロロアルキル基を有するシラザン（以下パーフロロアルキルシラザンと記する。）のみでＢＮ粉末のシリル化処理を行うことにより、撥水性・撥油性を大きく向上させることが可能であること、及びシラザン結合を有する化合物は活性が高く、混合・乾燥のみの簡略な工程で該シリル化反応が生じるためコスト上も有利となることを見いだし、本発明を完成させるに至った。
【０００５】
すなわち本発明は、パーフロロアルキルシラザンのみでシリル化処理された高撥水・撥油性ＢＮ粉末を要旨とするものである。
以下にこれをさらに詳述する。
【０００６】
本発明で使用するシラザン化合物が有するパーフロロアルキル基としては、$-CH_2CH_2CF_3$、$-CH_2CH_2(CF_2)_7CF_3$、$-C_8F_{17}$等の基が例示される。またこのパーフロロアルキルシラザンは、シラザン結合（≡Ｓｉ－ＮＨ－）を有する有機珪素化合物中に最低１個のパーフロロアルキル基を有するものであれば良く、その他の有機官能基の種類、パーフロロアルキル基と珪素原子とを連結する官能基の有無、有の場合はその官能基の種類、シラザンの重合度等には特に限定はなく、例えばジシラザンの場合、その分子構造は下記の構造式（１）で示される。
【０００７】



【０００８】
構造式（１）においてR_1～R_6は、最低１個はパーフロロアルキル基である任意の有機基または有機官能基とし、それらは同一でも異なってもよい。中心に存在するシラザン結合の部分がＢＮ粉末表面の活性水素と反応し、脱アンモニア反応によりパーフロロアルキル基を有するシリル基が結合し、ＢＮ粉末に撥水性・撥油性を付与することに働くものである。
またシリル化処理の対象となるＢＮ粉末は、その平均粒子径が０．５～３０μｍ、特に３～１３μｍであることが好ましい。０．５μｍ未満の場合は凝集粒が多く粒子表面へのシリル化処理が均一に行えない場合がある。一方３０μｍを超えると化粧品原料として使用した場合にザラツキを感じる場合がある。またＢＮ粉末は高純度であることが好ましく、特に化粧品原料としての充分な特性を発現させるためには９８wt%以上であることが好ましい。更にＢＮ粉末は結晶化が発達していることが好ましく、学振炭素材料１１７委員会法により測定したL_C値が５００Å以上、特に１０００Å以上であることが好ましい。５００Å未満の場合はＢＮの結晶構造が非晶質となり、潤滑性・カバー力、伸び等の特性が不十分となる場合がある。
【０００９】
シリル化処理時のＢＮ粉末とパーフロロアルキルシラザンとの配合比は、ＢＮ粉末の比表面積、粒子径、パーフロロアルキルシラザンの分子量、重合度等の性状に合わせて適宜調整し得るが、一般的にＢＮ粉末１００重量部に対し、パーフロロアルキルシラザン０．１～５０重量部、好ましくは５～２０重量部である。０．１重量部未満の場合は撥水性・撥油性向上の効果が不十分となる場合があり、一方５０重量部を超える場合は処理後も未反応のシラザンが残留する場合があり、好ましくない。
【００１０】
シリル化処理の方法は特に限定されないが、パーフロロアルキルシラザンをメタキシレンヘキサフロライド等の有機溶媒に分散させて、ＢＮ粉末と混合させたあと、乾燥させる方法が最も好ましい。シラザン結合は活性が高いため室温で混合するのみでシリル化反応が生じ、また反応のための触媒も不要で残留物もなく、さらに工程が簡略で低コスト化できる。
【００１１】
【作用】
以上により、パーフロロアルキルシラザンのみでシリル化処理を行ったＢＮ粉末は高い撥水性・撥油性を合わせて持つ。そのため、化粧品原料として使用した場合、汗や雨水による化粧崩れが起きず、入浴や水泳を行った後でも化粧直しが不要となり、さらに人体の新陳代謝により生じる油分も弾き、洗顔によってそれらの汚れや汗のみが洗い流され、化粧はそのまま保持できるという有利性が与えられる。
【００１２】
【実施例】
次に本発明について、実施例及び比較例を挙げて詳述するが、本発明は当然これに限定されるものではない。
［実施例１］
パーフロロアルキルシラザンのメタキシレンヘキサフロライド３wt%溶液（信越化学工業（株）製、商品名 KP801M ）１００重量部に、平均粒子径５μｍのＢＮ粉末（信越化学工

業（株）製、商品名 KBN(h)-SR）３０重量部を分散させ、プラネタリーミキサーで１時間混合した後、８０℃の真空中で乾燥させて、シリル化処理を行ったＢＮ粉末を得た。
該シリル化ＢＮ粉末を両面テープ上に平坦に敷いて、水及びスクアランの液滴との接触角を測定した。結果を表１に示す。

【００１３】

比較例１

比較のため、シリル化処理を行っていないＢＮ粉末（同上）について、実施例１と同様に接触角を測定した。結果を表１に併記する。

【００１４】

比較例２

シラザンの溶液として、ヘキサメチルジシラザン（信越化学工業（株）製、商品名 HMDS）３重量部を１００重量部のトルエンに分散させたものを用いた以外は実施例１と同様に行った。接触角の測定結果を表１に併記する。

【００１５】

比較例３

ＢＮ粉末（同上）１００重量部と、平均粒子径０．１μｍのフッ化黒鉛粉末（セントラル硝子（株）製、商品名セフボンCMF ）１０重量部とを、高速隋円ローター型複合化装置（（株）徳寿工作所製、シータコンポーザー）に入れ、5000rpm で３０分処理し、ＢＮ－フッ化黒鉛複合化粉末を得た。
該複合化粉末について実施例１と同様に接触角を測定した。結果を表１に併記する。

【００１６】

【表１】

	水の接触角（ｄｅｇ）	スクアランの接触角（ｄｅｇ）
実施例１	１５３．５	１４１．０
比較例１	１０４．１	０
比較例２	１３７．５	０
比較例３	１５２．８	０

【００１７】

表１に示すとおり、パーフロロアルキルシラザンのみでシリル化処理を行った実施例１は、無処理の比較例１と比較して、撥水性（水の接触角）・撥油性（スクアランの接触角）共に大きく向上した。

またヘキサメチルジシラザンでシリル化処理を行った比較例２、及びフッ化黒鉛と複合化させた比較例３は、無処理の比較例１に比べて、撥水性は向上したが撥油性は全く無かった。

【００１８】
【発明の効果】
本発明により、撥水性・撥油性共に優れたＢＮ粉末が得られ、化粧崩れを抑制する化粧品原料として好適に使用できる。
またパーフロロアルキルシラザンによるシリル化処理は、触媒が不要で残留物もなく簡略な工程で行えるため、従来方法と比較してコスト上も有利である。
さらに、本発明のＢＮ粉末は表面に有するパーフロロアルキル基の作用により、フロロシリコーンゴム、ＰＴＦＥ等のフッ素系高分子材料の熱伝導性及び／または電気絶縁性を向上させる充填剤としても親和性・結合性が良好となるため、好適に使用されるものである。

フロントページの続き

(72)発明者　上原　仁
群馬県碓氷郡松井田町大字人見１番地１０　信越化学工業株式会社　シリコーン電子材料技術研究所内

審査官　大工原　大二

(56)参考文献　特開平０８－２１７９８９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C01B 21/064