



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118302382 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 05

(21) 申请号 202280078415.3

(22) 申请日 2022.12.01

(30) 优先权数据

2021-206699 2021.12.21 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/044322 2022.12.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/120092 JA 2023.06.29

(71) 申请人 株式会社德山

地址 日本

(72) 发明人 油谷真人

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

C01B 21/064 (2006.01)

A61K 8/19 (2006.01)

A61Q 1/02 (2006.01)

A61Q 1/12 (2006.01)

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

六方氮化硼粉末及其制造方法

(57) 摘要

一种六方氮化硼粉末,其特征在于,在不进行超声波处理地通过激光衍射/散射法测定的体积基准的粒径的累积分布(a)中,D95的粒径为70 μm 以下、动摩擦系数(MIU)为0.50以下、且动摩擦系数的变异值(MMD)为0.005以下,前述D95为粒度分布曲线中的体积基准的粒径的累积分布(a)中的累积95%值,在进行了超声波处理后通过激光衍射/散射法测定的体积基准的粒径的累积分布(b)中,平均粒径(D50)为3~15 μm 、(D90-D10)/D50为1.30以下、超过D50的3倍的粗大颗粒的含量为2.0体积%以下,前述D10、前述D50和前述D90分别为粒度分布曲线中的体积基准的粒径的累积分布(b)中的累积10%值、累积50%值、累积90%值。

1. 一种六方氮化硼粉末,其特征在于,在不进行超声波处理地通过激光衍射/散射法测定的体积基准的粒径的累积分布(a)中,D95的粒径为 $70\mu\text{m}$ 以下、动摩擦系数(MIU)为0.50以下、且动摩擦系数的变异值(MMD)为0.005以下,所述D95为粒度分布曲线中的体积基准的粒径的累积分布(a)中的累积95%值,

在进行了超声波处理后通过激光衍射/散射法测定的体积基准的粒径的累积分布(b)中,平均粒径(D50)为 $3\sim 15\mu\text{m}$ 、 $(D90-D10)/D50$ 为1.30以下、超过D50的3倍的粗大颗粒的含量为2.0体积%以下,所述D10、所述D50和所述D90分别为粒度分布曲线中的体积基准的粒径的累积分布(b)中的累积10%值、累积50%值、累积90%值。

2. 根据权利要求1所述的六方氮化硼粉末,其用于化妆品。

3. 一种化妆品,其包含权利要求1或2所述的六方氮化硼粉末。

4. 一种六方氮化硼粉末的制造方法,其包括将原料混合物在氮气气氛下进行加热的还原氮化工序,

所述原料混合物包含含氧硼化合物、含氧碱土金属化合物、碳源化合物和晶种(S),所述晶种(S)为通过三聚氰胺法制造的BN晶种。

5. 根据权利要求4所述的制造方法,其中,所述原料混合物的所述含氧硼化合物的硼原子(B)与所述碳源化合物的碳原子(C)的原子比(B/C比)为 $0.70\sim 2.00$,

以氧化物换算计的所述含氧碱土金属化合物(MO ;M为碱土金属)与所述含氧硼化合物的摩尔比($\text{MO}/\text{B}_2\text{O}_3$)为 $0.01\sim 1.0$,

所述晶种(S)的BN晶种的硼原子(B^{S})与所述碳源化合物的碳原子(C)的原子比($\text{B}^{\text{S}}/\text{C}$ 比)为 $0.01\sim 13$ 。

6. 根据权利要求4或5所述的制造方法,其中,所述还原氮化工序中,在 $1700\sim 2100^\circ\text{C}$ 下进行加热。

7. 根据权利要求4~6中任一项所述的制造方法,其包括如下工序:利用筛,对通过还原氮化工序得到的氮化硼粉末进行分级。

8. 根据权利要求4~7中任一项所述的制造方法,其中,所述三聚氰胺法包括如下工序:将包含含氧硼化合物和含氮有机化合物的原料混合物在氮气气氛下以 $500\sim 1200^\circ\text{C}$ 进行加热。

六方氮化硼粉末及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及六方氮化硼粉末(以下,有时简记作氮化硼粉末或h-BN粉末)。进一步详细而言,涉及适合用于化妆品的六方氮化硼粉末及其制造方法。

背景技术

[0002] 作为化妆品,开始滑石、云母、高岭土等无机材料、尼龙粉、聚乙烯粉等树脂材料。然而,它们的使用性、稳定性未必令人满意。例如,滑石、云母、高岭土等无机材料由于具有催化活性,因此,会引起香料、油的劣化,可以说是成为变臭的原因。另外,尼龙粉、聚乙烯粉等树脂材料虽然在化学上是稳定的,但存在成形性变差的问题。

[0003] 因此,逐渐将具有扁平的形状、润滑性比其他原料还优异的六方氮化硼作为化妆品的颜料使用。化妆品是使着色颜料分散的基底,会对延展(光滑地涂抹于肤表面的性质)、持久性(使涂抹于皮肤的状态持续的性质)等使用感造成大的影响。

[0004] 专利文献1中记载了一种氮化硼粉末,其是使硼酸、脲和碳化硼以规定的氧与碳之比反应,由呈规定的平均长径、厚度的扁平形状的一次颗粒层叠而成的板状的聚集体形成的。

[0005] 在专利文献2中,作为能改善滑动性并且减少粗糙感的六方氮化硼粉末,记载了具有规定的平均粒径、最大粒径、比表面积、且具有规定的石墨化指数、平均摩擦系数、平均摩擦系数的变异值的六方氮化硼粉末。专利文献2中记载了通过限定第一烧成条件和第二烧成条件,从而制造六方氮化硼粉末的方法。

[0006] 在专利文献3中,发现属于使涂抹于皮肤的状态持续的性质的“持久性”与化妆品的构成粉末的吸油量有密切的关系,提出了具有规定的水的渗透速度和吸油量的氮化硼粉末。专利文献3中记载的氮化硼粉末通过对硼酸、脲和碳化硼进行二阶段的加热处理而制造。

[0007] 专利文献4中提出了一种氮化硼粉末,其为适度地维持滑动性、且“湿润”、“粘滑”之类的触感优异、适于化妆品的氮化硼粉末,所述氮化硼粉末的溶出硼量、平均粒径、特定粒径的颗粒的含量为规定值以下。专利文献4中记载了该氮化硼粉末的平均摩擦系数、平均摩擦系数的变异值。另外,专利文献4中记载了通过二阶段的烧成、粉碎和清洗来制造氮化硼粉末的方法。

[0008] 专利文献5中提出了一种六方氮化硼粉末,其为能实现具备高导热性和高介电强度的树脂片的六方氮化硼粉末,所述六方氮化硼粉末具有规定的比表面积、一次颗粒的长径、长宽比。专利文献5中记载了将硼氧化物、包含氮的有机化合物和碳酸锂以规定的重量比进行加热来制造六方氮化硼粉末的方法。

[0009] 专利文献6中记载了一种长宽比低的六方氮化硼粉末的制造方法,其中,以实质上 not 伴有一次颗粒的粉碎的手段对包含长宽比为规定的范围的六方氮化硼颗粒和长宽比超过规定值的六方氮化硼颗粒的原料粉末进行破碎。

[0010] 现有技术文献

- [0011] 专利文献
[0012] 专利文献1:日本特开2012-176910号公报
[0013] 专利文献2:日本特开2018-165241号公报
[0014] 专利文献3:国际公开第2014/049956号
[0015] 专利文献4:国际公开第2019/172440号
[0016] 专利文献5:国际公开第2020/179662号
[0017] 专利文献6:国际公开第2021/085223号

发明内容

[0018] 发明要解决的问题

[0019] 本发明的目的在于,提供包含六方氮化硼粉末、滑动性良好、湿润感(亲肤)良好、粗糙少的化妆品。另外,本发明的目的在于,提供前述氮化硼粉末的制造方法。

[0020] 用于解决问题的方案

[0021] 于是,本发明人发现:在利用将原料混合物在氮气气氛下进行加热的还原氮化法制造六方氮化硼粉末时,如果使通过三聚氰胺法制造的BN晶种作为晶种存在,则可以制造粒径一致的氮化硼粉末,这样的粒径一致的氮化硼粉末的滑动性良好、湿润感(亲肤)良好、粗糙变少,从而完成了本发明。

[0022] 即,本发明包含以下的技术方案。

[0023] 1.一种六方氮化硼粉末,其特征在于,在不进行超声波处理地通过激光衍射/散射法测定的体积基准的粒径的累积分布(a)中,D95的粒径为 $70\mu\text{m}$ 以下、动摩擦系数(MIU)为0.50以下、且动摩擦系数的变异值(MMD)为0.005以下,前述D95为粒度分布曲线中的体积基准的粒径的累积分布(a)中的累积95%值,

[0024] 在进行了超声波处理后通过激光衍射/散射法测定的体积基准的粒径的累积分布(b)中,平均粒径(D50)为 $3\sim 15\mu\text{m}$ 、 $(D90-D10)/D50$ 为1.30以下、超过D50的3倍的粗大颗粒的含量为2.0体积%以下,前述D10、前述D50和前述D90分别为粒度分布曲线中的体积基准的粒径的累积分布(b)中的累积10%值、累积50%值、累积90%值。

[0025] 2.根据前项1所述的六方氮化硼粉末,其用于化妆品。

[0026] 3.一种化妆品,其包含前项1或2所述的六方氮化硼粉末。

[0027] 4.一种六方氮化硼粉末的制造方法,其包括将原料混合物在氮气气氛下进行加热的还原氮化工序,

[0028] 前述原料混合物包含含氧硼化合物、含氧碱土金属化合物、碳源化合物和晶种(S),前述晶种(S)为通过三聚氰胺法制造的BN晶种。

[0029] 5.根据前项4所述的制造方法,其中,前述原料混合物的前述含氧硼化合物的硼原子(B)与前述碳源化合物的碳原子(C)的原子比(B/C比)为 $0.70\sim 2.00$,

[0030] 以氧化物换算计的前述含氧碱土金属化合物(MO ;M为碱土金属)与前述含氧硼化合物的摩尔比($\text{MO}/\text{B}_2\text{O}_3$)为 $0.01\sim 1.0$,

[0031] 前述晶种(S)的BN晶种的硼原子(B^{S})与前述碳源化合物的碳原子(C)的原子比($\text{B}^{\text{S}}/\text{C}$ 比)为 $0.01\sim 13$ 。

[0032] 6.根据前项4或5所述的制造方法,其中,前述还原氮化工序中,在 $1700\sim 2100^\circ\text{C}$ 下

进行加热。

[0033] 7. 根据前项4~6中任一项所述的制造方法,其包括如下工序:利用筛,对通过还原氮化工序得到的氮化硼粉末进行分级。

[0034] 8. 根据前项4~7中任一项所述的制造方法,其中,前述三聚氰胺法包括如下工序:将包含含氧硼化合物和含氮有机化合物的原料混合物在氮气气氛下以500~1200℃进行加热。

[0035] 发明的效果

[0036] 本发明的六方氮化硼粉末的粒度分布尖锐、粒径一致,可以适合用于化妆品。进而,包含本发明的六方氮化硼粉末的化妆品的滑动性良好、湿润感(亲肤)良好、粗糙少。根据本发明的氮化硼粉末的制造方法,可以制造粒度分布尖锐、粒径一致的六方氮化硼粉末。

具体实施方式

[0037] <六方氮化硼粉末>

[0038] <D95>

[0039] 本发明的氮化硼粉末在不进行超声波处理地通过激光衍射/散射法测定的体积基准的粒径的累积分布(a)中的D95的粒径为70μm以下、优选65μm以下、更优选60μm以下。D95是涉及未进行超声波处理的氮化硼粉末的值。D95如果超过上述值,则滑动性、湿润感、粗糙等化妆品所要求的特性变差。需要说明的是,本发明中,不进行超声波处理时的D95是指粒度分布曲线中的体积基准的粒径的累积分布(a)中的累积95%值。

[0040] <MIU和MMD>

[0041] 作为使化妆品的滑动性数值化的方法,有MIU(动摩擦系数)。MIU的值越小,表示化妆品的滑动性越优异。另外,作为使化妆品的粗糙数值化的方法,有MMD(动摩擦系数的变异值)。MMD的值越小,表示化妆品的粗糙越小。

[0042] 本发明的氮化硼粉末的动摩擦系数(MIU)为0.50以下、优选0.46以下、更优选0.43以下。氮化硼粉末的MIU设为0.50以下,从而可以进一步改善化妆品的滑动性。

[0043] 本发明的氮化硼粉末的动摩擦系数的变异值(MMD)为0.005以下、优选0.004以下、更优选0.003以下。通过使氮化硼粉末的MMD为0.005以下,从而可以抑制得到的化妆品的粗糙,可以改善得到的化妆品的使用感。

[0044] 本说明书中的“MIU(动摩擦系数)”和“MMD(动摩擦系数的变异值)”是用摩擦感测定器(KATO TECH CO., LTD. 制、商品名:KES-SE)测得的无因次数。具体而言,在视为皮肤的人工皮革(Idemitsu Technofine Co., Ltd. 制、商品名:SUPPLALE PBZ13001 BK)上载置氮化硼粉末,以成为0.5mg/cm²的方式薄层地延展,在其上抵接上述摩擦感测定器的传感器部(10mm见方的硅),由此可以测量MIU和MMD。摩擦感测定器的测定条件设定为灵敏度:H、试验台移动速度:1mm/秒、静载荷:25gf。测量进行1次。重复5次试样制作(氮化硼粉末在人工皮革上的涂布延展)与用摩擦感测定器的测量,将得到的测量结果5次的平均值作为氮化硼粉末的MIU和MMD。

[0045] <一次颗粒>

[0046] 本发明的六方氮化硼粉末包含一次颗粒和一次颗粒聚集而成的二次颗粒。因此,为了测定一次颗粒的粒径,需要在特定条件下进行超声波处理,将二次颗粒基本完全破坏,

制成仅为一次颗粒的状态进行测定。本发明中,有时将在特定条件下进行了超声波处理的颗粒称为一次颗粒。关于超声波处理,使本发明的六方氮化硼粉末1g分散于乙醇20g并在超声波均化器中进行。一次颗粒的粒径分布为通过激光衍射/散射法测定的体积基准的粒径的累积分布(b)。

[0047] 将本发明的氮化硼粉加入化妆品并涂布于皮肤时,氮化硼粉末被涂布时的力(手指与皮肤之间的剪切力)破碎而滑动,因此,作为一次颗粒的物性是重要的。因此,本发明中,还着眼于一次颗粒的粒径分布。

[0048] 一次颗粒的平均粒径(D50)为3~15 μm 、优选4~12 μm 。此处,平均粒径(D50)是指体积基准的累积50%的值。

[0049] 氮化硼粉末的一次颗粒的D50低于3 μm 时,滑动性变得不充分。一次颗粒的D50平均粒径如果超过15 μm ,则滑动性会过高,因此,化妆品的“湿润”、“粘滑”之类的触感受损,且氮化硼粉末的外观上的眩光变强,因此,作为化妆品原料变得不优选。

[0050] 一次颗粒的(D90-D10)/D50为1.30以下、优选1.20以下、更优选1.10以下。可以说(D90-D10)/D50越小,粒径分布越尖锐,粒径越一致,该值越小,滑动性越良好,越可以得到“湿润”的触感。下限值没有特别限定,氮化硼粉末中,通常为0.60以上。

[0051] 一次颗粒中超过D50的3倍的粗大颗粒的含量为2.0体积%以下、优选1.8体积%以下、更优选1.3体积%以下。粗大颗粒的含量越小,越可以得到“湿润”的触感,另外,可以抑制粗糙。

[0052] 本发明中,一次颗粒的D10、D50和D90分别是指粒度分布曲线中的体积基准的粒径的累积分布(b)中的累积10%值(D10)、累积50%值(D50)、累积90%值(D90)。

[0053] 粒度分布曲线如下算出:使测定粉末分散于乙醇,对其进行超声波处理后,用激光衍射/散射式粒径分布测定装置测定体积基准的粒度分布,由测得的粒度分布的结果算出。关于超声波处理,在50mL螺口管瓶中加入乙醇20g作为分散介质,使测定粉末1g分散于乙醇中,接着,使用超声波均化器(Branson公司制、商品名:SFX250),将芯片(20kHz微芯片1/4英寸)前端设置在距离螺口管底面的距离为1~5mm处,进行振幅40%、20分钟的超声波处理。

[0054] <化妆品>

[0055] 上述六方氮化硼粉末可以用于化妆品。本发明包括含有上述六方氮化硼粉末的化妆品。如果示出化妆品的一例,则可列举出粉底(粉状粉底、液体粉底、膏状粉底)、扑面粉、点化妆、眼影、眼线、手工美甲、口红、腮红、和睫毛膏等。本公开的化妆品在上述化妆品中特别良好地适合于粉状粉底、和扑面粉。

[0056] 对于化妆品中的上述氮化硼粉末的含量,例如将化妆品总量作为基准,优选0.1~70质量%、更优选1~30质量%。

[0057] 作为其他成分,可列举出红氧化铁、黄氧化铁、黑氧化铁、氧化钛、二氧化硅、氢氧化铝、云母等颜料、二异硬脂醇苹果酸酯、三2-乙基己酸甘油酯等酯、凡士林等油类。另外,可列举出滑石、有机硅粉末、氨基甲酸酯粉、对羟基苯甲酸甲酯、脱氢乙酸钠等。

[0058] <六方氮化硼粉末的制造方法>

[0059] 本发明的制造方法为一种氮化硼粉末的制造方法,其包括将原料混合物在晶种(S)的存在下于氮气气氛下进行加热的还原氮化工序。

[0060] <晶种(S)>

[0061] 晶种(S)为通过三聚氰胺法制造的六方氮化硼粉末(以下,有时也记作BN晶种)。三聚氰胺法是指:通过将后述的含氮有机化合物作为氮源并使含氧硼化合物进行氮化反应的方法来制造BN晶种的方法,也可以适宜地利用使用三聚氰胺以外的物质作为含氮有机化合物而得到的BN晶种。

[0062] 晶种(S)可以适宜地使用通过氮气吸附BET单点法测定的比表面积为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上的晶种。通常,一次颗粒越大,则比表面积越变小,比表面积低于 $5\text{m}^2/\text{g}$ 的晶种有可能是与目标BN晶种的一次颗粒同等或其以上的大颗粒,作为晶种(S)不优选。需要说明的是,一次粒径极端小的BN晶种有时通过激光衍射/散射法无法正确地测定粒度分布,因此,用比表面积来判断晶种(S)的一次粒径的大小。

[0063] 晶种(S)的比表面积优选 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上、更优选 $8\text{m}^2/\text{g}$ 以上、进一步优选 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0064] 上限没有特别限定,如果过大,则变得难以操作,因此,优选 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下、特别优选 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0065] 晶种(S)可以通过将包含含氧硼化合物和含氮有机化合物的原料混合物在氮气气氛下进行加热来制造。

[0066] 作为含氧硼化合物,可列举出硼酸、硼酸酐(氧化硼)、偏硼酸、过硼酸、次硼酸、四硼酸钠、过硼酸钠等。

[0067] 作为含氮有机化合物,可列举出三聚氰胺、三聚氰酸二酰胺、双氰胺、脲等。

[0068] 原料混合物中也可以含有含氧碱土金属化合物。作为含氧碱土金属化合物,可以使用碳酸镁(MgCO_3)、碳酸钙(CaCO_3)、氧化钙(CaO)等。另外,可以组合使用上述中的两种以上。

[0069] 加热温度优选 $500\sim 1200^\circ\text{C}$ 、更优选 $600\sim 1100^\circ\text{C}$ 、进一步优选 $650\sim 1000^\circ\text{C}$ 。加热温度越低,得到的晶种(S)的一次粒径越容易一致。

[0070] 加热时间优选 $5\sim 20$ 小时、更优选 $6\sim 15$ 小时。加热时间越长,得到的晶种(S)的一次粒径越容易一致。

[0071] 在用于制造晶种(S)的原料混合物中,硼/氮的元素比(B/N)优选 $0.2\sim 1$ 、更优选 $0.25\sim 0.5$ 。

[0072] 所制造的晶种(S)可以直接使用,出于容易与还原氮化工序中使用的其他原料均匀混合的目的,优选利用喷磨机、石臼式破碎机等破碎后使用。进而,也可以通过酸清洗、滤取、水清洗和干燥进行纯化后使用。

[0073] 晶种(S)通过以三聚氰胺法制造,从而成为粒径一致的BN晶种。三聚氰胺法中,反应温度(氮化硼生成温度)低至 $500\sim 1200^\circ\text{C}$,因此推定,得到粒径一致的BN晶种。另一方面,还原氮化法中,反应温度为高温达 1400°C 以上,因此推定,氮化硼的生成与晶体生长同时进行,不易得到粒径一致的BN晶种。

[0074] 还原氮化工序中,以晶种(S)为核引发颗粒生长,因此,晶种(S)的粒径如果一致,则氮化硼粉末的一次粒径也容易一致。

[0075] <还原氮化工序>

[0076] 还原氮化工序为将原料混合物在氮气气氛下进行加热的工序。

[0077] 原料混合物包含含氧硼化合物、含氧碱土金属化合物、碳源化合物和作为晶种(S)的通过三聚氰胺法制造的氮化硼粉末。

[0078] <含氧硼化合物>

[0079] 作为含氧硼化合物,可以例示出三氧化二硼(氧化硼)、二氧化二硼、三氧化四硼、五氧化四硼、硼砂、或无水硼砂等,其中,优选三氧化二硼(B_2O_3)。通过使用三氧化二硼作为硼化合物,从而使用廉价的原料,因此,工业上是有益的。需要说明的是,作为硼化合物,可以并用两种以上。

[0080] <含氧碱土金属化合物>

[0081] 作为含氧碱土金属化合物,可列举出钙和镁等碱土金属的氧化物或碳酸盐等。具体而言,可以使用氧化镁、氧化钙、碳酸镁、碳酸钙、碳酸氢镁、碳酸氢钙、氢氧化镁、氢氧化钙、硝酸镁、硝酸钙、硫酸镁、硫酸钙、磷酸镁、磷酸钙、草酸镁、草酸钙等。通过使用碳酸镁、碳酸钙等碳酸化物作为含氧碱土金属化合物,从而在加热工序中,会产生二氧化碳气体而在混合原料层内部产生孔隙,氮气变得容易渗透至混合原料层内部,还原氮化反应容易效率良好地推进。需要说明的是,作为含氧碱土金属化合物,可以并用两种以上。

[0082] <碳源化合物>

[0083] 作为碳源化合物,除炭黑、活性炭、碳纤维等无定形碳之外,还可以使用金刚石、石墨、纳米碳等结晶性碳、使单体、聚合物进行热裂解而得到的热裂解碳等。如果使用炭黑作为碳源化合物,则尤其能够得到粒径一致的六方氮化硼粉末。

[0084] 通过使用碳源化合物,从而后续的加热工序中会发生还原氮化反应,新生成的氮化硼有助于晶种(S)的生长。此处,在不使用碳源化合物的情况下,晶种(S)会熔于含氧硼化合物,熔化的晶种(S)变得有助于其他晶种(S)的生长,而该情况下,粒径如果变大,则得到的六方氮化硼粉末的一次粒径不充分一致。虽然原因尚不确定,但为了得到一次粒径充分一致的氮化硼粉末,必须使用碳源化合物,产生还原氮化反应。

[0085] <还原氮化工序中的原料混合物中的组成比>

[0086] 还原氮化工序中的原料混合物中的含氧硼化合物的硼原子(B)与碳源化合物的碳原子(C)的原子比(B/C比)优选0.70~2.00、更优选0.71~1.70、进一步优选0.72~1.30。通过以B/C比成为前述范围方式配混碳源化合物,从而可以得到一次粒径一致的氮化硼粉末。碳源化合物如果少,则一次粒径不易一致,碳源化合物如果过多,则未反应碳会以黑色异物的形式残留在氮化硼粉末中,不优选。

[0087] 对于原料混合物中的含氧碱土金属化合物的含量,以氧化物换算计的含氧碱土金属化合物(MO;M为碱土金属)与前述含氧硼化合物的摩尔比(MO/B_2O_3)优选0.01~1.0、更优选0.03~0.8、进一步优选0.05~0.6、特别优选0.08~0.4。含氧碱土金属化合物作为氮化硼颗粒的晶粒生长助剂发挥作用,通过以 MO/B_2O_3 成为前述范围的方式配混含氧碱土金属化合物,从而可以得到具有目标一次粒径、滑动性良好、粗糙少的氮化硼粉末。

[0088] 晶种(S)的氮化硼粉末(BN晶种)的硼原子(B^S)与碳源化合物的碳原子(C)的原子比(B^S/C 比)优选0.01~13、更优选0.1~10、进一步优选0.2~8。通过以 B^S/C 比成为前述范围的方式配混晶种(S),从而可以高效地得到一次粒径一致的氮化硼粉末。晶种(S)如果少,则得不到作为晶种的效果。晶种(S)如果过多,则一次颗粒变得不易一致,且在生产率的方面变得不利。

[0089] <加热工序>

[0090] 还原氮化工序为在氮气气流下对原料混合物进行加热的工序。使用氧化硼(B_2O_3)

或经加热裂解会成为氧化硼(B_2O_3)的含氧硼化合物、以及碳(C)或经加热裂解会成为碳(C)的热裂解碳来生成氮化硼粉末(BN)时的反应如下所示。

[0091] $B_2O_3 + 3C + N_2 \rightarrow 2BN + 3CO$

[0092] 该反应从约1400℃以上起开始。反应温度优选1400~1600℃、更优选1450~1580℃。反应温度如果低,则反应时间变长,反应温度如果高,则氮化硼粉末的一次粒径不易变得均匀。保持时间优选1~10小时、更优选2~8小时。保持时间如果短,则氮化硼粉末的一次粒径不易变得均匀。

[0093] 反应后,使加热温度上升至1700~2100℃。随着温度上升,氮化硼颗粒的结晶推进,一次粒径变大。

[0094] 最高温度更优选1730~2000℃、进一步优选1750~1950℃。最高温度如果低,则氮化硼粉末的一次颗粒不生长至作为化妆品优选的大小,最高温度如果高,则会超过作为化妆品优选的大小过度地生长。

[0095] 关于反应后的加热,优选在1700~2100℃(优选1730℃~2000℃、进一步优选1750℃~1950℃)的期间至少连续保持0.5小时(优选1小时)。保持时间如果短,则变得不易得到氮化硼粉末的一次粒径的重现性。需要说明的是,保持时间如果长,则生产率降低,因此,前述温度下的保持时间优选7小时以下、更优选4小时以下。

[0096] 氮气作为还原氮化反应中的氮源是必须的,优选在加热炉内流通来供给。氮气的流通路径以配置于加热炉内的原料混合物与流通氮气接触(例如在原料混合物层的上部空间中流通)的方式设计即可。关于氮气的流通量,相对于混合原料每1kg,优选0.1~20L/分钟、更优选0.2~15L/分钟、进一步优选0.3~10L/分钟。氮气如果少,则还原氮化反应不会结束,未反应碳会以黑色异物的形式残留在氮化硼粉末中,不优选,氮气如果过多,则热效率降低,不优选。

[0097] 原料混合物填充至碳容器、覆氮化硼碳容器、氮化硼烧结体容器等并配置于加热炉内即可。容器形状优选为不妨碍原料混合物与流通氮气的接触的形状。

[0098] 原料混合物优选以1~20cm的高度填充至前述容器。填充层如果低,则生产率下降,填充层如果过高,则容器底部的原料混合物的反应不进行,未反应碳会以黑色异物的形式残留在氮化硼粉末中,不优选。原料混合物的填充层高度更优选2~15cm、进一步优选3~10cm。

[0099] <清洗工序>

[0100] 在还原氮化工序所得到的反应产物中,由于会包含未反应原料(B_2O_3 、CaO)等六方氮化硼以外的杂质等,因此,通过使用酸的清洗来去除杂质等,由此,可以得到适合于化妆品用途的高纯度的六方氮化硼粉末。

[0101] 酸清洗的方法没有特别限制,可以没有限制地应用公知的方法。例如可列举出如下方法等:将还原氮化工序中得到的反应产物用手松解,投入至容器,加入反应产物的3~10倍量的稀盐酸(5~20质量% HCl),搅拌1~20小时。

[0102] 酸清洗后,出于去除酸的目的,使用纯水进行清洗。对于纯水,从避免杂质的二次混入的观点出发,可以使用电导率为1mS/m以下的水。作为清洗的方法,将酸清洗中使用的酸过滤后,加入与所使用的酸等量的纯水,再次过滤。进而,重复基于纯水的清洗和过滤直至滤液成为中性。

[0103] 特别是将六方氮化硼粉末用于化妆品时,期望符合准药品原料标准2021,设置有纯度95%以上、pH5.0~8.0、溶出硼量20ppm以下等标准,因此,必须以满足这些的方式进行清洗。

[0104] 清洗结束后,进行固液分离后干燥的情况下,对于固液分离的方法也没有特别限定,例如可以使用倾析、抽滤机、加压过滤机、旋转式过滤机、沉降分离机或组合了它们的装置。

[0105] <干燥工序>

[0106] 如果示出能够在固液分离后的六方氮化硼粉末的干燥工序中使用的干燥装置的一例,则为棚式干燥机、流动层干燥机、喷雾干燥机、旋转型干燥机、带式干燥机、真空干燥机、振动干燥机等或它们的组合。干燥机内的气氛温度优选50~300℃、更优选100~250℃。干燥时间无特别指定,但优选进行干燥直至含水率无限接近于0%,通常,推荐在前述温度下进行1~48小时。清洗、固液分离和干燥可以分别实施各1次,也可以组合相同的方法或不同的方法分别实施多次。

[0107] 干燥工序中,有时氮化硼被水解,溶出硼量会超过20ppm。作为抑制氮化硼的水解的干燥方法,优选真空干燥。

[0108] <分级工序>

[0109] 出于控制六方氮化硼粉末的D95的目的,优选进行分级。只要可以将D95控制为期望的值以下就对分级的方法没有特别限制,可以没有限制地应用公知的方法。具体而言,可列举出振动筛分机、湿式筛分机、风力分级机、旋风分离器、液体旋风分离器等。需要说明的是,应用湿式分级的情况下,优选在干燥工序前进行。

[0110] 实施例

[0111] 以下根据实施例对本发明进行说明。

[0112] 以下的例子中,将清洗前的低纯度者记作氮化粉末、清洗后的高纯度者记作h-BN粉末。另外,对晶种用的粉末标记(S)。

[0113] <通过激光衍射/散射法测定的体积基准的粒径的累积分布>

[0114] 对于通过下述所示的方法制备的、未进行超声波处理的样品或进行了超声波处理的样品,使用日机装株式会社制:粒径分布测定装置MT3000测定h-BN粉末的粒度分布。溶剂使用乙醇。关于折射率,将乙醇设为1.36、将六方氮化硼设为1.74,测定时间设为30秒。

[0115] <未进行超声波处理的样品>

[0116] 关于测定样品,在50mL螺口管瓶中加入乙醇20g作为分散介质,使h-BN粉末1g分散于乙醇中,从而制备。

[0117] <进行了超声波处理的样品>

[0118] 测定样品通过以下所示的方法进行了超声波处理。首先,在50mL螺口管瓶中加入乙醇20g作为分散介质,使h-BN粉末1g分散于乙醇中。接着,使用BRANSON公司制:超声波均化器(SONIFIER SFX250),将芯片(20kHz微芯片1/4英寸)前端设置在距螺口管底面的距离为1~5mm处,进行振幅40%、20分钟的超声波处理。然后,实施进行了超声波处理的测定样品的粒度分布测定。

[0119] <比表面积>

[0120] 用比表面积测定装置(岛津制作所制:Flowsorb 2-2300型),通过BET法(氮气吸附

单点法) 求出。

[0121] <MIU和MMD>

[0122] MIU(动摩擦系数)和MMD(动摩擦系数的变异值)是用摩擦感测定器(KATO TECH CO., LTD. 制、商品名:KES-SE)测得的无因次数。具体而言,在视为皮肤的人工皮革(Idemitsu Technofine Co., Ltd. 制、商品名:SUPPLALE PBZ13001 BK)上,载置h-BN粉末并以成为 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 的方式薄层地延展,在其上抵接上述摩擦感测定器的传感器部(10mm见方的硅),从而可以测量MIU和MMD。摩擦感测定器的测定条件设定为灵敏度:H、试验台移动速度:1mm/秒、静载荷:25gf。测量进行1次。重复5次试样制作(h-BN粉末对人工皮革上的涂布延展)以及用摩擦感测定器的测量,将得到的测量结果5次的平均值作为h-BN粉末的MIU和MMD。

[0123] <BN晶种(三聚氰胺1)的制备>

[0124] 将作为含氧硼化合物的氧化硼(B_2O_3) 30g、作为包含氮的有机化合物的三聚氰胺50g在球磨机中混合,从而制作原料混合物(S)。在制作的原料混合物(S)中,B/N为0.36。

[0125] 对于所制作的原料混合物(S),使用间歇式烧成炉,加热工序中,在氮气流通下、以 $15^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 进行升温,在温度 1000°C 下进行10小时加热,从而制作氮化粉末(S)。将所制作的氮化粉末(S)在石臼型磨碎机中破碎后,用5%盐酸水溶液进行酸清洗,进而,进行滤取、水清洗和干燥,得到h-BN粉末(S)(三聚氰胺1)。

[0126] <BN晶种(三聚氰胺2)的制备>

[0127] 将作为含氧硼化合物的氧化硼(B_2O_3) 30g、作为包含氮的有机化合物的三聚氰胺50g在球磨机中混合,从而制作原料混合物(S)。在所制作的原料混合物(S)中,B/N为0.36。

[0128] 对于所制作的原料混合物(S),使用间歇式烧成炉,在加热工序中,在氮气流通下、以 $15^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 进行升温,在温度 700°C 下进行10小时加热,从而制作氮化粉末(S)。将所制作的氮化粉末(S)在石臼型磨碎机中破碎后,用5%盐酸水溶液进行酸清洗,进而,进行滤取、水清洗和干燥,得到h-BN粉末(S)(三聚氰胺2)。

[0129] <BN晶种(三聚氰胺3)的制备>

[0130] 将作为含氧硼化合物的氧化硼(B_2O_3) 30g、作为包含氮的有机化合物的三聚氰胺50g在球磨机中混合,从而制作原料混合物(S)。所制作的原料混合物(S)中,B/N为0.36。

[0131] 对于所制作的原料混合物(S),使用间歇式烧成炉,在加热工序中,在氮气流通下、以 $15^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 进行升温,在温度 1000°C 下进行6小时加热,从而制作氮化粉末(S)。将所制作的氮化粉末(S)在石臼型磨碎机中破碎后,用5%盐酸水溶液进行酸清洗,进而,进行滤取、水清洗和干燥,得到h-BN粉末(S)(三聚氰胺3)。

[0132] <BN晶种(三聚氰胺4)的制备>

[0133] 将作为含氧硼化合物的硼酸(H_3BO_3) 50g、作为包含氮的有机化合物的脲50g在球磨机中混合,从而制作原料混合物(S)。所制作的原料混合物(S)中,B/N为0.49。

[0134] 对于所制作的原料混合物(S),使用间歇式烧成炉,在加热工序中,在氮气流通下、以 $15^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 进行升温,在温度 800°C 下进行10小时加热,从而制作氮化粉末(S)。将所制作的氮化粉末(S)在石臼型磨碎机中破碎后,用5%盐酸水溶液进行酸清洗,进而,进行滤取、水清洗和干燥,得到h-BN粉末(S)(三聚氰胺4)。

[0135] <BN晶种(还原氮化)的制备>

[0136] 将作为含氧硼化合物的氧化硼 (B_2O_3) 50g、作为含氧碱土金属化合物的碳酸钙 ($CaCO_3$) 8g、作为碳源化合物的炭黑 (C) 24g在球磨机中混合,从而制作原料混合物 (S)。所制作的原料混合物中,B/C(摩尔比)为0.72、CaO/ B_2O_3 (摩尔比)为0.11。

[0137] 对于所制作的原料混合物 (S),使用间歇式烧成炉,在加热工序中,在氮气流通下、以15°C/分钟进行升温,在温度1500°C下进行6小时加热,从而制作氮化粉末 (S)。将所制作的氮化粉末 (S) 在石臼型磨碎机中破碎后,用5%盐酸水溶液进行酸清洗,进而,进行滤取、水清洗和干燥,得到h-BN粉末 (S) (还原氮化)。

[0138] <实施例1>

[0139] <原料混合物>

[0140] 将作为含氧硼化合物的氧化硼 (B_2O_3) 50g、作为含氧碱土金属化合物的碳酸钙 ($CaCO_3$) 8g、作为碳源化合物的炭黑 (C) 25g和作为晶种的前述晶种(三聚氰胺1) 40g在球磨机中混合,从而得到原料混合物。所制作的原料混合物中,B/C(原子比)为0.72、CaO/ B_2O_3 (摩尔比)为0.11、B^S/C(原子比)为0.81。

[0141] <还原氮化工序>

[0142] 用间歇式烧成炉,将所制作的原料混合物在氮气流通下、在温度1500°C下进行6小时加热,之后进而,在温度1800°C下进行2小时加热,从而制造氮化粉末。

[0143] <纯化工序>

[0144] 将所制作的氮化粉末用5%盐酸水溶液进行酸清洗后,进行滤取并水洗,然后在200°C下进行真空干燥,得到h-BN粉末。

[0145] <分级工序>

[0146] 利用孔径45 μ m的振动筛对得到的h-BN粉末进行分级。将得到的h-BN粉末的一次颗粒的平均粒径(D50)、(D90-D10)/D50、超过D50的3倍的粗大颗粒的含量、包含一次颗粒和该一次颗粒聚集而成的二次颗粒的混合物即h-BN粉末的D95、动摩擦系数(MIU)、动摩擦系数的变异值(MMD)示于表1。

[0147] <粉状粉底的制作>

[0148] 将得到的h-BN粉与下述各化妆品成分混合,制备化妆品(粉状粉底)。

[0149] (成分)(配混量%)

[0150] • h-BN粉20.0

[0151] • 云母15.0

[0152] • 合成金云母12.0

[0153] • 甲氧基肉桂酸乙基己酯8.0

[0154] • (乙烯基聚二甲聚硅氧烷/甲基聚硅氧烷倍半硅氧烷)交联聚合物8.0

[0155] • (二苯基聚二甲聚硅氧烷/乙烯基二苯基聚二甲聚硅氧烷/倍半硅氧烷)交联聚合物8.0

[0156] • 尼龙12,3.0

[0157] • 二氧化硅3.0

[0158] • 滑石3.0

[0159] • 丙烯酸类交联聚合物3.0

[0160] • 全氟辛基三乙氧基硅烷3.0

- [0161] • 氧化锌3.0
- [0162] • 聚甲基丙烯酸酯聚合物3.0
- [0163] • 有机硅处理红氧化铁(铁红)1.0
- [0164] • 有机硅处理黄氧化铁0.6
- [0165] • 有机硅处理黑氧化铁0.4
- [0166] • 有机硅处理氧化钛6.0

[0167] <粉状粉底的评价>

[0168] 关于得到的粉状粉底,将对其滑动、粗糙、湿润感进行了考察的结果示于表1。

[0169] 对于上述各种性质,让化妆品评价专业调查小组成员20名使用本发明品和比较品,将感到良好的评价人员低于30%的情况记作×、将30%以上且低于60%的情况记作△、将60%以上且低于80%的情况记作○、将80%以上的情况记作◎。

[0170] <实施例2>

[0171] 使用三聚氰胺2作为晶种,除此之外,通过与实施例1相同的方法得到h-BN粉末。将得到的h-BN粉末的粒度分布、动摩擦系数(MIU)、动摩擦系数的变异值(MMD)示于表1。

[0172] 另外,使用得到的h-BN粉末,与实施例1同样地制备粉状粉底。对于得到的粉状粉底,通过与实施例1相同的方法评价特性。将其结果示于表1。

[0173] <实施例3>

[0174] 使用三聚氰胺3作为晶种,除此之外,通过与实施例1相同的方法得到h-BN粉末。将得到的h-BN粉末的粒度分布、动摩擦系数(MIU)、动摩擦系数的变异值(MMD)示于表1。

[0175] 另外,使用得到的h-BN粉末,与实施例1同样地制备粉状粉底。对于得到的粉状粉底,通过与实施例1相同的方法评价特性。将其结果示于表1。

[0176] <实施例4>

[0177] 实施例1中,如表1所示变更原料混合物的组成比,如表1所示变更还原氮化工序中的烧成温度,除此之外,通过与实施例1相同的方法得到h-BN粉末。将得到的h-BN粉末的粒度分布、动摩擦系数(MIU)、动摩擦系数的变异值(MMD)示于表1。

[0178] 另外,使用得到的h-BN粉末,与实施例1同样地制备粉状粉底。对于得到的粉状粉底,通过与实施例1相同的方法评价特性。将其结果示于表1。

[0179] <实施例5>

[0180] 实施例1中,如表1所示变更原料混合物的组成比,如表1所示变更还原氮化工序中的烧成温度,除此之外,通过与实施例1相同的方法得到h-BN粉末。将得到的h-BN粉末的粒度分布、动摩擦系数(MIU)、动摩擦系数的变异值(MMD)示于表1。

[0181] 另外,使用得到的h-BN粉末,与实施例1同样地制备粉状粉底。对于得到的粉状粉底,通过与实施例1相同的方法评价特性。将其结果示于表1。

[0182] <实施例6>

[0183] 使用三聚氰胺4作为晶种,除此之外,通过与实施例1相同的方法得到h-BN粉末。将得到的h-BN粉末的粒度分布、动摩擦系数(MIU)、动摩擦系数的变异值(MMD)示于表1。

[0184] 另外,使用得到的h-BN粉末,与实施例1同样地制备粉状粉底。对于得到的粉状粉底,通过与实施例1相同的方法评价特性。将其结果示于表1。

[0185] <实施例7>

[0186] 实施例1中,如表1所示变更原料混合物的组成比,除此之外,通过与实施例1相同的方法得到h-BN粉末。将得到的h-BN粉末的粒度分布、动摩擦系数(MIU)、动摩擦系数的变异值(MMD)示于表1。

[0187] 另外,使用得到的h-BN粉末,与实施例1同样地制备粉状粉底。对于得到的粉状粉底,以与实施例1相同的方法评价特性。将其结果示于表1。

[0188] <比较例1>

[0189] 未使用晶种,除此之外,在与实施例1相同的条件下制造h-BN粉末。将制造条件和得到的h-BN粉末的特性示于表1。

[0190] 另外,使用得到的h-BN粉末,与实施例1同样地制备粉状粉底。对于得到的粉状粉底,通过与实施例1相同的方法评价特性。将其结果示于表1。

[0191] <比较例2>

[0192] 分级工序中,使用孔径90 μm 的筛,除此之外,在与比较例1相同的条件下制造h-BN粉末。将制造条件和得到的h-BN粉末的特性示于表1。

[0193] 另外,使用得到的h-BN粉末,与实施例1同样地制备粉状粉底。对于得到的粉状粉底,通过与实施例1相同的方法评价特性。将其结果示于表1。

[0194] <比较例3>

[0195] 使用通过还原氮化法得到的晶种(还原氮化)作为晶种,除此之外,通过与实施例1相同的方法得到h-BN粉末。将得到的h-BN粉末的粒度分布、动摩擦系数(MIU)、动摩擦系数的变异值(MMD)示于表1。

[0196] 另外,使用得到的h-BN粉末,与实施例1同样地制备粉状粉底。对于得到的粉状粉底,通过与实施例1相同的方法评价特性。将其结果示于表1。

[0197] <比较例4>

[0198] 实施例1中,如表1所示变更原料混合物的组成比,除此之外,通过与实施例1相同的方法得到h-BN粉末。将得到的h-BN粉末的粒度分布、动摩擦系数(MIU)、动摩擦系数的变异值(MMD)示于表1。

[0199] 另外,使用得到的h-BN粉末,与实施例1同样地制备粉状粉底。对于得到的粉状粉底,通过与实施例1相同的方法评价特性。将其结果示于表1。

[0200] [表1]

[0201]

原料混合物	BN晶种	制法	— m ² /g	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
				三聚氰胺1	三聚氰胺2	三聚氰胺3	三聚氰胺1	三聚氰胺1	三聚氰胺4	三聚氰胺1	—	—	还原氮化	三聚氰胺1
原料混合物	BN晶种	比表面积	—	12	86	15	12	12	23	12	—	—	5	12
		晶种h-BN粉末	g	40	40	40	10	80	40	40	—	—	—	40
		B ₂ O ₃	g	50	50	50	60	20	50	50	50	50	50	20
		C	g	24	24	24	20	5	24	24	24	24	24	—
		CaCO ₃	g	8	8	8	25	12	8	4	8	8	8	8
原料混合物	原料组成比	MgCO ₃	g	—	—	—	—	—	—	4	—	—	—	—
		B/C(原子比)	—	0.72	0.72	0.72	1.04	1.38	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	—
		CaO/B ₂ O ₃ (摩尔比)	—	0.11	0.11	0.11	0.29	0.42	0.11	0.12	0.11	0.11	0.11	0.28
		B ⁵ /C(原子比)	—	0.81	0.81	0.81	0.24	7.74	0.81	0.81	0	0	0.81	—
		烧成温度	°C	1800	1800	1800	1900	1770	1800	1800	1800	1800	1800	1800
h-BN粉末	还原氮化分级	筛孔径	μm	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
		平均粒径(D50)	μm	7.7	7.7	7.8	10.5	7.1	7.6	7.2	7.6	7.7	7.7	6.9
		(D90-D10)/D50	—	1.13	0.92	1.21	1.06	1.22	1.03	0.98	1.33	1.35	1.35	1.32
		超过D50的3倍的粗大颗粒比例	%	1.2	0.9	1.5	1.3	1.1	1.2	1.0	2.3	2.1	1.9	2.2
		D95粒径	μm	54	57	58	57	53	62	55	58	76	58	55
粉底	摩擦感测定器	MIU	—	0.42	0.38	0.44	0.39	0.43	0.37	0.41	0.52	0.52	0.51	0.53
		MMD	—	0.0035	0.0027	0.0040	0.0041	0.0036	0.0038	0.0036	0.0044	0.0056	0.0043	0.0065
		滑动	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		粗糙	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△
		湿润感	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	x	△	△

[0202] 如表1所示,通过在化妆品中使用本发明的六方氮化硼粉末,从而对于滑动、粗糙、湿润感,得到了高的评价。