

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年4月18日(18.04.2019)



(10) 国際公開番号
WO 2019/073683 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 25/163 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08J 9/06 (2006.01) *C09D 5/18* (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01) *C09D 201/00* (2006.01)
C08K 7/18 (2006.01) *C09K 21/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/030032
- (22) 国際出願日: 2018年8月10日(10.08.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2017-197533 2017年10月11日(11.10.2017) JP
- (71) 出願人: 太平化学産業株式会社 (TAIHEI
 CHEMICAL INDUSTRIAL CO. LTD.) [JP/JP];

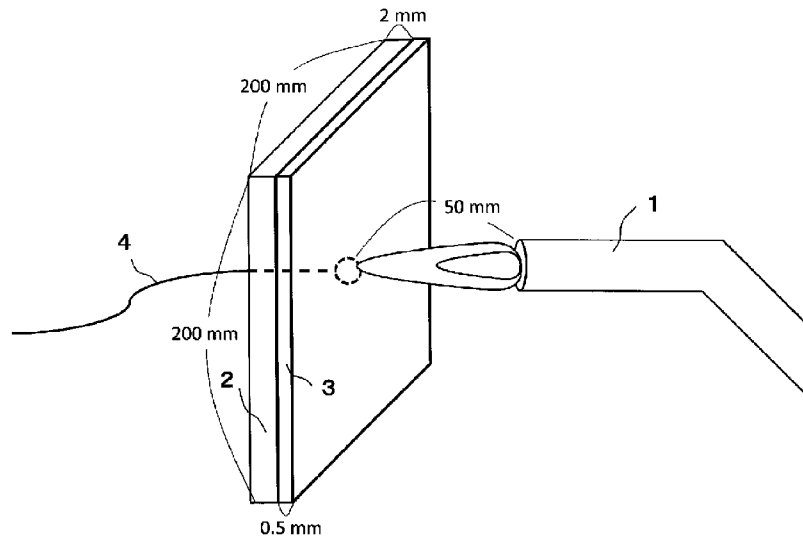
〒5400039 大阪府大阪市中央区東高麗橋
1番19号 Osaka (JP).

- (72) 発明者: 下道 寛之 (SHIMOMICHI, Hiroyuki);
 〒4800305 愛知県春日井市坂下町6丁目
 760 太平化学産業株式会社 春日井
 工場内 Aichi (JP). 山中 智史 (YAMANAKA,
 Tomofumi); 〒4800305 愛知県春日井市坂下町
 6丁目760 太平化学産業株式会社 春日
 井工場内 Aichi (JP). 大山 遼 (OYAMA, Ryo);
 〒4800305 愛知県春日井市坂下町6丁目7
 60 太平化学産業株式会社 春日井工場内
 Aichi (JP). 山上 敏弘 (YAMAGAMI, Toshihiro);
 〒1030023 東京都中央区日本橋本町3丁目7番

(54) Title: ALUMINIUM PHOSPHITE AND COMPOSITION CONTAINING ALUMINIUM PHOSPHITE

(54) 発明の名称: 亜リン酸アルミニウム、および亜リン酸アルミニウムを含む組成物

[図1]



(57) Abstract: Provided is an aluminium phosphite having a spherical shape and a high expansion ratio. This aluminium phosphite is represented by $Al_x(OH)_y(HPO_3)_3 \cdot zH_2O$ wherein x is 2.01 to 2.50, y is 0.03 to 1.50, and Z is an integer of 0 to 4.

(57) 要約: 発泡倍率が高い球状亜リン酸アルミニウムを提供する。本発明の亜リン酸アルミニウムは、下式で表される。 $Al_x(OH)_y(HPO_3)_3 \cdot zH_2O$ 式中、xは2.01以上、2.50以下、yは0.03以上、1.50以下、zは0~4の整数をそれぞれ、意味する。



WO 2019/073683 A1

2号MFPR日本橋本町ビル5階 太平化学
産業株式会社 東京支店内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 植木 久一, 外 (UEKI, Kyuichi et al.);
〒5300003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番1
6号フジタ東洋紡ビル9階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

亜リン酸アルミニウム、および亜リン酸アルミニウムを含む組成物

技術分野

[0001] 本発明は、亜リン酸アルミニウム、および亜リン酸アルミニウムを含む組成物に関する。

背景技術

[0002] 流動性、防火性能などに優れた難燃剤（防燃剤）として、本出願人は、特許文献1に球状亜リン酸アルミニウム結晶およびその製造方法を開示している。上記亜リン酸アルミニウムは、50℃以上に加熱した亜リン酸水溶液にアルミナ水和物を添加し反応させて得られた粘稠な亜リン酸アルミニウムスラリーを、50～90℃で攪拌しながら微細な結晶を徐々に析出させて球状体に成長させた後、遠心脱水したものを、200℃で16時間乾燥することにより製造されるものであり、発泡性を有している。上記亜リン酸アルミニウムは、ポリエステル樹脂やポリアミド樹脂などの熱可塑性樹脂の難燃性向上剤として有用であり、APA-100として商品化されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第2899916号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 亜リン酸アルミニウムは燃焼時に、その表面に表面膨張層（Intumescent）と呼ばれる気泡を持つ断熱層を形成することで難燃性を向上させるものである。発泡倍率が高い程、例えばステンレス板などの材料に対する耐熱性に優れている。近年、耐熱性に対する要求は益々高くなっており、発泡倍率がより高い亜リン酸アルミニウムの提供が切望されている。

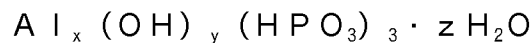
[0005] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、発泡倍率が

高い亜リン酸アルミニウム、および当該亜リン酸アルミニウムを含む組成物を供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の構成は以下のとおりである。

[1] 下式で表されることを特徴とする発泡性の球状亜リン酸アルミニウム。



式中、

xは2.01以上、2.50以下

yは0.03以上、1.50以下

zは0～4の整数をそれぞれ、意味する。

[2] 有機マトリックス、および上記[1]に記載の亜リン酸アルミニウムを含有することを特徴とする組成物。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、従来の亜リン酸アルミニウムに比べて、発泡倍率のより高い亜リン酸アルミニウムを提供することができる。本発明の亜リン酸アルミニウムを含む組成物は、例えばステンレス板などの材料に対する耐熱性に極めて優れているため、耐火塗料剤等として有用である。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、実験例2で用いた耐熱試験装置の概略図である。

発明を実施するための形態

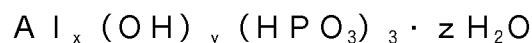
[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するため、検討を行なった。その結果、前述した特許文献1の製造方法において、亜リン酸アルミニウムを構成するAlおよびPの配合比（モル比）を、上記特許文献1のように化学量論比（Al:P=2.00:3）とするのではなく、Al:P=2.01～2.50:3となるようにAl供給源およびP供給源を適切に配合すれば、上記特許文献1の発泡倍率（後記する実施例の欄に記載の方法で測定したとき、5倍

程度) に比べて発泡倍率がより向上することを見出し、本発明を完成した。

[0010] これに対し、A I と P のモル比が上記範囲を外れる原料を用いた場合、発泡倍率の更なる向上は見られないことが分かった(後記する実施例の欄を参照)。

[0011] (本発明の亜リン酸アルミニウム)

本発明の亜リン酸アルミニウムは、下式で表されることを特徴とする発泡性の球状亜リン酸アルミニウムである。これに対し、特許文献1のようにA I と P を化学量論比で配合した場合は下記式において $x = 2.00$ 、 $y = 0$ であり、 $A I_2 (H P O_3)_3$ で表される点で本発明と相違する。



式中、

x は 2.01 以上、2.50 以下

y は 0.03 以上、1.50 以下

z は 0~4 の整数をそれぞれ、意味する。

[0012] ここで、より高い発泡倍率を得るためには、x は 2.03 以上が好ましく、2.05 以上がより好ましく、2.07 以上が更に好ましい。また x は 2.40 以下が好ましく、2.25 以下がより好ましい。

[0013] また、より高い発泡倍率を得るためには、y は 0.05 以上が好ましく、0.15 以上がより好ましく、0.25 以上が更に好ましい。また y は 1.20 以下が好ましく、0.80 以下がより好ましい。

[0014] 本発明の亜リン酸アルミニウムは水和物であっても良く、z は 0~4 の整数である。

[0015] 本発明の亜リン酸アルミニウムは、球状である。ここで「球状」とは、球体および球体に近似する形状を有しており、直径が約 0.1~500 μm の範囲(好ましくは 0.5~350 μm であり、より好ましくは 1~300 μm であり、更に好ましくは 2~125 μm) に分布し、平均直径が 4~50 μm 程度(好ましくは 15~35 μm) のものを意味する。

上記亜リン酸アルミニウムの形状は、例えば前述した特許文献1の図1~

3を参照することができる。球状であることは、後記する実施例の欄に記載のとおり、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察して確認している。

[0016] 本発明の亜リン酸アルミニウムは、高い発泡性を有している点に特徴がある。ここで「発泡性」とは、約300℃～1350℃に加熱したときに発泡するものを意味し、本発明の亜リン酸アルミニウムは、約1200℃まで安定して発泡する。本発明では、後記する実施例に記載の方法で発泡倍率を測定する。当該実施例では、亜リン酸アルミニウムを500℃で1時間加熱した前後の体積変化量に基づいて発泡倍率を測定しており、外観などに基づいて発泡倍率の概算を測定する方法に比べて、精度の高い発泡倍率を算出できる。上記方法に基づいて前述した特許文献1に記載の亜リン酸アルミニウムの発泡倍率を測定すると、せいぜい5倍程度であったのに対し、本発明に係る亜リン酸アルミニウムの発泡倍率はそれよりも高く、組成比をより好ましい範囲に制御することにより、約30～40倍程度の発泡倍率が得られる点で非常に有用である。

[0017] 本発明の亜リン酸アルミニウムを製造するためには、亜リン酸アルミニウムを構成するAlおよびPの配合比（モル比）を、Al：P=2.01～2.50：3となるように、すなわち化学量論比（Al：P=2.00：3）に対してAlリッチとなるように制御することが必要であり、それ以外は上記特許文献1と同じ方法で製造すれば良い。上記Al供給源としては、例えば水酸化アルミニウム、アルミナ水和物、ペーサイトなどが挙げられる。またP供給源としては、亜リン酸、亜リン酸二水素アルミニウムなどが挙げられる。

[0018] ここで、所望とする球状亜リン酸アルミニウムを得るためには、前述した特許文献1と同様、所定温度に加熱した亜リン酸水溶液中に水酸化アルミニウムを添加することが重要であって、その逆、すなわち、所定温度に加熱した水酸化アルミニウムに亜リン酸水溶液を添加したとしても、球状、且つ、発泡倍率の高い亜リン酸アルミニウムは得られない。

[0019] また、化学量論比組成を満足する亜リン酸アルミニウムに、水酸化アルミ

ニウムを更に添加した例としても、単一の化合物でなく混合物が得られるに過ぎず、発泡倍率も従来例と同程度のものしか得られないことを確認している。すなわち、所望とする亜リン酸アルミニウムを製造するためには、原料段階でA IとPを適切に制御することが必要である。

[0020] 例えば製造方法の一例として、A I供給源としてアルミナ水和物、P供給源として亜リン酸水溶液を用意して、A I : Pのモル比がA I : P = 2. 0 1 ~ 2. 5 0 : 3となるように攪拌機に投入して混合した後、5 0 ~ 9 0 °Cで攪拌しながらスラリー状態から粘稠性の液体（反応生成物）へと進行させ、微細な結晶を徐々に析出させて球状体に成長させる。その後、遠心分離して脱水した亜リン酸アルミニウムを、1 2 0 ~ 2 0 0 °Cで1 ~ 4 8時間乾燥する方法が挙げられる。

[0021] （本発明の組成物）

本発明の組成物は、有機マトリックス、および上記の亜リン酸アルミニウムを含有する。上記組成物は特に耐熱性に優れている。

[0022] （亜リン酸アルミニウム）

亜リン酸アルミニウムの詳細は前述したとおりである。亜リン酸アルミニウム添加による上記作用を有効に発揮させるため、組成物1 0 0質量部に対する亜リン酸アルミニウムの含有比率は、5 ~ 7 0質量部であることが好ましい。上記比率を下回ると上記亜リン酸アルミニウムの添加効果が有効に発揮されず、耐熱性が低下する。一方、上記比率を超えると混練作業が困難になる。上記含有比率は、より好ましくは2 0 ~ 6 0質量部である。

[0023] （有機マトリックス）

上記有機マトリックスは、亜リン酸アルミニウムと混合して耐熱性を向上させるものであれば特に限定されず、例えば塗料成分、ポリアミド樹脂などの樹脂、ゴム、織物などが挙げられる。また膨張黒鉛などのような発泡体も上記有機マトリックスとして使用可能である。これらは単独で添加しても良いし、二種以上を併用しても良い。

[0024] 上記塗料成分として、例えばアクリル樹脂、シリコン樹脂、アクリルシリ

コン樹脂、メラミン樹脂、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン等の合成樹脂；植物、動物、鉱物由来の天然油樹脂が挙げられる。上記塗料は市販品を用いても良く、例えば、水性多用途カラー（株式会社アサヒペン製）等が用いられる。前述したように本発明の亜リン酸アルミニウムは高い発泡倍率を有するため、上記亜リン酸アルミニウムを塗料成分と配合した組成物（発泡型塗料組成物）をステンレス板等の材料に塗布した場合、耐火効果が著しく向上する。更に上記組成物は発泡硬化体であるため、例えばポリリン酸アンモニウムを塗料成分と配合した組成物のように火力などで吹き飛ばすこともなく、優れた耐火効果を安定して保持することが可能である。

[0025] 上記発泡型塗料組成物の好ましい塗膜厚さは、使用する材料や適用部位等によって適宜適切に変更すれば良く、特に限定されないが、例えば、0.1～5mm程度である。後記する実験例2に示すように、本発明によれば、塗膜厚さが0.5mmと極薄であっても、ステンレス板に対して優れた耐火性能を発揮できる点で極めて有用である。

[0026] 上記樹脂として、本発明ではポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、オレフィン樹脂、スチレン樹脂、ポリオレフィンオキシド樹脂、ビニル樹脂などの熱可塑性樹脂が好ましく用いられ、ポリアミド樹脂またはポリエステル樹脂がより好ましく用いられる。前述したように本発明は上記亜リン酸アルミニウムを用いた点に特徴があり、使用する熱可塑性樹脂の種類は特に限定されない。例えば、特表2013-538926号公報に記載のポリアミドまたはポリエステルを用いることができる。

[0027] 上記樹脂は市販品を用いても良く、例えば、ノバデュラン5010R5（三菱エンジニアプラスチック製）、アミランCM3001N（東レ製）などが用いられる。

[0028] 本発明において、樹脂を含む組成物100質量部に対する樹脂の含有比率は、30～95質量部であることが好ましい。上記比率を下回ると混練トル

クが上昇し、作業性が著しく低下する。一方、上記比率を超えると、所望とする耐熱性が得られない。上記含有比率は、より好ましくは40～80質量部である。

[0029] 本発明の組成物は、更に以下の添加剤を含有しても良い。

[0030] 例えば樹脂の強度、剛性などを補強する目的で無機充填材を更に含有しても良い。前述したように本発明の特徴は上記亜リン酸アルミニウムを用いた点にあり、無機充填材の種類は特に限定されず、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、炭化ケイ素繊維、アルミナ繊維、チタン酸カリウムウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー、アラミド繊維、マイカ、タルク、カオリン、ワラストナイトなど通常用いられるものを使用することができる。これらは単独で用いても良いし、二種以上の混合物を用いても良い。これらのなかでも、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、タルク、カオリン、ワラストナイト、およびこれらの混合物が好ましく用いられる。

[0031] 上記無機充填材は市販品を用いても良く、例えば、ECS03-631K（セントラルグラスファイバー株式会社製）などが用いられる。

[0032] 本発明において、樹脂を含む上記組成物100質量部に対する無機充填材の含有比率は、5～60質量部であることが好ましい。上記比率を下回ると無機充填材の添加効果が有効に発揮されず、樹脂の強度等の補強が困難となる。一方、上記比率を超えると混練作業が困難になる。上記含有比率は、より好ましくは10～45質量部である。

[0033] 或は、樹脂を含む上記組成物の難燃性を高める目的で、ホスフィン酸塩を含有しても良い。上記ホスフィン酸塩の種類は特に限定されないが、例えば、ジメチルホスフィン酸、エチルメチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、メチル-n-プロピルホスフィン酸、イソブチルメチルホスフィン酸、オクチルメチルホスフィン酸、メチルフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸などが挙げられる。これらのうち、価格や取扱い面などを考慮すると、ジエチルホスフィン酸が好ましく用いられる。

[0034] 上記ホスフィン酸塩は、上述したホスフィン酸の塩であり、例えばカルシ

ウム塩、アルミニウム塩、マグネシウム塩、亜鉛塩などが挙げられる。

[0035] 本発明に用いられるホスフィン酸塩のうち、難燃性、電気特性のバランスなどを考慮すると、ジエチルホスフィン酸アルミニウム、ジエチルホスフィン酸亜鉛が好ましく、ジエチルホスフィン酸アルミニウムがより好ましい。

[0036] 上記ホスフィン酸塩は市販品を用いても良く、例えば、Exolit OP-1230（クラリアント社製）などが用いられる。

[0037] 本発明において、樹脂を含む上記組成物100質量部に対するホスフィン酸塩の含有比率は、15～50質量部であることが好ましい。上記比率を下回るとホスフィン酸塩添加による難燃性向上作用が有効に発揮されない。一方、上記比率を超えると混練トルクが上昇し、作業性が著しく低下する。上記含有比率は、より好ましくは20～30質量部である。

[0038] 本発明の組成物は、例えば塗料、接着剤、電気電子部品、自動車、建築物内装品などの様々な分野に適用可能である。

[0039] 本願は、2017年10月11日に出願された日本国特許出願第2017-197533号に基づく優先権の利益を主張するものである。2017年10月11日に出願された日本国特許出願第2017-197533号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

実施例

[0040] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記実施例によって制限されず、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0041] 実験例1

本実験例では、表1に記載のようにA1とPの配合比（モル比）を種々変更して亜リン酸アルミニウムを製造したときの、結晶形および発泡倍率を比較検討した。

[0042] 従来例

従来例は、前述した特許文献1に対応する例である。

まず亜リン酸 1, 400 g に水 1, 400 g を加えて 50% 水溶液を調製した後、80℃まで加熱した。当該温度で攪拌しながら水酸化アルミニウム 887.9 g を徐々に加えて反応させて粘稠性な溶液とした後、80℃に保持しながら3時間攪拌を続けて結晶化を完了させた。その後、反応スラリーをろ過したものを200℃で16時間乾燥して従来例の亜リン酸アルミニウムを得た。

[0043] 実施例 1

上記従来例において、水酸化アルミニウムの添加量を 892.3 g に変更したこと以外は上記従来例と同様にして実施例 1 の亜リン酸アルミニウムを得た。

[0044] 実施例 2

上記従来例において、水酸化アルミニウムの添加量を 905.7 g に変更したこと以外は上記従来例と同様にして実施例 2 の亜リン酸アルミニウムを得た。

[0045] 実施例 3

上記従来例において、水酸化アルミニウムの添加量を 923.4 g に変更したこと以外は上記従来例と同様にして実施例 3 の亜リン酸アルミニウムを得た。

[0046] 実施例 4

上記従来例において、水酸化アルミニウムの添加量を 932.3 g に変更したこと以外は上記従来例と同様にして実施例 4 の亜リン酸アルミニウムを得た。

[0047] 実施例 5

上記従来例において、水酸化アルミニウムの添加量を 976.7 g に変更したこと以外は上記従来例と同様にして実施例 5 の亜リン酸アルミニウムを得た。

[0048] 実施例 6

上記従来例において、水酸化アルミニウムの添加量を 1021.1 g に変

更した事以外は上記従来例と同様にして実施例6の亜リン酸アルミニウムを得た。

[0049] 実施例7

上記従来例において、水酸化アルミニウムの添加量を1109.9gに変更した事以外は上記従来例と同様にして実施例7の亜リン酸アルミニウムを得た。

[0050] 比較例1

上記従来例において、水酸化アルミニウムの添加量を1243.1gに変更した事以外は上記従来例と同様にして比較例1の亜リン酸アルミニウムを得た。

[0051] 比較例2

上記従来例において、水酸化アルミニウムの添加量を1331.9gに変更した事以外は上記従来例と同様にして比較例2の亜リン酸アルミニウムを得た。

[0052] 上記のようにして得られた各化合物について、以下の項目を測定した。

[0053] (A1とPの組成比)

各化合物を0.1g秤量し、20mLの王水を添加して、約100℃(煮沸)に加熱して溶解した。このようにして得られた溶液のA1含有量およびP含有量を、ICP発光分光分析装置(エスアイアイナテクノロジー株式会社製のSPS3520V)を用いて測定した。

[0054] (結晶形)

各化合物の結晶形を、走査型電子顕微鏡(株式会社日立ハイテクノロジー製のTM-1000 Miniscope)を用いて観察した。

[0055] (発泡倍率)

20mLのスクリー管(株式会社マルエム製のNo.5)に、各化合物0.2gを入れて、卓上マッフル炉(デンケン・ハイデンタル株式会社製のKDF S80)を用いて500℃で1時間加熱した。加熱前後の体積変化量を測定して、各化合物の発泡倍率を算出した。

[0056] これらの結果を表 1 に併記する。表 1 に示す化合物における z はいずれもゼロである。

[0057] [表1]

| 亜リン酸アルミニウム | 配合比(モル比) | | 組成比 | | 結晶形 | 発泡倍率 |
|------------|----------|---|------|------|-----|------|
| | Al | P | x | y | | |
| 従来例 | 2.00 | 3 | 2.00 | 0 | 球状 | 5倍 |
| 実施例1 | 2.01 | 3 | 2.01 | 0.03 | 球状 | 7倍 |
| 実施例2 | 2.04 | 3 | 2.04 | 0.12 | 球状 | 18倍 |
| 実施例3 | 2.08 | 3 | 2.08 | 0.24 | 球状 | 32倍 |
| 実施例4 | 2.10 | 3 | 2.10 | 0.30 | 球状 | 30倍 |
| 実施例5 | 2.20 | 3 | 2.20 | 0.60 | 球状 | 30倍 |
| 実施例6 | 2.30 | 3 | 2.30 | 0.90 | 球状 | 22倍 |
| 実施例7 | 2.50 | 3 | 2.50 | 1.50 | 球状 | 12倍 |
| 比較例1 | 2.80 | 3 | 2.80 | 2.40 | 球状 | 2倍 |
| 比較例2 | 3.00 | 3 | 3.00 | 3.00 | 球状 | 等倍 |

[0058] 表 1 において、実施例 1～7 の亜リン酸アルミニウムはいずれも、本発明で規定する組成比を満足するものであり、球状で、且つ、従来例（発泡倍率 5 倍）に比べて高い発泡倍率を有している。特に実施例 2～7 では 10 倍以上の発泡倍率が得られており、実施例 3～5 では 30 倍以上の発泡倍率が得られた。

[0059] これに対し、比較例 1、2 はいずれも、本発明で規定する組成比を満足しない例であり、比較例 1 は従来例よりも発泡倍率が 2 倍と低く、比較例 2 は全く発泡しなかった。

[0060] これらの結果より、Al と P の配合比（モル比）を適切に制御することにより、発泡倍率の高い亜リン酸アルミニウムが得られることが確認された。

[0061] 実験例 2

本実験例では、耐熱性評価用試験片を備えた図 1 の耐熱試験装置を用い、ステンレス板に対する耐熱性を比較検討した。

[0062] (1) 耐熱性評価用試験片の作製

まず、上記の各亜リン酸アルミニウムと、水性塗料 [株式会社アサヒペン製の水性多用途カラー（クリヤ）] とを、40 : 60（質量部）の割合で配

合し、バッチ式卓上型サンドミル（カンペ家庭塗料（株）製のバッチ式卓上サンドミル分散ソフト）を用いて2分間混合分散（2160rpm）した。

[0063] このようにして得られた各塗料組成物を、大同特殊鋼株式会社製のSUS304板（縦200mm×横200mm×厚み2mm）に、塗膜厚さが0.5mmとなるように2.5mm厚の型枠を用いて塗布し、室温で12時間乾燥させて耐熱性評価用試験片を得た（表2の試験片No. 2～11）。

[0064] （2）耐熱性の評価方法

本実施例では、JIS A 1304（1994）に記載の「建築構造部分の耐火試験方法」を参考にして、以下のようにして耐熱性（耐火性能）を評価した。

図1に示すように、ガスボンベ（プリンス社製GT-G）を装着したガスバーナー1（スタイル製のRINCE GT-9000）の先端を、各試験片（SUS304板2に塗膜3が施されたもの）の塗膜面中心部から50mm離れるように取り付けると共に、各試験片の裏面側（塗膜3が形成されていない側）の中心部に接触型熱電対4（オムロン制御機器社製のE5CB）を取り付けて10分間加熱し、裏面のSUS板が最高温度に達したときの温度（最高温度）を測定した。ガスバーナーの温度は2,100℃とした。

比較のため、上記SUS304板に塗料組成物を塗布しなかったものも用意して、同様に最高温度を測定した（表2の試験片No. 1）。

これらの結果を表2に示す。

[0065]

[表2]

| 試験片No. | 亜リン酸アルミニウム | 最高温度(°C) |
|--------|------------|----------|
| 1 | なし | 測定不能 |
| 2 | 表1の従来例 | 750 |
| 3 | 表1の実施例1 | 680 |
| 4 | 表1の実施例2 | 420 |
| 5 | 表1の実施例3 | 335 |
| 6 | 表1の実施例4 | 355 |
| 7 | 表1の実施例5 | 345 |
| 8 | 表1の実施例6 | 390 |
| 9 | 表1の実施例7 | 580 |
| 10 | 表1の比較例1 | 835 |
| 11 | 表1の比較例2 | 930 |

[0066] 表2の試験片No. 1は、SUS304板に上記塗料組成物を全く塗布せずに耐熱試験を行った例であり、最高温度が1000°Cを超えて測定不能であった。

[0067] これに対し、試験片No. 3～9は本発明で規定する組成比を満足する表1の実施例1～7の亜リン酸アルミニウムを含む塗料組成物を用いた例であり、表1の従来例の亜リン酸アルミニウムを含む塗料組成物を用いた試験片No. 2に比べて、最高温度が著しく低下した。この実験結果は、本発明の亜リン酸アルミニウムを用いれば、ステンレス板に対する耐熱性が著しく向上することを意味する。

特に発泡倍率が22～32倍と非常に高い表1の実施例3～6の亜リン酸アルミニウムを用いた試験片No. 5～8における最高温度は335～390°Cであり、試験片No. 2（最高温度750°C）の約半分まで低減することができた。

[0068] 一方、試験片No. 11、12はいずれも、本発明の組成比を外れる表1の比較例1、2の亜リン酸アルミニウムを含む塗料組成物を用いた例であり

、これらは試験片No. 2よりも最高温度が増加した。

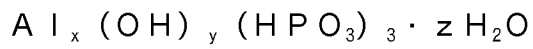
[0069] これらの結果より、AlとPの配合比（モル比）が適切に制御された塗料組成物性改善成分を用いれば、ステンレス板などの材料に対する耐熱性が格段に向上することが実証された。

符号の説明

- [0070]
- 1 ガスバーナー
 - 2 SUS304板
 - 3 塗膜
 - 4 接触型熱電対

請求の範囲

[請求項1] 下式で表されることを特徴とする発泡性の球状亜リン酸アルミニウム。



式中、

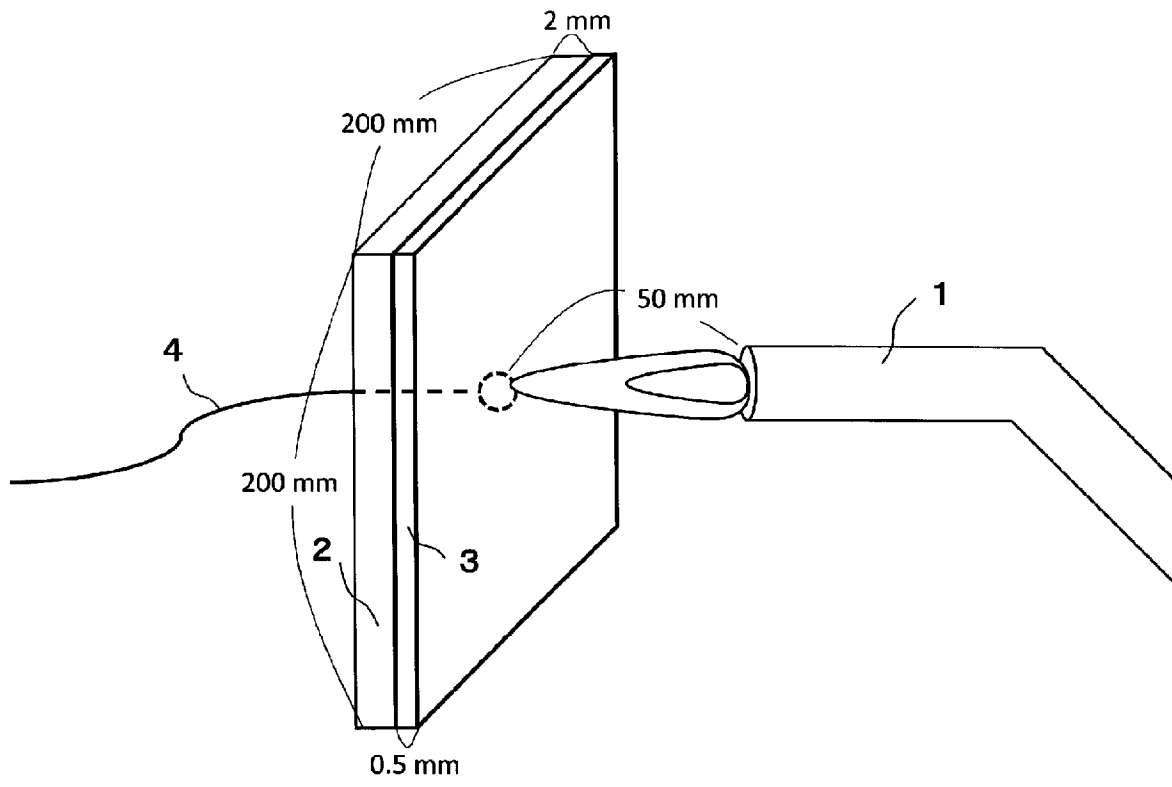
xは2.01以上、2.50以下

yは0.03以上、1.50以下

zは0～4の整数をそれぞれ、意味する。

[請求項2] 有機マトリックス、および請求項1に記載の亜リン酸アルミニウムを含有することを特徴とする組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/030032

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int. Cl. C01B25/163(2006.01)i, C08J9/06(2006.01)i, C08K3/32(2006.01)i,
 C08K7/18(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C09D5/18(2006.01)n,
 C09D201/00(2006.01)n, C09K21/04(2006.01)n
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 Int. Cl. C01B25/163, C08J9/06, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, C09D1/00-
 10/00, C09D101/00-201/10, C09K21/00-21/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 CAplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | JP 8-198609 A (TAIHEI CHEM IND) 06 August 1996, paragraphs [0001]-[0005], [0018]-[0025] (Family: none) | 1-2 |
| A | JP 2899916 B2 (TAIHEI CHEM IND) 02 June 1999, entire text (Family: none) | 1-2 |
| A | JP 2015-505798 A (CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED) 26 February 2015, entire text & US 2014/0371361 A1 & WO 2013/083250 A1, entire text & DE 102011120192 A1 & TW 201336780 A & CN 104093663 A & KR 10-2014- 0107393 A | 1-2 |

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date | “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | “&” document member of the same patent family |
| “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

| | |
|---|--|
| Date of the actual completion of the international search 27.08.2018 | Date of mailing of the international search report 04.09.2018 |
|---|--|

| | |
|--|---|
| Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer Telephone No. |
|--|---|

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2018/030032

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 2015-506891 A (CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED) 05 March 2015, entire text & US 2015/0018464 A1, entire text & WO 2013/083249 A1 & DE 102011120218 A1 & TW 201335064 A & CN 104114484 A & KR 10-2014-0107390 A | 1-2 |
| A | JP 2011-225723 A (TAIHEI CHEM IND) 10 November 2011, entire text (Family: none) | 1-2 |

| <p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C01B25/163(2006.01)i, C08J9/06(2006.01)i, C08K3/32(2006.01)i, C08K7/18(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C09D5/18(2006.01)n, C09D201/00(2006.01)n, C09K21/04(2006.01)n</p> | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|--|--|--|-----------------------------------|----------------|------------|--|------------|-------------|---|-----|---|--|-----|
| <p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C01B25/163, C08J9/06, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10, C09K21/00-21/14</p> | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2018年</td> </tr> </table> | | | | 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | 日本国公開実用新案公報 | 1971-2018年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996-2018年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2018年 | | | | |
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | | | | | | | | | | | | | | |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2018年 | | | | | | | | | | | | | | |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2018年 | | | | | | | | | | | | | | |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2018年 | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p> <p>CAplus (STN)</p> | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:70%;">引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th style="width:20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 8-198609 A (太平化学産業株式会社) 1996.08.06, [0001]~[0005]、[0018]~[0025] (ファミリーなし)</td> <td>1-2</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2899916 B2 (太平化学産業株式会社) 1999.06.02, 全文 (ファミリーなし)</td> <td>1-2</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-505798 A (クラリアント・ファイナンス・(ビーブイアイ)・リミテッド) 2015.02.26, 全文 & US 2014/0371361 A1 & WO 2013/083250 A1, 全文 & DE 102011120192 A1 & TW 201336780 A & CN</td> <td>1-2</td> </tr> </tbody> </table> | | | | 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 | X | JP 8-198609 A (太平化学産業株式会社) 1996.08.06, [0001]~[0005]、[0018]~[0025] (ファミリーなし) | 1-2 | A | JP 2899916 B2 (太平化学産業株式会社) 1999.06.02, 全文 (ファミリーなし) | 1-2 | A | JP 2015-505798 A (クラリアント・ファイナンス・(ビーブイアイ)・リミテッド) 2015.02.26, 全文 & US 2014/0371361 A1 & WO 2013/083250 A1, 全文 & DE 102011120192 A1 & TW 201336780 A & CN | 1-2 |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 | | | | | | | | | | | | | |
| X | JP 8-198609 A (太平化学産業株式会社) 1996.08.06, [0001]~[0005]、[0018]~[0025] (ファミリーなし) | 1-2 | | | | | | | | | | | | | |
| A | JP 2899916 B2 (太平化学産業株式会社) 1999.06.02, 全文 (ファミリーなし) | 1-2 | | | | | | | | | | | | | |
| A | JP 2015-505798 A (クラリアント・ファイナンス・(ビーブイアイ)・リミテッド) 2015.02.26, 全文 & US 2014/0371361 A1 & WO 2013/083250 A1, 全文 & DE 102011120192 A1 & TW 201336780 A & CN | 1-2 | | | | | | | | | | | | | |
| <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> | | <p><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> | | | | | | | | | | | | | |
| <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> | | <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p> | | | | | | | | | | | | | |
| <p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align: center;">27.08.2018</p> | | <p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align: center;">04.09.2018</p> | | | | | | | | | | | | | |
| <p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align: center;">日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p> | | <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:60%;"> 特許庁審査官 (権限のある職員) 廣野 知子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416 </td> <td style="width:10%; text-align: center;">4G</td> <td style="width:30%; text-align: center;">9266</td> </tr> </table> | | 特許庁審査官 (権限のある職員) 廣野 知子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416 | 4G | 9266 | | | | | | | | | |
| 特許庁審査官 (権限のある職員) 廣野 知子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416 | 4G | 9266 | | | | | | | | | | | | | |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|----------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| | 104093663 A & KR 10-2014-0107393 A | |
| A | JP 2015-506891 A (クラリアント・ファイナンス・(ビーブイアイ)・ リミテッド) 2015.03.05, 全文 & US 2015/0018464 A1, 全文 & WO 2013/083249 A1 & DE 102011120218 A1 & TW 201335064 A & CN 104114484 A & KR 10-2014-0107390 A | 1 - 2 |
| A | JP 2011-225723 A (太平化学産業株式会社) 2011.11.10, 全文 (フ ァミリーなし) | 1 - 2 |