



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202332420 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：111148179

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 15 日

(51)Int. Cl. : *A61K8/19 (2006.01)* *A61Q1/00 (2006.01)*
A61Q1/12 (2006.01)

(30)優先權：2021/12/21 日本 2021-206699

(71)申請人：日商德山股份有限公司 (日本) TOKUYAMA CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：油谷真人 ABURATANI, MAKOTO (JP)

(74)代理人：周良吉；周良謀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

六方晶氮化硼粉末及其製造方法

(57)摘要

一種六方晶氮化硼粉末，其中未進行超音波處理而藉由雷射繞射/散射法所測定之體積基準的粒徑的累積分布(a)中，D95 的粒徑為 70 μ m 以下，動摩擦係數(MIU)為 0.50 以下，且動摩擦係數的變動值(MMD)為 0.005 以下，前述 D95 為粒度分布曲線中之體積基準的粒徑的累積分布(a)的累積 95% 值；進行超音波處理後藉由雷射繞射/散射法所測定之體積基準的粒徑的累積分布(b)中，平均粒徑(D50)為 3~15 μ m，(D90-D10)/D50 為 1.30 以下，超過 D50 的 3 倍之粗大粒子的含量為 2.0 體積%以下，前述 D10、前述 D50 及前述 D90 分別為粒度分布曲線中之體積基準的粒徑的累積分布(b)的累積 10%值、累積 50%值、累積 90%值。

A hexagonal boron nitride powder characterized in that, in the cumulative distribution (a) of the volume-based particle diameter measured by the laser diffraction-scattering method without performing an ultrasonic treatment, the D95 particle diameter is 70 μ m or less, the dynamic friction coefficient (MIU) is 0.50 or less, and the fluctuation value (MMD) of the dynamic friction coefficient is 0.005 or less. The D95 indicates a cumulative 95% value in the cumulative distribution (a) of the volume-based particle diameter in the particle size distribution curve. In the cumulative distribution (b) of the volume-based particle diameter measured by the laser diffraction-scattering method after performing an ultrasonic treatment, the mean particle diameter (D50) is 3-15 μ m, (D90-D10)/D50 is 1.30 or less, and the content of coarse particles exceeding 3 times the D50 is 2.0% by volume or less. The D10, the D50 and the D90 indicate respectively a cumulative 10% value, a cumulative 50% value, and a cumulative 90% value in the cumulative distribution (b) of the volume-based particle diameter in the particle size distribution curve.

【發明摘要】

【中文發明名稱】

六方晶氮化硼粉末及其製造方法

【英文發明名稱】

HEXAGONAL BORON NITRIDE POWDER AND METHOD FOR PRODUCING
THE SAME

【中文】

一種六方晶氮化硼粉末，其中未進行超音波處理而藉由雷射繞射/散射法所測定之體積基準的粒徑的累積分布(a)中，D95的粒徑為70 μm 以下，動摩擦係數(MIU)為0.50以下，且動摩擦係數的變動值(MMD)為0.005以下，前述D95為粒度分布曲線中之體積基準的粒徑的累積分布(a)的累積95%值；進行超音波處理後藉由雷射繞射/散射法所測定之體積基準的粒徑的累積分布(b)中，平均粒徑(D50)為3~15 μm ，(D90-D10)/D50為1.30以下，超過D50的3倍之粗大粒子的含量為2.0體積%以下，前述D10、前述D50及前述D90分別為粒度分布曲線中之體積基準的粒徑的累積分布(b)的累積10%值、累積50%值、累積90%值。

【英文】

A hexagonal boron nitride powder characterized in that, in the cumulative distribution (a) of the volume-based particle diameter measured by the laser diffraction-scattering method without performing an ultrasonic treatment, the D95 particle diameter is 70 μm or less, the dynamic friction coefficient (MIU) is 0.50 or less, and the fluctuation value

(MMD) of the dynamic friction coefficient is 0.005 or less. The D95 indicates a cumulative 95% value in the cumulative distribution (a) of the volume-based particle diameter in the particle size distribution curve. In the cumulative distribution (b) of the volume-based particle diameter measured by the laser diffraction-scattering method after performing an ultrasonic treatment, the mean particle diameter (D50) is 3-15 μm , (D90-D10)/D50 is 1.30 or less, and the content of coarse particles exceeding 3 times the D50 is 2.0% by volume or less. The D10, the D50 and the D90 indicate respectively a cumulative 10% value, a cumulative 50% value, and a cumulative 90% value in the cumulative distribution (b) of the volume-based particle diameter in the particle size distribution curve.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

六方晶氮化硼粉末及其製造方法

【英文發明名稱】

HEXAGONAL BORON NITRIDE POWDER AND METHOD FOR
PRODUCING THE SAME

【技術領域】

【0001】

本發明係關於六方晶氮化硼粉末(以下，有時簡稱為氮化硼粉末或h-BN粉末)。更詳細而言，係關於適合使用於化粧品之六方晶氮化硼粉末及其製造方法。

【先前技術】

【0002】

作為化妝品，一直以來，使用了滑石、雲母、高嶺土等無機材料、耐綸粉、聚乙烯粉等樹脂材料。然而，此等的使用性、穩定性未必能夠令人滿意。例如，滑石、雲母、高嶺土等無機材料具有觸媒活性，因此據說會引起香料、油的劣化，成為怪味的原因。又，耐綸粉、聚乙烯粉等樹脂材料，化學上為穩定，但有成形性變差的問題。

因此，具有扁平的形狀、潤滑性與其他素材相比較優異的六方晶氮化硼已作為化妝品的顏料使用。化妝品係使著色顏料分散之基礎，對鋪展性(在皮膚表面

平滑地塗抹之性質)、持續性(使塗抹在皮膚之狀態持續之性質)等使用感造成很大的影響。

【0003】

專利文獻1中，記載由積層有以規定的氧與碳的比使硼酸、尿素、碳化硼反應成為規定的平均長徑、厚度的扁平形狀之一次粒子之板狀的凝聚體構成之氮化硼粉末。

專利文獻2中，記載具有規定的平均粒徑、最大粒徑、比表面積，且具有規定的石墨化指數、平均摩擦係數、平均摩擦係數的變動值之六方晶氮化硼粉末作為能夠使滑動性提升、且使粗糙感減少之六方晶氮化硼粉末。專利文獻2中，記載藉由規定第一煅燒條件及第二煅燒條件來製造六方晶氮化硼粉末之方法。

專利文獻3中，發現為持續塗抹在皮膚之狀態之性質之「持續性」與化妝品的構成粉末的吸油量有密切的關係，提出具有規定的水的滲透速度及吸油量之氮化硼粉末。專利文獻3中記載的氮化硼粉末係藉由對硼酸、尿素、碳化硼進行二階段的加熱處理來製造。

【0004】

專利文獻4中，提出一種氮化硼粉末，其適度地維持滑動性，同時「濕潤」、「光滑」等觸感優異，適於化妝品，且溶出硼量、平均粒徑、特定粒徑的粒子的含量為規定值以下。專利文獻4中，記載該氮化硼粉末的平均摩擦係數、平均摩擦係數的變動值。又，專利文獻4中，記載藉由二階段的煅燒、粉碎及清洗，來製造氮化硼粉末之方法。

專利文獻5中，提出一種六方晶氮化硼粉末，可實現具備高導熱性及高絕緣耐力之樹脂片，且具有規定的比表面積、一次粒子的長徑、長寬比。專利文獻5

中，記載以規定的重量比加熱硼氧化物、含氮的有機化合物、碳酸鋰，來製造六方晶氮化硼粉末之方法。

專利文獻6中，記載利用實質上不伴隨一次粒子的粉碎之方式，將含有長寬比為規定的範圍之六方晶氮化硼粒子與長寬比超過規定值之六方晶氮化硼粒子之原料粉末予以粉碎之長寬比低的六方晶氮化硼粉末之製造方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

專利文獻1：日本特開2012-176910號公報

專利文獻2：日本特開2018-165241號公報

專利文獻3：國際公開第2014/049956號

專利文獻4：國際公開第2019/172440號

專利文獻5：國際公開第2020/179662號

專利文獻6：國際公開第2021/085223號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】

本發明的目的在於提供含有六方晶氮化硼粉末、滑動性良好、濕潤感(肌膚相容性)良好、粗糙度少的化妝品。又，本發明的目的在於提供前述氮化硼粉末之製造方法。

[解決課題之方式]

【0007】

本案發明人發現在氮氣環境下以加熱原料混合物之還原氮化法製造六方晶氮化硼粉末時，若存在以三聚氰胺法所製造之BN晶種作為晶種，則能夠製造粒徑一致之氮化硼粉末，這樣的粒徑一致之氮化硼粉末係滑動性良好、濕潤感(肌膚相容性)良好、粗糙度變少，而完成本發明。

【0008】

即，本發明包含以下的發明。

1.一種六方晶氮化硼粉末，其中未進行超音波處理而藉由雷射繞射/散射法所測定之體積基準的粒徑的累積分布(a)中，D95的粒徑為70 μm 以下，動摩擦係數(MIU)為0.50以下，且動摩擦係數的變動值(MMD)為0.005以下，前述D95為粒度分布曲線中之體積基準的粒徑的累積分布(a)的累積95%值；

進行超音波處理後藉由雷射繞射/散射法所測定之體積基準的粒徑的累積分布(b)中，平均粒徑(D50)為3~15 μm ，(D90-D10)/D50為1.30以下，超過D50的3倍之粗大粒子的含量為2.0體積%以下，前述D10、前述D50及前述D90分別為粒度分布曲線中之體積基準的粒徑的累積分布(b)的累積10%值、累積50%值、累積90%值。

2.如前項1記載之六方晶氮化硼粉末，其係用於化妝品。

3.一種化妝品，其含有如前項1或2記載之六方晶氮化硼粉末。

【0009】

4.一種六方晶氮化硼粉末之製造方法，其係含有在氮氣環境下加熱原料混合物之還原氮化步驟之六方晶氮化硼粉末之製造方法；

前述原料混合物含有含氧硼化合物、含氧鹼土金屬化合物、碳源化合物及晶種(S)，前述晶種(S)係藉由三聚氰胺法所製造之BN晶種。

5.如前項4記載之製造方法，其中前述原料混合物係前述含氧硼化合物的硼原子(B)與前述碳源化合物的碳原子(C)的原子比(B/C比)為0.70~2.00；

以氧化物換算的前述含氧鹼土金屬化合物(MO；M為鹼土金屬)與前述含氧硼化合物的莫耳比(MO/B₂O₃)為0.01~1.0；

前述晶種(S)的BN晶種的硼原子(B^s)與前述碳源化合物的碳原子(C)的原子比(B^s/C比)為0.01~13。

6.如前項4或5記載之製造方法，其中前述還原氮化步驟中，在1700~2100°C進行加熱。

7.如前項4至6中任一項記載之製造方法，其含有利用篩將藉由還原氮化步驟所得之氮化硼粉末予以分級之步驟。

8.如前項4至7中任一項記載之製造方法，其中前述三聚氰胺法含有在氮氣環境下，在500~1200°C加熱含有含氧硼化合物及含氮有機化合物之原料混合物之步驟。

[發明之效果]

【0010】

本發明的六方晶氮化硼粉末，係粒度分布窄且粒徑一致，能夠適合使用於化妝品。再者，含有本發明的六方晶氮化硼粉末之化妝品，係滑動性良好、濕潤感(肌膚相容性)良好、粗糙度少。根據本發明的氮化硼粉末之製造方法，能夠製造粒度分布窄且粒徑一致之六方晶氮化硼粉末。

【實施方式】**【0011】**

<六方晶氮化硼粉末>

<D95>

本發明的氮化硼粉末，未進行超音波處理而藉由雷射繞射/散射法所測定之體積基準的粒徑的累積分布(a)中之D95的粒徑為70 μm 以下，較佳為65 μm 以下，更佳為60 μm 以下。D95係針對未進行超音波處理之氮化硼粉末的值。若D95超過上述值，則滑動性、濕潤感、粗糙度等化妝品所要求之特性會變差。此外，本發明中，未進行超音波處理時的D95，係意指粒度分布曲線中之體積基準的粒徑的累積分布(a)的累積95%值。

【0012】

<MIU及MMD>

作為將化妝品的滑動性予以數值化之方法，有MIU(動摩擦係數)。MIU係值越小表示化妝品係滑動性越優異。又，作為將化妝品的粗糙度予以數值化之方法，有MMD(動摩擦係數的變動值)。MMD係值越小表示化妝品的粗糙度越小。

本發明的氮化硼粉末的動摩擦係數(MIU)為0.50以下，較佳為0.46以下，更佳為0.43以下。藉由使氮化硼粉末的MIU成為0.50以下，能夠使化妝品的滑動性更為提升。

本發明的氮化硼粉末的動摩擦係數的變動值(MMD)為0.005以下，較佳為0.004以下，更佳為0.003以下。藉由使氮化硼粉末的MMD成為0.005以下，能夠抑制所得之化妝品的粗糙度，能夠使所得之化妝品的使用感提升。

【0013】

本說明書中之「MIU(動摩擦係數)」及「MMD(動摩擦係數的變動值)」，係使用摩擦感試驗機(加多技術股份有限公司製，商品名稱：KES-SE)所測定之無因次數。具體而言，能夠在比擬為肌膚的人工皮革(出光Techno Fine股份有限公司製，商品名稱：Suprale PBZ13001 BK)上，放置氮化硼粉末，以成為 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 的方式薄薄地鋪展，於其上放上上述摩擦感試驗機的感測器部分(10mm見方矽)，量測MIU及MMD。摩擦感試驗機的測定條件係設定為靈敏度：H、試驗台移動速度：1mm/秒、靜負載：25gf。量測係進行1次。重複5次試樣製作(在人工皮革上塗抹鋪展氮化硼粉末)與摩擦感試驗機的量測，將所得之5次量測結果的平均值設為氮化硼粉末的MIU、及MMD。

【0014】

<一次粒子>

本發明的六方晶氮化硼粉末，含有一次粒子、與一次粒子凝聚而成之二次粒子。因此，為了測定一次粒子的粒徑，必須在藉由在特定條件下進行超音波處理來幾乎完全破壞二次粒子以作成僅一次粒子之狀態下進行測定。本發明中，有將在特定條件下進行超音波處理之粒子稱為一次粒子的情況。超音波處理係使1g的本發明的六方晶氮化硼粉末分散於20g的乙醇並利用超音波均質機來進行。一次粒子的粒徑分布係藉由雷射繞射/散射法所測定之體積基準的粒徑的累積分布(b)。

將本發明的氮化硼粉加入至化妝品並塗布於肌膚時，因塗布時的力(手指與肌膚之間的剪切力)氮化硼粉末會被粉碎而滑動，因此重要的是作為一次粒子的物性。因此，本發明亦著眼於一次粒子的粒徑分布。

【0015】

一次粒子的平均粒徑(D50)為3~15 μm ，較佳為4~12 μm 。此處，所謂平均粒徑(D50)，係體積基準的累積50%的值。

若氮化硼粉末的一次粒子的D50未達3 μm 則滑動性變得不充分。若一次粒子的D50平均粒徑超過15 μm 則滑動性會過高，因此化妝品的「濕潤」、「光滑」等觸感會受損，且氮化硼粉末的外觀上的粗糙度變強，因此就化妝品原料而言變得較不佳。

【0016】

一次粒子的(D90-D10)/D50為1.30以下，較佳為1.20以下，更佳為1.10以下。(D90-D10)/D50越小粒徑分布越窄，可以說是粒徑一致，該值越小，滑動性越良好，可得到「濕潤」之觸感。下限值未特別限定，但氮化硼粉末一般為0.60以上。

一次粒子係超過D50的3倍之粗大粒子的含量為2.0體積%以下，較佳為1.8體積%以下，更佳為1.3體積%以下。粗大粒子的含量越小，越可得到「濕潤」之觸感，又，能夠抑制粗糙度。

【0017】

本發明中，一次粒子的D10、D50及D90分別意指粒度分布曲線中之體積基準的粒徑的累積分布(b)的累積10%值(D10)、累積50%值(D50)、累積90%值(D90)。

【0018】

粒度分布曲線，係使測定粉末分散於乙醇，將其進行超音波處理後，由藉由雷射繞射/散射式粒徑分布測定裝置所測定之體積基準的粒度分布的結果來算出者。超音波處理，係在50mL螺旋管瓶中添加20g的乙醇作為分散介質，使1g的測定粉末分散於乙醇中，接著使用超音波均質機(必能信公司製，商品名稱：SFX250)，將碎

片(20kHz微型碎片 1/4吋)前端設置於距螺旋管底面1~5mm處，進行振幅40%、20分鐘的超音波處理。

【0019】

<化妝品>

上述六方晶氮化硼粉末能夠使用於化妝品。本發明包含含有上述六方晶氮化硼粉末之化妝品。若顯示化妝品的一例，可列舉：底妝(粉底、粉底液、粉底霜)、蜜粉、定妝、眼影、眼線、指甲油、口紅、腮紅、及睫毛膏等。本揭示的化妝品，在上述化妝品中，特別適合粉底、及蜜粉。

【0020】

化妝品中之上述氮化硼粉末的含量，例如以化妝品總量為基準，較佳為0.1~70質量%，更佳為1~30質量%。

作為其他成分，可列舉：土紅、氧化鐵黃、氧化鐵黑、氧化鈦、二氧化矽、氫氧化鋁、雲母等顏料、蘋果酸二異硬脂酯、甘油三(2-乙基己酸)酯等酯、凡士林等油類。又，可列舉：滑石、聚矽氧粉末、胺甲酸乙酯粉、對羥基苯甲酸甲酯、脫氫乙酸鈉等。

【0021】

<六方晶氮化硼粉末之製造方法>

本發明之製造方法係含有在晶種(S)的存在下、在氮氣環境下加熱原料混合物之還原氮化步驟之氮化硼粉末之製造方法。

【0022】

<晶種(S)>

晶種(S)係藉由三聚氰胺法所製造之六方晶氮化硼粉末(以下，有時亦記載為BN晶種)。所謂三聚氰胺法，係將後述含氮有機化合物作為氮源，藉由使含氧硼化合物進行氮化反應之方法來製造BN晶種之方法，使用三聚氰胺以外者作為含氮有機化合物所得之BN晶種亦能夠適合使用。

【0023】

晶種(S)能夠適合使用以氮吸附BET1點法所測定之比表面積為 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上者。一般而言，一次粒子越大比表面積變得越小，比表面積未達 $5\text{m}^2/\text{g}$ 者，有為與目的之BN晶種的一次粒子一樣大或更大的粒子的可能性，作為晶種(S)較不佳。此外，一次粒徑極端地小的BN晶種，有粒度分布無法藉由雷射繞射/散射法正確地進行測定的情況，因此，以比表面積來判斷晶種(S)的一次粒徑的大小。

晶種(S)的比表面積較佳為 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上，更佳為 $8\text{m}^2/\text{g}$ 以上，進一步較佳為 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

上限未特別限定，但若過大則變得難以處理，因此較佳為 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下，特佳為 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

【0024】

晶種(S)能夠藉由在氮氣環境下加熱含有含氧硼化合物及含氮有機化合物之原料混合物來製造。

作為含氧硼化合物，可列舉：硼酸、硼酸酐(氧化硼)、偏硼酸、過硼酸、次硼酸、四硼酸鈉、過硼酸鈉等。

作為含氮有機化合物，可列舉：三聚氰胺、三聚氰酸二醯胺、氰二醯胺、尿素等。

【0025】

原料混合物中亦可含有含氧鹼土金屬化合物。作為含氧鹼土金屬化合物，能夠使用碳酸鎂(MgCO_3)、碳酸鈣(CaCO_3)、氧化鈣(CaO)等。又，亦可併用此等二種以上。

加熱溫度較佳為 $500\sim 1200^\circ\text{C}$ ，更佳為 $600\sim 1100^\circ\text{C}$ ，進一步較佳為 $650\sim 1000^\circ\text{C}$ 。加熱溫度越低所得之晶種(S)的一次粒徑越容易一致。

加熱時間較佳為 $5\sim 20$ 小時，更佳為 $6\sim 15$ 小時。加熱時間越長所得之晶種(S)的一次粒徑越容易一致。

【0026】

用於製造晶種(S)的原料混合物中，硼/氮的元素比(B/N)較佳為 $0.2\sim 1$ ，更佳為 $0.25\sim 0.5$ 。

製造之晶種(S)可就這樣直接使用，但以使與還原氮化步驟所使用之其他原料的混合容易均勻為目的，較佳為藉由噴射研磨機、石臼型研磨機等進行粉碎後使用。再者，藉由酸清洗、過濾、水清洗及乾燥進行純化後使用亦可。

【0027】

晶種(S)係以三聚氰胺法製造，藉此成為粒徑一致之BN晶種。三聚氰胺法中，推測由於反應溫度(氮化硼生成溫度)為 $500\sim 1200^\circ\text{C}$ 之低，因此可得到粒徑一致之BN晶種。另一方面，還原氮化法中，推測由於反應溫度為 1400°C 以上的高溫，因此氮化硼的生成與結晶成長會同時進行，難以得到粒徑一致之BN晶種。

還原氮化步驟中，以晶種(S)為核開始粒子成長，因此若晶種(S)的粒徑一致，則氮化硼粉末的一次粒徑亦容易一致。

【0028】

<還原氮化步驟>

還原氮化步驟係在氮氣環境下加熱原料混合物之步驟。

原料混合物含有含氧硼化合物、含氧鹼土金屬化合物、碳源化合物及作為晶種(S)的藉由三聚氰胺法所製造之氮化硼粉末。

【0029】

<含氧硼化合物>

就含氧硼化合物而言，能夠例示：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、或無水硼砂等，其中較佳為三氧化二硼(B_2O_3)。藉由使用三氧化二硼作為硼化合物，由於使用價格便宜的原料，因此在工業上是有益的。此外，作為硼化合物，亦可併用二種以上。

【0030】

<含氧鹼土金屬化合物>

作為含氧鹼土金屬化合物，能夠列舉鈣及鎂等鹼土金屬的氧化物或碳酸鹽等。具體而言，能夠使用：氧化鎂、氧化鈣、碳酸鎂、碳酸鈣、碳酸氫鎂、碳酸氫鈣、氫氧化鎂、氫氧化鈣、硝酸鎂、硝酸鈣、硫酸鎂、硫酸鈣、磷酸鎂、磷酸鈣、草酸鎂、草酸鈣等。藉由使用碳酸鎂、碳酸鈣等碳酸化物作為含氧鹼土金屬化合物，在加熱步驟中，會產生二氧化碳氣體而在混合原料層內部產生氣孔，氮氣變得容易滲透至混合原料層內部，還原氮化反應容易有效率地進行。此外，作為含氧鹼土金屬化合物，亦可併用二種以上。

【0031】

<碳源化合物>

作為碳源化合物，除了碳黑、活性碳、碳纖維等非晶質碳之外，還能夠使用鑽石、石墨、奈米碳等結晶性碳、將單體、聚合物予以熱分解所得之熱分解碳等。若使用碳黑作為碳源化合物則可得到粒徑特別一致之六方晶氮化硼粉末。

【0032】

藉由使用碳源化合物，在之後的加熱步驟中會發生還原氮化反應，新生成之氮化硼有助於晶種(S)的成長。此處，未使用碳源化合物時，晶種(S)會溶解於含氧硼化合物，溶解之晶種(S)變得有助於另一晶種(S)的成長，但此情況下，若粒徑變大，則所得之六方晶氮化硼粉末的一次粒徑並不充分地一致。原因尚未確定，但為了得到一次粒徑充分一致之氮化硼粉末，必須使用碳源化合物，使還原氮化反應發生。

【0033】

<還原氮化步驟中之原料混合物中的組成比>

還原氮化步驟中之原料混合物中的含氧硼化合物的硼原子(B)與碳源化合物的碳原子(C)的原子比(B/C比)，較佳為0.70~2.00，更佳為0.71~1.70，進一步較佳為0.72~1.30。藉由以B/C比成為前述範圍的方式摻合碳源化合物，能夠得到一次粒徑一致之氮化硼粉末。若碳源化合物少則一次粒徑難以一致，若碳源化合物過多則未反應碳會在氮化硼粉末中以黑色異物的形式殘留而較不佳。

【0034】

原料混合物中的含氧鹼土金屬化合物的含量，以氧化物換算的含氧鹼土金屬化合物(MO；M為鹼土金屬)與前述含氧硼化合物的莫耳比(MO/B₂O₃)較佳為0.01~1.0，更佳為0.03~0.8，進一步較佳為0.05~0.6，特佳為0.08~0.4。含氧鹼土金屬化合物係作為氮化硼粒子的粒成長助劑發揮作用者，藉由以MO/B₂O₃成為前述範圍的方式摻合

含氧鹼土金屬化合物，能夠得到具有目的之一次粒徑、滑動性良好、粗糙度少的氮化硼粉末。

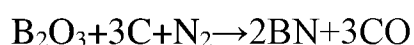
【0035】

晶種(S)的氮化硼粉末(BN晶種)的硼原子(B^s)與碳源化合物的碳原子(C)的原子比(B^s/C比)，較佳為0.01~13，更佳為0.1~10，進一步較佳為0.2~8。藉由以B^s/C比成為前述範圍的方式摻合晶種(S)，能夠有效率地得到一次粒徑一致之氮化硼粉末。若晶種(S)少則得不到作為晶種的效果。若晶種(S)過多，則一次粒子變得難以一致，同時在生產性的面變得不利。

【0036】

<加熱步驟>

還原氮化步驟，係在氮氣流下加熱原料混合物之步驟。使用氧化硼(B₂O₃)或加熱分解而成為氧化硼(B₂O₃)之含氧硼化合物、與碳(C)或加熱分解而成為碳(C)之熱分解碳使氮化硼粉末(BN)生成時的反應係如以下。



【0037】

此反應從約1400°C以上開始。反應溫度較佳為1400~1600°C，更佳為1450~1580°C。若反應溫度低則反應時間變長，若反應溫度高則氮化硼粉末的一次粒徑難以變得均勻。保持時間較佳為1~10小時，更佳為2~8小時。若保持時間短則氮化硼粉末的一次粒徑難以變得均勻。

【0038】

反應後，使加熱溫度上升至1700~2100°C。伴隨著溫度上升，氮化硼粒子的結晶化會進行，一次粒徑會變大。

最高溫度更佳為1730~2000°C，進一步較佳為1750~1950°C。若最高溫度低則氮化硼粉末的一次粒子不會成長至作為化妝品的較佳大小，若最高溫度高則會超過作為化妝品的較佳大小而過度成長。

反應後的加熱，較佳為在1700~2100°C(較佳為1730°C~2000°C，進一步較佳為1750°C~1950°C)之間，至少連續保持0.5小時(較佳為1小時)。若保持時間短則變得難以得到氮化硼粉末的一次粒徑的再現性。此外，若保持時間長則生產性會降低，因此前述溫度之保持時間較佳為7小時以下，更佳為4小時以下。

【0039】

氮氣作為還原氮化反應中之氮源是必須的，較佳為使其流通並供給至加熱爐內。氮氣的流通路徑，只要以配置在加熱爐內之原料混合物與流通氮氣接觸(例如，流通原料混合物層的上部空間)的方式設計即可。氮氣的流通量，較佳為每1kg的混合原料為0.1~20L/分鐘，更佳為0.2~15L/分鐘，進一步較佳為0.3~10L/分鐘。若氮氣少則還原氮化反應不會完成，未反應碳會在氮化硼粉末中以黑色異物的形式殘留而變得較不佳，若氮氣過多則熱效率會降低而較不佳。

【0040】

原料混合物只要填充於碳容器、氮化硼被覆碳容器、氮化硼燒結體容器等，並配置於加熱爐內即可。容器形狀較佳為不會妨礙原料混合物與流通氮氣的接觸之形狀。

原料混合物較佳為以1~20cm的高度填充於前述容器中。若填充層低則生產性會下降，若填充層過高，則容器底部的原料混合物的反應不會進行，未反應碳會在氮化硼粉末中以黑色異物的形式殘留而較不佳。原料混合物的填充層高度更佳為2~15cm，進一步較佳為3~10cm。

【0041】**<清洗步驟>**

還原氮化步驟所得之反應產物中，含有未反應原料(B_2O_3 、 CaO)等六方晶氮化硼以外的雜質等，因此藉由使用酸之清洗將雜質等去除，藉此能夠得到適合化妝品用途的高純度的六方晶氮化硼粉末。

酸清洗的方法未特別限制，能夠沒有限制地應用周知的方法。可列舉例如：以手使還原氮化步驟所得之反應產物予以崩解並投入容器中，添加反應產物的3~10倍量的稀鹽酸(5~20質量% HCl)，攪拌1~20小時之方法等。

【0042】

酸清洗後，以去除酸為目的，使用純水進行清洗。考量避免雜質的二次混入的觀點，純水能夠使用導電度為 $1mS/m$ 以下的水。就清洗的方法而言，將酸清洗所使用之酸予以過濾後，添加與使用之酸同量的純水，再次進行過濾。再者，重複利用純水所進行之清洗與過濾直到濾液成為中性為止。

尤其，將六方晶氮化硼粉末使用於化妝品方面，期望符合準藥品原料規格2021，設為純度95%以上、 $pH5.0\sim 8.0$ 、溶出硼量 $20ppm$ 以下等規格，因此必須以符合此等規格的方式進行清洗。

【0043】

清洗結束後，進行固液分離後進行乾燥時，對於固液分離的方法亦無特別限定，能夠使用例如：傾析、抽吸過濾機、壓濾機、旋轉式過濾機、沉降分離機或組合此等之裝置。

【0044】**<乾燥步驟>**

若顯示固液分離後的六方晶氮化硼粉末的乾燥步驟中能夠使用之乾燥裝置的一例，為棚式乾燥機、流動層乾燥機、噴霧乾燥機、旋轉型乾燥機、帶式乾燥機、真空乾燥機、振動乾燥機等或此等的組合。乾燥機內的環境溫度，較佳為50~300℃，更佳為100~250℃。乾燥時間未特別指定，但較佳為盡量乾燥至含水率接近於0%，一般而言，建議在前述溫度下進行1~48小時。清洗、固液分離、及乾燥，可分別各實施1次，組合相同方法或不同方法各實施複數次亦無妨。

乾燥步驟中，有氮化硼水解，溶出硼量超過20ppm的情況。作為抑制氮化硼的水解之乾燥方法，較佳為真空乾燥。

【0045】

<分級步驟>

以抑制六方晶氮化硼粉末的D95為目的，較佳為進行分級。只要能夠將D95控制在期望的值以下，則分級的方法未特別限制，能夠沒有限制地應用周知的方法。具體而言，可列舉：振動篩分機、濕式篩分機、風力分級機、旋風器、液體旋風器等。此外，應用濕式分級時，較佳為在乾燥步驟前進行。

[實施例]

【0046】

以下藉由實施例說明本發明。

以下的例子中，將清洗前的低純度者記載為氮化粉末，將清洗後的高純度者記載為h-BN粉末。又，晶種用的粉末記載有(S)。

【0047】

<藉由雷射繞射/散射法所測定之體積基準的粒徑的累積分布>

對利用下述所示之方法製備之未進行超音波處理之樣品或進行超音波處理之樣品，使用日機裝股份有限公司製：粒徑分布測定裝置MT3000，測定h-BN粉末的粒度分布。溶劑係使用乙醇。折射率係將乙醇設為1.36，將六方晶氮化硼設為1.74，測定時間係設為30秒。

【0048】

<未進行超音波處理之樣品>

測定樣品係在50mL螺旋管瓶中添加20g的乙醇作為分散介質，使1g的h-BN粉末分散於乙醇中來製備。

【0049】

<進行超音波處理之樣品>

測定樣品係藉由以下所示之方法進行超音波處理。首先，在50mL螺旋管瓶中添加20g的乙醇作為分散介質，使1g的h-BN粉末分散於乙醇中。接著使用必能信公司製：超音波均質機(SONIFIER SFX250)，將碎片(20kHz微型碎片 1/4吋)前端設置於距螺旋管底面1~5mm處，進行振幅40%、20分鐘的超音波處理。然後，實施進行了超音波處理之測定樣品的粒度分布測定。

【0050】

<比表面積>

使用比表面積測定裝置(島津製作所製：Flowsorb 2-2300型)，藉由BET法(氮吸附1點法)求得。

【0051】

<MIU及MMD>

MIU(動摩擦係數)及MMD(動摩擦係數的變動值)係使用摩擦感試驗機(加多技術股份有限公司製，商品名稱：KES-SE)所測定之無因次數。具體而言，能夠在比擬為肌膚的人工皮革(出光Techno Fine股份有限公司製，商品名稱：Suprale PBZ13001 BK)上，放置h-BN粉末以成為 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 的方式薄薄地鋪展，於其上放上上述摩擦感試驗機的感測器部分(10mm見方矽)，量測MIU及MMD。摩擦感試驗機的測定條件係設定為靈敏度：H、試驗台移動速度：1mm/秒、靜負載：25gf。量測係進行1次。重複5次試樣製作(在人工皮革上塗抹延伸h-BN粉末)與摩擦感試驗機的量測，將所得之5次量測結果的平均值設為h-BN粉末的MIU、及MMD。

【0052】

<BN晶種(三聚氰胺1)的製備>

藉由利用球磨機將30g的作為含氧硼化合物之氧化硼(B_2O_3)、50g的作為含有氮之有機化合物之三聚氰胺予以混合以製作原料混合物(S)。製作之原料混合物(S)中，B/N為0.36。

對於製作之原料混合物(S)使用批次式煅燒爐，加熱步驟中，在氮氣流通下，以 $15^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 進行升溫，在溫度 1000°C 加熱10小時，藉此製作氮化粉末(S)。利用石臼型研磨機將製作之氮化粉末(S)予以粉碎後，以5%鹽酸水溶液進行酸清洗，進一步使其過濾、水清洗、及乾燥以得到h-BN粉末(S)(三聚氰胺1)。

【0053】

<BN晶種(三聚氰胺2)的製備>

藉由利用球磨機將30g的作為含氧硼化合物之氧化硼(B_2O_3)、50g的作為含有氮之有機化合物之三聚氰胺予以混合以製作原料混合物(S)。製作之原料混合物(S)中，B/N為0.36。

對於製作之原料混合物(S)使用批次式煅燒爐，加熱步驟中，在氮氣流通下，以15°C/分鐘進行升溫，在溫度700°C加熱10小時，藉此製作氮化粉末(S)。利用石臼型研磨機將製作之氮化粉末(S)予以粉碎後，以5%鹽酸水溶液進行酸清洗，進一步使其過濾、水清洗、及乾燥以得到h-BN粉末(S)(三聚氰胺2)。

【0054】

<BN晶種(三聚氰胺3)的製備>

藉由利用球磨機將30g的作為含氧硼化合物之氧化硼(B_2O_3)、50g的作為含有氮之有機化合物之三聚氰胺予以混合以製作原料混合物(S)。製作之原料混合物(S)中，B/N為0.36。

對於製作之原料混合物(S)使用批次式煅燒爐，加熱步驟中，在氮氣流通下，以15°C/分鐘進行升溫，在溫度1000°C加熱6小時，藉此製作氮化粉末(S)。利用石臼型研磨機將製作之氮化粉末(S)予以粉碎後，以5%鹽酸水溶液進行酸清洗，進一步使其過濾、水清洗、及乾燥以得到h-BN粉末(S)(三聚氰胺3)。

【0055】

<BN晶種(三聚氰胺4)的製備>

藉由利用球磨機將50g的作為含氧硼化合物之硼酸(H_3BO_3)、50g的作為含有氮之有機化合物之脲予以混合以製作原料混合物(S)。製作之原料混合物(S)中，B/N為0.49。

對於製作之原料混合物(S)使用批次式煅燒爐，加熱步驟中，在氮氣流通下，以15°C/分鐘進行升溫，在溫度800°C加熱10小時，藉此製作氮化粉末(S)。利用石臼型研磨機將製作之氮化粉末(S)予以粉碎後，以5%鹽酸水溶液進行酸清洗，進一步使其過濾、水清洗、及乾燥以得到h-BN粉末(S)(三聚氰胺4)。

【0056】

<BN晶種(還原氮化)的製備>

藉由利用球磨機將50g的作為含氧硼化合物之氧化硼(B_2O_3)、8g的作為含氧鹼土金屬化合物之碳酸鈣($CaCO_3$)、24g的作為碳源化合物之碳黑(C)予以混合以製作原料混合物(S)。製作之原料混合物(S)中，B/C(莫耳比)為0.72，CaO/ B_2O_3 (莫耳比)為0.11。

對於製作之原料混合物(S)使用批次式煅燒爐，加熱步驟中，在氮氣流通下，以15°C/分鐘進行升溫，在溫度1500°C加熱6小時，藉此製作氮化粉末(S)。利用石臼型研磨機將製作之氮化粉末(S)予以粉碎後，以5%鹽酸水溶液進行酸清洗，進一步使其過濾、水清洗、及乾燥以得到h-BN粉末(S)(還原氮化)。

【0057】

<實施例1>

<原料混合物>

藉由利用球磨機將50g的作為含氧硼化合物之氧化硼(B_2O_3)、8g的作為含氧鹼土金屬化合物之碳酸鈣($CaCO_3$)、25g的作為碳源化合物之碳黑(C)及40g的作為晶種之前述晶種(三聚氰胺1)予以混合以得到原料混合物。製作之原料混合物中，B/C(原子比)為0.72，CaO/ B_2O_3 (莫耳比)為0.11，B^s/C(原子比)為0.81。

【0058】

<還原氮化步驟>

使用批次式煅燒爐，在氮氣流通下以溫度1500°C加熱製作之原料混合物6小時，之後進一步以溫度1800°C加熱2小時，藉此製造氮化粉末。

<純化步驟>

以5%鹽酸水溶液將製作之氮化粉末予以酸清洗後，進行過濾並水洗後，在200°C使其真空乾燥，得到h-BN粉末。

【0059】

<分級步驟>

藉由孔徑45μm的振動篩將所得之h-BN粉末予以分級。將所得之h-BN粉末的一次粒子的平均粒徑(D50)、(D90-D10)/D50、超過D50的3倍之粗大粒子的含量、為含有一次粒子及該一次粒子凝聚而成之二次粒子之混合物之h-BN粉末的D95、動摩擦係數(MIU)、動摩擦係數的變動值(MMD)示於表1。

【0060】

<粉底の製備>

將所得之h-BN粉與下述各化妝品成分予以混合，製備化妝品(粉底)。

(成分)(摻含量%)

- ・ h-BN粉20.0
- ・ 雲母15.0
- ・ 合成金雲母12.0
- ・ 甲氧基桂皮酸乙基己酯8.0
- ・ (乙烯基聚二甲基矽氧烷/聚甲基矽氧烷矽倍半氧烷)交聯聚合物8.0
- ・ (二苯基聚二甲基矽氧烷/乙烯基二苯基聚二甲基矽氧烷/矽倍半氧烷)交聯聚合物8.0
- ・ 耐綸12,3.0
- ・ 二氧化矽3.0
- ・ 滑石3.0

- 丙烯酸酯交聯聚合物3.0
- 全氟辛基三乙氧基矽烷3.0
- 氧化鋅3.0
- 聚甲基丙烯酸甲酯聚合物3.0
- 聚矽氧處理土紅(氧化鐵紅)1.0
- 聚矽氧處理氧化鐵黃0.6
- 聚矽氧處理氧化鐵黑0.4
- 聚矽氧處理氧化鈦6.0

【0061】

<粉底的评价>

針對所得之粉底，將針對其滑動、粗糙度、濕潤感所調查之結果示於表1。

上述各種性質係由20位專門評價化妝品的調查小組成員使用本發明品及比較品，將感到良好的小組成員未達30%的情況設為×，將30%以上且未達60%的情況設為△，將60%以上且未達80%的情況設為○，將80%以上的情況設為◎。

【0062】

<實施例2>

除了使用三聚氰胺2作為晶種以外，利用與實施例1相同的方法，得到h-BN粉末。將所得之h-BN粉末的粒度分布、動摩擦係數(MIU)、動摩擦係數的變動值(MMD)示於表1。

又，使用所得之h-BN粉末，與實施例1相同地製備粉底。針對所得之粉底，利用與實施例1相同的方法評價特性。將其結果示於表1。

【0063】

<實施例3>

除了使用三聚氰胺3作為晶種以外，利用與實施例1相同的方法，得到h-BN粉末。將所得之h-BN粉末的粒度分布、動摩擦係數(MIU)、動摩擦係數的變動值(MMD)示於表1。

又，使用所得之h-BN粉末，與實施例1相同地製備粉底。針對所得之粉底，利用與實施例1相同的方法評價特性。將其結果示於表1。

【0064】

<實施例4>

實施例1中，除了如表1所示般變更原料混合物的組成比、如表1所示般變更還原氮化步驟中之煅燒溫度以外，利用與實施例1相同的方法，得到h-BN粉末。將所得之h-BN粉末的粒度分布、動摩擦係數(MIU)、動摩擦係數的變動值(MMD)示於表1。

又，使用所得之h-BN粉末，與實施例1相同地製備粉底。針對所得之粉底，利用與實施例1相同的方法評價特性。將其結果示於表1。

【0065】

<實施例5>

實施例1中，除了如表1所示般變更原料混合物的組成比、如表1所示般變更還原氮化步驟中之煅燒溫度以外，利用與實施例1相同的方法，得到h-BN粉末。將所得之h-BN粉末的粒度分布、動摩擦係數(MIU)、動摩擦係數的變動值(MMD)示於表1。

又，使用所得之h-BN粉末，與實施例1相同地製備粉底。針對所得之粉底，利用與實施例1相同的方法評價特性。將其結果示於表1。

【0066】**<實施例6>**

除了使用三聚氰胺4作為晶種以外，利用與實施例1相同的方法，得到h-BN粉末。將所得之h-BN粉末的粒度分布、動摩擦係數(MIU)、動摩擦係數的變動值(MMD)示於表1。

又，使用所得之h-BN粉末，與實施例1相同地製備粉底。針對所得之粉底，利用與實施例1相同的方法評價特性。將其結果示於表1。

【0067】**<實施例7>**

實施例1中，除了如表1所示般變更原料混合物的組成比以外，利用與實施例1相同的方法，得到h-BN粉末。將所得之h-BN粉末的粒度分布、動摩擦係數(MIU)、動摩擦係數的變動值(MMD)示於表1。

又，使用所得之h-BN粉末，與實施例1相同地製備粉底。針對所得之粉底，利用與實施例1相同的方法評價特性。將其結果示於表1。

【0068】**<比較例1>**

除了不使用晶種以外，利用與實施例1相同的條件，製造h-BN粉末。將製造條件及所得之h-BN粉末的特性示於表1。

又，使用所得之h-BN粉末，與實施例1相同地製備粉底。針對所得之粉底，利用與實施例1相同的方法評價特性。將其結果示於表1。

【0069】**<比較例2>**

分級步驟中，除了使用孔徑90μm的篩以外，利用與比較例1相同的條件，製造h-BN粉末。將製造條件及所得之h-BN粉末的特性示於表1。

又，使用所得之h-BN粉末，與實施例1相同地製備粉底。針對所得之粉底，利用與實施例1相同的方法評價特性。將其結果示於表1。

【0070】

<比較例3>

除了使用以還原氮化法所得之晶種(還原氮化)作為晶種以外，利用與實施例1相同的方法，得到h-BN粉末。將所得之h-BN粉末的粒度分布、動摩擦係數(MIU)、動摩擦係數的變動值(MMD)示於表1。

又，使用所得之h-BN粉末，與實施例1相同地製備粉底。針對所得之粉底，利用與實施例1相同的方法評價特性。將其結果示於表1。

【0071】

<比較例4>

實施例1中，除了如表1所示般變更原料混合物的組成比以外，利用與實施例1相同的方法，得到h-BN粉末。將所得之h-BN粉末的粒度分布、動摩擦係數(MIU)、動摩擦係數的變動值(MMD)示於表1。

又，使用所得之h-BN粉末，與實施例1相同地製備粉底。針對所得之粉底，利用與實施例1相同的方法評價特性。將其結果示於表1。

【0072】

[表1]

【0073】

如表1所示，藉由將本發明的六方晶氮化硼粉末使用於化妝品，針對滑動、粗糙度、濕潤感可得到高評價。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種六方晶氮化硼粉末，其中未進行超音波處理而藉由雷射繞射/散射法所測定之體積基準的粒徑的累積分布(a)中，D95的粒徑為70 μm 以下，動摩擦係數(MIU)為0.50以下，且動摩擦係數的變動值(MMD)為0.005以下，該D95為粒度分布曲線中之體積基準的粒徑的累積分布(a)的累積95%值；

進行超音波處理後藉由雷射繞射/散射法所測定之體積基準的粒徑的累積分布(b)中，平均粒徑(D50)為3~15 μm ，(D90-D10)/D50為1.30以下，超過D50的3倍之粗大粒子的含量為2.0體積%以下，該D10、該D50及該D90分別為粒度分布曲線中之體積基準的粒徑的累積分布(b)的累積10%值、累積50%值、累積90%值。

【請求項2】

如請求項1之六方晶氮化硼粉末，其係用於化妝品。

【請求項3】

一種化妝品，其含有如請求項1或2之六方晶氮化硼粉末。

【請求項4】

一種六方晶氮化硼粉末之製造方法，其係含有在氮氣環境下加熱原料混合物之還原氮化步驟之六方晶氮化硼粉末之製造方法；

該原料混合物含有含氧硼化合物、含氧鹼土金屬化合物、碳源化合物及晶種(S)，該晶種(S)係藉由三聚氰胺法所製造之BN晶種。

【請求項5】

如請求項4之六方晶氮化硼粉末之製造方法，其中

該原料混合物中，該含氧硼化合物的硼原子(B)與該碳源化合物的碳原子(C)的原子比(B/C比)為0.70~2.00；

以氧化物換算的該含氧鹼土金屬化合物(MO；M為鹼土金屬)與該含氧硼化合物的莫耳比(MO/B₂O₃)為0.01~1.0；

該晶種(S)的BN晶種的硼原子(B^s)與該碳源化合物的碳原子(C)的原子比(B^s/C比)為0.01~13。

【請求項6】

如請求項4或5之六方晶氮化硼粉末之製造方法，其中該還原氮化步驟中，在1700~2100°C進行加熱。

【請求項7】

如請求項4或5之六方晶氮化硼粉末之製造方法，其含有利用篩將藉由還原氮化步驟所得之氮化硼粉末予以分級之步驟。

【請求項8】

如請求項4或5之六方晶氮化硼粉末之製造方法，其中該三聚氰胺法含有在氮氣環境下，在500~1200°C加熱含有含氧硼化合物及含氮有機化合物之原料混合物之步驟。