



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2023-0038651  
(43) 공개일자 2023년03월21일

- |   |  |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C08F 230/02 (2006.01) B32B 27/08 (2006.01)<br/>B32B 27/30 (2006.01) C08F 220/28 (2006.01)<br/>C08F 220/30 (2006.01) C08F 220/44 (2006.01)<br/>G21F 1/10 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>C08F 230/02 (2013.01)<br/>B32B 27/08 (2021.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-7043433</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2021년07월13일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2022년12월12일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/026295</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2022/014591<br/>국제공개일자 2022년01월20일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2020-122700 2020년07월17일 일본(JP)<br/>JP-P-2020-133195 2020년08월05일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>가부시키가이샤 도쿠야마<br/>일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1번 1고</p> <p>(72) 발명자<br/>카와사키 타카요시<br/>일본 야마구치 7458648 슈난-시 미카게-쵸 1-1 도쿠야마 코포레이션 내<br/>타카나카 준지<br/>일본 야마구치 7458648 슈난-시 미카게-쵸 1-1 도쿠야마 코포레이션 내<br/>모모다 준지<br/>일본 야마구치 7458648 슈난-시 미카게-쵸 1-1 도쿠야마 코포레이션 내</p> <p>(74) 대리인<br/>특허법인 플러스</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **경화성 조성물 및 그 경화체**

**(57) 요약**

(메타)아크릴로일기를 갖는 인산 에스테르가 비스무트에 결합한 비스무트 화합물과, 라디칼 중합성의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 니트릴 화합물을 함유하는 경화성 조성물; 상기 경화성 조성물을 경화하여 이루어지는 경화체; 상기 경화체와, 포토크로믹 경화성 조성물을 경화하여 이루어지는 경화체의 적층체; 및 상기 경화체 또는 상기 적층체로 이루어지는 방사선 방호 재료를 제공한다.

(52) CPC특허분류

*B32B 27/30* (2013.01)

*C08F 220/28* (2022.08)

*C08F 220/30* (2022.08)

*C08F 220/44* (2013.01)

*G21F 1/10* (2013.01)

*B32B 2250/02* (2013.01)

*B32B 2250/246* (2013.01)

*B32B 2305/72* (2013.01)

*B32B 2571/02* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(메타)아크릴로일기를 갖는 인산 에스테르가 비스무트 결합한 비스무트 화합물과, 라디칼 중합성의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 니트릴 화합물을 함유하는 경화성 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 비스무트 화합물 및 상기 니트릴 화합물과는 상이한 라디칼 중합성의 탄소-탄소 이중 결합을 1개 갖는 화합물을 더 함유하는, 경화성 조성물.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

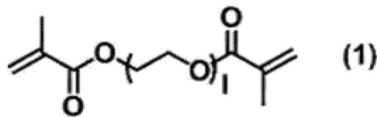
상기 비스무트 화합물이 살리실산 또는 (메타)아크릴산과, (메타)아크릴로일기를 갖는 인산 에스테르가 비스무트에 결합한 비스무트 화합물을 포함하는, 경화성 조성물.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

하기 식 (1):

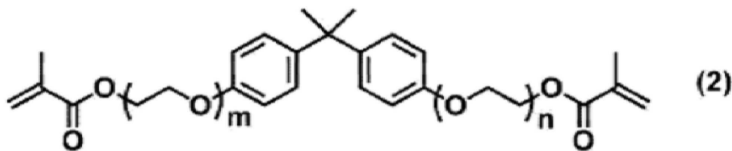
[화학식 1]



(식에서, 1은 7~14의 정수를 나타낸다.)

로 표시되는 화합물, 및 하기 식 (2):

[화학식 2]



(식에서, n 및 m은 각각 독립적으로 1~15의 정수를 나타내고, n+m=2~30이다.)

로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 더 함유하는, 경화성 조성물.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

포토크로믹 화합물을 더 함유하는, 경화성 조성물.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 경화성 조성물을 경화하여 이루어지는 경화체.

**청구항 7**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 경화성 조성물을 경화하여 이루어지는 경화체와, 포토크로믹 화합물을 함유하는 포토크로믹 경화성 조성물을 경화하여 이루어지는 경화체의 적층체.

**청구항 8**

제6항에 따른 경화체 또는 제7항에 따른 적층체로 이루어지는 방사선 방호 재료.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 비스무트 화합물을 함유하는 신규 경화성 조성물, 및 상기 경화성 조성물을 경화하여 얻어지는 신규 경화체에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] X선이 안구의 수정체에 미치는 영향으로 인해 백내장이 유발되는 것은 큰 문제이며, X선을 유효하게 차단하는 광학 재료가 요구되고 있다. 이러한 광학 재료로서 일반적으로는 납 유리가 알려져 있지만, X선 차단능이 높은 반면, 비중이 커, 상용에 견딜 수 없다는 문제가 있다. 직접 조사되는 X선이 아니라, 반사 또는 확산에 의해 간접적으로 인체에 영향을 미치는 떠돌이(stray) X선으로부터 몸을 지키기 위해서라면, 이른바 경장(輕裝) 차단재를 이용하는 것으로 충분하며, 때문에 경량인 아크릴납을 이용한 광학용 쉴드재도 사용되고 있다. 그러나, 납은 환경에 유해하며, 경장 차단재에서도 이를 이용하지 않는 대체품이 강하게 요구되고 있다.

[0003] 많은 금속 원소, 예를 들어 바륨, 안티몬, 주석, 텅스텐 등이 납 대체 원소의 후보로 열거되고 있는 중, 비스무트를 함유하는 재료의 검토가 진행되고 있다. 비스무트는 옛부터 위장약으로 이용되는 등, 인체에 무해하면서 X선 차단능이 높아, 납의 대체에 적합한 원소이기 때문이다.

[0004] 예를 들어, 비스무트를 함유하는 재료의 제조 방법으로서, 비스무트 또는 무기 비스무트 화합물을 유기 재료 내에 직접 혼련하는 방법이 알려져 있다(특허문헌 1 참조). 이 방법에 의하면, 다양한 유기 재료에 비스무트 또는 무기 비스무트 화합물을 배합할 수 있다.

[0005] 그러나, 이 방법은 비스무트 또는 무기 비스무트 화합물을 유기 재료 내에 충분히 분산시키기 위해 고도로 혼련해야 한다는 점에서 개선의 여지가 있었다. 또한, 얻어지는 재료가 유색 불투명해지기 때문에, 보호 안경 등의 용도로 사용할 수 없었다.

[0006] 유기 재료 내에 비스무트를 분산시키기 쉽게 하기 위해, 비스무트에 유기기를 배워시키는 것이 알려져 있다(특허문헌 2, 비특허문헌 1 및 2 참조). 비스무트에 유기기를 배워시킨 화합물을 이용함으로써, 유기 재료와의 친밀성이 좋아져 유기 재료 내에 용이하게 분산시키는 것이 가능해진다. 비스무트에 배워시키는 유기기로서는, 알킬기 또는 아릴기(특허문헌 2 참조), 폴리에틸렌 글리콜쇄(비특허문헌 1 및 2 참조)를 들 수 있다.

[0007] 유기 재료 내에 비스무트 화합물이 분산된 재료를 보다 간편하게 효율적으로 얻기 위해서는, 예를 들어 중합 가능한 라디칼 중합성 단량체와 비스무트 화합물을 혼합하여 경화성 조성물을 얻은 후, 상기 경화성 조성물을 중합하여 경화체로 하는 방법을 채용하는 것이 바람직하다.

[0008] 그러나, 비스무트에 유기기를 배워시킨 상기 화합물은 라디칼 중합성 단량체의 중합에 참여할 수 있는 중합성기를 가지지 않기 때문에, 이 화합물을 이용한 경우에는, 경화성 조성물이 충분히 중합되지 않아 경화체가 얻어지지 않는 경우가 있었다.

[0009] 라디칼 중합성 단량체를 함유하는 경화성 조성물을 이용하여 경화체 내에 비스무트를 분산시키고자 하는 경우, 비스무트에 (메타)아크릴산과 같은 중합성기가 배워한 화합물을 사용하는 것을 생각할 수 있다(비특허문헌 3, 특허문헌 3 참조).

[0010] 비특허문헌 3에 기재된 화합물은 (메타)아크릴산 외에 디메틸설폭사이드(DMSO)가 배워하고 있어 용해성이 우수하다. 그러나, 비특허문헌 3에 기재된 화합물은 DMSO를 포함하기 때문에, 고도로 가교(중합)시키는 것이 어렵다는 점에서 개선의 여지가 있었다. 또한, 비특허문헌 3에는 디메틸포름아미드(DMF) 내에서 메타크릴산 메틸과 공

중합을 수행하여 경화체를 얻는 것 밖에 나타나 있지 않으며, 본 발명자들이 검토한 결과, 용액 내에서 중합시키기 때문에, 경화체 내에 고농도로 비스무트를 함유시키는 것이 어렵다는 것이 판명되었다.

[0011] 한편, 특허문헌 3에 기재된 화합물은 (메타)아크릴산 외에 살리실산이 결합하고 있는 것이다. 그러나, 본 발명자들의 검토에 의하면, 상기 화합물은 다른 모노머는 물론, 일반적인 유기 용매에 대한 용해성도 지극히 낮으며, 결과적으로, 경화체 내에 고농도로 비스무트를 함유시키는 것이 어렵다는 것이 판명되었다. 또한, 상기 화합물과 같은 비스무트를 포함하는 화합물은 일반적인 모노머와 혼합하여 경화시키면, 지극히 내충격성이 약해 경화체 자신의 낙하에 의해서도 간단하게 파단되는 정도의 강도 밖에 얻을 수 없다는 것이 판명되었다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0012] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 제2001-83288호  
 (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공표특허공보 제(평)10-512877호  
 (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 공표특허공보 제2017-516991호

**비특허문헌**

[0013] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: Materials Chemistry and Physics, Vol. 99, pp. 174-180(2006)  
 (비특허문헌 0002) 비특허문헌 2: American Journal of Engineering Research, Vol. 3, pp. 162-165(2014)  
 (비특허문헌 0003) 비특허문헌 3: Chemical Communications, Vol. 47, pp. 6353-6355(2011)

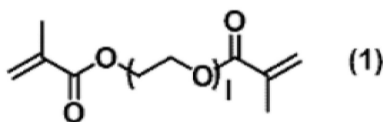
**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0014] 본 발명은 유기 재료, 특히 라디칼 중합성 단량체에 대한 용해도가 높은 중합성 비스무트 화합물을 함유하여, 착색이 저감되고, 투명성이 높은 동시에, 실용적인 기계적 특성을 갖는 경화체를 형성 가능한 경화성 조성물, 및 상기 경화성 조성물을 경화하여 얻어지는 경화체를 제공하는 것을 과제로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0015] 상기 과제를 해결하기 위한 구체적인 수단에는, 이하의 실시 양태가 포함된다.  
 [0016] <1> (메타)아크릴로일기를 갖는 인산 에스테르가 비스무트에 결합한 비스무트 화합물과, 라디칼 중합성의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 니트릴 화합물을 함유하는 경화성 조성물.  
 [0017] <2> 상기 비스무트 화합물 및 상기 니트릴 화합물과는 상이한 라디칼 중합성의 탄소-탄소 이중 결합을 1개 갖는 화합물을 더 함유하는, <1>에 기재된 경화성 조성물.  
 [0018] <3> 상기 비스무트 화합물이 살리실산 또는 (메타)아크릴산과, (메타)아크릴로일기를 갖는 인산 에스테르가 비스무트에 결합한 비스무트 화합물을 포함하는, <1> 또는 <2>에 기재된 경화성 조성물.  
 [0019] <4> 하기 식 (1):  
 [0020] [화학식 1]

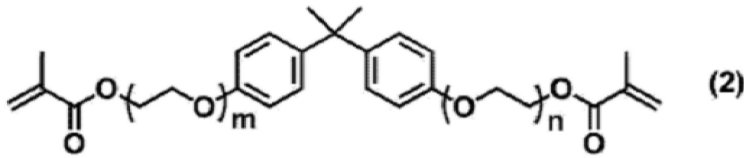


[0021]

[0022] (식에서, 1은 7~14의 정수를 나타낸다.)

[0023] 로 표시되는 화합물, 및 하기 식 (2):

[0024] [화학식 2]



[0025] (식에서, n 및 m은 각각 독립적으로 1~15의 정수를 나타내고, n+m=2~30이다.)

[0027] 로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 더 함유하는, <1>~<3> 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물.

[0028] <5> 포토크로믹(photochromic) 화합물을 더 함유하는, <1>~<4> 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물.

[0029] <6> <1>~<5> 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물을 경화하여 이루어지는 경화체.

[0030] <7> <1>~<4> 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물을 경화하여 이루어지는 경화체와, 포토크로믹 화합물을 함유하는 포토크로믹 경화성 조성물을 경화하여 이루어지는 경화체의 적층체.

[0031] <8> <6>에 기재된 경화체 또는 <7>에 기재된 적층체로 이루어지는 방사선 방호 재료.

**발명의 효과**

[0032] 본 발명에 의하면, 유기 재료, 특히 라디칼 중합성 단량체에 대한 용해도가 높은 중합성 비스무트 화합물을 함유하여, 착색이 저감되고, 투명성이 높은 동시에, 실용적인 기계적 특성을 갖는 경화체를 형성 가능한 경화성 조성물, 및 상기 경화성 조성물을 경화하여 얻어지는 경화체를 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0033] 이하, 본 발명을 적용한 구체적인 실시 형태에 대해 상세히 설명한다.

[0034] 본 명세서에서 특별히 언급하지 않는 한, 수치 x 및 y를 이용한 'x~y'라는 표기는 'x 이상 y 이하'를 의미하는 것으로 한다. 이와 같은 표기에 있어서 수치 y에만 단위를 붙인 경우에는, 해당 단위가 수치 x에도 적용되는 것으로 한다.

[0035] 또한, 본 명세서에서, '(메타)아크릴로일'이라는 용어는 '아크릴로일' 및 '메타크릴로일'의 양자를 의미한다. 마찬가지로, '(메타)아크릴산'이라는 용어는 '아크릴산' 및 '메타크릴산'의 양자를 의미한다.

[0036] 《경화성 조성물》

[0037] 본 실시 형태에 따른 경화성 조성물은 (메타)아크릴로일기를 갖는 인산 에스테르가 비스무트에 결합한 비스무트 화합물(이하, '인산 에스테르 결합 비스무트 화합물'이라고도 한다.)과, 라디칼 중합성의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 니트릴 화합물을 함유한다.

[0038] <인산 에스테르 결합 비스무트 화합물>

[0039] 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물은 비스무트에 (메타)아크릴로일기를 갖는 인산 에스테르(이하, 단순히 '인산 에스테르'라고도 한다.)가 결합한 화합물이다. 상기 화합물은 용해성, 특히 용액상의 라디칼 중합성 단량체에 대한 용해성이 높기 때문에, 경화체에 고농도의 비스무트를 함유시킬 수 있어, 경화체의 물성을 향상시킬 수 있다. 이 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물은 후술하는 차살리실산 비스무트보다 라디칼 중합성 단량체에 대한 용해성이 높다.

[0040] 아울러, 비스무트와, (메타)아크릴로일기를 갖는 인산 에스테르의 결합 형태는 특별히 한정되지 않으며, 이온 결합, 배위 결합 중 어느 것이든 무방하다.

[0041] 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물로서는, 예를 들어 인산 에스테르가 (메타)아크릴로일기를 1개 갖는 인산

모노에스테르(예를 들어, 인산 이수소 2-(메타크릴로일옥시)에틸)로 형성되는 것이나, (메타)아크릴로일기를 2개 갖는 인산 디에스테르(예를 들어, 인산수소 비스[2-(메타크릴로일옥시)에틸])로 형성되는 것을 들 수 있다. 인산 에스테르는 (메타)아크릴로일기를 1개 갖는 인산 모노에스테르 및 (메타)아크릴로일기를 2개 갖는 인산 디에스테르 중 어느 하나만으로 형성되는 것일 수도 있고, 양자로 형성되는 것일 수도 있다.

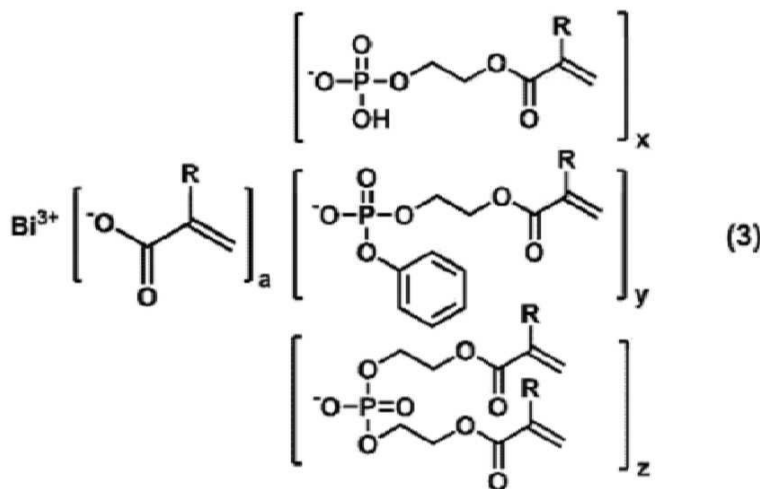
[0042] 인산 에스테르가 (메타)아크릴로일기를 1개 갖는 인산 모노에스테르와, (메타)아크릴로일기를 2개 갖는 인산 디에스테르로 형성되는 경우, 라디칼 중합성 단량체에 대한 용해성을 향상시키는 동시에, 비스무트 성분의 응집을 억제하기 위해서는 이하의 비율로 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, (메타)아크릴로일기를 1개 갖는 인산 모노에스테르 유래의 인산 에스테르 1몰과, (메타)아크릴로일기를 2개 갖는 인산 디에스테르 유래의 인산 에스테르 0.05~3몰로 이루어지는 것이 바람직하다. 인산 디에스테르 유래의 인산 에스테르는 0.1~2몰인 것이 보다 바람직하며, 0.15~1몰인 것이 더욱 바람직하다. (메타)아크릴로일기를 1개 갖는 것과 (메타)아크릴로일기를 2개 갖는 것의 양자를 포함하는 것의 이점은 비스무트가 (메타)아크릴로일기를 1개 갖는 것(2개의 인산기를 갖는 것), 및 (메타)아크릴로일기를 2개 갖는 것(1개의 인산기를 갖는 것)이 결합하는 바람직한 부위를 가지며, 그 결합하는 바람직한 부위가, (메타)아크릴로일기를 1개 갖는 것 유래의 인산 에스테르 1몰에 대해, (메타)아크릴로일기를 2개 갖는 것 유래의 인산 에스테르가 0.05~3몰이 되는 비율로 존재하는 것에 의한 것으로 생각된다. 또한, (메타)아크릴로일기를 2개 갖는 것이 상기 비율로 존재함으로써, 비스무트 농도가 감소하는 반면, 라디칼 중합성 단량체에 대한 용해성이 향상된다. 그 결과, 균형있게 고농도로 비스무트 성분을 경화체 내에 존재시킬 수 있는 이점도 발생한다.

[0043] 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물은 인산 에스테르가 결합하고 있다면, 그 외 화합물이 결합해 있을 수도 있다. 구체적으로는, 살리실산 및/또는 (메타)아크릴산이 더 결합해 있을 수도 있다. 인산 에스테르와, 살리실산 및/또는 (메타)아크릴산이 동일한 비스무트에 결합해 있는 경우, 라디칼 중합성 단량체에 대한 용해성을 향상시키기 위해서는, 인산 에스테르와 살리실산 및/또는 (메타)아크릴산의 비율은 인산 에스테르 1몰에 대해 살리실산 및/또는 (메타)아크릴산이 0.1~10몰이 되는 것이 바람직하며, 0.1~5몰이 되는 것이 보다 바람직하고, 0.1~1몰이 되는 것이 더욱 바람직하고, 0.1~0.5몰이 되는 것이 특히 바람직하다. 아울러, 2종류 이상의 인산 에스테르가 존재하는 경우에는, 상기 범위는 인산 에스테르의 합계 몰수가 기준이 된다.

[0044] 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물은 (메타)아크릴로일기를 갖는 인산 에스테르가 비스무트에 결합하고 있는 화합물이며, 그 제조 방법, 또는 IR, NMR(핵자기 공명 분광법), MALDI-TOF-MS(매트릭스 지원 레이저 이온화-비행 시간형 질량 분석), 에너지 분산형 X선 분광기(EDS)에 의한 원소 분석 등에 의해, (메타)아크릴로일기를 갖는 인산 에스테르가 결합하고 있는 것을 확인할 수 있다. 또한, 이들 방법으로 인산 에스테르, 살리실산 및 (메타)아크릴산의 결합수를 알 수 있다.

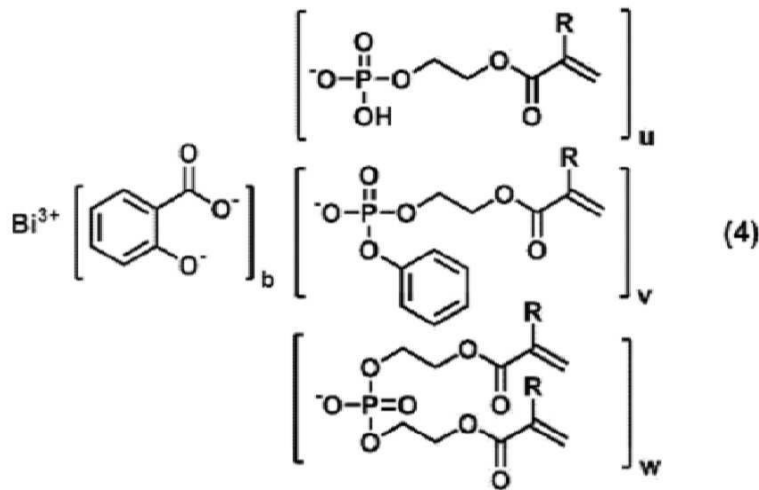
[0045] 바람직한 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물로서는, 이하의 식 (3)~(5)로 표시되는 것을 들 수 있다.

[0046] [화학식 3]



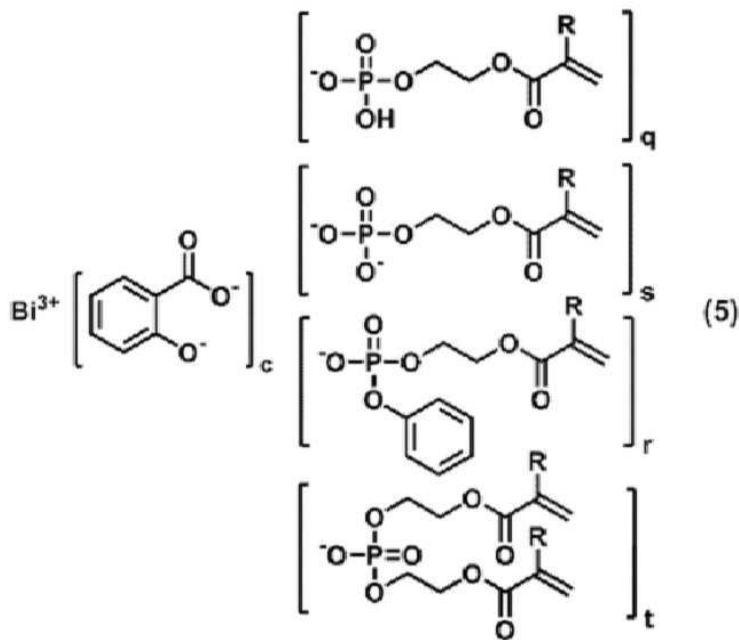
[0047]

[0048] [화학식 4]



[0049]

[0050] [화학식 5]



[0051]

[0052] 식에서, R은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. 또한, 상기 식 (3)에서,  $a+x+y+z=3$ 이며, x는 인산수소 2-((메타)아크릴로일옥시)에틸 잔기의 몰수, y는 인산 페닐-2-((메타)아크릴로일옥시)에틸 잔기의 몰수, z는 인산 비스[2-((메타)아크릴로일옥시)에틸] 잔기의 몰수, a는 (메타)아크릴산 잔기의 몰수를 나타낸다. 상기 식 (4)에서,  $2b+u+v+w=3$ 이며, u는 인산수소 2-((메타)아크릴로일옥시)에틸 잔기의 몰수, v는 인산 페닐-2-((메타)아크릴로일옥시)에틸 잔기의 몰수, w는 인산 비스[2-((메타)아크릴로일옥시)에틸] 잔기의 몰수, b는 살리실산 잔기의 몰수를 나타낸다. 상기 식 (5)에서,  $2c+q+r+2s+t=3$ 이며, q는 인산수소 2-((메타)아크릴로일옥시)에틸 잔기의 몰수, r은 인산 페닐-2-((메타)아크릴로일옥시)에틸 잔기의 몰수, s는 인산 2-((메타)아크릴로일옥시)에틸 잔기의 몰수, t는 인산 비스[2-((메타)아크릴로일옥시)에틸] 잔기의 몰수, c는 살리실산 잔기의 몰수를 나타낸다.

[0053] 아울러, 상기 식 (3)~(5)로 표시되는 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물은 각각 단일 화합물이 아니라, 복수의 화합물의 혼합물로 되어 있는 경우가 있다. 그 경우, 상술한 각 잔기의 몰수는 혼합물 전체로서의 몰수를 나타내는 것으로 한다.

[0054] 상기 식 (3)에서, 저온에서 제조할 수 있고, 착색이 적은 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물로 하는 것을 감

안하면,  $a=0$ 의 경우,  $x:y:z=1:0.05\sim 3:0.5\sim 30$ 인 것이 바람직하며,  $x:y:z=1:0.1\sim 2:1\sim 20$ 인 것이 보다 바람직하고,  $x:y:z=1:0.15\sim 1:1.5\sim 10$ 인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 착색을 보다 적게 한다는 점에서,  $a=0$ ,  $y=0$ 으로 할 수도 있다.

[0055] 또한, 상기 식 (3)에서,  $a=0$  이외의 경우,  $a:(x+y+z)=0.1\sim 10:1$ 인 것이 바람직하며,  $a:(x+y+z)=0.1\sim 5:1$ 인 것이 보다 바람직하고,  $a:(x+y+z)=0.1\sim 1:1$ 인 것이 더욱 바람직하고,  $a:(x+y+z)=0.1\sim 5:1$ 인 것이 특히 바람직하다. 그리고, 이 경우에도,  $x:y:z=1:0.05\sim 3:0.5\sim 30$ 인 것이 바람직하며,  $x:y:z=1:0.1\sim 2:1\sim 20$ 인 것이 보다 바람직하고,  $x:y:z=1:0.15\sim 1:1.5\sim 10$ 인 것이 더욱 바람직하다.

[0056] 상기 식 (4)에서,  $b=0$ 의 경우에는, 상기 규정에서  $x$ 를  $u$ ,  $y$ 를  $v$ ,  $z$ 를  $w$ 로 바꿔 읽은 것과 동일하다.

[0057] 또한, 상기 식 (4)에서,  $b=0$  이외의 경우,  $b:(u+v+w)=1:0.1\sim 30$ 인 것이 바람직하며,  $b:(u+v+w)=1:0.2\sim 20$ 인 것이 보다 바람직하고,  $b:(u+v+w)=1:0.3\sim 10$ 인 것이 더욱 바람직하고,  $b:(u+v+w)=1:0.5\sim 5$ 인 것이 특히 바람직하다. 그리고, 이 경우,  $u:v:w=1:20\sim 0.05:40\sim 0.1$ 인 것이 바람직하며,  $u:v:w=1:10\sim 0.1:20\sim 0.2$ 인 것이 보다 바람직하고,  $u:v:w=1:5\sim 0.2:10\sim 0.4$ 인 것이 더욱 바람직하다.

[0058] 그 중에서도, 차살리실산 비스무트와 인산수소 페닐-2-((메타)아크릴로일옥시)에틸이 결합한 화합물이 포함되는 것이 바람직하다.

[0059] 상기 식 (5)에서,  $c=0$ 의 경우,  $q:r:s:t=1:0.1\sim 50:0.05\sim 20:0.1\sim 40$ 인 것이 바람직하며,  $q:r:s:t=1:0.3\sim 30:0.1\sim 10:0.2\sim 20$ 인 것이 보다 바람직하고,  $q:r:s:t=1:0.5\sim 20:0.2\sim 5:0.4\sim 10$ 인 것이 더욱 바람직하다.

[0060] 또한, 상기 식 (5)에서,  $c=0$  이외의 경우,  $c:(q+r+s+t)=1:0.1\sim 30$ 인 것이 바람직하며,  $c:(q+r+s+t)=1:0.2\sim 20$ 인 것이 보다 바람직하고,  $c:(q+r+s+t)=1:0.3\sim 10$ 인 것이 더욱 바람직하고,  $c:(q+r+s+t)=1:0.5\sim 5$ 인 것이 특히 바람직하다. 그리고, 이 경우에도,  $q:r:s:t=1:0.1\sim 50:0.05\sim 20:0.1\sim 40$ 인 것이 바람직하며,  $q:r:s:t=1:0.3\sim 30:0.1\sim 10:0.2\sim 20$ 인 것이 보다 바람직하고,  $q:r:s:t=1:0.5\sim 20:0.2\sim 5:0.4\sim 10$ 인 것이 더욱 바람직하다.

[0061] 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물의 함유율은 예를 들어, 본 실시 형태에 따른 경화성 조성물의 총량에 대해 5~95질량%인 것이 바람직하며, 10~90질량%인 것이 보다 바람직하고, 15~85질량%인 것이 더욱 바람직하다.

[0062] 본 실시 형태에 따른 경화성 조성물은 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물 이외에, 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물의 제조 시에 부생하는 인산 화합물이나 미반응 원료를 함유하고 있을 수도 있다.

[0063] 제조 시에 부생하는 인산 화합물로서는, 예를 들어 (메타)아크릴로일기를 1개 갖는 인산 모노에스테르의 이량체, (메타)아크릴로일기를 2개 갖는 인산 디에스테르의 이량체, 살리실산 비스무트 또는 (메타)아크릴산 비스무트와 인산의 에스테르 등을 들 수 있다.

[0064] 미반응 원료로서는, 예를 들어 (메타)아크릴로일기를 1개 갖는 인산 모노에스테르, (메타)아크릴로일기를 2개 갖는 인산 디에스테르, 살리실산 비스무트, (메타)아크릴산 비스무트 등을 들 수 있다.

[0065] 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물의 제조 시에 부생하는 인산 화합물이나 미반응 원료를 제거하는 것이 공업적으로 다대한 노력을 요하는 것, 및 이들 부생하는 인산 화합물이나 미반응 원료가 라디칼 중합성 단량체에 대한 용해성 향상에 기여하는 점에서, 본 실시 형태에 따른 경화성 조성물은 이들 부생하는 인산 화합물이나 미반응 원료를 함유하는 것이 바람직하다.

[0066] 또한, 본 실시 형태에 따른 경화성 조성물은 예를 들어 산화 비스무트와, (메타)아크릴로일기를 갖는 인산 에스테르, (메타)아크릴산, 및/또는 살리실산이 결합한 화합물(이하, '산화 비스무트 유래의 화합물'이라고도 한다.)을 함유하고 있을 수도 있다. 이 산화 비스무트 유래의 화합물의 구조는 명백하지 않지만, 산화 비스무트의 표면에 형성되는 수산기와, 인산 에스테르, (메타)아크릴산 또는 살리실산의 카복시기이 결합하고 있는 것으로 생각된다. 아울러, 이 산화 비스무트 유래의 화합물은 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물과의 분리가 매우 어렵다. 때문에, 산화 비스무트 유래의 화합물이 부생한 경우에는, 산화 비스무트 유래의 화합물을 포함하는 상태로 사용하는 것이 바람직하다. 산화 비스무트 유래의 화합물이 부생하는 경우에는, 제조 조건 등을 조정하여, 그 양을 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물의 용해성을 떨어뜨리지 않는 범위로 하는 것이 바람직하다. 아울러, 산화 비스무트 유래의 화합물을 포함하는 것은 그 제조 조건, 또는 IR, NMR, X선 광전자 분광 분석법(XPS) 등의 방법에 의해 종합적으로 판단할 수 있다.

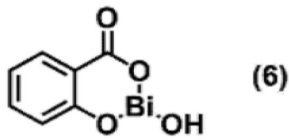
[0067] [인산 에스테르 결합 비스무트 화합물의 제조 방법]

[0068] 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물은 예를 들어 (메타)아크릴산 비스무트 또는 차살리실산 비스무트와, (메타)아크릴로일기를 갖는 인산 에스테르를 반응시켜 제조하는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매 내, 필요에 따라 중합 금지제를 가하고, (메타)아크릴산 비스무트 또는 차살리실산 비스무트와, (메타)아크릴로일기를 갖는 인산 에스테르를 반응시키고 탈수함으로써, 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물을 제조하는 것이 바람직하다.

[0069] ((메타)아크릴산 비스무트 및 차살리실산 비스무트)

[0070] (메타)아크릴산 비스무트는 비스무트에 살리실산이 결합한 화합물이다. 또한, 차살리실산 비스무트는 비스무트에 살리실산이 결합한 화합물이며, 하기 식 (6)으로 표시된다.

[0071] [화학식 6]



[0072]

[0073] (메타)아크릴산 비스무트 및 차살리실산 비스무트로서는 특별히 제한되지 않으며, 공지 방법으로 제조할 수 있는 것 외에 시판의 것을 사용할 수도 있다.

[0074] ((메타)아크릴로일기를 갖는 인산 에스테르)

[0075] (메타)아크릴로일기를 갖는 인산 에스테르로서는 시판의 것을 사용할 수 있다. 상기 인산 에스테르는 (메타)아크릴로일기를 1개 갖는 인산 에스테르(이하, '단관능 인산 에스테르'라고도 한다.)일 수도 있고, (메타)아크릴로일기를 2개 갖는 인산 에스테르(이하, '2관능 인산 에스테르'라고도 한다.)일 수도 있다. 단관능 인산 에스테르로서는, 예를 들어 인산 이수소 2-(메타크릴로일옥시)에틸, 디페닐-2-메타크릴로일옥시에틸 포스페이트 등을 들 수 있다. 또한, 2관능 인산 에스테르로서는, 예를 들어 인산수소 비스[2-(메타크릴로일옥시)에틸], 페닐 인산수소[2-(메타크릴로일옥시)에틸] 등을 들 수 있다. 당연히, 단관능 인산 에스테르와 2관능 인산 에스테르의 혼합물을 반응에 이용할 수도 있다.

[0076] 인산 에스테르의 사용량은 원하는 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물이 얻어지도록 그 양을 결정하면 된다. 구체적으로는, (메타)아크릴산 비스무트 및 차살리실산 비스무트의 합계 1몰에 대해, 인산 에스테르의 사용량을 0.3~10몰의 범위로 하는 것이 바람직하다.

[0077] 또한, 본 실시 형태에서는, 상용성을 향상시키기 위해, (메타)아크릴로일기를 갖는 인산 에스테르로서, 디페닐-2-메타크릴로일옥시에틸 포스페이트, 페닐 비스[2-(메타크릴로일옥시에틸)]포스페이트, 트리스[2-(메타크릴로일옥시에틸)]포스페이트 등의 인산 트리에스테르를 더 가할 수도 있다.

[0078] 그 중에서도, 디페닐-2-메타크릴로일옥시에틸 포스페이트, 페닐 비스[2-(메타크릴로일옥시에틸)]포스페이트 등의 페닐기를 갖는 인산 트리에스테르를 이용하면, 상기 식 (3)~(5)에서의 (메타)아크릴로일기를 1개 갖는 1가의 페닐 인산 디에스테르를 양호하게 도입하는 것이 가능해진다.

[0079] 인산 트리에스테르의 사용량은 (메타)아크릴로일기를 1개 갖는 인산 에스테르 및 (메타)아크릴로일기를 2개 갖는 인산 에스테르의 합계 1몰에 대해 0.1~20몰인 것이 바람직하며, 0.2~5몰인 것이 보다 바람직하다.

[0080] (지방족 탄화수소 용매 및 방향족 용매)

[0081] 본 실시 형태에서는, (메타)아크릴산 비스무트 또는 차살리실산 비스무트와 인산 에스테르를 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매 내에서 교반 혼합하여 반응시키는 것이 바람직하다. 이 때, 반응계 내에 물이 생기기 때문에, 생긴 물을 탈수하는 것이 바람직하다. 생긴 물을 탈수하기 쉽게 하기 위해, 고비점, 구체적으로는 100℃ 이상의 비점을 갖는 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 지방족 탄화수소 용매와 방향족 용매를 혼합하여 혼합 용액으로서 사용할 수도 있다.

[0082] 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매로서는, 예를 들어 헥산, 헵탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 크실렌, 디메톡시벤젠, 벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠, 브로모벤젠, 아니솔, 석유 에테르, 석유 벤젠, 벤조인 등을 들 수 있

다.

- [0083] 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매의 사용량은 (메타)아크릴산 비스무트 또는 차살리실산 비스무트와 인산 에스테르를 충분히 혼합할 수 있는 양이면 특별히 제한되는 것은 아니다. 그 중에서도, 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물의 생산성을 고려하면, (메타)아크릴산 비스무트 및 차살리실산 비스무트의 합계 1 g에 대해, 지방족 탄화수소 용매 및 방향족 용매의 합계가 5~100 mL가 되는 비율로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0084] (반응 조건)
- [0085] 본 실시 형태에 있어서, (메타)아크릴산 비스무트 또는 차살리실산 비스무트와 인산 에스테르를 반응계 내에 도입하는 방법은 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 필요에 따라 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매로 희석한 차살리실산 비스무트와, 필요에 따라 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매로 희석한 인산 에스테르를 반응계 내에 함께 첨가하고, 교반 혼합하는 방법을 채용할 수 있다. 또한, 미리 반응계 내에 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매를 도입해 두고, 여기에 필요에 따라 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매로 희석한 차살리실산 비스무트와, 필요에 따라 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매로 희석한 인산 에스테르를 함께 첨가하고, 교반 혼합하는 방법을 채용할 수도 있다. 또한, 미리 한쪽 성분을 반응계 내에 도입해 두고, 다른쪽 성분을 반응계 내에 도입하고 교반 혼합하는 방법을 채용할 수도 있다. 그 중에서도, 얻어지는 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물의 착색을 저감하고, 생산성을 향상시키기 위해서는, 이하의 방법을 채용하는 것이 바람직하다. 우선, 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매 내에 차살리실산 비스무트를 분산시킨다. 이 때, 차살리실산 비스무트가 용해되지 않는 경우도 있는데, 그 경우에는 차살리실산 비스무트의 괴상(塊狀)물 등이 존재하지 않도록 초음파 장치 등에 의해 그 괴상물을 분쇄하는 것이 바람직하다. 그 후, 차살리실산 비스무트가 분산된 백탁 용액에 인산 에스테르를 가하고 교반 및 가열을 시작한다.
- [0086] 각 성분을 교반할 때의 온도(반응 온도)는 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 용매의 환류 온도일 수도 있으나, 얻어지는 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물의 착색을 보다 적게 하기 위해서는, 바람직하게는 30~150℃의 유욕(油浴) 온도, 보다 바람직하게는 40~140℃의 온도, 더욱 바람직하게는 45~120℃의 온도에서 실시하는 것이 바람직하다.
- [0087] 또한, 반응 온도가 30~110℃인 경우, 반응계 내에 생긴 물을 제거(탈수)하기 위해, 반응계 내를 감압하로 하는 것이 바람직하다. 이 때, 차살리실산 비스무트와 인산 에스테르를 혼합하면서 탈수할 수도 있고, 양자를 혼합한 후 탈수할 수도 있다. 단, 반응의 효율화를 생각하면, 양자를 혼합한 후 반응시키면서 탈수하는 것이 바람직하다.
- [0088] 반응 시간은 특별히 제한되는 것은 아니며, 통상적으로 1~6시간이면 된다.
- [0089] 반응을 수행할 때의 분위기는 조작성을 고려하면, 공기 분위기하, 불활성 가스 분위기하, 건조 공기 분위기하 중 어느 것일 수도 있으며, 조작성을 고려하면 공기 분위기하에서 실시하는 것이 바람직하다.
- [0090] 이상과 같은 조건으로 반응한 후, 얻어진 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물은 용매를 증류 제거하고 농축한 후, 불용의 혼탁 성분이 있는 경우에는 이를 여과 또는 원심 분리에 의해 분리하는 것이 바람직하다. 또한, 이 처리에 의해 얻어진 농축 반응 용액에, 이용한 반응 용매에 가용성이고 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물을 용해하지 않는 용매를 가하고 재침전을 수행하여 정제한다. 고비점 용매가 잔존하는 경우에는, 상기 디캔테이션 조작을 반복하여 용매를 치환한다. 그 후, 잔존하는 용매를 증류 제거하고, 진공 건조함으로써, 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물을 꺼낼 수 있다.
- [0091] <니트릴 화합물>
- [0092] 니트릴 화합물로서는, 라디칼 중합성의 탄소-탄소 이중 결합과 니트릴기를 갖는 화합물이면 특별히 제한되지 않는다. 니트릴 화합물로서는, 예를 들어 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 크로토노니트릴, 2-클로로아크릴로니트릴, 아크릴산-2-시아노에틸, 알릴시아나이드, 시아노아세트산 알릴, 푸마로니트릴, 5-노보넨-2-카보니트릴 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴이 바람직하고, 메타크릴로니트릴이 보다 바람직하다.
- [0093] 니트릴 화합물의 함유량은 X선 차단 효과, 분산성, 착색 저감 효과 등을 고려하면, 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물 100질량부에 대해 1~1000질량부인 것이 바람직하며, 2~500질량부인 것이 보다 바람직하고, 5~100질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0094] <그 외 라디칼 중합성 단량체>

[0095] 본 실시 형태에 따른 경화성 조성물은 기계적 특성, 색조, 내후성, 광학적 균일성, 이형성 등을 향상시키기 위해, 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물 및 니트릴 화합물과는 상이한 라디칼 중합성의 탄소-탄소 이중 결합을 1개 갖는 화합물(이하, '단관능 라디칼 중합성 단량체'라고도 한다.)을 함유하는 것이 바람직하다. 단관능 라디칼 중합성 단량체는 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

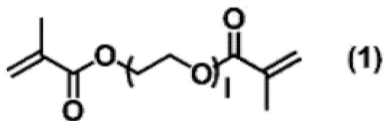
[0096] 단관능 라디칼 중합성 단량체로서는, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산 메틸, 메타크릴산 메틸, 비닐 피리딘, 비닐피롤리돈, 메타크릴산 페닐, 메타크릴산 벤질, 메타크릴산 2-페녹시에틸 등의 (메타)아크릴 유도체; 스티렌, 메틸스티렌 및 그 구조 이성체; 메톡시스티렌 및 그 구조 이성체; 클로로스티렌, 브로모스티렌 등의 스티렌 유도체; 비닐 화합물; 등의 각종 시판의 단관능 라디칼 중합성 단량체를 들 수 있다.

[0097] 단관능 라디칼 중합성 단량체의 함유량은 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물에 대한 용해성, 혼합 후의 점도, 경화한 후의 경화체의 내충격성, 경도, 열 특성 등을 고려하면, 니트릴 화합물 100질량부에 대해 0.2~500질량부인 것이 바람직하며, 0.5~400질량부인 것이 보다 바람직하고, 1~300질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0098] 또한, 본 실시 형태에 따른 경화성 조성물은 경화한 후의 경화체의 기계적 특성, 예를 들어 내충격성을 더욱 향상시키기 위해, 라디칼 중합성의 탄소-탄소 이중 결합을 2개 이상 갖는 화합물(이하, '다관능 라디칼 중합성 단량체'라고도 한다.)을 더 함유하는 것이 바람직하다. 다관능 라디칼 중합성 단량체는 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0099] 다관능 라디칼 중합성 단량체는 시판의 것을 제한없이 이용할 수 있다. 그 중에서도, 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물에 대한 용해성, 혼합 후의 점도, 경화한 후의 경화체의 내충격성 등을 고려하면, 하기 식 (1) 또는 (2)로 표시되는 것이 바람직하게 사용된다.

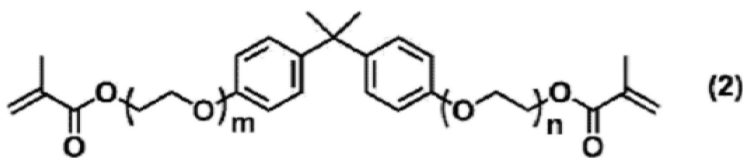
[0100] [화학식 7]



[0101]

[0102] (식에서, 1은 7~14의 정수를 나타낸다.)

[0103] [화학식 8]

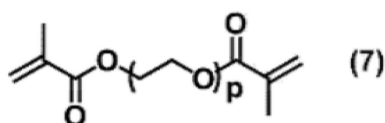


[0104]

[0105] (식에서, n 및 m은 각각 독립적으로 1~15의 정수를 나타내고, n+m=2~30이다.)

[0106] 또한, 경화체의 표면 경도 등의 특성을 높이는 것을 고려하면, 상기 식 (1) 또는 (2)로 표시되는 화합물에 더하여, 하기 식 (7)로 표시되는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0107] [화학식 9]



[0108]

[0109] (식에서, p는 1~5의 정수를 나타낸다.)

[0110] 다관능 라디칼 중합성 단량체의 함유량은 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물에 대한 용해성, 혼합 후의 점도, 경화한 후의 경화체의 내충격성, 경도, 열 특성 등을 고려하면, 니트릴 화합물 100질량부에 대해 10~500질량부인 것이 바람직하며, 15~300질량부인 것이 보다 바람직하고, 20~250질량부인 것이 더욱 바람직하다.

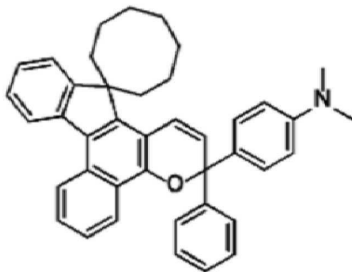
[0111] <포토크로믹 화합물>

[0112] 본 실시 형태에 따른 경화성 조성물은 얻어지는 경화체에 포토크로믹 특성을 부여하기 위해, 포토크로믹 화합물을 함유하고 있을 수도 있다. 포토크로믹 화합물은 목적으로 하는 발색 색조를 얻기 위해 복수 종류의 것을 적절히 혼합하여 사용해도 무방하다.

[0113] 포토크로믹 화합물로서는, 풀기드(fulgide) 화합물, 스피로옥사진 화합물, 크로멘 화합물 등의 공지의 포토크로믹 화합물을 아무 제한없이 사용할 수 있다. 그 중에서도, 크로멘계 포토크로믹 화합물은 포토크로믹 특성의 내구성이 다른 포토크로믹 화합물에 비해 높고, 포토크로믹 특성의 발색 농도 및 퇴색 속도도 다른 포토크로믹 화합물에 비해 우수하기 때문에, 특히 바람직하게 사용할 수 있다.

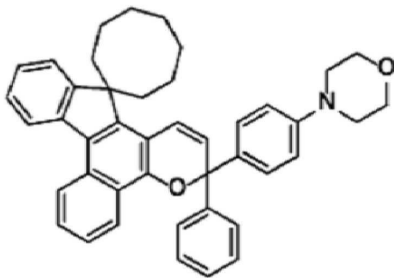
[0114] 크로멘계 포토크로믹 화합물로서는, 실시예에서 사용한 화합물 이외에 다음과 같은 화합물을 예시할 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0115] [화학식 10]



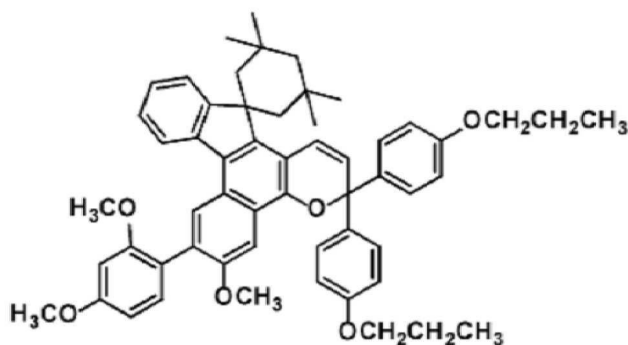
[0116]

[0117] [화학식 11]



[0118]

[0119] [화학식 12]



[0120]

[0121] 본 실시 형태에 따른 경화성 조성물이 포토크로믹 화합물을 함유하는 경우, 그 함유량은 경화성 조성물 100질량

부에 대해 0.005~20질량부인 것이 바람직하며, 0.01~15질량부인 것이 보다 바람직하고, 0.02~10질량부인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 범위와 함으로써, 충분한 발색 농도를 얻으면서, 포토크로믹 화합물을 경화성 조성물 내에 균일하게 용해시키는 것이 용이해지고, 따라서 발색 농도도 충분하면서도 균일한 것으로 하는 것이 용이해진다.

[0122] <그 외 배합제>

[0123] 본 실시 형태에 따른 경화성 조성물은 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 상기 이외의 공지의 배합제를 함유하고 있을 수도 있다. 이러한 배합제로서는, 라디칼 중합 개시제, 산화 방지제, 안정제, 몰드로부터의 이형성을 높이기 위한 이형제, 경화체의 색조를 조정하기 위한 색소, 중합성을 제어하기 위한 연쇄 이동제 등을 들 수 있다.

[0124] 각 배합제의 함유량은 경화성 조성물 100질량부에 대해 0~30질량부인 것이 바람직하며, 0.01~20질량부인 것이 보다 바람직하고, 0.02~15질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0125] 본 실시 형태에 따른 경화성 조성물은 상술한 각 성분을 공지의 방법으로 혼합함으로써 제조할 수 있다.

[0126] 《포토크로믹 경화성 조성물》

[0127] 본 실시 형태에 따른 포토크로믹 경화성 조성물은 포토크로믹 화합물과 경화성 화합물을 함유한다.

[0128] <포토크로믹 화합물>

[0129] 포토크로믹 화합물로서는, 본 실시 형태에 따른 경화성 조성물과 마찬가지로, 풀기드(fulgide) 화합물, 스피로 옥사진 화합물, 크로멘 화합물 등의 공지의 포토크로믹 화합물을 아무 제한없이 사용할 수 있다.

[0130] 포토크로믹 화합물의 함유량은 얻어지는 경화체의 발색 농도 및 퇴색 속도와 같은 포토크로믹성을 고려하면, 포토크로믹 화합물을 제외한 포토크로믹 경화성 조성물 100질량부에 대해 0.1~20질량부인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 보다 우수한 포토크로믹성을 발휘하기 위해서는, 포토크로믹 화합물을 제외한 포토크로믹 경화성 조성물 100질량부에 대해 2~10질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0131] <경화성 화합물>

[0132] 경화성 화합물로서는, 공지의 경화성 화합물을 이용할 수 있다. 경화성 화합물의 구체적인 예로서는, 예를 들어 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라메틸올메탄 트리메타크릴레이트, 테트라메틸올메탄 트리아크릴레이트, 테트라메틸올메탄 테트라메타크릴레이트, 테트라메틸올메탄 테트라아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리에틸렌 글리콜 트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리에틸렌 글리콜 트리아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라메타크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 2, 2-비스(4-메타크릴로일옥시에톡시페닐)프로판, 평균 분자량 776의 2, 2-비스(4-메타크릴로일옥시폴리에틸렌 글리콜 페닐)프로판, 평균 분자량 804의 2, 2-비스(4-메타크릴로일옥시폴리에틸렌 글리콜 페닐)프로판, 평균 분자량 776의 2, 2-비스(4-아크릴로일옥시폴리에틸렌 글리콜 페닐)프로판, 평균 분자량 468의 메톡시폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 펜타에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 펜타프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 펜타에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 펜타프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 평균 분자량 330의 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 평균 분자량 536의 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 평균 분자량 736의 폴리테트라메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 평균 분자량 536의 폴리프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 평균 분자량 258의 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 평균 분자량 308의 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 평균 분자량 532의 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 평균 분자량 708의 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리카보네이트 디올과 (메타)아크릴산의 반응 생성물인 폴리카보네이트 디(메타)아크릴레이트, 다관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트(우레탄 올리고머 테트라아크릴레이트, 우레탄 올리고머 헥사메타크릴레이트, 우레탄 올리고머 헥사아크릴레이트 등), 다관능 폴리에스테르 (메타)아크릴레이트(폴리에스테르 올리고머 헥사아크릴레이트 등), (메타)아크릴로일기를 갖는 동시에, 케이지형, 사다리형, 랜덤형과 같은 다양한 구조를 갖는 실세스퀴옥산 모노머, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, β-메틸글리시딜 메타크릴레이트, 비스페놀 A-모노글리시딜 에테르-메타크릴레이트, 4-글리시딜옥시 메타크릴레이트, 3-(글리시딜-2-옥시에톡시)-2-하이드록시프로필 메타크릴레

이트, 3-(글리시딜옥시-1-이소프로필옥시)-2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 3-글리시딜옥시-2-하이드록시프로필옥시)-2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 평균 분자량 540(분자량 390~660의 범위가 주성분)의 글리시딜옥시 폴리에틸렌 글리콜 메타아크릴레이트,  $\gamma$ -메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -메타크릴로일옥시프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -메타크릴로일옥시프로필메틸디메톡시실란, (3-아크릴로일옥시프로필)디메틸메톡시실란, (3-아크릴로일옥시프로필)메틸디메톡시실란, (3-아크릴로일옥시프로필)트리메톡시실란, 3-(N-알릴아미노)프로필트리메톡시실란, 알릴디메톡시실란, 알릴트리에톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 3-아미노페녹시디메틸비닐실란, 4-아미노페녹시디메틸비닐실란, 3-(3-아미노프로폭시)-3, 3-디메틸-1-프로페닐트리메톡시실란, 부테닐트리에톡시실란, 2-(클로로메틸)알릴트리메톡시실란, 디에톡시비닐실란, 1, 3-디비닐테트라에톡시디실록산, 도코세닐트리에톡시실란, 0-(메타크릴옥시에틸)-N-(트리에톡시실릴프로필)우레탄, N-(3-메타크릴옥시-2-하이드록시프로필)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 메타크릴로일옥시에톡시트리메틸실란, (메타크릴로일옥시메틸)디메틸에톡시실란, 메타크릴로일옥시메틸트리에톡시실란, 메타크릴로일옥시메틸트리메톡시실란, 메타크릴로일옥시프로필디메틸에톡시실란, 메타크릴로일옥시프로필디메틸메톡시실란, 메타크릴로일옥시프로필트리스(메톡시에톡시)실란, 7-옥테닐트리메톡시실란, 1, 3-비스(메타크릴로일옥시)-2-트리메틸실록시프로판, 테트라키스(2-메타크릴로일옥시에톡시)실란, 트리비닐에톡시실란, 트리비닐메톡시실란, 비닐디메틸에톡시실란, 비닐디페닐에톡시실란, 비닐메틸디아세톡시실란, 비닐메틸디에톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란, 0-(비닐옥시에틸)-N-(트리에톡시실릴프로필)우레탄, 비닐옥시트리메틸실란, 비닐페닐디에톡시실란, 비닐페닐메틸메톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐트리-t-부톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리이소프로페녹시실란, 비닐트리이소프로폭시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리페녹시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, 2-이소시아나토에톡시 메타아크릴레이트, 4-(2-이소시아나토이소프로필)스티렌 등을 들 수 있다.

[0133] <그 외 배합제>

[0134] 본 실시 형태에 따른 포토크로믹 경화성 조성물은 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 상기 이외의 공지의 배합제를 함유하고 있을 수도 있다. 이러한 배합제로서는, 라디칼 중합 개시제, 산화 방지제, 안정제, 몰드로부터의 이형성을 높이기 위한 이형제, 경화체의 색조를 조정하기 위한 색소, 중합성을 제어하기 위한 연쇄 이동제 등을 들 수 있다.

[0135] 각 배합제의 함유량은 포토크로믹 경화성 조성물 100질량부에 대해 0~30질량부인 것이 바람직하며, 0.01~20질량부인 것이 보다 바람직하고, 0.02~15질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0136] 본 실시 형태에 따른 포토크로믹 경화성 조성물은 상술한 각 성분을 공지의 방법으로 혼합함으로써 제조할 수 있다.

[0137] 《경화체 및 적층체》

[0138] 본 실시 형태에 따른 경화체는 본 실시 형태에 따른 경화성 조성물을 경화하여 이루어지는 것이다. 또한, 본 실시 형태에 따른 적층체는 이 경화체와, 본 실시 형태에 따른 포토크로믹 경화성 조성물을 경화하여 이루어지는 경화체를 적층하여 이루어지는 것이다.

[0139] 경화체의 제조 방법은 특별히 한정되지 않으며, 광중합, 열중합 등의 공지의 중합 방법을 채용할 수 있다. 아울러, 바람직한 중합 방법은 경화성 조성물에 필요에 따라 배합되는 라디칼 중합 개시제 등에 따라 결정한다.

[0140] 적층체의 제조 방법도 특별히 한정되지 않으나, 본 실시 형태에 따른 경화성 조성물을 경화하여 경화체를 제작한 후, 본 실시 형태에 따른 포토크로믹 경화성 조성물을 스핀 코팅이나 디핑 등에 의해 상기 경화체의 표면에 도포하고, 이어서, UV 조사나 가열 등에 의해 경화하는 방법이 바람직하다. 이 경우, 본 실시 형태에 따른 경화성 조성물을 경화하여 이루어지는 경화체와, 본 실시 형태에 따른 포토크로믹 경화성 조성물을 경화하여 이루어지는 경화체의 사이에 다른 층을 마련할 수도 있으며, 상기 적층체에 또 다른 층을 마련할 수도 있다.

[0141] [경화체 및 적층체의 물성]

[0142] 본 실시 형태에 따른 경화체 및 적층체는 X선 차단 능력이 높은 비스무트를 고농도로 포함하면서, 투과성이 높고, 게다가 착색이 적은 것으로 할 수 있다. 본 실시 형태에 따른 경화체는 예를 들어 2 mm의 두께로, 파장 560 nm에서의 투과율이 80% 이상, X선 차단 능력이 납막(lead foil) 0.02 mm 상당 이상, 황색도가 45 이하인 것으로 할 수 있다. 또한, 본 실시 형태에 따른 경화체는 상기 경화체 내에 포함되는 비스무트 성분을 상기 경화체의 전체 질량에 대해 5~40질량%로 할 수 있다.

[0143] [경화체 및 적층체의 포토크로믹 특성]

- [0144] 포토크로믹 화합물을 이용한 경우의 포토크로믹 특성의 지표로서는, 1) 착색 전후에 가장 광흡수가 큰 파장인 최대 흡수 파장( $\lambda_{max}$ ) 및 흡수 스펙트럼과 관련된 색조, 2) 최대 흡수 파장에서의, 120초간 광조사 후의 흡광도 $\{\epsilon(120)\}$ 와 광조사 전의 흡광도 $\{\epsilon(0)\}$ 의 차인 발색 농도 $\{\epsilon(120)-\epsilon(0)\}$ , 3) 120초간의 광조사 후, 광의 조사를 멈추었을 때 시료의 최대 흡수 파장에서의 흡광도가  $\{\epsilon(120)-\epsilon(0)\}$ 의 1/2까지 저하되는데 필요한 시간인 퇴색 속도 $[t_{1/2}(\text{sec.})]$ 를 들 수 있다.
- [0145] 상기 1)의 최대 흡수 파장 및 색조는 이용하는 포토크로믹 화합물의 종류 및 양에 따라 적절히 조정하면 된다. 상기 2)의 발색 농도는 너무 강하면 시인성이 크게 저하되는 경우도 있기 때문에, 0.2~1.2인 것이 바람직하고, 0.3~1.1인 것이 보다 바람직하다. 상기 3)의 퇴색 속도는 사용하는 환경이나 기호로 선택하면 되며, 예를 들어 안경 용도이면 퇴색 속도는 빠른 것이 선호된다.
- [0146] [경화체 및 적층체의 용도]
- [0147] 본 실시 형태에 따른 경화체 및 적층체는 납 대신 비스무트 화합물을 사용하고 있기 때문에 안전성이 높고, 충분한 방사선 차단능을 가지며, 착색이 저감되고 광학 재료로서의 투명성이 높은 동시에, 실용적인 기계적 특성을 갖는다. 때문에, 본 실시 형태에 따른 경화체 및 적층체는 방사선 방호 재료로서, 의료 용도 등의 X선 방호용 안경 렌즈, 쉴드재, 칸막이, 관측창 등에서 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 포토크로믹 화합물을 이용한 경우, 태양광과 같은 자외선을 포함하는 광의 차단능도 겸비하여, 특히 옥외에서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0148] **실시예**
- [0149] 이하, 실시예 및 비교예를 이용하여 본 발명을 상세히 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0150] 본 실시예에서의 분석 방법 및 측정 방법은 이하와 같다.
- [0151] <인산 에스테르 결합 비스무트 화합물의 분석 방법>
- [0152] · IR 측정
- [0153] 푸리에 변환 적외 분광 광도계(퍼킨엘머(PerkinElmer)사 제품, Spectrum One)를 이용했다. 1회 반사의 ATR법, 4회의 적산에 의해 측정했다.
- [0154] · TG-DTA 측정
- [0155] 시차열 열중량 동시 측정 장치(가부시키가이샤 리가쿠(Rigaku Corporation) 제품, TG8120)를 이용했다. 공기 기류하, 실온부터 500℃까지, 승온 속도 10℃/분으로 주사했다.
- [0156] · 라만 산란 측정
- [0157] 현미 라만 분광 장치(니혼분코 가부시키가이샤(JASCO Corporation) 제품, NRS-7100)를 이용했다. 샘플의 여기(勵起)에는 532 nm 레이저, 대물 렌즈 100배, 600 line/mm의 그레이팅,  $\phi 25 \mu\text{m}$ ,  $\phi 4000 \mu\text{m}$ 의 애퍼처를 각각 이용하여, 노광 시간 20초 $\times$ 2로 측정했다.
- [0158] ·  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR 측정
- [0159] 핵자기 공명 장치(가부시키가이샤 JEOL RESONANCE 제품, JNM-ECA400II)를 이용했다. 용매로는 중(重)아세트산을 이용하여, 시료 농도 1질량%로 측정했다.
- [0160] · XPS 측정
- [0161] X선 광전자 분광 장치(알박파이 가부시키가이샤(ULVAC-PHI, Inc.) 제품, ESCA5701ci/MC)를 이용했다. X선원으로는 단색화 Al-K $\alpha$ (14kV-330W)를 이용했다. 애퍼처 지름은  $\phi 800 \mu\text{m}$ , 광전자 취출 각도는 45°로 했다. 시료를 마노 유발로 분쇄하고, 얻어진 분말을 카본 테이프를 기판에 고정하여 측정 챔버에 도입하고 측정했다.
- [0162] · MALDI-TOF-MS(매트릭스 지원 레이저 이탈 이온화-비행 시간형 질량 분석) 측정
- [0163] Bruker사 제품의 rapiflex TOF/TOF형을 이용했다. 매트릭스로서 CHCA( $\alpha$ -cyano-4-hydroxycinnamic acid), DIT(Dithranol), DHB(2, 5-Dihydroxybenzoic acid)를 이용하고, 양이온화제로서 트리플루오로 아세트산 나트륨을 이용했다. Reflector/Positive 모드로 측정하고, 질량 범위는 m/z 20~4000으로 했다.
- [0164] <경화성 조성물의 점도 측정>

- [0165] 경화성 조성물의 점도 측정은 캐논 펜스케(cannon-fenske) 점도계에 의해 25℃에서의 동점도를 측정하고, 밀도를 곱함으로써 수행했다. 혹은, E형 점도계(Brookfield사 제품, Rheometer RST)를 이용하여 25℃에서 측정했다.
- [0166] <경화체 및 적층체의 물성 측정>
- [0167] 경화성 조성물을 열중합하여, 2 mm 두께의 경화체(플레이트)를 제작하고, 이하와 같이 물성을 측정했다.
- [0168] · 방사선(X선) 차단능
- [0169] 얻어진 경화체의 X선 차단능은 이하와 같이 평가했다. 우선, JIS T 61331-1 '진단용 X선에 대한 방호용구-제1부: 재료의 감약 특성 결정 방법'에 준거하여, 투과 X선량을 측정했다. X선 장치로서는 엑슬론 인터내셔널(YXLON International)사 제품 MG-45형을 이용하였으며, X선관 전압은 120 kV, 관 전류 12.5 mA로 하고, 부가 여과판으로 2.5 mm Al를 이용했다. X선관 초점에서 시료까지의 거리는 600 mm, 시료에서 측정기까지의 거리는 900 mm로 하고, 측정기로는 전리(電離) 챔버 조사선량률계(도요메딕 가부시키가이샤(TOYO MEDIC CO., LTD.) 제품, RAMTEC-Solo형 A4 프로브)를 이용했다. X선 차단능은 상당하는 납판으로 한 경우의 두께(mm)인 납당량(mmPb)으로 평가했다.
- [0170] · 내충격성
- [0171] 얻어진 경화체의 내충격성을 평가하기 위해 낙구 시험을 수행했다. 내경 25 mm, 외경 32 mm, 높이 25 mm의 튜브 위에 접합한 두께 3 mm이고 동일 지름의 NBR 소재의 지지 링 위에 정지(靜置)한 판형 경화체에 대해, 4.5 g, 6.9 g, 14 g, 16 g, 32 g, 50 g, 67 g, 80 g, 95 g, 112 g, 130 g, 151 g, 174 g, 198 g, 225 g, 261 g의 강구(鋼球)를 1.27 m의 높이에서, 전자석을 이용한 낙하 장치를 이용해 가벼운 것부터 순서대로 낙하시켰다. 샘플에 금이나 파단이 생긴 1개 전의 강구의 무게를 내충격 최대값으로 했다.
- [0172] · 표면 경도
- [0173] 경화체의 표면 경도의 측정에는 아카시(Akashi) 로크웰 경도 시험기 AR-10을 이용했다.
- [0174] · 포토크로믹 특성
- [0175] 하마마츠포토닉스 가부시키가이샤(Hamamatsu Photonics K.K.) 제품 크세논 램프 L-2480(300 W) SHL-100을 에어로마스 필터(코닝사 제품)를 통해 20℃±1℃, 경화체 또는 적층체 표면에서의 빔 강도가 365 nm=2.4 mW/cm<sup>2</sup>, 245 nm=24 μW/cm<sup>2</sup>로 120초간 조사하여 발색시키고, 이하의 방법으로 경화체 또는 적층체의 포토크로믹 특성을 평가했다.
- [0176] [1-1] 최대 흡수 파장(λmax):
- [0177] 가부시키가이샤 오오츠카덴시코교(Otsuka Electronics Co.,Ltd.) 제품 분광 광도계(순간 멀티채널 포토디텍터 MCPD1000)에 의해 구한 발색 후의 최대 흡수 파장이다. 이 값은 발색 시의 색조에 관계된다.
- [0178] [1-2] 발색 색조:
- [0179] 옥외에서 발색시켜, 발색 색조를 육안으로 평가했다.
- [0180] [2] 발색 농도{ε(120)-ε(0)}:
- [0181] 최대 흡수 파장에서의, 120초간의 광조사 후의 흡광도{ε(120)}와 광조사 전의 흡광도{ε(0)}의 차를 발색 농도로 했다.
- [0182] [3] 퇴색 속도[t1/2(sec.)]:
- [0183] 최대 흡수 파장에서의 120초간의 광조사 후, 광의 조사를 멈추었을 때, 시료의 최대 흡수 파장에서의 흡광도 {ε(120)-ε(0)}의 1/2까지 저하되는데 필요한 시간을 퇴색 속도로 했다.
- [0184] 또한, 실시예에서 사용한 화합물의 제조 방법 및 약호는 이하와 같다.
- [0185] (1) 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물
- [0186] 이하의 방법으로 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물을 제조했다.
- [0187] 차살리실산 비스무트(III) 94.27 g(Sigma-Aldrich사 제품, 비스무트 환산 260.35 mmol), 비스[(2-메타크릴로일옥시에틸)포스페이트와 (2-메타크릴로일옥시에틸)포스페이트의 혼합물 33.06 g(다이하치카가쿠코교 가부시키가

이샤(DAIHACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 제품, MR-200, 인산가로서 162.04 mmol), 디페닐-2-메타크릴로일 옥시에틸포스페이트 33.09 g(다이하치가가쿠코고 가부시키가이샤 제품, MR-260, 91.33 mmol), 중합 금지제로서의 디부틸 하이드록시 톨루엔(BHT, 후지필름 와코순야쿠 가부시키가이샤(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation) 제품, 특급 시약) 6.17 g을 1000 mL 가지형 플라스크에 넣고 톨루엔 750 mL를 가했다. 이것을 배스형 소니케이터로 초음파 분산시켜 백탁 용액으로 했다.

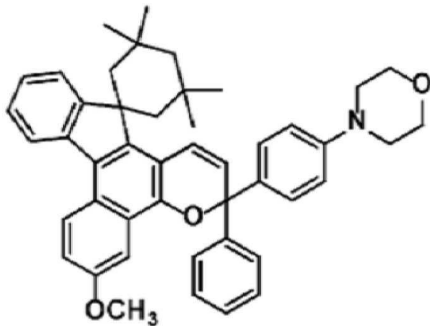
[0188] 얻어진 백탁 용액을 Dean-Stark 트랩을 장착한 1000 mL 4구 플라스크로 옮기고, 유욕을 이용하여 130°C에서 가열 교반하면서 반응을 수행하고, 생성된 물을 계(系) 외로 제거했다. 물의 생성이 없어진 시점을 반응 종점으로 했다. 담황색 침전이 약간 생긴 담황 산란 용액을 얻었다.

[0189] 이 용액을 진공 에바포레이터에 의해 250 mL로 농축했다. 알루미늄 분말 8 g을 가하고 하룻밤 정치한 후, 5B 여과지로 흡인 여과를 수행했다. 얻어진 담황 산란 여과액에 활성탄(Norit사 제품, DarcoG60) 3 g을 가하고, 23830×g으로 8시간 원심 분리기에 넣었다. 원심 상청을 0.2 μm의 멤브레인 필터에 의해 가압 여과하여, 담황색 투명 여과액을 얻었다. 이 용액으로부터 진공 에바포레이터에 의해 용매를 증류 제거하고, 아세톤 250 mL에 재용해했다. 얻어진 담황 용액에 활성탄(Norit사 제품, Norit SX-Plus) 3 g을 가하고, 23830×g으로 12시간 원심 분리기에 넣었다. 원심 상청을 구멍 지름 0.2 μm의 멤브레인 필터에 의해 가압 여과하여, 담황색 투명 여과액을 얻었다. 얻어진 여과액을 진공 에바포레이터에 의해 100 mL까지 농축했다. 이 아세톤 용액을 교반하, 1000 mL의 코니컬 비커에 넣은 800 mL의 헥산에 투입했다. 발생한 백색 침전을 5B 여과지를 이용한 흡인 여과에 의해 여과하여 취하고, 얻어진 고체를 진공 건조했다. 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물을 백색 분말로서 64.40 g 취득했다. 합성의 확인은 상기 <sup>1</sup>H-NMR 측정법에 의해 수행했다. 얻어진 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물의 구조는 상기 식 (4)에서, b=u=v=w=0.6이라고 하는 구조였다.

[0190] (2) 포토크로믹 화합물

[0191] · PC1

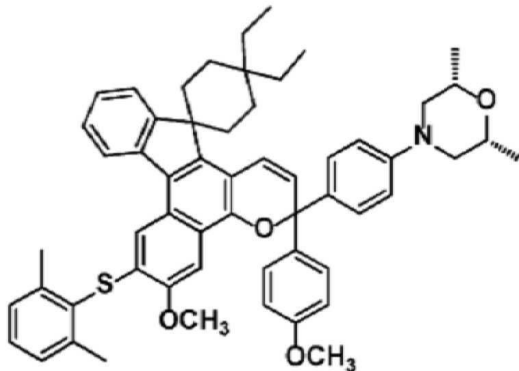
[0192] [화학식 13]



[0193]

[0194] · PC2

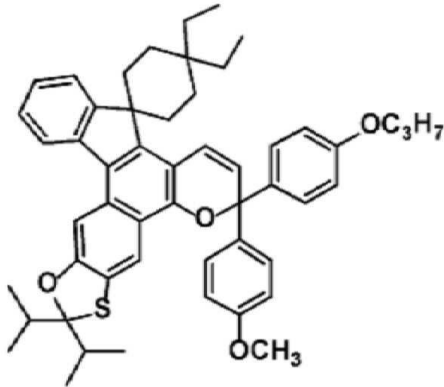
[0195] [화학식 14]



[0196]

[0197] · PC3

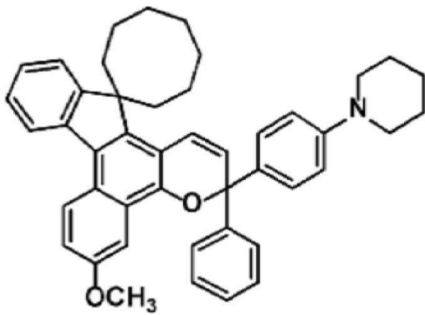
[0198] [화학식 15]



[0199]

[0200] · PC4

[0201] [화학식 16]



[0202]

[0203] (3) 라디칼 중합성 단량체

[0204] (니트릴 화합물)

[0205] · 아크릴로니트릴

[0206] (그 외 라디칼 중합성 단량체)

[0207] · 스티렌

[0208] · BPE-100: 에톡시화 비스페놀 A 디메타크릴레이트(E02.6 mol)(신나카무라카가쿠코교 가부시키키가이샤(Shin Nakamura Chemical Co., Ltd.) 제품)

[0209] · BPE-500: 에톡시화 비스페놀 A 디메타크릴레이트(E010 mol)(신나카무라카가쿠코교 가부시키키가이샤 제품)

[0210] · C6DA: 1, 6-헥산디올 디메타크릴레이트(후지필름 와코준야쿠 가부시키키가이샤 제품)

[0211] · TMPT: 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트(신나카무라카가쿠코교 가부시키키가이샤 제품)

[0212] · 9G: 노나에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(신나카무라카가쿠코교 가부시키키가이샤 제품)

[0213] · M1: 2, 2-비스(4-메타크릴로일옥시폴리에틸렌 글리콜 페닐)프로판(평균 분자량 776)

[0214] · M2: 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(평균 분자량 532)

[0215] · M3: 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트

[0216] · M4: 폴리에스테르 올리고머 헥사아크릴레이트(다이셀올넥스 가부시키키가이샤(DAICEL-ALLNEX LTD.), EB-1830)

- [0217] · M5: 글리시딜 메타아크릴레이트
- [0218] · M6:  $\gamma$ -메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란
- [0219] (4) 중합 개시제
- [0220] · 2, 2'-아조비스(2, 4-디메틸발레로니트릴(V-65))
- [0221] · IN1: 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤
- [0222] · IN2: 비스(2, 6-트리메톡시벤조일)-2, 4, 4-트리메틸펜틸포스핀 옥사이드
- [0223] (5) 그 외 배합제(광안정제)
- [0224] · LS765: 비스(1, 2, 2, 6, 6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트 · NMDEA: N-메틸 디에탄올아민
- [0225] <실시에 1>
- [0226] 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물(표에서는 '비스무트 화합물'이라고 기재) 70질량부에, 아크릴로니트릴 15질량부, 스티렌 15질량부를 가하고 균일하게 용해하여, 경화성 조성물을 얻었다. 이 경화성 조성물의 점도는 80 mPa·s였으며, 주형에 의한 피상 중합을 바람직하게 수행할 수 있는 점도였다. 이 경화성 조성물에 추가로 2, 2'-아조비스(2, 4-디메틸발레로니트릴(V-65)) 0.6질량부를 가하고 완전히 용해시켰다. 이어서, 이 경화성 조성물을 진공 펌프에 의해 감압하에 두어, 용존 산소를 제거했다. 그 후, 이 경화성 조성물을 2 mm 두께의 유리 몰드 내에 주입하고, 최고 온도 90℃, 4시간으로 중합을 수행하여, 담황색 투명 경화체를 얻었다. 얻어진 경화체의 두께는 2.38 mm였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0227] <비교예 1>
- [0228] 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물 70질량부에 스티렌 30질량부를 가하고 균일하게 용해한 이외는, 실시예 1과 동일한 조작을 수행했다. 얻어진 경화성 조성물의 점도는 400 mPa·s였으며, 주형에 의한 피상 중합을 바람직하게 수행할 수 없는 점도였다. 또한, 얻어진 경화체는 담황색의 투명한 것이었다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0229] <실시에 2>
- [0230] 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물 70질량부에 아크릴로니트릴 30질량부를 가하고 균일하게 용해한 이외는, 실시예 1과 동일한 조작을 수행했다. 얻어진 경화성 조성물의 점도는 45 mPa·s였으며, 주형에 의한 피상 중합을 바람직하게 수행할 수 있는 점도였다. 또한, 얻어진 경화체는 진한 등색의 투명한 것이었다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0231] <실시에 3>
- [0232] 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물 77질량부에 아크릴로니트릴 11질량부 및 스티렌 12질량부를 가하고 균일하게 용해한 이외는, 실시예 1과 동일한 조작을 수행했다. 얻어진 경화성 조성물의 점도는 150 mPa·s였으며, 고농도의 비스무트를 포함하고 있음에도 불구하고 주형에 의한 피상 중합을 바람직하게 수행할 수 있는 점도였다. 또한, 얻어진 경화체는 담황색의 투명한 것이었다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0233] <비교예 2>
- [0234] 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물 77질량부에 스티렌 23질량부를 가하고 균일하게 용해시키려고 했지만, 겔상이 되어 기포를 제거할 수 없어, 점도 측정을 할 수 없었다. 때문에 경화체는 제작하지 않았다.

표 1

[0235]	비스무트 화합물 (질량부)	아크릴로니트릴 (질량부)	스티렌 (질량부)	점도 (mPa·s)	착색
실시에 1	70	15	15	80	담황색 투명
비교예 1	70	-	30	400	담황색 투명
실시에 2	70	30	-	45	진한 등색 투명
실시에 3	77	11	12	150	담황색 투명
비교예 2	77	-	23	측정하지 못함	-

[0236] 표 1에 나타내는 바와 같이, 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물과 니트릴 화합물을 함유하는 경화성 조성물은 주형에 의한 괴상 증합을 바람직하게 수행할 수 있는 점도가 되었지만, 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물과 스티렌의 2성분계에서는 점도가 충분히 낮지 않았다.

[0237] <실시예 4~13>

[0238] 표 2에 나타낸 조성으로 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물, 아크릴로니트릴 및 그 외 라디칼 중합성 단량체를 가하고 균일하게 용해한 이외는, 실시예 1과 동일한 조작을 수행하고, 낙구 시험 및 로크웰 경도 측정을 수행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

[0239]

	비스무트 화합물 (질량부)	아크릴로 니트릴 (질량부)	그 외 라디칼 중합성 단량체 (질량부)	내충격 최대값 (g)	로크웰 경도
실시예 4	70	7.5	스티렌(12.5) BPE-500(10)	32	98
실시예 5	70	12.5	스티렌(7.5) BPE-500(10)	112	96
실시예 6	70	15	스티렌(5) BPE-500(10)	198	97
실시예 7	70	5	스티렌(15) 9G(10)	32	91
실시예 8	70	7.5	스티렌(12.5) 9G(10)	50	94
실시예 9	70	9	스티렌(11) 9G(10)	130	95
실시예 10	70	10	스티렌(10) 9G(10)	151	95
실시예 11	70	11	스티렌(9) 9G(10)	261 이상	98
실시예 12	70	12.5	스티렌(7.5) 9G(10)	174	103
실시예 13	70	15	스티렌(5) 9G(10)	67	106

[0240] <실시예 14~28>

[0241] 표 3에 나타낸 조성으로 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물, 메타크릴로니트릴 및 그 외 라디칼 중합성 단량체를 가하고 균일하게 용해하고, 중합 속도 조절을 위해 메틸스티렌 다이머를 0.3질량부 가한 이외는, 실시예 1과 동일한 조작을 수행하고, 낙구 시험을 수행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

[0242]

	비스무트 화합물 (질량부)	메타크릴로 니트릴 (질량부)	그 외 라디칼 중합성 단량체 (질량부)	내충격 최대값 (g)
실시예 14	70	13	스티렌(15) 9G(10)	67
실시예 15	70	12	메타크릴산 메틸(5.7) 9G(12)	50
실시예 16	70	15	아크릴산 에틸(4.7) 9G(10)	80
실시예 17	70	12	아크릴산-n-부틸(5.7) 9G(12)	95
실시예 18	70	12	아크릴산 메틸(5.7) 9G(12)	50

실시예 19	70	12	미르센(5.7) 9G(12)	112
실시예 20	70	12	아크릴산-2-메톡시에틸(5.7) 9G(12)	151
실시예 21	70	14	아크릴산메톡시트리에틸렌 글리콜(3.7) 9G(12)	67
실시예 22	70	12	아크릴산에틸렌 글리콜 페닐 에테르(5.7) 9G(12)	50
실시예 23	70	12	CR-39(5.7) 9G(12)	67
실시예 24	70	14	아세토아세트산 알릴(3.7) 9G(12)	67
실시예 25	70	14	4-하이드록시부틸비닐(5.7) 9G(10)	50
실시예 26	70	16	시아노아세트산 알릴(5.7) 9G(8)	32
실시예 27	70	12	아크릴산하이드록시프로필(5.7) 9G(12)	50
실시예 28	70	12	아크릴산2-(2-에톡시에톡시)에틸(5.7) 9G(12)	80

- [0243] 표 2, 3에 나타내는 바와 같이, 실시예 4-28에서는, 내충격 최대값이 30 g 이상, 로크웰 경도가 80 이상으로 높은 내충격성 및 표면 경도를 가지고 있어, 보호 안경으로서 바람직하게 사용 가능했다.
- [0244] 아울러, 실시예 1~28의 경화체에 대해 120 keV의 X선 차단 실험을 수행했는데,  $0.12 \pm 0.04$  mmPb의 납 당량이었다.
- [0245] <실시예 29: 포토크로믹 적층체>
- [0246] 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물 70질량부, 스티렌 10질량부, 아크릴로니트릴 10질량부 및 노나에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(신나카무라카가쿠코교 가부시키가이샤 제품) 10질량부를 균일하게 용해했다. 얻어진 조성물에 2, 2'-아조비스(2, 4-디메틸발레로니트릴) 0.6질량부를 가하고 완전히 용해시켜, 경화성 조성물을 얻었다. 이어서, 이 경화성 조성물을 진공 펌프에 의해 감압하에 두어, 용존 산소를 제거했다. 그 후, 이 경화성 조성물을 2 mm 두께의 공극이 되도록 조정하고 점착 테이프로 고정된 직경 7 cm의 2매의 원반 유리 몰드의 사이에 주입하고, 최고 온도 90℃, 4시간으로 중합을 수행하여, 담황색 투명 경화체를 얻었다. 얻어진 경화체의 두께는 2.01 mm였다.
- [0247] 한편, 포토크로믹 경화성 조성물은 이하와 같이 조제했다. 중합성 화합물이 M1:M2:M3:M4:M5:M6=43:15:15:10:10:7의 질량비가 되도록 조정하고, 중합성 화합물 100질량부에 대해 포토크로믹 화합물 PC1: 1.2질량부, PC2: 0.4질량부, PC3: 1.2질량부, 중합 개시제 IN1: 0.375질량부, IN2: 0.125질량부, 그 외 배합제로서 광안정제인 LS765: 5질량부, NMDEA: 3질량부를 가하고 충분히 혼합하여, 포토크로믹 경화성 조성물을 얻었다. 이 포토크로믹 경화성 조성물의 점도를 E형 점도계를 이용하여 25℃에서 측정했는데, 점도는 120 mPa·s였으며, 스핀 코팅을 바람직하게 할 수 있는 점도였다.
- [0248] 계속해서, 상기 방법으로 얻어진 포토크로믹 경화성 조성물: 2 g을 MIKASA 제품 스핀 코터 1H-DX2를 이용하여 상기 경화체의 표면에 스핀 코팅했다. 스핀 코팅의 조건은 포토크로믹 경화성 조성물의 경화 후에 얻어지는 포토크로믹 경화체의 두께가  $40 \pm 1$  μm가 되도록 조정했다. 이어서, 포토크로믹 경화성 조성물을 표면에 스핀 코팅한 경화체를 질소 가스 분위기 속에서, 경화체 표면의 파장 405 nm에서의 출력이 200 mW/cm<sup>2</sup>가 되도록 조정한 퓨전 UV 시스템즈사(FUSION UV SYSTEMS, INC.) 제품 D 밸브를 탑재한 F3000SQ를 이용하여, 90초간 광조사하여, 포토크로믹 경화성 조성물을 경화시켰다. 그 후, 100℃의 항온기로 1시간의 가열 처리를 수행함으로써 적층체를 얻었다.
- [0249] 얻어진 적층체의 방사선(X선) 차단능은  $0.10 \pm 0.04$  mmPb의 납 당량이었다. 또한, 포토크로믹 특성은 최대 흡수 파장이 588 nm, 발색 농도가 0.9, 발색 색조가 고동색, 퇴색 속도가 62 sec.였다.

- [0250] <실시예 30: 포토크로믹 화합물을 함유하는 경화체>
- [0251] 인산 에스테르 결합 비스무트 화합물 70질량부, 스티렌 9질량부, 아크릴로니트릴 9질량부, 노나에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(신나카무라카가쿠코교 가부시키키가이샤 제품) 12질량부를 가하고 균일하게 용해했다. 얻어진 조성물 100질량부에 대해, 포토크로믹 화합물 PC1: 0.017질량부, PC2: 0.01275질량부, PC3: 0.034질량부, PC4: 0.00425질량부를 가하고, 추가로 2, 2'-아조비스(이소낙산): 0.4질량부를 가하고 용해시켜, 포토크로믹 화합물을 함유하는 경화성 조성물을 얻었다. 이어서, 이 경화성 조성물을 진공 펌프에 의해 감압하에 두어, 용존 산소를 제거했다. 그 후, 이 경화성 조성물을 2 mm 두께의 공극이 되도록 조정하고 점착 테이프로 고정된 직경 7 cm의 2매의 원반 유리 몰드의 사이에 주입하고, 최고 온도 90℃, 4시간으로 중합을 수행하고, 몰드로부터 이형 후, 100℃에서 2시간 어닐링을 수행함으로써, 갈색 투명한 경화체를 얻었다. 얻어진 경화체의 두께는 2.03 mm였다.
- [0252] 얻어진 경화체의 방사선(X선) 차단능은  $0.10 \pm 0.04$  mmPb의 납 당량이었다. 또한, 포토크로믹 특성은 최대 흡수 파장이 598 nm, 발색 농도가 0.45, 발색 색조가 고동색, 퇴색 속도가 74 sec.였다.