(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년07월01일
(11) 등록번호 10-2679412
(24) 등록일자 2024년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 9/94 (2006.01) *C08F 212/08* (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 9/94 (2013.01)
C08F 212/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7026260
(22) 출원일자(국제) 2019년03월14일
심사청구일자 2021년11월19일
(85) 번역문제출일자 2020년09월11일
(65) 공개번호 10-2020-0131829
(43) 공개일자 2020년11월24일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/010471
(87) 국제공개번호 WO 2019/177084
국제공개일자 2019년09월19일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-048705 2018년03월16일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP63056510 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가부시끼가이샤 도꾸야마
일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1
(72) 발명자
가와사키, 다카요시
일본 7450053 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1반 1고 가부시끼가이샤 도꾸야마 내
모모다, 준지
일본 7450053 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1반 1고 가부시끼가이샤 도꾸야마 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 박보현

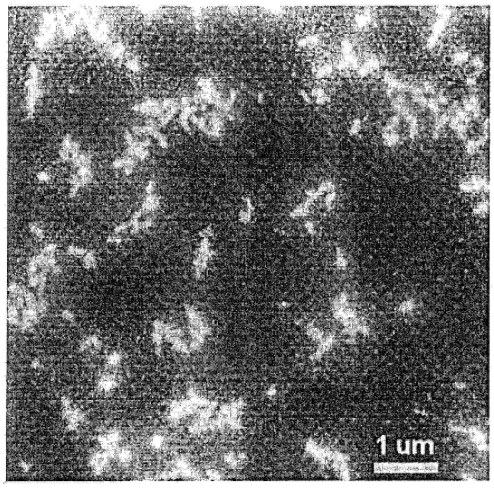
전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 박수진

(54) 발명의 명칭 **비스무트 화합물, 경화성 조성물 및 경화체**

(57) 요 약

독성이 적으며 모노머에 가용이고 광학적 용도에 사용 가능한, 납 화합물을 대체하는, (메트)아크릴기를 갖는 인산에스테르가 비스무트에 결합한 비스무트 화합물을 제공하는 것, 및 (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트와, (메트)아크릴기를 갖는 인산에스테르를 반응시켜 탈수함으로써, 상기 비스무트 화합물을 제조하는 방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08F 220/06 (2013.01)
(72) 발명자
가와무라, 도모히로
일본 7450053 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1반 1고 가부시끼가이샤 도꾸야마 내
기시, 마유미
일본 7450053 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1반 1고 가부시끼가이샤 도꾸야마 내
나카타니, 미치히토
일본 7450053 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1반 1고 가부시끼가이샤 도꾸야마 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

(메트)아크릴기를 갖는 인산에스테르가 비스무트에 결합한 비스무트 화합물로서, 상기 (메트)아크릴기를 갖는 인산에스테르가, 인산2수소2-((메트)아크릴로일옥시)에틸, 인산수소비스[2-((메트)아크릴로일옥시)에틸], 인산수소페닐-2-(메타크릴로일옥시)에틸 및 디페닐-2-메타크릴로일옥시에틸포스페이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 비스무트 화합물.

청구항 2

제1항에 있어서, 또한 살리실산 또는 (메트)아크릴산이 해당 비스무트에 결합한 비스무트 화합물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 기재된 비스무트 화합물, 및 해당 비스무트 화합물과는 상이한 다른 라디칼 중합성 단량체를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 라디칼 중합성 단량체가 스티렌 화합물을 포함하는 경화성 조성물.

청구항 5

제3항에 기재된 경화성 조성물의 경화체.

청구항 6

(메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트와, (메트)아크릴기를 갖는 인산에스테르를 반응시켜 탈수시키는 것을 특징으로 하는 제1항에 기재된 비스무트 화합물을 제조하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 비스무트 화합물을 제조할 때,

(메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트 1몰에 대하여, 0.3 내지 10몰의 (메트)아크릴산을 갖는 인산에스테르를 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매 중, (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트와, (메트)아크릴기를 갖는 인산에스테르를 반응시켜 탈수하는 방법.

청구항 9

제6항 또는 제7항에 있어서, 감압 하, 50℃ 이상 100℃ 이하의 온도 범위에 있어서, (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트와, (메트)아크릴기를 갖는 인산에스테르를 반응시켜 탈수시키는 방법.

청구항 10

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 신규의 비스무트 화합물, 해당 비스무트 화합물을 포함하는 신규의 경화성 조성물, 및 해당 경화성

조성물을 경화하여 얻어지는 신규의 경화체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 근년, X선을 차단하는 재료로서, 환경에 유해한 납을 사용한 재료가 아니라, 비스무트를 사용한 재료의 검토가 진행되고 있다. 비스무트는 바륨, 안티몬, 주석 등을 포함하는 화합물과 비교하여, X선 차단 성능이 높아, 납 대체에 적합한 원자이다.

[0003] 예를 들어, 비스무트를 사용한 재료로서는, 비스무트 또는 비스무트 화합물을 수지 재료에 직접 혼련하는 방법이 알려져 있다(특허문헌 1 참조). 이 방법에 의하면, 각종 재료에 비스무트 또는 비스무트 화합물을 배합할 수 있다.

[0004] 그러나, 이 방법은, 직접 혼련에 의하기 때문에 고도로 혼련하지 않으면, 비스무트를 재료에 충분히 분산시킬 수 없다는 점에서 개선의 여지가 있었다.

[0005] 한편, 유기 재료 중에, 비스무트를 분산시키기 쉽게 하기 위해서, 비스무트에 유기기를 배위시킨 화합물이 알려져 있다(특허문헌 2 및 비특허문헌 1, 비특허문헌 2 참조). 이들 방법에 의하면, 유기 재료에 친화가 양호해져, 직접 수지에 혼련하는 방법과 비교하여, 재료 중에 용이하게 분산시키는 것이 가능해진다. 상기 방법으로 유기기를 도입한 비스무트 화합물에서는, 해당 유기기는 알킬기, 또는 아릴기(특허문헌 2 참조) 혹은 폴리에틸렌글리콜쇄(비특허문헌 1, 2 참조)이다.

[0006] 유기 재료 중에 비스무트가 분산된 재료를, 보다 간편하게 효율적으로 얻기 위해서는, 예를 들어 중합 가능한 라디칼 중합성 단량체와, 비스무트 화합물을 혼합하여 경화성 조성물을 얻고, 해당 경화성 조성물을 중합하여 경화체로 하는 방법을 채용하는 것이 바람직하다.

[0007] 그러나, 상기 방법에 의해 얻어지는 비스무트에 유기기를 배위시킨 화합물은, 라디칼 중합성 단량체의 중합에 관여할 수 있는 중합성기를 갖지 않기 때문에, 이들 화합물을 사용한 경우에는, 해당 경화성 조성물은 충분히 중합되지 않아, 경화체가 얻어지지 않는 경우가 있었다.

[0008] 상기와 같은 라디칼 중합성 단량체를 포함하는 경화성 조성물을 이용하여, 얻어지는 경화체에 비스무트를 분산시키려고 한 경우, 비스무트에, (메트)아크릴산과 같은 중합성기가 배위한 화합물을 사용하는 것을 생각할 수 있다(비특허문헌 3, 특허문헌 3 참조). 비특허문헌 3에 기재된 착체는, (메트)아크릴산 외에도, 디메틸술폭시드(DMSO)가 배위되어 있어, 용해성이 향상되는 것이 알려져 있다.

[0009] 그러나, 비특허문헌 3에 기재된 화합물은 DMSO를 포함하기 때문에, 고도로 가교(중합)시키는 것이 어렵다는 점에서 개선의 여지가 있었다. 또한, 비특허문헌 3에서 기재된 중합 방법에서는, 디메틸포름아미드(DMF) 중에서, 메타크릴산메틸과 공중합을 행하는 것밖에 개시되어 있지 않고, 용액 중에서 중합하기 때문에, 얻어지는 경화체 중에 고농도로 비스무트를 함유시키는 것이 곤란하였다.

[0010] 한편, 특허문헌 3에 기재된 화합물은, (메트)아크릴산 외에도 살리실산이 결합하고 있어, 본 발명자들의 검토에 의하면, 해당 화합물은 가교제와 같은 다른 모노머와의 용해성이 충분하지 않고, 그 결과로서 경화체 중에 고농도로 비스무트를 함유시키는 것이 곤란한 것을 알았다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2001-83288호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공표 평10-512877호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허 공표 제2017-516991호 공보

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) Materials Chemistry and Physics, Vol. 99, 174-180(2006)

(비특허문헌 0002) American Journal of Engineering Research, Vol. 3, 162-165(2014)

(비특허문헌 0003) Chemical Communications, Vol. 47, 6353-6355(2011)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 따라서, 본 발명의 목적은, 유기물, 특히 라디칼 중합성 단량체에 대한 용해도가 높은, 신규의 비스무트 화합물을 제공하는 데 있다.

[0014] 본 발명의 다른 목적은, 해당 라디칼 중합성 단량체와 공중합이 가능하고, 해당 라디칼 중합성 단량체와 조합을 포함하는 경화성 조성물로부터 얻어지는 경화체 중에, 비스무트 성분을 고도로 분산시킬 수 있으며, 또한 경화체의 착색을 저감시킬 수 있는 신규의 비스무트 화합물을 제공하는 데 있다.

[0015] 본 발명의 또 다른 목적은, 상기 비스무트 화합물을 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

[0016] 본 발명의 또 다른 목적 및 이점은 이하의 설명으로부터 밝혀질 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, (메트)아크릴기를 갖는 인산에스테르에 비스무트가 결합한 비스무트 화합물에 의해 상기 과제를 해결할 수 있음을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0018] 즉, 본 발명은,

[0019] (1) (메트)아크릴기를 갖는 인산에스테르가 비스무트에 결합한 비스무트 화합물이다.

[0020] 또한, 본 발명은 이하의 양태를 취할 수 있다.

[0021] (2) 또한, 살리실산 또는 (메트)아크릴산이 해당 비스무트에 결합한 상기 (1)의 비스무트 화합물. 즉, (메트)아크릴기를 갖는 인산에스테르 및 살리실산 또는 (메트)아크릴산이 해당 비스무트에 결합된 비스무트 화합물이다.

[0022] (3) 상기 (메트)아크릴기를 갖는 인산에스테르가, 인산2수소2-((메트)아크릴로일옥시)에틸 및 인산수소비스[2-((메트)아크릴로일옥시)에틸]로부터 선택되는 적어도 1종인 상기 (1) 또는 (2)의 비스무트 화합물.

[0023] (4) 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 것에 기재된 비스무트 화합물, 및 해당 비스무트 화합물과는 상이한 다른 라디칼 중합성 단량체를 포함하는 경화성 조성물.

[0024] (5) 상기 라디칼 중합성 단량체가 스티렌 화합물을 포함하는 (4)에 기재된 경화성 조성물.

[0025] (6) (4) 또는 (5)의 경화성 조성물의 경화체.

[0026] (7) (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트와, (메트)아크릴기를 갖는 인산에스테르를 반응시켜 탈수하는 것을 특징으로 하는 상기 (1)의 비스무트 화합물을 제조하는 방법.

[0027] (8) 상기 비스무트 화합물을 제조할 때,

[0028] (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트 1몰에 대하여, 0.3 내지 10몰의 (메트)아크릴산을 갖는 인산에스테르를 사용하는 상기 (7)에 기재된 방법.

[0029] (9) 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매 중, (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트와, (메트)아크릴기를 갖는 인산에스테르를 반응시켜 탈수하는 상기 (7) 또는 (8)에 기재된 방법.

[0030] (10) 감압 하, 50℃ 이상 100℃ 이하의 온도 범위에 있어서, (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트와, (메트)아크릴기를 갖는 인산에스테르를 반응시켜 탈수시키는 상기 (7) 내지 (9) 중 어느 것에 기재된 방법.

발명의 효과

[0031] 본 발명은, 유기물에 용해되기 쉽고, 특히 라디칼 중합성 단량체에 대하여 용해성이 높은 비스무트 화합물을 제공한다. 또한, 본 발명의 비스무트 화합물은, 라디칼 중합이 가능하고, 해당 비스무트 화합물과 다른 라디칼

중합성 단량체와 공중합함으로써, 얻어지는 경화체 중에, 비스무트 성분이 고도로 분산된 경화체를 얻을 수 있다. 게다가, 해당 경화체의 착색을 저감시킬 수도 있다.

[0032] 그 결과, 본 발명의 비스무트 화합물을 사용함으로써, 안전하며, X선 등의 차단 효과가 우수하고, 착색이 적으며, 투과율이 높은 경화체를 제조할 수 있다. 그 때문에, 얻어진 경화체는, 의료 용도의 안경 렌즈 등에 적합하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은, 실시예 1에서 제조한 비스무트 화합물의 전계 방사형 투과 전자 현미경(STEM)에서 비스무트 부분을 관찰한 사진이다.

도 2는, 제조예 2에서 제조한 비스무트 화합물의 전계 방사형 투과 전자 현미경(STEM)에서 비스무트 부분을 관찰한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 본 발명은, (메트)아크릴기를 갖는 인산에스테르가 비스무트에 결합한 비스무트 화합물에 관한 것이다. 본 발명에 있어서 (메트)아크릴이란, 메타크릴 및/또는 아크릴을 가리킨다. 해당 비스무트 화합물은, 비스무트에 결합하고 있는 것이 (메트)아크릴기를 갖는 인산에스테르이기 때문에, 우수한 효과를 발휘한다. 비스무트 화합물로서는, (메트)아크릴기를 갖는 인산에스테르가 비스무트에 결합하고 있는 것이다. 그의 제조는, (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트에, (메트)아크릴기를 갖는 인산에스테르를 결합시켜, 본 발명의 비스무트 화합물을 얻는 방법에 의한 것이 바람직하다.

[0035] 상기 (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트로서는, 공지된 것을 사용할 수 있다.

[0036] 우선, (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트에 대하여 설명한다.

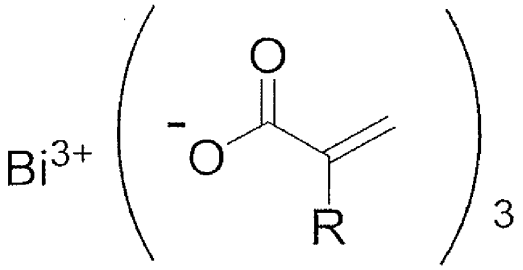
[0037] <(메트)아크릴산비스무트>

[0038] 본 발명에 있어서, (메트)아크릴산비스무트는, 비스무트에 (메트)아크릴산이 결합한 화합물을 포함하는 것이다.

[0039] 또한, 해당 (메트)아크릴산비스무트로서는, (메트)아크릴산이 비스무트에 결합하고 있는 화합물 외에도, 그 밖에, 산화비스무트가 (메트)아크릴산과 복합물을 형성하는 화합물(이하, 간단히 「(메트)아크릴산 산화비스무트 유래의 화합물」이라고도 함)이 포함되어 있어도 된다. 이 복합물을 형성하는 화합물(「(메트)아크릴산 산화비스무트 유래의 화합물」)은, 그 구조가 명백하지는 않지만, 산화비스무트의 표면에 형성되는 수산기와 (메트)아크릴산이 축합하여 결합되어 있는 화합물이라 생각된다. (메트)아크릴산 산화비스무트 유래의 화합물을 포함하는 것은, 그의 제조 조건(원료 물질 수지) 혹은 예를 들어, 생성물의 적외 분광법 분석(IR), 원소 분석 등에 의해 추정할 수 있다.

[0040] 이 (메트)아크릴산 산화비스무트 유래의 화합물은, (메트)아크릴산비스무트와 분리하는 것이 매우 어렵기는 하지만, 그것이 혼재함으로써 본 발명의 효과를 크게 손상되는 일은 없다. 그 때문에, 본 발명의 비스무트 화합물로 하는 경우에는, 이 (메트)아크릴산 산화비스무트 유래의 화합물이 포함된 상태여도, 그대로 반응을 진행시켜도 문제는 없다.

[0041] 본 발명의 해당 (메트)아크릴산비스무트는, 이하의 식 (1)로 나타나는 것이다.



(1)

[0042]

[0043] 식 중, R은 수소 원자 또는 메틸기이다.

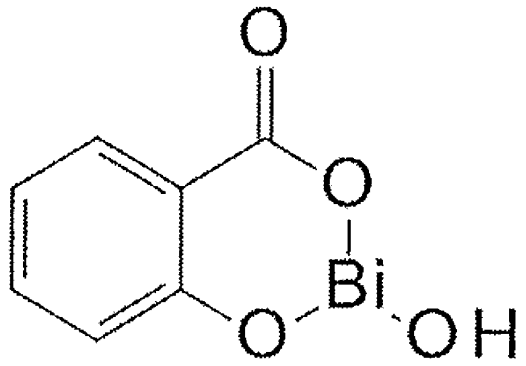
[0044] 해당 (메트)아크릴산비스무트는, (메트)아크릴산이 비스무트(Bi^{3+})에 결합하고 있는 화합물이며, 비스무트 성분은 전계 방사형 투과 전자 현미경(STEM)에서 확인할 수 있다. 즉, 해당 (메트)아크릴산비스무트에 있어서의 비스무트의 분산 상태를 전계 방사형 투과 전자 현미경에 의해 관찰할 수 있다. 전계 방사형 투과 전자 현미경에서의 관찰 조건은, 하기 실시예에서 나타낸 바와 같다. 하기 조건에서 측정하였을 때, 비스무트 성분은 백색으로 관찰된다.

[0045] 해당 (메트)아크릴산비스무트는 그 자체의 회합성이 높은, 혹은 용매에 대한 용해성의 낮음으로 인해 응집된다고 본 발명에서는 여겨지고 있다. 따라서 비스무트 성분을 STEM에서 관찰하였을 때에는 응집 입자로서 관찰된다. 본 발명에서는, 응집 입자는, 가장 길어지는 직경(이하, 간단히 「장경」이라 하는 경우도 있다.)이 0.1 내지 30nm의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.1 내지 20nm의 범위에 있는 것이 보다 바람직하고, 0.5 내지 10nm의 범위에 있는 것이 더욱 바람직하다. 즉, 본 발명에 있어서, 상기 식 (1)로 나타나는 (메트)아크릴산비스무트는, STEM에서 관찰되는 응집 입자의 장경(크기)이 0.1 내지 30nm의 범위에 있는 것이 바람직하다. 해당 장경이 0.1 내지 30nm의 범위가 됨으로써, 후술하는 비스무트 화합물에 있어서도, 응집 입자가 동일한 장경의 범위를 만족시키는 것이 되고, 그것과 함께 라디칼 중합성 단량체 등에 대한 용해성, 분산성이 높아지는 것으로 생각된다. 종래의 유기기를 도입한 비스무트 화합물에서는, 본 발명자들의 검토에 의하면, 해당 장경이 30nm를 초과하는 응집 입자가 된다.

[0046] <차살리실산비스무트>

[0047] 본 발명에 있어서 차살리실산비스무트는, 비스무트에 살리실산이 결합한 화합물을 포함하는 것이다. 비스무트 성분은 상기 (메트)아크릴산비스무트와 동일한 방법으로 확인할 수 있다.

[0048] 본 발명의 해당 차살리실산비스무트는 이하의 식 (2)로 나타나는 것이다.



(2)

[0049]

[0050] 본 발명에 있어서, 해당 (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트는, 특별히 그의 제조 방법은 제한되는 것은 아니고, 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 또한, 시판되는 (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트를 사용할 수도 있다.

[0051] 이하에 (메트)아크릴산비스무트를 예로 하여, 제조 방법의 일례를 나타낸다.

[0052] <(메트)아크릴산비스무트의 제조 방법>

[0053] (메트)아크릴산비스무트는, 산 존재 하에 질산비스무트와 (메트)아크릴산을 혼합한 후, 염기에 의해 중화하여 제조한다. 이 때, 질산비스무트 1몰에 대하여 과잉의 (메트)아크릴산, 예를 들어 5 내지 10몰의 (메트)아크릴산이 사용된다. 이하, 순서에 따라서 설명한다.

[0054] <산>

[0055] 본 발명의 (메트)아크릴산비스무트를 제조할 때, 사용되는 산으로서는, 예를 들어 염산, 황산, 질산 등의 무기산을 바람직한 것으로서 들 수 있다. 그 중에서도, 불순물을 저감시키기 위해서는, 질산을 사용하는 것이 바람직하다.

[0056] 이들 산은 수용액의 상태로 반응계 내에 존재시킬 수 있다. 그 때문에, (메트)아크릴산비스무트의 제조 방법에 있어서는, 용매로서 물을 포함하는 것이 바람직하다. 수용액의 상태로 사용하는 경우, 사용하는 산은, 시판되고 있는 0.01 내지 16N의 것을 사용할 수 있다.

[0057] 또한, 산의 사용량은, 질산비스무트 1몰당, 0.1 내지 1몰(예를 들어, 질산의 경우, HNO_3을 0.1 내지 1몰)로 하는 것이 바람직하다.

[0058] <질산비스무트>

[0059] 해당 (메트)아크릴산비스무트를 제조할 때에 사용하는 질산비스무트는, 시판되는 것을 사용할 수 있다.

[0060] <(메트)아크릴산>

[0061] 해당 (메트)아크릴산비스무트를 제조할 때에 사용되는 (메트)아크릴산은, 시판되는 것을 사용할 수 있다.

[0062] 그리고, 본 발명에 있어서, 상기 (메트)아크릴산비스무트를 제조할 때, (메트)아크릴산의 사용량은, 질산비스무트 1몰당 5몰 이상 10몰 이하로 하는 것이 바람직하다. (메트)아크릴산을 상기 사용량으로 함으로써, 비스무트 성분의 장경이 0.1 내지 30nm가 되는 상기 (메트)아크릴산비스무트를 용이하게 제조할 수 있다. 또한 착색이 적은 (메트)아크릴산비스무트로서 얻을 수 있다. 얻어지는 (메트)아크릴산비스무트의 생산성, 착색, 비스무트 성분의 장경 조정, 및 반응 효율과 후처리의 관점에서, (메트)아크릴산의 사용량은, 질산비스무트 1몰당 3 내지 20몰로 하는 것이 보다 바람직하고, 5 내지 10몰로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0063] <염기>

[0064] 해당 (메트)아크릴산비스무트의 제조에 있어서, 염기는, 원료가 되는 상기 (메트)아크릴산, 및 상기 산을 중화하기 위해 사용하는 것이며, 공지된 염기를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 수산화알칼리 등의 무기 염기, 아민 화합물 등의 유기 아민을 들 수 있다. 그 중에서도, 생산성, 비용 및 후 공정에서의 제거의 용이함 등을 고려하면, 수산화알칼리 등의 무기 염기를 사용하는 것이 바람직하고, 수산화나트륨을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0065] 염기는, 산 존재 하에 질산비스무트와 (메트)아크릴산을 반응시킨 후, 과잉으로 존재하는 산 성분을 중화하기 위해 사용된다. 그 때문에, 사용량은, 과잉으로 사용된 (메트)아크릴산(질산비스무트 1몰에 대하여, 3몰의 (메트)아크릴산이 사용된 경우), 및 상기 산 합계 몰수와 거의 동일한 몰수로 하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 질산비스무트 1몰에 대하여, 0.5몰의 산 및 5몰의 (메트)아크릴산이 사용된 경우에는, 거의 5.5몰의 염기를 사용하는 것이 바람직하다.

[0066] <반응 조건>

[0067] (메트)아크릴산비스무트의 제조 방법에 있어서, 상기 이외의 제조 조건에 대하여 설명한다.

[0068] (메트)아크릴산비스무트의 제조 방법에 있어서는, 산, 질산비스무트 및 (메트)아크릴산을 반응계 내에서 교반 혼합하는 방법을 채용할 수 있다. 또한, 이들 성분을 교반 혼합하기 위해서는, 용매를 사용하여 용매 중에서 각 성분을 혼합하는 것이 바람직하다.

[0069] 용매로서는, 예를 들어 물, 메탄올, 에탄올, 아세톤, THF를 들 수 있다. 그 중에서도, 물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0070] 용매의 사용량은, 각 성분을 충분히 혼합할 수 있는 만큼의 양을 사용하는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 충분한 혼합, 제거의 용이함을 고려하여, 질산비스무트 1g당 용매를 3 내지 50ml로 하는 것이 바람직하고, 5 내지 20ml로 하는 것이 보다 바람직하고, 7.5 내지 15ml로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0071] 각 성분을 반응계 내에 도입하는 방법으로서는, 예를 들어 필요에 따라서 상기 용매로 희석한 산, 필요에 따라서 상기 용매로 희석한 질산비스무트, 필요에 따라서 상기 용매로 희석한 (메트)아크릴산을 반응계 내에 함께 첨가하여, 교반 혼합하는 방법을 채용할 수 있다. 또한, 미리 반응계 내에 용매를 도입해두고, 거기에, 필요에 따라서 상기 용매로 희석한 산, 필요에 따라서 상기 용매로 희석한 질산비스무트, 필요에 따라서 상기 용매로 희석한 (메트)아크릴산을 함께 첨가하여, 교반 혼합하는 방법을 채용할 수도 있다. 또한, 미리 2 성분을 반응계 내에 도입해두고, 그 밖의 하나의 성분을 반응계 내에 도입하거나, 혹은 미리 1 성분을 반응계 내에 도입해두고, 다른 2 성분을 함께, 혹은 순차 첨가하여 교반 혼합하는 수단을 채용할 수 있다. 그 중에서도, 얻어지는 (메트)아크릴산비스무트의 착색을 저감시키고, 생산성을 향상시키기 위해서는, 이하의 방법을 채용하는 것이 바람직하다. 우선, 질산비스무트에 대하여 물을 첨가한 것, 및 질산(필요하다면 물로 희석한 희질산을 사용함)을 혼합한다. 얻어진 혼합 용액에, 디부틸히드록시톨루엔(BHT), 히드로퀴논, 4-tert-부틸피로카테콜 등의 중합 금지제를 첨가하고, 마지막으로 (메트)아크릴산을 혼합하는 방법을 채용하는 것이 바람직하다. 사용하는 용매의

양에 따라서는 질산비스무트가 고체인 그대로 침전되어있는 경우도 있지만, 60℃ 정도의 온도에서 균일하게 용해되는 양의 조성비로 반응을 행함으로써, 반응이 원활하게 진행되므로 바람직하다.

[0072] 각 성분을 교반할 때의 온도(반응 온도)는, 예를 들어 30 내지 80℃인 것이 바람직하고, 50 내지 70℃인 것이 더욱 바람직하다.

[0073] 또한, 반응 시간은, 통상, 예를 들어 20분간 이상 1시간 이하이면 된다.

[0074] 반응을 행할 때의 분위기는 대기압하, 감압 하 및 가압 하 중 어느 분위기여도 되지만, 조작성을 고려하면, 대기압 하에서 각 성분의 교반 혼합(반응)을 실시하는 것이 바람직하다. 또한, 공기 분위기 하, 불활성 가스 분위기 하, 건조 공기 분위기 하 중 어느 것이어도 되고, 조작성을 고려하면, 공기 분위기 하에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0075] 이상과 같은 조건에서 반응을 행함으로써, 반응계 내는 일단 균일한 상태(용액이 투명한 상태)가 된다. 이어서, 교반을 행하여 반응을 계속하면, 반응계 내가 현탁되기 시작한다. 현탁도가 높아지기 전에, 원하는 양의 상기 염기를 반응계 내에 첨가하여 중화한다. 이 때, 중화열에 의해 온도가 상승하여 용매의 비점을 초과하면, 중화에 의해 생성된 침전에 거품이 일기 때문에, 중화 시의 온도 상승이 비점을 초과하지 않는 속도로 중화를 행하는 것이 바람직하다.

[0076] 염기를 첨가한 후의 처리로서는, 이하의 방법을 채용하는 것이 바람직하다. 우선, 얻어진 반응 용액에는, 일단 부분적으로 생성된 황색으로 착색된 산화비스무트 성분이라 생각되는, 황색으로 착색된 성분이 확인되는 경우가 있다. 이 황색으로 착색된 성분이 존재하는 경우에는, 반응 용액을 계속 가열하며 교반하는 것이 바람직하고, 그것에 의해 해당 성분이 재분산되기 때문에, 반응 용액이 무색이 된다. 이 상태를 반응의 종점으로 하는 것이 바람직하다. 한편, 얻어진 반응 용액이 무색인 경우에는, 반응의 종점에 있는 상태로 해도 된다.

[0077] 중화 반응을 완료시킨 후에는, 물을 용매에 사용한 경우, 50 내지 70℃의 열시(熱時)에 발생한 침전을 여과 취출하고, 여과지 상에서 동일한 정도의 온도의 물로 해당 침전을 세정한다. 이러한 조작을 행함으로써, 산 및 과잉으로 사용한 (메트)아크릴산을 제거할 수 있고, 착색이 적으며, 불순물이 적은 (메트)아크릴산비스무트를 얻을 수 있다.

[0078] 이어서, 본 발명의 비스무트 화합물에 대하여 설명한다.

[0079] <비스무트 화합물>

[0080] 본 발명의 비스무트 화합물은, 비스무트에 (메트)아크릴기를 갖는 인산에스테르(이하, 간단히 「인산에스테르」라 하는 경우도 있음)가 결합한 화합물을 포함하는 것이다. 해당 화합물을 포함함으로써, 용해성, 특히 용액상의 라디칼 중합성 단량체에 대한 용해성이 향상된다. 그 결과, 해당 화합물, 및 해당 라디칼 중합성 단량체를 포함하는 경화성 조성물을 경화하여 얻어지는 경화체가, 우수한 물성을 가짐과 함께, 고농도의 비스무트 성분을 함유할 수 있다. 이 비스무트 화합물은, 상기 (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트보다도, 라디칼 중합성 단량체에 대한 용해성을 향상시킬 수 있다.

[0081] 또한, 비스무트와, (메트)아크릴기를 갖는 인산에스테르의 결합 형태는 특별히 한정되지 않고, 이온 결합, 배위 결합 중 어느 것이어도 된다.

[0082] 또한, 해당 비스무트 화합물은, 인산에스테르가 비스무트에 결합하고 있는 화합물 외에도, 그 밖에, 산화비스무트가 인산에스테르, 및 필요에 따라서 (메트)아크릴산 또는 살리실산과 복합물을 형성하는 화합물(이하, 간단히 「산화비스무트 유래의 화합물」)을 포함하고 있어도 된다. 이 복합물을 형성하는 화합물(산화비스무트 유래의 화합물)은, 그 구조가 명백하지는 않지만, 산화비스무트의 표면에 형성되는 수산기와, 인산에스테르, 및 필요에 따라서 (메트)아크릴산 또는 살리실산의 카르복실기가 축합되어 결합하고 있다고 생각된다. 또한, 이 산화비스무트 유래의 화합물은 비스무트 화합물과의 분리가 매우 어렵다. 그 때문에, 산화비스무트 유래의 화합물이 부생한 경우에는, 산화비스무트 유래의 화합물을 포함하는 상태로 사용하는 것이 바람직하다. 해당 산화비스무트 유래의 화합물이 부생하는 경우에는, 제조 조건 등을 조정하여, 그 양을 (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트의 용해성을 떨어뜨리지 않는 범위로 하는 것이 바람직하다. 또한, 산화비스무트 유래의 화합물을 포함하는 것은, 그의 제조 조건, 또는 IR, NMR, X선 광전자 분광 분석법(XPS) 등의 방법에 의해 종합적으로 판단할 수 있다.

[0083] 해당 비스무트 화합물로서는, 예를 들어 결합하고 있거나, 혹은 복합물을 형성하고 있는 인산에스테르가, (메트)아크릴기를 1개 갖는 인산에스테르(인산모노(디)에스테르), 예를 들어 인산2수소2-(메타크릴로일옥시)에

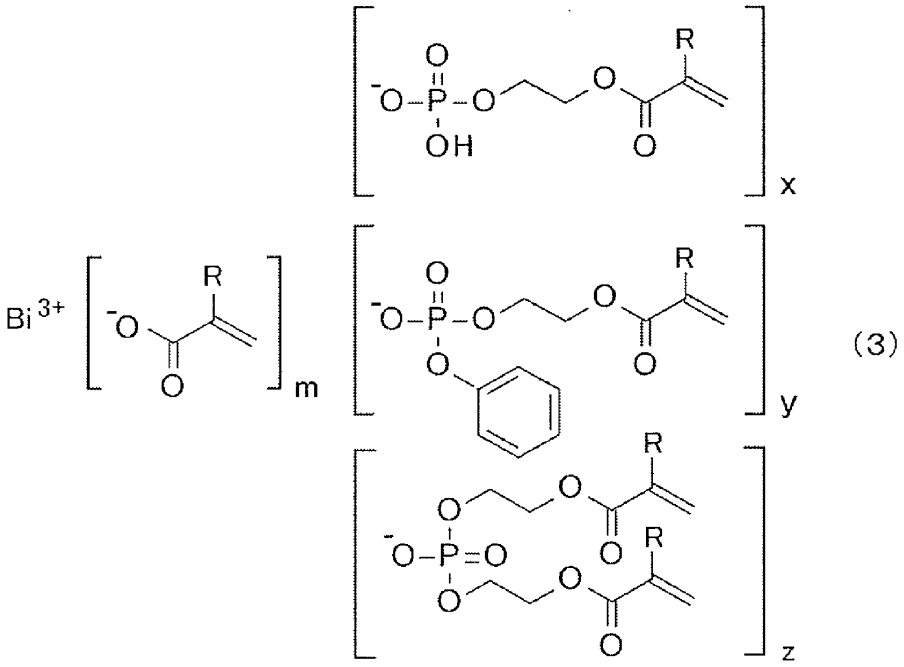
틸, 인산수소페닐-2-(메타크릴로일옥시)에틸로부터 형성되는 것, 또는 (메트)아크릴기를 2개 갖는 인산에스테르(인산디에스테르), 예를 들어 인산수소비스[2-(메타크릴옥시옥시)에틸]로부터 형성되는 것이면 바람직하다. 해당 인산에스테르는, (메트)아크릴기를 1개 갖는 인산에스테르, 및 (메트)아크릴기를 2개 갖는 인산에스테르 중 어느 것만으로 형성되는 것이어도 되고, 임의의 비율에 의해 양쪽으로부터 형성되는 것이어도 된다. 그 중에서도, 착색 등이 적은 비스무트 화합물로 하기 위해서는, (메트)아크릴기를 1개 갖는 인산에스테르(인산모노에스테르)만이 결합되어 있어도 된다.

[0084] 또한, 인산에스테르가 (메트)아크릴기를 1개 갖는 것, 및 (메트)아크릴기를 2개 갖는 것으로부터 형성되는 경우, 라디칼 중합성 단량체에 대한 용해성을 향상시키고, 또한 비스무트 성분의 응집을 억제하기 위해서는, 이하의 비율로 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, (메트)아크릴기를 1개 갖는 것 유래의 인산에스테르 1몰과, (메트)아크릴기를 2개 갖는 것 유래의 인산에스테르가 0.05 내지 3몰을 포함하는 것이 바람직하고, 0.1 내지 2몰을 포함하는 것이 보다 바람직하고, 0.15 내지 1몰을 포함하는 것이 더욱 바람직하다. (메트)아크릴기를 1개 갖는 것, 및 (메트)아크릴기를 2개 갖지만 양자를 포함하는 것의 이점은, 비스무트가 (메트)아크릴기를 1개 갖는 것(2가의 인산기를 갖는 것), 및 (메트)아크릴기를 2개 갖는 것(1가의 인산기를 갖는 것)이 결합하는 적합한 부위를 갖고, 그 결합하는 적합한 부위가, (메트)아크릴기를 1개 갖는 것 유래의 인산에스테르 1몰에 대하여, (메트)아크릴기를 2개 갖는 것 유래의 인산에스테르가 0.05 내지 3몰이 되는 비율로 존재하는 것에 의한 것으로 생각된다. 또한, (메트)아크릴기를 2개 갖는 것이 상기 비율로 존재함으로써, 비스무트 농도가 감소하는 경향이 되지만, 그 반면, 라디칼 중합성 단량체에 대한 용해성이 향상된다. 그 결과, 양호한 밸런스이며 고농도로 비스무트 성분을 경화체 중에 존재시킬 수 있는 이점도 발생한다.

[0085] 해당 비스무트 화합물은, 인산에스테르가 결합되어 있다면, 기타 화합물이 결합되어 있어도 된다. 구체적으로는, 살리실산 또는 (메트)아크릴산이 더 결합되어 있어도 된다. 인산에스테르, 및 살리실산 또는 (메트)아크릴산이 동일한 비스무트에 결합되어 있는 경우, 비스무트 화합물 자체의 생산성을 향상시키고, 또한 라디칼 중합성 단량체에 대한 용해성을 향상시키기 위해서는, 인산에스테르와 해당 살리실산 또는 (메트)아크릴산의 비율은, 인산에스테르 1몰에 대하여, 살리실산 또는 (메트)아크릴산이 0.1 내지 10몰이 되는 것이 바람직하고, 0.1 내지 5몰이 되는 것이 보다 바람직하고, 0.1 내지 1몰이 되는 것이 더욱 바람직하고, 0.1 내지 0.5몰이 되는 것이 특히 바람직하다. 또한, 2종류 이상의 인산에스테르가 존재하는 경우에는, 상기 범위는, 인산에스테르의 합계 몰수가 기준이 된다.

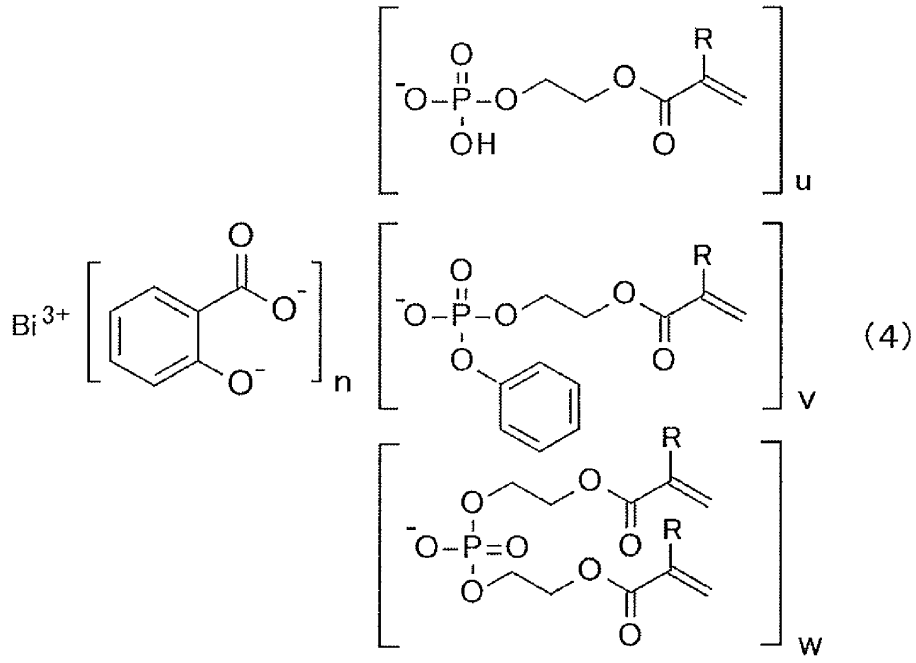
[0086] 해당 비스무트 화합물은 적어도, (메트)아크릴기를 갖는 인산에스테르가 비스무트에 결합되어 있는 화합물이지만, 그의 제조 방법, 또는 IR, NMR(핵자기 공명 분광법), 및 에너지 분산형 X선 분광기(EDS)에 의한 원소 분석 등에 의해, (메트)아크릴기를 갖는 인산에스테르가 결합되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한, 이들 방법으로 살리실산 또는 (메트)아크릴산 및 각 인산에스테르의 결합수를 알 수 있다.

[0087] 본 발명의 적합한 비스무트 화합물로서는, 이하의 식 (3) 내지 식 (5)로 나타나는 것을 들 수 있다.



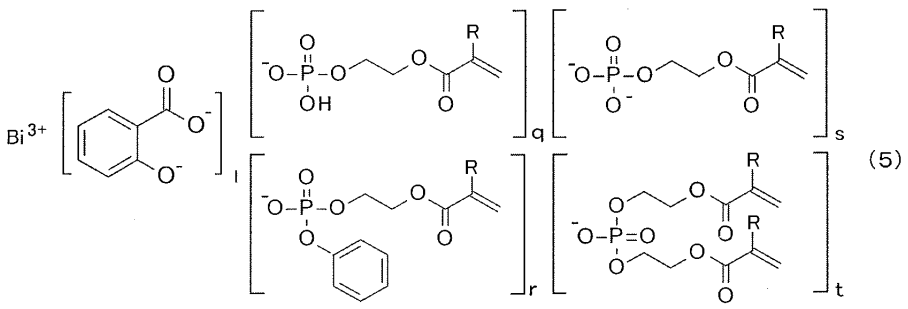
(3)

[0088]



(4)

[0089]



(5)

[0090]

[0091] 식 중, R은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 메틸기이다. 또한, 상기 식 (3)에 있어서, m+x+y+z=3이 되고, x, y, z 및 m은 인산수소2-((메트)아크릴로일옥시)에틸(x) 잔기, 인산페닐-2-((메트)아크릴로일옥시)에틸(y) 잔기, 인산비스[2-((메트)아크릴로일옥시)에틸](z) 잔기 및 (메트)아크릴산(m) 잔기의 몰수를 나타낸다. 상기 식 (4)에 있어서, 2n+u+v+w=3이 되고, u, v, w 및 n은 인산수소2-((메트)아크릴로일옥시)에틸(u) 잔기, 인산페닐-2-((메트)아크릴로일옥시)에틸(v) 잔기, 인산비스[2-((메트)아크릴로일옥시)에틸](w) 잔기 및 살리실산(n) 잔기의 몰수를 나타낸다. 상기 식 (5)에 있어서, 2l+q+r+2s+t=3이 되고, q, r, s, t 및 l은 인산수소2-((메트)아크릴로일옥시)에틸(q) 잔기, 인산페닐-2-((메트)아크릴로일옥시)에틸(r) 잔기, 인산2-((메트)아크릴로일옥시)에틸(s) 잔기, 인산비스[2-((메트)아크릴로일옥시)에틸](t) 잔기 및 살리실산(l) 잔기의 몰수를 나타낸다.

[0092] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 식 (3) 내지 (5)의 비스무트 화합물은, 단일 화합물이 아니라, 복수의 화합물의 혼합물이 되는 경우가 있다. 그 경우, 상기 각 잔기의 몰수는, 혼합물 전체로서 몰수를 나타내는 것으로 한다.

[0093] 상기 식 (3)에 있어서, 저온에서 제조할 수 있고, 착색이 적은 비스무트 화합물로 하는 것을 감안하면, m=0의 경우, x:y:z=1:0.05 내지 3:0.5 내지 30이 되는 것이 바람직하고, x:y:z=1:0.1 내지 2:1 내지 20이 되는 것이 보다 바람직하고, x:y:z=1:0.15 내지 1:1.5 내지 10이 되는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 착색을 보다 적게 한다는 점에서, m=0 및 y=0이 될 수도 있다.

[0094] 또한, 상기 식 (4)에 있어서, n=0의 경우에는, 상기 규정에 있어서 x를 u, y를 v, z를 w로 바꾸어 읽은 것도 동일하다.

[0095] 또한, 상기 식 (3)에 있어서 m=0 이외의 경우, m:(x+y+z)=0.1 내지 10:1이 되는 것이 바람직하고, m:(x+y+z)=0.1 내지 5:1이 되는 것이 보다 바람직하고, m:(x+y+z)=0.1 내지 1:1이 되는 것이 더욱 바람직하다. 그리고, 이 경우에도, x:y:z=1:0.05 내지 3:0.5 내지 30이 되는 것이 바람직하고, x:y:z=1:0.1 내지 2:1 내지 20이 되는 것이 보다 바람직하고, x:y:z=1:0.15 내지 1:1.5 내지 10이 되는 것이 더욱 바람직하다.

[0096] 상기 식 (4)에 있어서 n=0 이외의 경우, n:(u+v+w)=1:0.1 내지 1:30이 되는 것이 바람직하고, n:(u+v+w)=1:0.2 내지 1:20이 되는 것이 보다 바람직하고, n:(u+v+w)=1:0.3 내지 1:10이 되는 것이 더욱 바람직하고, n:(u+v+w)=1:0.5:5가 되는 것이 특히 바람직하다. 그리고, 이 경우에도, u:v:w=1:20 내지 0.05:40 내지 0.1이 되는 것이 바람직하고, u:v:w=1:10 내지 0.1:20 내지 0.2가 되는 것이 보다 바람직하고, u:v:w=1:5 내지 0.2:10 내지 0.4가 되는 것이 더욱 바람직하다.

[0097] 그 중에서도, 적어도 차살리실산비스무트와, 인산수소페닐-2-((메트)아크릴로일옥시)에틸이 결합한 화합물이 포함되는 것이 바람직하다. 상기 식 (5)에 있어서, l:(q+r+s+t)=1:0.1 내지 30이 되는 것이 바람직하고, l:(q+r+s+t)=1:0.2 내지 20이 되는 것이 보다 바람직하고, l:(q+r+s+t)=1:0.3 내지 10이 되는 것이 더욱 바람직하고, l:(q+r+s+t)=1:0.5:5가 되는 것이 특히 바람직하다. 그리고, 이 경우에도, q:r:s:t=1:50 내지 0.1:20 내지 0.05:40 내지 0.1이 되는 것이 바람직하고, q:r:s:t=1:30 내지 0.3:10 내지 0.1:20 내지 0.2가 되는 것이 보다 바람직하고, q:r:s:t=1:20 내지 0.5:5 내지 0.2:10 내지 0.4가 되는 것이 더욱 바람직하다.

[0098] 이들 중에서도, 적어도 차살리실산비스무트와, 인산2수소-2-((메트)아크릴로일옥시)에틸이 2:1로 결합한 화합물이 포함되는 것이 바람직하다.

[0099] 본 발명의 비스무트 화합물은, 그 응집성의 높음 혹은 용해성의 낮음으로 인해, 입자상의 응집체를 형성한다. 이 때, 전계 방사형 투과 전자 현미경으로 관찰하였을 때, 응집 입자의 장경이 0.1 내지 30nm의 범위가 되는 것이 바람직하다. 해당 응집 입자의 장경이 0.1 내지 30nm의 범위에 있음으로써, 유기물, 특히 라디칼 중합성 단량체에 대한 용해성이 높아지고, 얻어지는 경화체 중에서의 분산성이 높아진다고 생각된다.

[0100] 해당 응집 입자의 장경이 30nm를 초과하면, 용해성이 낮아지고, 얻어지는 경화체 중에서의 분산성이 저하되는 경향이 있다. 한편, 해당 응집 입자의 장경이 0.1nm 미만인 것은, 제조가 어렵거나, 비스무트에 3개의 (메트)아크릴산이 결합한 착체에 가까워지고, 비스무트의 농도가 저하됨과 함께, 유기물에 용해성이 저하되어, 얻어지는 경화체 중에서의 분산 상태가 악화되는 경향이 있다.

[0101] 해당 비스무트 화합물에 있어서, 해당 장경은, 그 자체의 생산성, 유기물에 대한 용해성, 및 얻어지는 경화체 중에서의 분산성을 고려하면, 0.5 내지 20nm인 것이 바람직하고, 0.5 내지 10nm인 것이 보다 바람직하다.

[0102] 해당 비스무트 화합물에 있어서는, 입자상 응집체를 형성한다. 인산에스테르, 및 필요에 따라서, 살리실산 또는 (메트)아크릴산이 비스무트에 결합하고 있는 화합물, 그리고 필요에 따라서 포함되는 산화비스무트가 인산에스테르, 및 필요에 따라서, 살리실산 또는 (메트)아크릴산과 복합물을 형성하는 화합물(산화비스무트 유래의 화

합물)에 있어서의, 비스무트 성분은 전계 방사형 투과 전자 현미경(STEM)으로 확인할 수 있다. 이 관찰되는 비스무트 성분의 응집 입자의 장경이 0.1 내지 30㎚의 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0103] 이어서, 해당 비스무트 화합물의 적합한 제조 방법에 대하여 설명한다.

[0104] <비스무트 화합물의 제조 방법>

[0105] 본 발명에 있어서, 해당 비스무트 화합물은 상기 (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트와, (메트)아크릴기를 갖는 인산에스테르를 반응시켜 제조하는 것이 바람직하다.

[0106] 구체적으로는, 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매 중, 필요에 따라서 중합 금지제를 첨가하여, 상기 (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트와, 메타크릴기를 갖는 인산에스테르를 반응시켜 탈수함으로써, 본 발명의 비스무트 화합물을 제조하는 것이 바람직하다.

[0107] <(메트)아크릴기를 갖는 인산에스테르(인산에스테르); 비스무트 화합물의 제조 방법>

[0108] 해당 (메트)아크릴기를 갖는 인산에스테르로서는, 시판되는 것을 사용할 수 있다. 또한, 해당 인산에스테르는, (메트)아크릴기를 1개 갖는 인산에스테르, (메트)아크릴기를 2개 갖는 인산에스테르, 및 이들의 혼합물이어도 된다. (메트)아크릴기를 1개 갖는 인산에스테르(이하, 「단관능 인산에스테르」라 하는 경우도 있음)로서는, 예를 들어 인산2수소2-(메타크릴로일옥시)에틸, 인산수소페닐-2-(메타크릴로일옥시)에틸을 들 수 있다. 또한, (메트)아크릴기를 2개 갖는 인산에스테르(이하, 간단히 「2관능 인산 인산에스테르」라 하는 경우도 있음)로서는, 예를 들어 인산수소비스[2-(메타크릴옥시옥시)에틸]을 들 수 있다. 그리고, 당연한 것이지만, 이들 단관능 인산에스테르 및 2관능 인산에스테르의 혼합물을 반응에 사용해도 된다.

[0109] 인산에스테르의 사용량은, 원하는 비스무트 화합물이 얻어지도록, 그 양을 결정하면 된다. 구체적으로는, (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트 1몰에 대하여, 인산에스테르의 사용량을 0.3 내지 10의 범위로 하는 것이 바람직하다.

[0110] 또한, 본 발명에 있어서는, (메트)아크릴기를 갖는 인산에스테르로서, 다른 모노머와의 상용성을 향상시키기 위해서, 디페닐-2-메타크릴로일옥시에틸포스페이트, 페닐비스[2-(메타크릴로일옥시에틸)]포스페이트, 트리스[2-(메타크릴로일옥시에틸)]포스페이트와 같은 인산트리에스테르를 더 첨가해도 된다.

[0111] 그 중에서, 디페닐-2-메타크릴로일옥시에틸포스페이트, 페닐비스[2-(메타크릴로일옥시에틸)]포스페이트와 같이 페닐기를 갖는 인산트리에스테르를 사용하면, 식 (3) 내지 식 (5)에 있어서의, (메트)아크릴기를 1개 갖는 1가의 페닐인산디에스테르를 도입하는 것이 가능해진다.

[0112] 해당 인산트리에스테르의 배합량은, (메트)아크릴기를 1개 갖는 인산에스테르 및/또는 (메트)아크릴기를 2개 갖는 인산에스테르 1몰에 대하여, 0.1 내지 20몰이 바람직하고, 0.2 내지 5몰이 보다 바람직하다.

[0113] <지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매>

[0114] 본 발명에 있어서는, 상기 (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트와, 상기 인산에스테르를 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매 중에서 교반 혼합하여 반응시키는 것이 바람직하다. 그리고 이 때, 반응계 내에 물이 발생하므로, 발생한 물을 탈수하는 것이 바람직하다. 발생한 물을 탈수하기 쉽게 하기 위해서, 고비점, 구체적으로는, 100℃ 이상의 비점을 갖는 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매는 혼합 용액으로서 사용할 수도 있다.

[0115] 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매로서는, 예를 들어 헥산, 헵탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 크실렌, 디메톡시벤젠 및 그들의 이성체, 벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠, 브로모벤젠, 아니솔, 혹은 석유 에테르, 석유 벤진, 벤조인을 들 수 있다. 또한, 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매의 사용량은, 상기 (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트 및 해당 인산에스테르를 충분히 혼합할 수 있는 양이면, 특별히 제한되는 것은 아니다. 그 중에서도, 해당 비스무트 화합물의 생산성을 고려하면, (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트 1g당, 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매를 10 내지 100㎖가 되는 비율로 사용하는 것이 바람직하다.

[0116] <반응 조건; 비스무트 화합물의 제조 방법>

[0117] 본 발명에 있어서, 상기 (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트 및 상기 인산에스테르를 반응계 내에 도입하는 방법은 특별히 제한되는 것은 아니다. 필요에 따라서 상기 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매로

희석한 상기 (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트, 및 필요에 따라서 상기 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매로 희석한 상기 인산에스테르를 반응계 내에 함께 첨가하고, 교반 혼합하는 방법을 채용할 수 있다. 또한, 미리 반응계 내에, 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매를 도입해두고, 거기에, 필요에 따라서 상기 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매로 희석한 상기 (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트, 및 필요에 따라서 상기 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매로 희석한 상기 인산에스테르를 함께 첨가하고, 교반 혼합하는 방법을 채용할 수도 있다. 또한, 미리 한쪽의 성분을 반응계 내에 도입해두고, 다른 쪽의 성분을 반응계 내에 도입하여 교반 혼합하는 수단을 채용할 수 있다. 그 중에서도, 얻어지는 비스무트 화합물의 착색을 저감시키고, 생산성을 향상시키기 위해서는, 이하의 방법을 채용하는 것이 바람직하다. 우선, 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매 중에, (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트를 균일하게 한다. 이 경우, (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트가 용해되지 않는 경우도 있지만, 이 경우에는, (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트의 괴상물 등이 존재하지 않도록, 초음파 장치 등에 의해 해당 괴상물을 분쇄하는 것이 바람직하다. 그 후, (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트가 분산된 백탁 용액에 인산에스테르를 첨가하여 교반·가열을 개시하는 방법을 채용하는 것이 바람직하다.

[0118] 각 성분을 교반할 때의 온도(반응 온도)는, 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매의 환류 온도여도 되지만, 얻어지는 비스무트 화합물의 착색을 보다 적게 하기 위해서는, 바람직하게는 30 내지 110℃의 온도, 보다 바람직하게 40 내지 100℃의 온도, 더욱 바람직하게 45 내지 90℃의 온도에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0119] 또한, 반응 온도가 30 내지 110℃인 경우, 반응계 내에 발생한 물을 제거(탈수)하기 위해서, 반응계 내를 감압하로 하는 것이 바람직하다. 이 탈수는, 상기 (메트)아크릴산비스무트 또는 차살리실산비스무트와 상기 인산에스테르를 혼합하면서 탈수할 수도 있고, 양자를 혼합한 후, 탈수할 수도 있다. 단, 반응의 효율화를 고려하면, 혼합하면서 탈수하는 것이 바람직하다.

[0120] 또한, 반응 시간은 특별히 제한되는 것은 아니고, 통상 20분간 이상 2시간 이하이면 된다.

[0121] 반응을 행할 때의 분위기는, 조작성을 고려하면, 공기 분위기 하, 불활성 가스 분위기 하, 건조 공기 분위기 하 중 어느 것이어도 되고, 조작성을 고려하면, 공기 분위기 하에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0122] 이상과 같은 조건에서 반응한 후, 얻어진 비스무트 화합물은, 용매를 증류 제거하여 농축 후, 불용의 탁한 성분이 있을 경우에는 이것을 여과, 혹은 원심 분리에 의해 분리하는 것이 바람직하다. 또한 이 처리에 의해 얻어진 농축 반응 용액에, 사용한 반응 용매에 가용이며, 비스무트 화합물을 용해시키지 않는 용매를 첨가하여 재침전을 행하여 정제한다. 고비점 용매가 존재하는 경우에는, 상기 데칸테이션 조작을 반복하여, 용매를 치환한다. 그 후 잔존의 용매를 증류 제거, 진공 건조시킴으로써, 비스무트 화합물을 정제하여 취출할 수 있다.

[0123] 얻어진 비스무트 화합물은, 그 단독으로 중합 경화하여 경화체를 제조할 수도 있다. 그 중에서도, 얻어진 경화체를 보다 유익한 것으로 하기 위해서는, 다른 라디칼 중합성 단량체와 조합한 경화성 조성물로 하는 것이 바람직하다.

[0124] <경화성 조성물>

[0125] 본 발명은, 상기 비스무트 화합물 및 해당 비스무트 화합물 이외의 라디칼 중합성 단량체(간단히 「라디칼 중합성 단량체」라 하는 경우도 있음)를 포함하는 경화성 조성물도 제공한다.

[0126] <비스무트 화합물 이외의 라디칼 중합성 단량체>

[0127] 본 발명에 있어서 상기 라디칼 중합성 단량체로서는, 통상의 공지된 단량체를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산메틸, 메타크릴산메틸, 비닐피리딘, 비닐피롤리돈, 아크릴로니트릴, 메타크릴산페닐, 메타크릴산벤질, 메타크릴산2-페녹시에틸 등의 각종 시판되는 단관능 또는 다관능의 아크릴산, 메타크릴산에스테르, 혹은 비닐 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도, 상기 비스무트 화합물의 용해성을 고려하면, 스티렌 화합물을 사용할 수 있다. 스티렌 화합물로서는, 예를 들어 스티렌, 메틸스티렌 및 그의 구조 이성체, 메틸스티렌 이량체, 클로로스티렌, 브로모스티렌, 디비닐벤젠 등을 들 수 있다. 또한 상기 라디칼 중합성 단량체는 단독으로 사용해도 되고, 복수를 혼합하여 사용해도 된다.

[0128] <적합한 배합 비율>

[0129] 해당 경화성 조성물에 있어서, 해당 비스무트 화합물과, 해당 비스무트 화합물 이외의 라디칼 중합성 단량체의

배합 비율은, 얻어지는 경화체의 용도에 따라서 적절히 결정된다.

[0130] 해당 비스무트 화합물을 사용한 경우에는, X선 차단 효과, 분산성, 착색 저감 효과 등을 고려하면, 해당 비스무트 화합물 100질량부당, 라디칼 중합성 단량체를 1 내지 500질량부 사용하는 것이 바람직하고, 5 내지 300질량부로 하는 것이 바람직하고, 10 내지 200질량부로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0131] <기타 배합제>

[0132] 본 발명의 경화성 조성물에는, 해당 비스무트 화합물 및 라디칼 중합성 단량체 외에도, 라디칼 중합성 경화성 조성물에 배합되는 공지된 배합제를 배합할 수 있다.

[0133] 구체적으로는, 라디칼 중합 개시제, 산화 방지제, 몰드로부터의 이형성을 높이기 위한 이형제, 경화체의 색조를 정돈하기 하기 위한 색소, 중합성을 제어하기 위한 연쇄 이동제 등을 배합할 수 있다. 이들 배합제는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 배합할 수 있다. 해당 비스무트 화합물 및 라디칼 중합성 단량체의 합계 100질량부당, 각 배합제를 0 내지 30질량부 배합하는 것이 바람직하고, 0.01 내지 20질량부 배합하는 것이 보다 바람직하고, 0.02 내지 15질량부 배합하는 것이 더욱 바람직하다.

[0134] 이들 경화성 조성물은, 상기 비스무트 화합물 및 라디칼 중합성 단량체, 필요에 따라서 배합되는 각종 배합제를 혼합함으로써 제조할 수 있다.

[0135] <경화체의 제조 방법>

[0136] 본 발명에 있어서, 상기 경화성 조성물을 경화하여 경화체를 얻는 방법으로서는, 공지된 방법을 채용할 수 있다. 구체적으로는, 광중합, 열중합, 혹은 양쪽의 중합 방법을 채용할 수 있다. 적합한 중합 방법은, 필요에 따라서 배합되는 라디칼 중합 개시제에 의해 결정한다.

[0137] <얻어지는 경화체의 물성>

[0138] 본 발명의 경화성 조성물은, X선 차단 능력이 높은 비스무트 성분을 고도로 함유하면서, 투과성이 높고, 게다가 착색이 적은 경화체로 할 수 있다. 본 발명의 경화성 조성물로부터 얻어지는 경화체는, 예를 들어 2㎜의 두께에서, 파장 560㎚에 있어서의 투과율이 80% 이상, X선 차단 능력이 납박 0.02㎜ 상당 이상, 황색도가 40 이하의 것으로 할 수 있다.

[0139] 또한, 본 발명에 따르면, 해당 경화체 중에 포함되는 비스무트 성분은, 경화체의 전체 질량을 100질량%로 하였을 때, 5 내지 40질량%로 할 수 있다.

[0140] <경화체의 용도>

[0141] 본 발명에 의해 얻어지는 경화체는, 가시광 투과성임에도 불구하고 방사선 차단을 갖기 때문에, 투명한 방사선 실드재에 사용할 수 있다.

[0142] **실시예**

[0143] 이하, 본 발명을 실시예, 비교예를 사용하여 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0144] <비스무트 화합물의 비스무트 성분의 장경 측정>

[0145] 비스무트 화합물의 관찰(비스무트 성분의 장경의 관찰)에는, 전계 방사형 투과 전자 현미경(STEM)을 사용하였다(FEI사제, Tecnai(등록 상표) F20). 가속 전압 200kV에서 HAADF-STEM 모드로 형태 관찰과 원소 매핑(비스무트 성분의 매핑)을 행하였다. 샘플은 콜로디온막을 붙인 구리 메쉬 상에 적하하고, 여분의 용액을 아래에 깐 여과지에 흡수시키고, 풍건 후 진공 건조시켜, 전계 방사형 투과 전자 현미경에 제공하였다.

[0146] <비스무트 화합물의 분석 방법>

[0147] IR 측정에는, 푸리에 변환 적외 분광 광도계를 사용하였다(퍼킨 엘머제, Spectrum One). 1회 반사의 ATR법, 4회의 적산에 의해 측정하였다.

[0148] TG-DTA 측정에는, 시차열 열중량 동시 측정 장치(리가쿠제, TG8120)를 사용하였다. 공기 기류 하, 실온으로부터 500℃까지 승온 속도 10℃/분으로 주사하였다.

[0149] 라만 산란 측정에는 현미 라만 분광 장치(니혼 분코제, NRS-7100)를 사용하여, 샘플의 여기에는 532㎚ 레이저,

대물 렌즈 100배, 600line/mm의 그레이팅, φ25㎛, φ4000㎛의 애퍼쳐를 각각 사용하고, 노광 시간 20초×2로 측정하였다.

[0150] ^{1}H-, ^{31}P-NMR 측정에는, 핵자기 공명 장치(JEOL RESONANCE제, JNM-ECA400II)를 사용하였다. 용매에는 중아세톤을 사용하고, 시료 농도 1wt%에서 측정하였다.

[0151] XPS 측정에는, X선 광전자 분광 장치(알박·파이제, ESCA5701ci/MC)를 사용하였다. X선원으로서는 단색화 Al-Kα(14kV-330W)를 사용하였다. 애퍼쳐 직경은 φ800㎛, 광전자 취출 각도 45°로 행하였다. 시료를 마노 유발에서 분쇄하고, 얻어진 분말을 카본 테이프로 기판에 고정하여 측정 챔버에 도입하여 측정하였다.

[0152] <비스무트 화합물을 포함하는 경화체의 물성 측정>

[0153] 실시예에 있어서는, 해당 비스무트 화합물, 라디칼 중합성 단량체, 필요에 따라서 배합되는 열중합 개시제를 포함하는 경화성 조성물을 열중합하여, 2mm 두께의 경화체(플레이트)를 제작하였다. 얻어진 해당 경화체의 560nm의 광의 투과율은, 자외 가시 분광 광도계(시마즈 세이사쿠쇼제, UV-2550)를 사용하여 측정하였다.

[0154] 또한, 경화체(플레이트)의 황색도는, SUGA TEST INSTRUMENTS제, S&M COLOUR COMPUTER SM-T를 사용하여 측정하였다.

[0155] 추가로, 얻어진 경화체의 X선 차단능은 241Am으로부터 방출되는 59.5eV의 γ선의 차폐율을 납판의 두께 당량으로서 측정하였다.

[0156] 제조예 1

[0157] (메타크릴산비스무트의 제조)

[0158] 질산비스무트5수화물 55.9g(115밀리몰)을, 교반자를 넣은 1000ml의 3구 플라스크에 넣고, 탈이온수 500ml를 첨가하였다. 이것에 농질산 5.4g(HNO_3; 71밀리몰)을 첨가하여 가볍게 교반하였다. 이것에 BHT 1.9g과 메타크릴산 75ml(885밀리몰)를 첨가하였다. 이 플라스크에 온도계, 딤로스 냉각관, 및 수산화나트륨 37.4g(935밀리몰)을 탈이온수 60ml에 녹인 용액을 넣은 적하 깔때기를 장착하고, 오일 배스에 넣어 해당 플라스크 중의 내용물을 교반하면서 가열하고, 실온으로부터 20분에 65℃까지 승온시켰다. 이 때, 질산비스무트는 거의 용해되고, 약간 BHT가 고체로서 녹고 남은 상태가 되었다. 이 용액에 적하 깔때기 중의 수산화나트륨 수용액을 동시에 투입하였다. 약간 황변한 침전이 발생하여, 반응계 내는 불균일해졌다.

[0159] 이때, 플라스크 내의 온도는 85℃ 정도가 되었다. 플라스크 내의 온도를 95℃가 되도록 가열하면서, 내용물을 1시간 교반하였다. 침전된 황색이 없어져 무색이 된 시점에서 반응이 종료되었다고 간주하였다.

[0160] 반응 종료 후, 플라스크 내의 온도가 50℃까지 내려간 시점에서 침전을 열시 여과하였다. 이것을 50ml의 50℃의 물로 2회 세정하였다. 그대로 이틀 풍건하였다. 이에 의해 메타크릴산비스무트 55.9g을 얻었다.

[0161] 얻어진 샘플을 클로로포름에 용해시킨 용액에 대하여 STEM 관찰을 행하였다. 그 결과, 직경이 5nm 이하인, 원소로서 Bi를 함유하는 입자를 확인할 수 있었다. IR 측정에 의해 금속 이온에 결합한 메타크릴산의 스펙트럼이 얻어졌다. 또한 열분해 측정에 의한 중량 감소량으로부터, 비스무트에 대하여 3 분자의 메타크릴산이 결합하고 있는 것을 알았다.

[0162] 실시예 1

[0163] 제조예 1에서 얻어진 메타크릴산비스무트 10.6g(비스무트 환산 22.8밀리몰)과, 인산에스테르(2-메타크릴로일옥시에틸애시드포스페이트; 다이하치 가가꾸 고교제 MR-200(인산모노에스테르와 디에스테르의 약 1:1 혼합물 인산2수소2-(메타크릴로일옥시)에틸 30.3밀리몰, 인산수소비스[2-(메타크릴옥시옥시)에틸] 29.1밀리몰)) 15.3g을 1000ml 가지형 플라스크에 넣어 톨루엔 300ml를 첨가하였다. 이것을 버스형 소니케이터에 의해 초음파 분산시켰다.

[0164] 얻어진 백탁 용액을 Dean-Stark 트랩을 장착한 1000ml 4구 플라스크에 옮기고, 유욕에서 120℃로 가열 교반하면서 반응을 행하여, 생성된 물을 계 외로 제거하였다. 물의 생성이 없어진 시점을 반응 종점으로 하였다. 균일 분산 용액을 얻었다.

[0165] 이것을 500ml 코니컬 비이커로 옮기고, 2일간 정치하였다. 약간 백색 침전이 발생하였다. 이 분산액을, 셀라이트를 담지한 0.2㎛의 멤브레인 필터에 의해 여과하여, 무색 투명의 용액을 얻었다. 이 용액을 50ml까지 증발

기에 의해 농축하여, 헥산 400ml를 첨가하였다. 점조한 백색 침전이 발생하였다. 버스형 소니케이터에 의해 분산시키고, 정치하였다. 상청의 헥산을 데칸테이션에 의해 제거하였다. 이 헥산에 의한 세정을 3회 반복하였다. 마지막으로 약간 남은 헥산을 증발기에 의해 제거하고, 진공 건조시켰다. 백색 점조체인 비스무트 화합물 14.3g을 얻었다.

[0166] 얻어진 샘플을 톨루엔에 용해시킨 용액에 대하여 STEM 관찰을 행하였다(도 1). 그 밖에, XPS 측정으로부터 비스무트 1몰에 대하여 인이 1.4몰, XPS 분석으로부터는 동 1.9몰 포함되어 있는 것을 알았다. 양쪽 측정법의 인에 대한 정량성의 낮음으로 인해 변동이 있기는 하지만, IR, 라만, ^{1}H-, ^{31}P-NMR 분석에 의해, 비스무트 1몰에 대하여 (메트)아크릴산이 0.2몰, 인산에스테르가 합해서 1.8몰 결합되어 있는 것을 확인하였다. ^{31}P-NMR의 브로드닝으로 인해 2종류의 인산에스테르의 존재율은 불명료하였다.

[0167] 제조예 2

[0168] 제조예 1에 있어서, 메타크릴산을 30ml 사용한 것 외에는 제조예 1과 동일 조건에서 반응을 행하였다. 얻어진 샘플을 클로로포름에 용해시키고, 약간 녹은 용액에 대하여 STEM 관찰을 행하였다(도 2). 도 2에서는, 직경이 50nm 이상인 판상체가 더욱 응집된 것이 확인되었다. 이 화합물은 모노머에는 거의 용해되지 않았기 때문에, 경화체의 평가는 행하지 않았다.

[0169] 제조예 3

[0170] 시판되고 있는 산화비스무트 미립자(CIK사제 100nm Bi_2O_3 입자) 12.1g과 디부틸히드록시톨루엔(BHT) 0.50g, 또한 MR-200(실시예 1에 기재) 12.2g을 Dean-Stark 트랩을 장착한 1000ml 플라스크에 넣어, 톨루엔 500ml에 분산시켰다. 이것을 가열 환류 교반하고, 탈수 반응을 행하였다. 반응 종료 후 불용물을 여과 분별하고, 여액으로부터 용매를 증류 제거하였다. 얻어진 다갈색 점조체를 헥산으로 3회 세정하고, 건조시켰다. 다갈색 점조체 14.7g을 얻었다. 산화비스무트에 인산에스테르가 결합한 것으로 추정된다.

[0171] 실시예 2

[0172] 실시예 1에 있어서, 반응층으로서 500ml 가지형 플라스크를 사용하여, 이것을 증발기에 접속하고, 감압 하 50℃에서 반응을 행한 것 외에는 동일 조건에 의해 합성을 행하였다. 반응은 톨루엔을 감압 증류 제거하면서 행하였지만, 남은 겔상의 용액이 50ml 정도가 된 시점에서 톨루엔을 다시 300ml 첨가하여 균일하게 분산시켰다. 당초의 용액보다도 투명도가 높아진 용액이 얻어졌다. 이것을 다시 50℃로 가열하여 감압 하 용매를 증류 제거하였다. 농축 후 추가로 400ml의 톨루엔을 첨가하여, 균일 분산 용액을 얻었다. 실시예 1과 동일한 측정을 행하여, 화합물의 동정을 행하였다. 실시예 2에 있어서는, 측정의 결과 메타크릴산은 거의 결합되어 있지 않고, EDS 분석으로부터 비스무트 1몰에 대하여, 인이 2.5몰, XPS 분석으로부터는 동 2.6몰 포함되어 있는 것을 알았다. 또한, ^{31}P-NMR 분석으로부터는 인산모노에스테르체만이 명료한 피크로서 관찰되었다. 즉, 인산모노에스테르만이 결합한 비스무트 화합물이 제조되었다.

[0173] 실시예 3

[0174] 실시예 1에서 얻어진 비스무트 화합물 8.2g을, 스티렌과 벤질메타크릴레이트의 질량비 1:1의 혼합 모노머 6.2g에 녹였다. 이것에 또한 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 0.03g을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 모노머 용액을 진공 펌프에 의해 감압 하에 두어, 용존 산소를 제거하였다. 이 모노머 용액을 2mm 두께의 유리 몰드 중에 주입하고, 최고 온도 90℃, 2시간 중합을 행하여, 경화체를 얻었다. 얻어진 경화체는, 상기 방법에 따라서 황색도, 560nm 투과율 및 X선 차폐능을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[0175] 실시예 4

[0176] 실시예 2에서 얻어진 비스무트 화합물을 3.1g, 실시예 3에서 사용한 혼합 모노머를 3.1g 사용한 것 외에는 실시예 3과 동일한 방법에 의해 경화체를 얻었다. 얻어진 경화체는, 상기 방법에 따라서 황색도, 560nm 투과율 및 X선 차폐능을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[0177] 실시예 5

[0178] 차살리실산비스무트(III) 15.96g(Sigma-Aldrich사제, 비스무트 환산 44.08밀리몰), 질산비스무트(III) 3.42g(Alfa Aesar사제, 비스무트 환산 8.86밀리몰)과, 인산에스테르{2-메타크릴로일옥시에틸애시드포스페이트; 다이하치 가가꾸 고교제 MR-200(인산모노에스테르와 디에스테르의 약 1:1 혼합물, 산가 275KOHmg/mg, H+당 분자

량: 204.02} 47.23g, 또한 중합 금지제로서 디부틸히드록시톨루엔(BHT, 와코 쥰야쿠사제 특급 시약) 3.67g을 500ml 가지형 플라스크에 넣어 톨루엔 300ml를 첨가하였다. 이것을 버스형 소니케이터에 의해 초음파 분산시켰다.

[0179] 얻어진 백탁 용액을 Dean-Stark 트랩을 장착한 500ml 4구 플라스크에 옮기고, 유욕에서 120℃로 가열 교반하면서 반응을 행하여, 생성된 물을 계 외로 제거하였다. 물의 생성이 없어진 시점을 반응 종점으로 하였다. 담황색 침전이 약간 발생한 약산란성 담황색 용액을 얻었다.

[0180] 이 용액을 20,000×g으로 30분간 원심 분리기에 걸어, 상청을 0.2㎛의 멤브레인 필터에 의해 가압 여과하고, 약산란성 담황색 용액을 얻었다. 이 용액을 50ml까지 증발기에 의해 농축하고, 헥산 400ml를 첨가하였다. 점조한 백색 침전이 발생하였다. 버스형 소니케이터에 의해 분산시키고, 정치하였다. 상청의 헥산을 데칸테이션에 의해 제거하였다. 이 헥산에 의한 세정을 3회 반복하였다. 얻어진 백색 점조체에 BHT를 2.54g 첨가하고, 아세톤 100ml에 분산시켰다. 약간 남은 헥산을 제거하기 위해 증발기에 의해 유기 용매를 증류 제거하고, 다시 전체가 100ml가 되게 아세톤을 첨가하여 용해시키고, 강산란성 담황색 용액이 얻어졌다. 이 용액을 20,000×g으로 30분간 원심 분리기에 걸고, 상청을 0.2㎛의 멤브레인 필터에 의해 가압 여과하여, 약산란성 담황색 용액을 얻었다. 유기 용매를 증발기에 의해 제거하고, 진공 건조시켰다. 산란성 담황색 점조 액체인 비스무트 화합물 55.04g을 얻었다.

[0181] 실시예 6

[0182] 실시예 5에서 얻어진 비스무트 화합물 16.28g에 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴(V-65) 0.12g을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 모노머 용액을 진공 펌프에 의해 감압 하에 두어, 용존 산소를 제거하였다. 이 모노머 용액을 2㎜ 두께의 유리 몰드 중에 주입하고, 최고 온도 90℃, 3시간으로 중합을 행하여, 경화체를 얻었다. 얻어진 경화체는, 상기 방법에 따라서 황색도, 560nm 투과율 및 X선 차폐능을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[0183] 얻어진 경화체를 분석한 결과, XPS 측정으로부터 비스무트 1몰에 대하여, 인이 2.29몰 포함되어 있는 것을 알았다.

[0184] 실시예 7

[0185] 차살리실산비스무트(III) 37.59g(Sigma-Aldrich사제, 비스무트 환산 103.81밀리몰), 인산디에스테르비스[(2-메타크릴로일옥시에틸)]포스페이트 16.72g(Sigma-Aldrich사제, 51.89밀리몰), 인산트리에스테르디페닐-2-메타크릴로일옥시에틸포스페이트 18.81g(다이하치 가가꾸 고교제 MR-200, 51.92밀리몰), 또한 중합 금지제로서 디부틸히드록시톨루엔(BHT, 와코 쥰야쿠사제 특급 시약) 18.59g을 1000ml 가지형 플라스크에 넣어 톨루엔 700ml를 첨가하였다. 이것을 버스형 소니케이터에 의해 초음파 분산시켜 백탁 용액으로 하였다.

[0186] 얻어진 백탁 용액을 Dean-Stark 트랩을 장착한 1000ml 4구 플라스크에 옮기고, 유욕에서 120℃로 가열 교반하면서 반응을 행하여, 생성된 물을 계 외로 제거하였다. 물의 생성이 없어진 시점을 반응 종점으로 하였다. 담황색 침전이 약간 발생한 약산란성 담황녹색 용액을 얻었다.

[0187] 이 용액을 일단 20,000×g으로 30분간 원심 분리기에 걸고, 원심 상청을 데칸트하여, 이것에 활성탄을 첨가하고, 다시 20,000×g으로 30분간 원심 분리기에 걸었다. 상청을 0.2㎛의 멤브레인 필터에 의해 가압 여과하여, 담황색 투명 용액을 얻었다. 이 용액을 50ml까지 증발기에 의해 농축하고, 헥산 400ml를 첨가하였다. 점조한 백색 침전이 발생하였다. 버스형 소니케이터에 의해 분산시키고, 정치하였다. 상청의 헥산을 데칸테이션에 의해 제거하였다. 이 헥산에 의한 세정을 3회 반복하였다. 얻어진 담황색 껌상 고체에 BHT를 0.50g 첨가하고, 아세톤 100ml에 분산시켰다. 약간 남은 헥산을 제거하기 위해 증발기에 의해 유기 용매를 증류 제거하고, 다시 전체가 100ml가 되게 아세톤을 첨가하여 용해시켰다. 산란성 담황녹색 용액이 얻어졌다. 이 용액을 20,000×g으로 90분간 원심 분리기에 걸고, 상청을 0.2㎛의 멤브레인 필터에 의해 가압 여과하여, 약산란성 담황색 용액을 얻었다. 유기 용매를 증발기에 의해 제거하고, 진공 건조시켰다. 담황색 투명 물엿상 유체인 비스무트 화합물 38.60g을 얻었다.

[0188] 실시예 8

[0189] 실시예 7에서 얻어진 비스무트 화합물 15.04g에 스티렌 2.47g을 첨가하여 균일하게 용해시켰다. 이것에 또한 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴(V-65) 0.12g을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이 모노머 용액을 진공 펌프에 의해 감압 하에 두어, 용존 산소를 제거하였다. 이 모노머 용액을 2㎜ 두께의 유리 몰드 중에 주입하고,

최고 온도 90℃, 3시간으로 중합을 행하여, 경화체를 얻었다. 얻어진 경화체는, 상기 방법에 따라서 황색도, 560nm 투과율 및 X선 차폐능을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[0190] 얻어진 경화체를 분석한 결과, XFR 분석으로부터 비스무트 1몰에 대하여, 인이 0.54몰 포함되어 있는 것을 알았다.

[0191] 비교예 1

[0192] 제조예 3에서 얻어진 산화비스무트 가용화체를 7.1g, 실시예 3에서 사용한 혼합 모노머를 1.0g 사용한 것 외에는 실시예 3과 동일한 방법에 의해 경화체를 얻었다. 얻어진 경화체는, 상기 방법에 따라서 황색도, 560nm 투과율 및 X선 차폐능을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

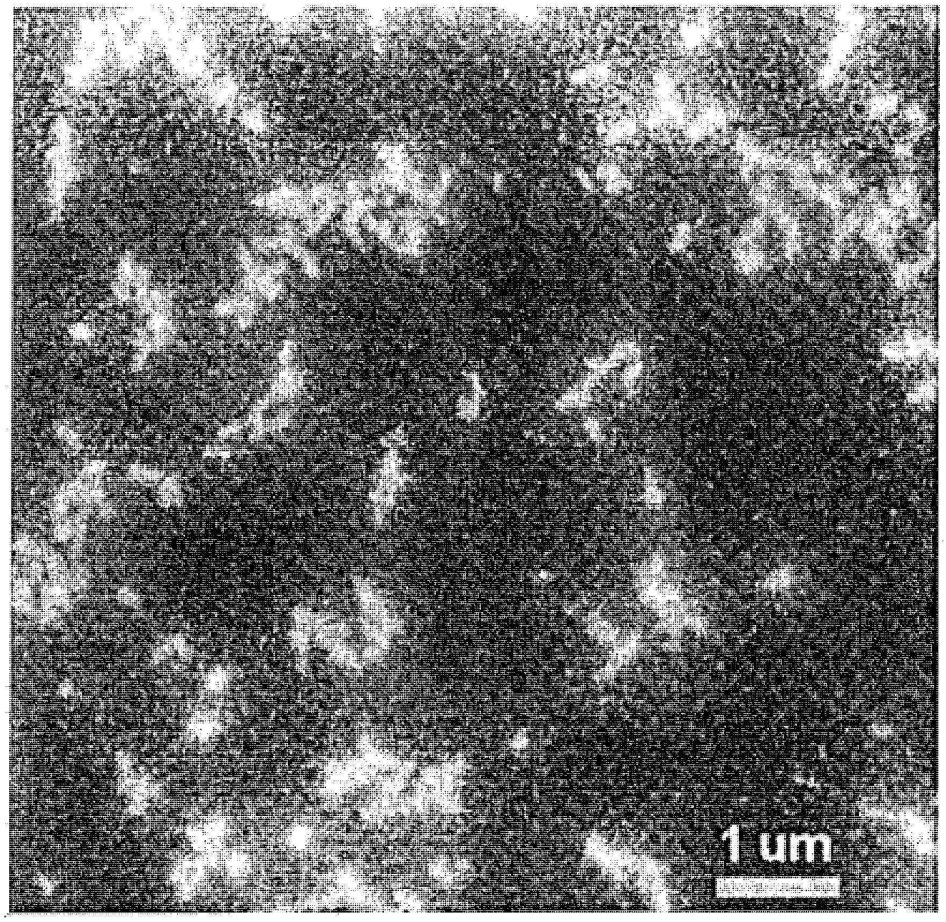
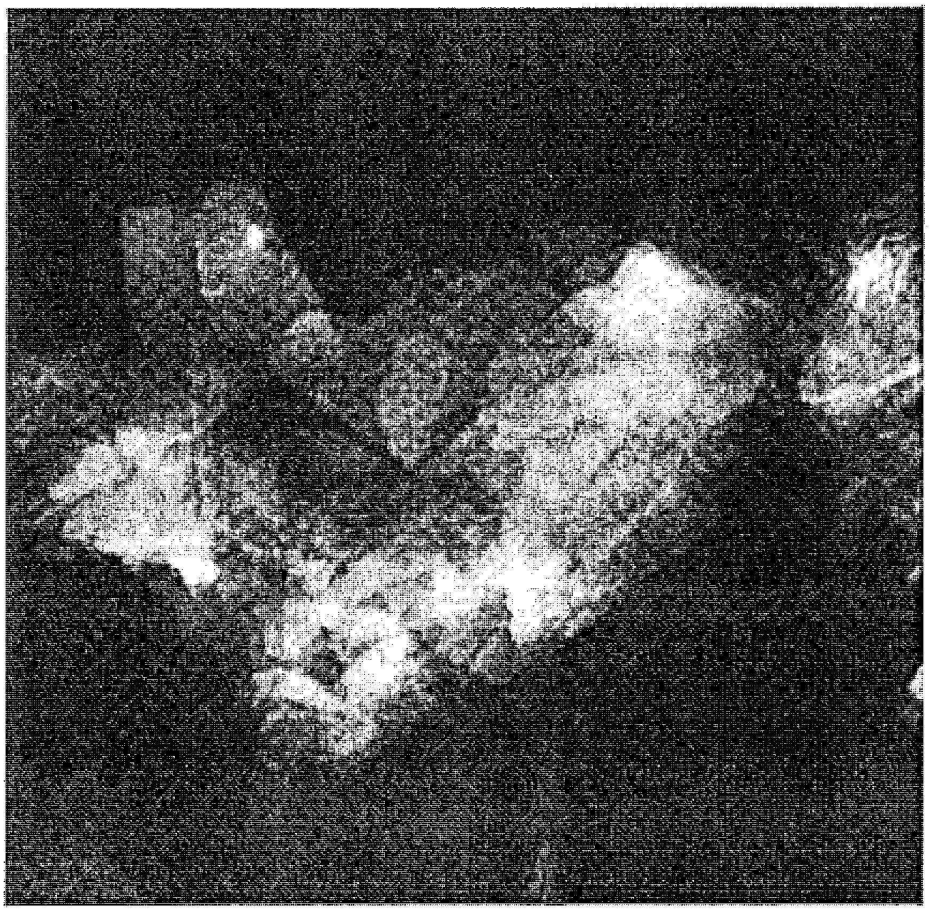
[0193]

	황색도	560nm 투과율 (%)	X선 차폐능 (mmPb/2mm)
실시예3	35.1	52.6	0.067
실시예4	15.9	83.8	0.042
실시예6	10.5	86.6	0.054
실시예8	21.4	85.1	0.100
비교예1	209.6	0.2	0.073

[0194] 실시예 3, 4, 6, 8 및 비교예 1에서 얻어진 플레이트의 황색도, 560nm 투과율, X선 차폐능을 표 1에 정리하였다. 비교예 1에서는 산화비스무트의 양으로 인해 높은 X선 차단능을 갖고 있지만 착색이 크고, 광도 거의 투과하지 않는다. 한편, 실시예 3, 4, 6, 8은 비스무트량에 따른 차폐능을 갖고, 광학 재료로서 이용 가능한 투명성을 가지며, 허용할 수 있는 황색도였다.

도면

도면1



도면2