



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **131021** (13) **C2**
(51) МПК

B32B 7/023 (2019.01)
B32B 27/18 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
G21F 1/12 (2006.01)
G21F 1/10 (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01)
C08F 220/30 (2006.01)
C08F 220/44 (2006.01)
C08F 230/02 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)
G21F 7/03 (2006.01)
A61F 9/02 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2023 00361	(72) Винахідник(и):	Кавасакі Такайосі (JP), Такенака Дзюндзі (JP), Момода Дзюндзі (JP)
(22) Дата подання заявки:	13.07.2021	(73) Володілець (володільці):	ТОКУЯМА КОРПОРЕЙШН, 1-1, Mikage-cho, Shunan-shi, Yamaguchi 7458648, Japan (JP)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	16.07.2026	(74) Представник:	Кукшина Тетяна Архипівна, реєстр. №88
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	2020-122700, 2020-133195	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	WO 2019/177084 A1, 19.09.2019 JP 2002333478 A, 22.11.2002 JP 2005082507 A, 31.03.2005 JP 6356510 A, 11.03.1988 JP 6372768 A, 02.04.1988 WO 2015/051196 A1, 09.04.2015 JP 2006070033 A, 16.03.2006 JP 2020094128 A, 18.06.2020 US 4835231 A, 30.05.1989 US 10026513 B2, 17.07.2018 WO 2019/177084 A1, 19.09.2019
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	17.07.2020, 05.08.2020		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	JP, JP		
(41) Публікація відомостей про заявку:	26.07.2023, Бюл.№ 30		
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	15.07.2026, Бюл.№ 28		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	РСТ/JP2021/026295, 13.07.2021		

(54) ЗДАТНА ДО ТВЕРДІННЯ КОМПОЗИЦІЯ ТА ЇЇ ЗАТВЕРДІЛА ФОРМА

(57) Реферат:

Винахід представляє здатну до твердіння композицію, яка містить сполуку вісмуту, в якій естер фосфорної кислоти, який має (мет)акрилоїлну групу, зв'язаний з вісмутом, та нітрильну сполуку, яка має здатний до радикальної полімеризації вуглець-вуглецевий подвійний зв'язок; затверділу форму, яку отримують шляхом твердіння цієї здатної до твердіння композиції;

UA 131021 C2

багатошаровий виріб, який складається з вищеписаної затверділої форми та затверділої форми, яку отримують шляхом твердіння фотохромної здатної до твердіння композиції; та радіаційнозахисний матеріал, який є утвореним з вищеписаної затверділої форми або вищеписаного багатошарового виробу.

Галузь техніки

Винахід стосується нової здатної до твердіння композиції, що містить сполуку вісмуту, та нового затверділого продукту, отриманого шляхом твердіння здатної до твердіння композиції.

Попередній рівень техніки

5 Серйозною проблемою є те, що катаракта спричиняється впливом рентгенівських променів на кристалик очного яблука, та є бажаним створити оптичний матеріал, який ефективно захищає від рентгенівських променів. Хоча свинцеве скло, яке зазвичай відоме як такий оптичний матеріал, має високу здатність екранувати рентгенівське випромінювання, проблема полягає в тому, що його регулярне використання ускладнене через велику питому вагу. Використання так званого легкого екрануючого матеріалу є достатнім для захисту тіла людини від блукаючих рентгенівських променів, які мають опосередкований вплив через відбиття або дифузію, відмінний від прямого падіння рентгенівського випромінювання. Відповідно, також використовується матеріал для оптичного екранування з легкого свинцевого акрилу. Однак свинець є шкідливим для навколишнього середовища, тому дуже бажаною є альтернатива, яка не передбачає використання свинцю навіть для легких екрануючих матеріалів.

10 Серед багатьох металевих елементів, таких як барій, сурма, олово та вольфрам, наведених як кандидати на заміщення свинцю, вивчалися матеріали, що містять вісмут. Вісмут, який давно використовується як шлунково-кишковий лікарський засіб, має високу здатність екранувати рентгенівське випромінювання, а також не є шкідливим для людського організму та є прийнятним як замітник свинцю.

Наприклад, як спосіб отримання матеріалу, що містить вісмут, відомим є спосіб безпосереднього замішування вісмуту або неорганічної сполуки вісмуту в органічний матеріал (дивіться Патентний документ 1). Відповідно до способу вісмут або неорганічна сполука вісмуту може бути змішана з різними органічними матеріалами.

25 Однак даний спосіб має можливість для вдосконалення, оскільки вісмут або неорганічну сполуку вісмуту потрібно сильно замішувати в органічний матеріал для достатньої дисперсії. Крім того, оскільки отриманий в результаті матеріал є кольоровим та непрозорим, він не може використовуватися для захисних окулярів тощо.

Відомо, що органічна група координується з вісмутом, щоб полегшити дисперсію вісмуту в органічному матеріалі (дивіться Патентний документ 2, Непатентні документи 1 і 2). Сполука з органічною групою, координованою з вісмутом, має покращену сумісність з органічним матеріалом, що дозволяє легко диспергувати сполуку в органічному матеріалі. Приклади органічної групи, яка має координуватися з вісмутом, включають алкільну групу, арильну групу (дивіться патентний документ 2) та поліетиленгліколевий ланцюг (дивіться непатентні документи 1 та 2).

Для того, щоб отримати матеріал із сполукою вісмуту, диспергованою в органічному матеріалі, легше та ефективніше, переважно використовувати, наприклад, спосіб, який включає змішування мономеру, здатного до радикальної полімеризації, та сполуки вісмуту для отримання здатної до твердіння композиції, та потім полімеризацію здатної до твердіння композиції з отриманням затверділого продукту.

Однак, оскільки сполука з органічною групою, координованою з вісмутом, не має здатної до полімеризації групи, здатної брати участь у полімеризації мономеру, здатного до радикальної полімеризації, коли дана сполука використовується, в деяких випадках ніякий затверділий продукт не може бути отриманий через недостатню полімеризацію здатної до твердіння композиції.

Для диспергування вісмуту в затверділому продукті з використанням здатної до твердіння композиції, що містить здатний до радикальної полімеризації мономер, можливим є використання сполуки зі здатною до полімеризації групою, такої як (мет)акрилова кислота, координована з вісмутом (дивіться Непатентний документ 3 та Патентний документ 3).

50 Сполука, описана в непатентному документі 3, включає диметилсульфоксид (ДМСО), координований на додаток до (мет)акрилової кислоти, який має чудову розчинність. Однак, через вміст ДМСО, сполука, описана в непатентному документі 3, має труднощі з високим ступенем перехресного зшивання (полімеризації), що залишається для вдосконалення. Крім того, в непатентному документі 3, показаним є лише виробництво затверділого продукту шляхом співполімеризації з метилметакрилатом в диметилформаміді (ДМФ). В результаті дослідження, проведеного авторами представленого винаходу, було виявлено, що внаслідок полімеризації в розчині затверділому продукту важко містити вісмут у високій концентрації.

Тим часом сполука, описана в патентному документі 3, містить зв'язану саліцилову кислоту на додаток до (мет)акрилової кислоти. Однак, відповідно до дослідження, проведеного авторами представленого винаходу, було виявлено, що сполука має надзвичайно низьку

розчинність у звичайних органічних розчинниках, а також в інших мономерів, та як результат, для затверділого продукту важко містити вісмут у високій концентрації. Крім того, було виявлено, що затверділий продукт сполуки, що містить вісмут, змішаної із звичайним мономером, має дуже низьку стійкість до ударів, досягаючи лише міцності, яка дозволяє легко руйнуватися при падінні самого затверділого продукту.

Патентний документ 1: заявка на патент Японії, що не пройшла експертизу, публікація No. 2001-83288

Патентний документ 2: заявка на патент Японії, що не пройшла експертизу (переклад заявки РСТ), публікація No. H10-512877

Патентний документ 3: заявка на патент Японії, що не пройшла експертизу (переклад заявки РСТ), публікація No. 2017-516991

Непатентний документ 1: Materials Chemistry and Physics, Vol.99, pp.174-180 (2006)

Непатентний документ 2: American Journal of Engineering Research, Vol.3, pp.162-165 (2014)

Непатентний документ 3: Chemical Communications, Vol.47, pp.6353-6355 (2011)

Розкриття винаходу

Проблеми, які вирішує винахід

Метою представленого винаходу є створення здатної до твердіння композиції, яка містить здатну до полімеризації сполуку вісмуту, яка має високу розчинність в органічному матеріалі, зокрема, в здатному до радикальної полімеризації мономері, з якого може формуватися затверділий продукт, що має високу прозорість зі зниженим забарвленням, та практичними механічними властивостями, та затверділий продукт, отриманий шляхом твердіння здатної до твердіння композиції.

Засоби вирішення проблем

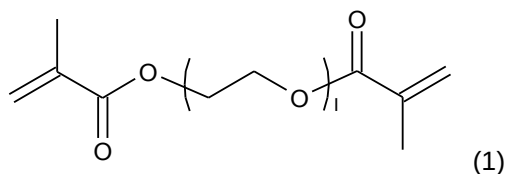
Конкретні засоби для вирішення вищезазначених проблем включають наступні варіанти здійснення.

<1> Здатна до твердіння композиція, що містить: сполуку вісмуту, в якій естер фосфорної кислоти, який має (мет)акрилоїльну групу зв'язується з вісмутом; та нітрильна сполука, яка має здатний до радикальної полімеризації вуглець-вуглецевий подвійний зв'язок.

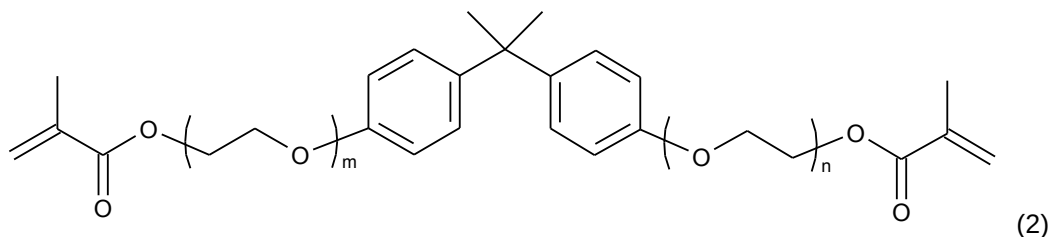
<2> Здатна до твердіння композиція відповідно до <1>, що додатково містить сполуку, яка має один здатний до радикальної полімеризації вуглець-вуглецевий подвійний зв'язок та яка відрізняється від сполуки вісмуту та нітрильної сполуки.

<3> Здатна до твердіння композиція відповідно до <1> або <2>, в якій сполука вісмуту включає сполуку вісмуту, в якій саліцилова кислота або (мет)акрилова кислота та естер фосфорної кислоти, що має (мет)акрилоїльну групу, є зв'язаними з вісмутом.

<4> Здатна до твердіння композиція відповідно до будь-якого одного з <1> - <3>, що додатково містить щонайменше одну сполуку, вибрану зі сполук, представлених наступною формулою (1):



у формулі, I являє собою ціле число від 7 до 14, та сполуку, представлену наступною формулою (2):



у формулі, n та m кожен незалежно являють собою ціле число від 1 до 15, та n+m = від 2 до 30.

<5> Здатна до твердіння композиція відповідно до будь-якого одного з <1> - <4>, що додатково містить фотохромну сполуку.

<6> Затверділий продукт, отриманий шляхом твердіння здатної до твердіння композиції відповідно до будь-якого одного з <1> - <5>.

<7> Багатошаровий виріб, що включає затверділий продукт, отриманий шляхом твердіння здатної до твердіння композиції відповідно до будь-якого одного з <1> - <4>, та затверділий продукт, отриманий шляхом твердіння фотохромної здатної до твердіння композиції, що містить фотохромну сполуку.

<8> Радіаційно-захисний матеріал, що включає затверділий продукт відповідно до <6> або багатошаровий виріб відповідно до <7>.

Ефекти винаходу

Відповідно до представленого винаходу, передбаченими є здатна до твердіння композиція, яка містить здатну до полімеризації сполуку вісмуту, яка має високу розчинність в органічному матеріалі, зокрема у здатному до радикальної полімеризації мономері, з чого може формуватися затверділий продукт, який має високу прозорість зі зниженим забарвленням, та практичними механічними властивостями, та затверділий продукт, отриманий шляхом твердіння здатної до твердіння композиції.

Переважаючий спосіб здійснення винаходу

Далі в даному документі детально описуються конкретні варіанти здійснення, до яких застосовується представлений винахід.

В представленому описі, якщо не зазначається інше, позначення "від x до y", коли використовую числові значення x та y означає "x або більше та y або менше". Коли одиниця приєднується тільки до числового значення y в позначенні, то передбачається, що одиниця також приєднується до числового значення x.

Крім того, в представленому описі, термін "(мет)акрилоїл" означає як "акрилоїл", та "метакрилоїл". Аналогічно, термін "(мет)акрилова кислота" означає як "акрилову кислоту", так і "метакрилову кислоту".

<<Здатна до твердіння композиція>>

Здатна до твердіння композиція в представленому варіанті здійснення містить сполуку вісмуту, в якій естер фосфорної кислоти, яка має (мет)акрилоїльну групу, зв'язується з вісмутом (далі в даному документі називається також як "сполука зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту") та нітрильну сполуку, яка має здатний до радикальної полімеризації вуглець-вуглецевий подвійний зв'язок.

<Сполука зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту>

Сполука зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту являє собою сполуку, в якій естер фосфорної кислоти, яка має (мет)акрилоїльну групу (далі в даному документі також просто називається як "естер фосфорної кислоти") зв'язується з вісмутом. Сполука має високу розчинність, зокрема, високу розчинність в здатному до радикальної полімеризації мономері в стані розчину, таким чином, що вісмут може міститися у високій концентрації в затверділому продукті, покращуючи фізичні властивості затверділого продукту. Сполука зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту має вищу розчинність в здатному до радикальної полімеризації мономері, ніж вісмуту субсаліцилат, описаний нижче.

До речі, аспект зв'язку між вісмутом та естером фосфорної кислоти, який має (мет)акрилоїльну групу, особливо не є обмежений, та може бути будь-яким з іонного зв'язку та координаційного зв'язку.

Приклади сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту включають сполуку, в якій естер фосфорної кислоти, який є моноестером фосфорної кислоти, який має одну (мет)акрилоїльну групу (наприклад, 2-(метакрилоїлокси)етил дигідрогенфосфат), та сполуку, в якій естер фосфорної кислоти, який є діестером фосфорної кислоти, який має дві (мет)акрилоїльні групи (наприклад, біс[2-(метакрилоїлокси)етил]гідрогенфосфат). Естер фосфорної кислоти може утворюватися з будь-якого одного з моноестеру фосфорної кислоти, який має одну (мет)акрилоїльну групу, та діестеру фосфорної кислоти, який має дві (мет)акрилоїльні групи, або може утворюватися з них обох.

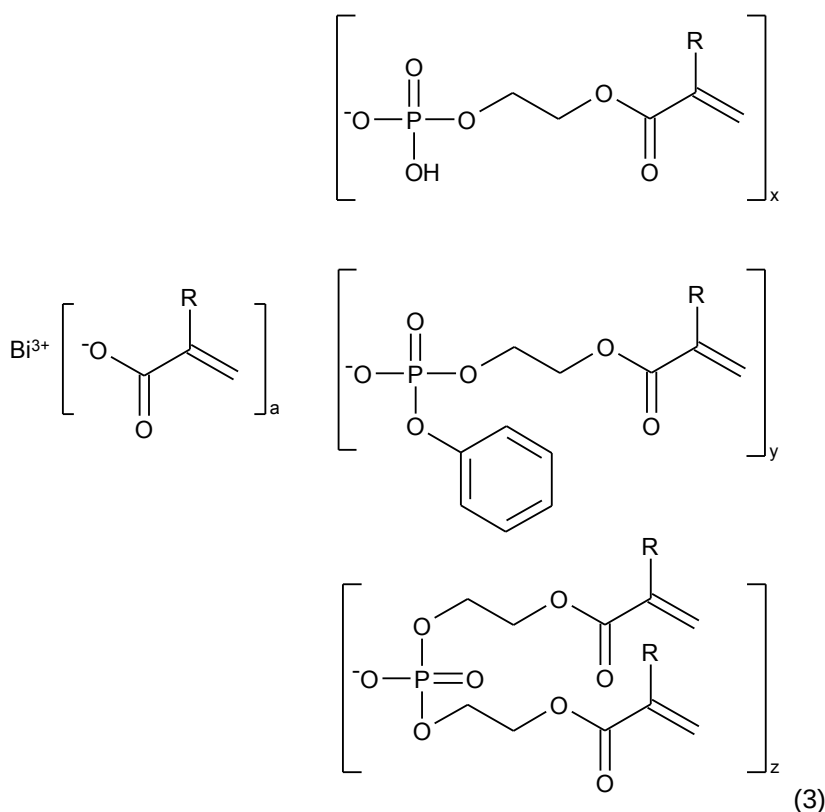
Наступне співвідношення між моноестером фосфорної кислоти, який має одну (мет)акрилоїльну групу, та діестером фосфорної кислоти, який має дві (мет)акрилоїльні групи, які утворюють естер фосфорної кислоти, є переважним для покращення розчинності в здатному до радикальної полімеризації мономері та стримування агрегації компонентів вісмуту. Зокрема, переважним є включення 1 моль естеру фосфорної кислоти, отриманого з моноестеру фосфорної кислоти який має одну (мет)акрилоїльну групу та від 0,05 до 3 моль естеру фосфорної кислоти, отриманого з діестеру фосфорної кислоти, який має дві (мет)акрилоїльні групи. Вміст естеру фосфорної кислоти, отриманого з діестеру фосфорної кислоти більш переважно становить від 0,1 до 2 моль, та ще більш переважно - від 0,15 до 1 моль.

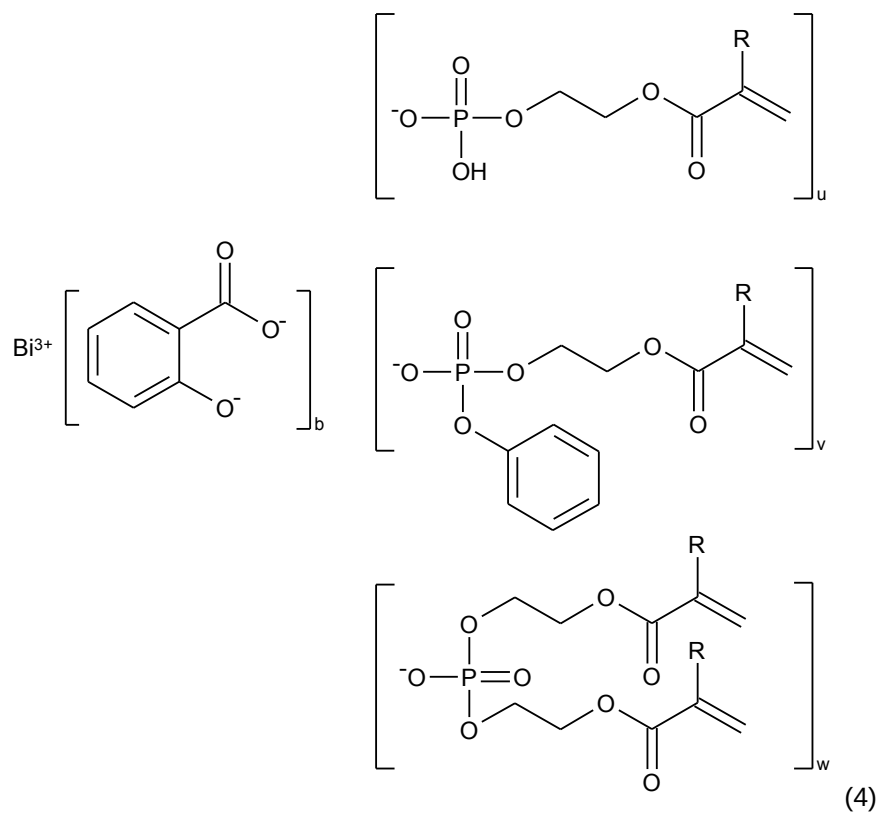
Передбачається, що перевага включення обох груп, що мають одну (мет)акрилоїльну групу, та що мають дві (мет)акрилоїльні групи, полягає в тому, що одна (мет)акрилоїльна група (та, яка має двовалентну фосфатну групу) та інша, яка має дві (мет)акрилоїльні групи (та, яка має одновалентну фосфатну групу) мають прийнятні сайти, з якими зв'язується вісмут, та прийнятні сайти зв'язування є присутніми у співвідношенні від 0,05 до 3 моль естеру фосфорної кислоти, отриманого з того, який має дві (мет)акрилоїльні групи, по відношенню до 1 моля естеру фосфорної кислоти, отриманого з того, який має одну (мет)акрилоїльну групу. Крім того, присутність однієї з двох (мет)акрилоїльних груп у співвідношенні покращує розчинність в здатному до радикальної полімеризації мономері, тоді як концентрація вісмуту зменшується. Як результат, компоненти вісмуту у високій концентрації можуть бути переважно присутніми в добре збалансованому вигляді.

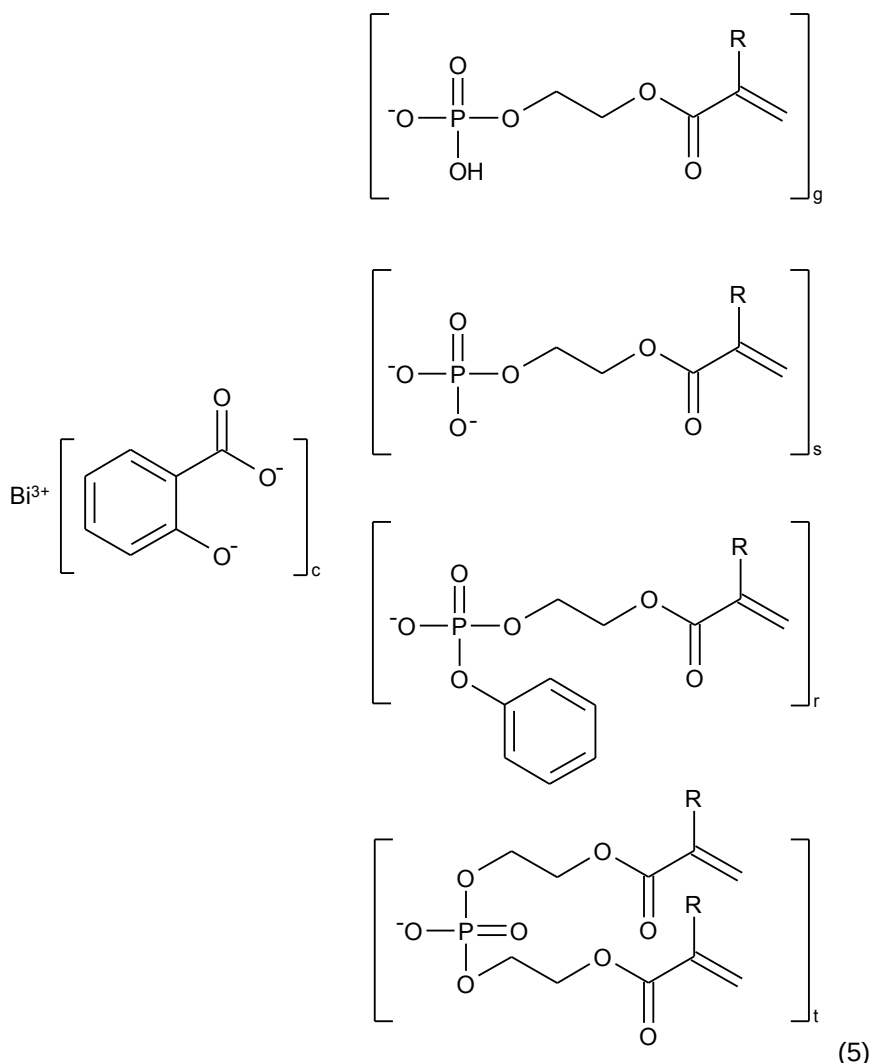
Поки естер фосфорної кислоти є зв'язаним, сполука зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту може мати іншу зв'язану сполуку. Зокрема, саліцилова кислота та/або (мет)акрилова кислота можуть бути додатково зв'язані. У випадку, коли естер фосфорної кислоти та саліцилова кислота та/або (мет)акрилова кислота є зв'язаними з одним і тим же вісмутом для того, щоб покращити розчинність в здатному до радикальної полімеризації мономері, співвідношення між естером фосфорної кислоти та саліциловою кислотою та/або (мет)акриловою кислотою переважно становить від 0,1 до 10 моль саліцилової кислоти та/або (мет)акрилової кислоти по відношенню до 1 моля естеру фосфорної кислоти, більш переважно від 0,1 до 5 моль, ще більш переважно від 0,1 до 1 моль, та особливо переважно від 0,1 до 0,5 моль. До речі, у випадку, коли є присутніми два або більше естерів фосфорної кислоти, діапазон ґрунтується на загальній кількості молей естеру фосфорної кислоти.

Сполука зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту являє собою сполуку, в якій естер фосфорної кислоти, яка має (мет)акрилоїльну групу, зв'язується з вісмутом, та зв'язування естеру фосфорної кислоти, який має (мет)акрилоїльну групу, може досліджуватися за способом їх отримання, або ІЧ, ЯМР (спектроскопії ядерно-магнітного резонансу), MALDI-TOF-MS (матричної лазерної десорбційної/іонізаційної часпролітної мас-спектрометрії), елементного аналізу з використанням енергодисперсного рентгенівського спектрометра (EDS), тощо. Крім того, кількість зв'язків естеру фосфорної кислоти, саліцилової кислоти та (мет)акрилової кислоти є відомими з даних способів.

Переважні приклади сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту включають сполуки, представлені наступними формулами (3)-(5).







У формулі, R кожен незалежно являють собою атом гідрогену або метильну групу. Крім того, у формулі (3), $a+x+y+z=3$, в якій x являє собою кількість молей залишку 2-((мет)акрилоїлоксі)етил-гідрогенфосфату, y являє собою кількість молей залишку феніл 2-((мет)акрилоїлоксі)етилфос-фату, z являє собою кількість молей залишку біс[2-((мет)акрилоїлоксі)етил]фосфату, та a являє собою кількість молей залишку (мет)акрилової кислоти. У формулі (4), $2b+u+v+w=3$, в якій u являє собою кількість молей залишку 2-((мет)акрилоїлоксі)етилгідрогенфосфату, v являє собою кількість молей залишку феніл 2-((мет)акрилоїлоксі)етил-фосфату, w являє собою кількість молей залишку біс[2-((мет)акрилоїлоксі)етил]фосфату, та b являє собою кількість молей залишку саліцилової кислоти. У формулі (5), $2c+q+r+2s+t=3$, в якій q являє собою кількість молей залишку 2-((мет)акрилоїлоксі)етилгідрогенфосфату, r являє собою кількість молей залишку феніл 2-((мет)акрилоїлоксі)етилфос-фату, s являє собою кількість молей залишку 2-((мет)акрилоїлоксі)етилфосфату, t являє собою кількість молей залишку біс[2-((мет)акрилоїлоксі)етил]фосфату та c являє собою кількість молей залишку саліцилової кислоти.

Сполука зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту представлена формулами (3)-(5), може не являти собою окремі сполуки, відповідно, та може являти собою суміш безлічі сполук. У цьому випадку, кількість молей відповідних залишків, описаних вище, являє собою кількість молей всієї суміші.

Для отримання менш забарвленої сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту при низькій температурі, у випадку $a=0$ у формулі (3), переважним є $x:y:z=1:0,05$ до $3:0,5$ до 30 , більш переважним є $x:y:z=1:0,1$ до $2:1$ до 20 , та ще більш переважним є $x:y:z=1:0,15$ до $1:1,5$ до 10 . З точки зору подальшого зменшення забарвлення, $a=0$ та $y=0$ можуть бути задоволені.

У випадку відмінному від $a=0$ у формулі (3), переважним є $a:(x+y+z)$ = від 0,1 до 10:1, більш переважним є $a:(x+y+z)$ = від 0,1 до 5:1, ще більш переважним є $a:(x+y+z)$ = від 0,1 до 1:1, та особливо переважним є $a:(x+y+z)$ = від 0,1 до 5:1. Та навіть в даному випадку, переважним є $x:y:z$ = від 1:0,05 до 3:0,5 до 30, більш переважним є $x:y:z$ = від 1: 0,1 до 2:1 до 20, та ще більш

5 переважним є $x:y:z$ = від 1:0,15 до 1:1,5 до 10.

У формулі (4), у випадку $b=0$, x слід читати як u , y як v , та z як w у приписі.

Крім того, у формулі (4), у випадку відмінному від $b=0$, переважним є $b:(u+v+w)$ = від 1:0,1 до 30, більш переважним є $b:(u+v+w)=1:0,2$ до 20, ще більш переважним є $b:(u+v+w)=1:0,3$ до 10, та особливо переважним є $b:(u+v+w)=1:0,5$ до 5. В даному випадку, переважним є $u:v:w$ = від 1:20

10 до 0,05:40 до 0,1, більш переважним є $u:v:w$ = від 1:10 до 0,1:20 до 0,2, та ще більш переважним є $u:v:w$ = від 1:5 до 0,2:10 до 0,4.

Зокрема, переважним є те, що включеною є сполука, в якій феніл 2-

(метакрилоїлоксі)етилгідрогенфосфат зв'язується з субсаліцилатом вісмуту.

У формулі (5), у випадку $c=0$, переважним є $q:r:s:t$ = від 1:0,1 до 50:0,05 до 20:0,1 до 40, більш переважним є $q:r:s:t=1:0,3$ до 30:0,1 до 10:0,2 до 20, та ще більш переважним є $q:r:s:t$ = від 1:0,5 до 20:0,2 до 5:0,4 до 10.

У випадку відмінному від $c=0$ у формулі (5), переважним є $c:(q+r+s+t)$ = від 1:0,1 до 30, більш переважним є $c:(q+r+s+t)$ = від 1:0,2 до 20, $c:(q+r+s+t)$ = ще більш переважним є 1:0,3 до 10, та особливо переважним є $c:(q+r+s+t)=1:0,5$ до 5. Навіть у цьому випадку, переважним є $q:r:s:t=1:$ від 0,1 до 50:0,05 до 20: від 0,1 до 40, більш переважним є $q:r:s:t=1:0,3$ до 30:0,1 до 10:0,2 до 20, та ще більш переважним є $q:r:s:t=1:0,5$ до 20:0,2 до 5:0,4 до 10.

Вміст сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту по відношенню до загальної кількості здатної до твердіння композиції в представленому варіанті здійснення становить, наприклад, переважно від 5 до 95 мас. %, більш переважно від 10 до 90 мас. %, та ще більш

25 переважно від 15 до 85 мас. %.

Здатна до твердіння композиція в представленому варіанті здійснення може містити сполуку фосфорної кислоти, яка утворюється як побічний продукт під час отримання сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту та сировина, яка не провзаємодіяла, відмінна від сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту.

30 Приклади сполуки фосфорної кислоти, що утворюється як побічний продукт під час отримання, включають димер моноестеру фосфорної кислоти, який має одну (мет)акрилоїльну групу, димер діестеру фосфорної кислоти, який має дві (мет)акрилоїльні групи, та естер вісмуту саліцилату або вісмут (мет)акрилату та фосфорної кислоти.

Приклади сировини, яка не провзаємодіяла включають моноестер фосфорної кислоти, який

35 має одну (мет)акрилоїльну групу, діестер фосфорної кислоти, який має дві (мет)акрилоїльні групи, вісмуту саліцилат та вісмуту (мет)акрилат.

Оскільки видалення сполуки фосфорної кислоти, яка утворюється, як побічний продукт, під час отримання сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту та сировина, яка не провзаємодіяла, вимагає великих промислових зусиль, та сполука фосфорної кислоти, яка

40 утворюється, як побічний продукт, та сировина, яка не провзаємодіяла, сприяють покращенню розчинності в здатному до радикальної полімеризації мономері, переважним є те, що здатна до твердіння композиція в представленому варіанті здійснення містить сполуку фосфорної кислоти, яка утворюється, як побічний продукт, та сировину, яка не провзаємодіяла.

Крім того, здатна до твердіння композиція в представленому варіанті здійснення може містити, наприклад, сполуку, в якій естер фосфорної кислоти, який має (мет)акрилоїльну групу, (мет)акрилову кислоту, та/або саліцилову кислоту, зв'язується з оксидом вісмуту (далі в даному документі, називається також як "сполука, отримана з вісмуту оксиду"). Хоча структура сполуки, отриманої з вісмуту оксиду не є відомою, припускається, що гідрокси група, утворена на поверхні вісмуту оксиду, та карбокси група естеру фосфорної кислоти, (мет)акрилової кислоти або саліцилової кислоти є зв'язаними. Слід зазначити, що відокремлення сполуки, отриманої з вісмуту оксиду, від сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту є дуже складним. Відповідно, у випадку, коли сполука, отримана з вісмуту оксиду, утворюється як побічний продукт, переважним є те, що включеним є застосування в стані, коли сполука, отримана з вісмуту оксиду. У випадку, коли сполука, отримана з вісмуту оксиду, утворюється як побічний

55 продукт, переважним є те, що умови отримання регулювалися таким чином, що їх кількість контролюється в діапазоні без зниження розчинності сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту. Включення сполуки, отриманої з вісмуту оксиду, може всебічно перевірятися за умовами отримання або за способом, таким як ІЧ, ЯМР, та рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS).

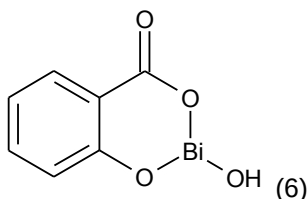
60 [Спосіб отримання сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту]

Переважним є те, що сполука зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту отримується, наприклад, шляхом взаємодії вісмуту (мет)акрилату або вісмуту субсаліцилату з естером фосфорної кислоти, яка має (мет)акрилоїльну групу. Більш конкретно, переважним є те, що сполука зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту отримується шляхом взаємодії вісмуту (мет)акрилату або вісмуту субсаліцилату з естером фосфорної кислоти, який має (мет)акрилоїльну групу в аліфатичному вуглеводневому розчиннику або ароматичному розчиннику, до якого, за потреби, додається інгібітор полімеризації, та потім зневоднюють.

(Вісмуту (мет)акрилат та вісмуту субсаліцилат)

Вісмуту (мет)акрилат являє собою сполуку, в якій саліцилова кислота зв'язується з вісмутом.

Вісмуту субсаліцилат являє собою сполуку, в якій саліцилова кислота зв'язується з вісмутом, та є представленим наступною формулою (6).



Вісмуту (мет)акрилат та вісмуту субсаліцилат можуть отримувати за відомим способом без особливого обмеження, та альтернативно, може використовуватись комерційний продукт.

(Естер фосфорної кислоти, який має (мет)акрилоїльну групу)

Як естер фосфорної кислоти, який має (мет)акрилоїльну групу, може використовуватись комерційний продукт. Естер фосфорної кислоти може являти собою естер фосфорної кислоти, який має одну (мет)акрилоїльну групу (далі в даному документі називається також як "монофункціональний естер фосфорної кислоти"), або може являти собою естер фосфорної кислоти, який має дві (мет)акрилоїльні групи (далі в даному документі називається також як "біфункціональний естер фосфорної кислоти"). Приклади монофункціонального естеру фосфорної кислоти включають 2-(метакрилоїлокси)етилдигідрофосфат та дифеніл-2-метакрилоїлоксиетилфосфат. Приклади біфункціонального естеру фосфорної кислоти включають біс[2-(метакрилоїлокси)етил]гідрофосфат та [2-(метакрилоїлокси)етил]фенілгідрофосфат. Звичайно, суміш монофункціонального естеру фосфорної кислоти та біфункціонального естеру фосфорної кислоти може використовуватись в реакції.

Кількість естеру фосфорної кислоти, що використовується, може бути визначена таким чином, щоб отримати бажану сполуку зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту. Зокрема, переважним є те, що кількість естеру фосфорної кислоти знаходиться в діапазоні від 0,3 до 10 моль по відношенню до 1 молю вісмуту (мет)акрилату та вісмуту субсаліцилату загалом.

В представленому варіанті здійснення, для подальшого покращення сумісності додатково може додаватися, як естер фосфорної кислоти, який має (мет)акрилоїльну групу, триестер фосфорної кислоти, такий як дифеніл-2-метакрилоїлоксиетилфосфат, феніл біс[2-(метакрилоїлоксиетил)]фосфат, та трис[2-(метакрилоїлоксиетил)]фосфат.

Зокрема, застосування триестеру фосфорної кислоти, який має фенільну групу, такого як дифеніл-2-метакрилоїлоксиетил-фосфат, феніл біс[2-(метакрилоїл оксіетил)]фосфат, дозволяє одновалентний феніловий діестер фосфорної кислоти, який має одну (мет)акрилоїльну групу у формулах (3)-(5), які повинні вводитись прийнятним чином.

Кількість триестеру фосфорної кислоти, що використовується, по відношенню до 1 молю естеру фосфорної кислоти, який має одну (мет)акрилоїльну групу, та естеру фосфорної кислоти, який має дві (мет)акрилоїльні групи загалом переважно становить від 0,1 до 20 моль, більш переважно від 0,2 до 5 моль.

(Аліфатичний вуглеводневий розчинник та ароматичний розчинник)

В представленому варіанті здійснення, переважним є те, що вісмуту (мет)акрилат або вісмуту субсаліцилат та естер фосфорної кислоти струшують та змішують в аліфатичному вуглеводневому розчиннику або ароматичному розчиннику, щоб викликати реакцію. В цьому випадку, оскільки вода утворюється в реакційній системі, переважним є те, що утворену воду видаляють. Для того, щоб легко видалити утворену воду, переважним є те, що використовується аліфатичний вуглеводневий розчинник або ароматичний розчинник, який має високу температуру кипіння, зокрема 100 °C або більше. Аліфатичний вуглеводневий розчинник

та ароматичний розчинник можуть бути змішані для того, щоб використовуватися як розчин суміші.

Приклади аліфатичного вуглеводневого розчинника або ароматичного розчинника включають гексан, гептан, нонан, декан, ундекан, додекан, ксилол, диметоксibenзол, бензол, толуол, хлорбензол, бромбензол, анізол, петролейний ефір, петролейний бензол та бензоїн.

Кількість аліфатичного вуглеводневого розчинника або ароматичного розчинника, що використовується, особливо не обмежується, якщо ця кількість дозволяє достатньо змішати вісмуту (мет)акрилат або вісмуту субсаліцилат та естер фосфорної кислоти. Зокрема, враховуючи продуктивність сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту, переважним є застосування від 5 до 100 мл аліфатичного вуглеводневого розчинника та ароматичного розчинника загалом по відношенню до 1 г вісмуту (мет)акрилату та вісмуту субсаліцилату загалом.

(Умова реакції)

В представленому варіанті здійснення, спосіб введення вісмуту (мет)акрилату або вісмуту субсаліцилату та естеру фосфорної кислоти в реакційну систему не є особливо обмеженим. Наприклад, може застосовуватись спосіб, який включає додавання вісмуту субсаліцилату, розбавленого, за потреби, аліфатичним вуглеводневим розчинником або ароматичним розчинником, та естеру фосфорної кислоти, розбавленого, за потреби, аліфатичним вуглеводневим розчинником або ароматичним розчинником разом в реакційну систему, що струшують та змішують. Альтернативно, може застосовуватись спосіб, що включає введення аліфатичного вуглеводневого розчинника або ароматичного розчинника в реакційну систему за потреби, та додавання вісмуту субсаліцилату, розбавленого, за потреби, аліфатичним вуглеводневим розчинником або ароматичним розчинником, та естеру фосфорної кислоти, розбавленого, за потреби, аліфатичним вуглеводневим розчинником або ароматичним розчинником, за потреби, що струшують та змішують. Альтернативно, може застосовуватись спосіб, що включає попереднє введення одного компонента в реакційну систему, та потім введення іншого компонента в реакційну систему, що струшують та змішують. Зокрема, для того, щоб зменшити забарвлення отриманої в результаті сполуки, зв'язаної з естером фосфорної кислоти вісмуту, та підвищити продуктивність, переважним є те, що використовують наступний спосіб. Спочатку, вісмуту субсаліцилат диспергують в аліфатичному вуглеводневому розчиннику або ароматичному розчиннику. В даному випадку, вісмуту субсаліцилат не може розчинятися. В даному випадку, переважним є те, що агрегати вісмуту субсаліцилату були подрібнені ультразвуковим або подібним пристроєм, таким чином, щоб не було жодного з агрегатів. Потім, естер фосфорної кислоти додається до каламутного розчину, що містить диспергований вісмут субсаліцилат, та починають перемішування та нагрівання.

Хоча температура під час перемішування кожного з компонентів (температура реакції) може бути температурою кипіння аліфатичного вуглеводневого розчинника або ароматичного розчинника, для того, щоб зменшити забарвлення отриманої в результаті сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту, перемішування здійснюють на олійній бані при температурі переважно від 30 до 150 °C, більш переважно від 40 до 140 °C, та ще більш переважно від 45 до 120 °C.

У випадку температури реакції від 30 до 110 °C, для того, щоб видалити воду, що утворюється в реакційній системі (зневоднення), переважним є знизити тиск у реакційній системі. В даному випадку, зневоднення може здійснюватися під час змішування вісмуту субсаліцилат та естеру фосфорної кислоти, або може здійснюватися після змішування обох. Однак, з огляду на оптимізацію реакції, переважним є те, що після змішування обох, зневоднення слід здійснювати під час проведення реакції.

Час реакції не є особливо обмеженим та зазвичай може становити від 1 до 6 годин.

Атмосфера, в якій здійснюють реакцію, може бути будь-якою з атмосфери повітря, атмосфери інертного газу та атмосфери сухого повітря з огляду на функціональність, та переважним є те, що реакцію здійснюють в атмосфері повітря з огляду на функціональність.

Після реакції за умов, у випадку, коли отримана в результаті сполука зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту має нерозчинний мутний компонент після конденсації шляхом дистиляції розчинника, переважним є те, що компонент відокремлюють фільтруванням або центрифугуванням. Крім того, до конденсованого реакційного розчину, отриманого шляхом обробки, додається розчинник, який є розчинним в реакційному розчиннику, що використовується, та не розчиняє сполуку зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту, щоб викликати повторне осадження для очищення. У випадку, коли залишається висококиплячий розчинник, декантацію повторюють для заміни розчинника. Потім розчинник, що залишився,

дистилують, та сполуку зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту екстрагують висушуванням в вакуумі.

<Нітрильна сполука>

Нітрильна сполука не є особливо обмеженим, якщо вона є сполукою, яка має здатний до радикальної полімеризації вуглець-вуглецевий подвійний зв'язок та нітрильну групу. Приклади нітрильної сполуки включають акрилонітрил, метакрилонітрил, кротононітрил, 2-хлоракрилонітрил, 2-ціаноетил акрилової кислоти, алілціанід, алілціаноацетат, фумаронітрил та 5-норборнен-2-карбонітрил. Зокрема, переважними є акрилонітрил та метакрилонітрил, та більш переважним є метакрилонітрил.

Беручи до уваги ефект захисту від рентгенівського випромінювання, здатність до диспергування, ефект зменшення забарвлення тощо, вміст нітрильної сполуки по відношенню до 100 частин за масою сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту переважно становить від 1 до 1000 частин за масою, більш переважно від 2 до 500 частин за масою, та ще більш переважно від 5 до 100 частин за масою.

<Інший здатний до радикальної полімеризації мономер>

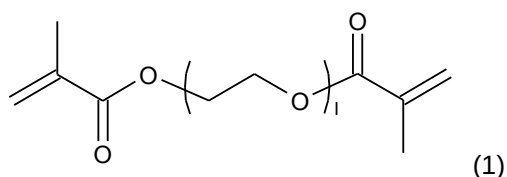
Для покращення механічних властивостей, колірному тону, стійкості до погодних умов, оптичної однорідності, здатності до вивільнення з форми тощо, переважним є те, що здатна до твердіння композиція в представленому варіанті здійснення містить сполуку, яка має один здатний до радикальної полімеризації вуглець-вуглецевий подвійний зв'язок, та яка відрізняється від сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту, та нітрильну сполуку (далі в даному документі, називається також як "монофункціональний здатний до радикальної полімеризації мономер"). Один тип монофункціонального здатного до радикальної полімеризації мономеру може використовуватись самостійно, або два або більше типів можуть використовуватись в комбінації.

Приклади монофункціонального здатного до радикальної полімеризації мономеру включають різноманітні комерційно доступні монофункціональні здатні до радикальної полімеризації мономери, такі як (мет)акрилова похідна, така як акрилова кислота, метакрилова кислота, метилакрилат, метилметакрилат, вінілпіридин, вінілпіролідон, фенілметакрилат, бензилметакрилат, та 2-феноксіетилметакрилат; стирол, метилстирол та їх структурні ізомери; метоксистирол та їх структурні ізомери; похідні стиролу, такі як хлорстирол та бромстирол; та вінілові сполуки.

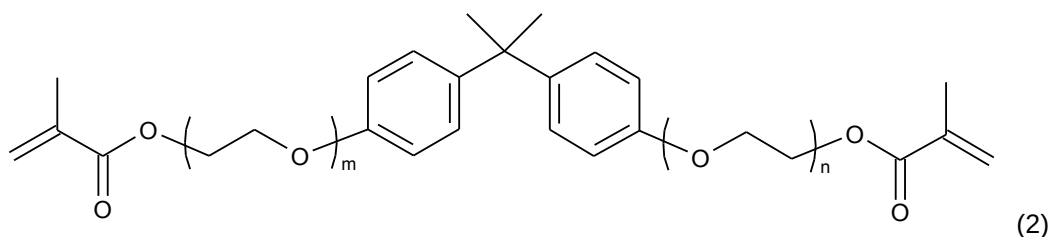
Враховуючи розчинність сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту, в'язкість після змішування, та стійкість до ударів, твердість, термічні властивості, тощо затверділого продукту після твердіння, вміст монофункціонального здатного до радикальної полімеризації мономеру по відношенню до 100 частин за масою нітрильної сполуки переважно становить від 0,2 до 500 частин за масою, більш переважно від 0,5 до 400 частин за масою, та ще більш переважно від 1 до 300 частин за масою.

Для подальшого покращення механічних властивостей затверділого продукту після твердіння, таких як стійкість до ударів, переважним є те, що здатна до твердіння композиція в представленому варіанті здійснення додатково містить сполуку, яка має два або більше здатних до радикальної полімеризації вуглець-вуглецевий подвійний зв'язків (далі в даному документі, називається також як "поліфункціональний здатний до радикальної полімеризації мономер"). Один тип поліфункціонального здатного до радикальної полімеризації мономеру може використовуватись самостійно, або два або більше типів можуть використовуватись в комбінації.

Комерційно доступний поліфункціональний здатний до радикальної полімеризації мономер може використовуватись без обмеження. Зокрема, беручи до уваги розчинність сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту, в'язкість після змішування, стійкість до ударів затверділого продукту після твердіння, сполука, представлена наступною формулою (1) або (2), відповідним чином використовується.

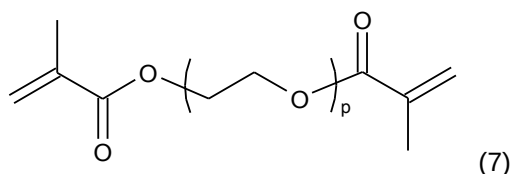


У формулі, І являє собою ціле число від 7 до 14.



У формулі, n та m кожен незалежно являють собою ціле число від 1 до 15, та $n+m$ = від 2 до 30.

- 5 Крім того, враховуючи покращення властивостей, таких як поверхнева твердість затверділого продукту, переважним є те, що сполука, представлена наступною формулою (7), використовується на додаток до сполуки, представлені формулою (1) або (2).



У формулі, p являє собою ціле число від 1 до 5.

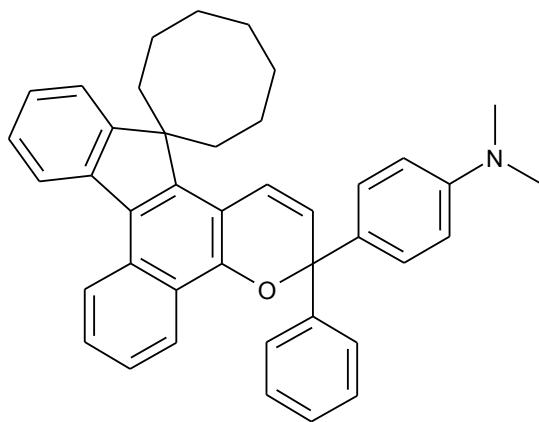
Враховуючи розчинність сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту, в'язкість після змішування, та стійкість до ударів, твердість та термічні властивості затверділого продукту після твердіння, вміст поліфункціонального здатного до радикальної полімеризації мономеру по відношенню до 100 частин за масою нітрильної сполуки переважно становить від 10 до 500 частин за масою, більш переважно від 15 до 300 частин за масою, та ще більш переважно від 20 до 250 частин за масою.

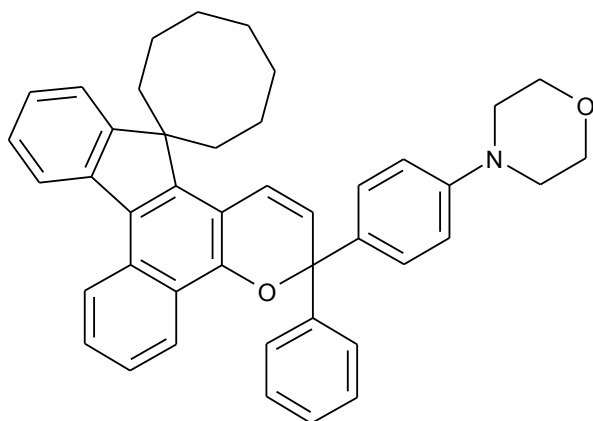
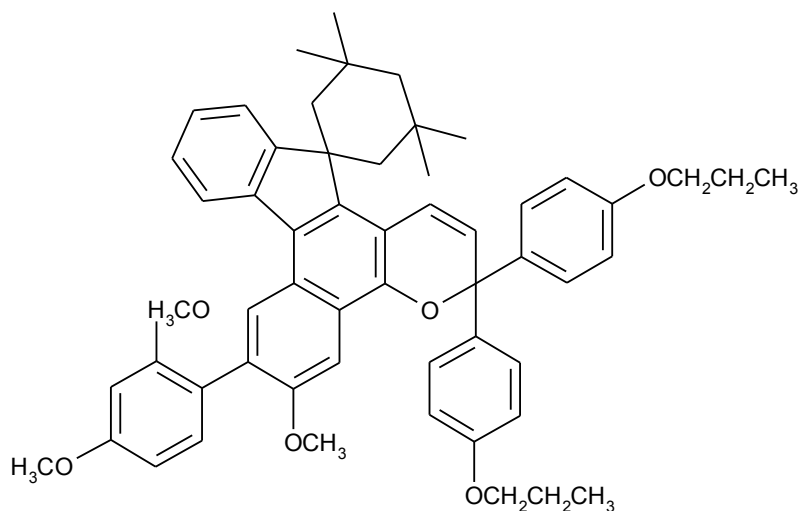
<Фотохромна сполука>

Здатна до твердіння композиція в представленому варіанті здійснення може містити фотохромну сполуку для додання фотохромну властивостей отриманому в результаті затверділому продукту. Декілька типів фотохромних сполук можуть відповідним чином змішувати для використання для отримання бажаного колірного тону.

Як фотохромна сполука, без будь-якого обмеження може використовуватись відома фотохромна сполука, така як фульгімідна сполука, спірооксазинова сполука та хроменова сполука. Серед них фотохромна сполука на основі хромену може бути особливо прийнятною для застосування завдяки вищій довговічності фотохромних властивостей, ніж інші фотохромні сполуки, та кращій густині кольору та швидкості вицвітання кольору як фотохромних властивостей, ніж інші фотохромні сполуки.

Приклади фотохромної сполуки на основі хромену включають наступні сполуки, відмінні від сполук, що використовуються в Прикладах, але не обмежуються ними.





- 5 У випадку, коли здатна до твердіння композиція в представленому варіанті здійснення містить фотохромну сполуку, її вміст по відношенню до 100 частин за масою здатної до твердіння композиції переважно становить від 0,005 до 20 частин за масою, більш переважно від 0,01 до 15 частин за масою, та ще більш переважно від 0,02 до 10 частин за масою. З вмістом, контрольованим у діапазоні, фотохромна сполука легко рівномірно розчиняється в
- 10 здатній до твердіння композиції, при цьому досягаючи достатньої густини кольору, таким чином, що достатня та рівномірна густина кольору також легко досягається.

<Інший рецептурний агент>

- Здатна до твердіння композиція в представленому варіанті здійснення може містити відомий рецептурний агент, відмінний від вищезазначеного, якщо ефект представленого винаходу не погіршується. Приклади рецептурного агента включають ініціатор радикальної полімеризації,
- 15 антиоксидант, стабілізатор, засіб для звільнення від прес-форми для покращення здатності до відокремлення від форми, барвник для регулювання колірного тону затверділого продукту, та агент передачі ланцюга для контролю здатності до полімеризації.

- Вміст кожного з рецептурних агентів по відношенню до 100 частин за масою здатної до
- 20 твердіння композиції переважно становить від 0 до 30 частин за масою, більш переважно від 0,01 до 20 частин за масою, та ще більш переважно від 0,02 до 15 частин за масою.

Здатна до твердіння композиція в представленому варіанті здійснення може бути отримана шляхом змішування кожного з компонентів, описаних вище за відомим способом.

<<Фотохромна здатна до твердіння композиція>>

- 25 Фотохромна здатна до твердіння композиція в представленому варіанті здійснення містить фотохромну сполуку та здатну до твердіння сполуку.

<Фотохромна сполука>

- Як фотохромну сполуку, таким самим чином, як і у випадку здатної до твердіння композиції в представленому варіанті здійснення, відома фотохромна сполука, така як фульгімідна сполука,
- 30 спірооксазинова сполука та хроменова сполука може використовуватись без будь-якого обмеження.

Беручи до уваги фотохромні властивості, такі як густина кольору та швидкість вицвітання кольору отриманого в результаті затверділого продукту, вміст фотохромної сполуки по відношенню до 100 частин за масою фотохромної здатної до твердіння композиції, відмінної від фотохромної сполуки переважно становить від 0,1 до 20 частин за масою. Зокрема, для прояву

5

кращих фотохромних властивостей, вміст по відношенню до 100 частин за масою фотохромної здатної до твердіння композиції відмінної від фотохромної сполуки більш переважно становить від 2 до 10 частин за масою.

<Здатна до твердіння сполука>

10 Як здатна до твердіння сполука може використовуватись відома здатна до твердіння сполука. Конкретні приклади здатної до твердіння сполуки включають триметилпропантриметакрилат, триметилпропантриакрилат, тетраметилметантри метакрилат, тетраметилометантриакрилат, тетраметилметантетраметакрилат, тетраметил метантетраакрилат, триметилпропантриетиленгліколь триметакрилат, триметилпропантриетиленгліколь триакрилат, дитриметилпропантетраметакрилат, 15 дитриметилпропантетраакрилат, дипентаеритритол, бісфенол А диметакрилат, 2,2-біс(4-метакрилоїл оксіетоксифеніл)пропан, 2,2-біс(4-метакрилоїлоксиполіетиленгліколь фенол)пропан, який має середню молекулярну масу 776, 2,2-біс(4-метакрилоїл оксиполіетиленглікольфеніл)пропан, який має середню молекулярну масу 804, 2,2-біс(4- акрилоїлоксиполіетиленгліколь фенол)пропан, який має середню молекулярну масу 776, 20 метокси-поліетиленглікольметакрилат, який має середню молекулярну 468, діетиленглікольдиметакрилат, триетиленглікольдиметакрилат, тетраетиленглікольдимера крилат, пентаетиленгліколь-диметакрилат, пентапропіленглікольдиметакрилат, діетиленглікольдіакрилат, триетиленглікольдіакрилат, тетраетиленглікольдіакрилат, пентаетиленглікольдіакрилат, трипропіленглікольдіакрилат, тетрапропіленглікольді акрилат, 25 пентапропіленглікольдіакрилат, поліетиленглікольдиметакрилат, який має середню молекулярну масу 330, поліетиленглікольдиметакрилат, який має середню молекулярну масу 536, політетраметиленглікольдиметакрилат, який має середню молекулярну масу 736, трипропіленглікольдиметакрилат, тетрапропіленглікольдимера крилат, поліпропіленгліколь- диметакрилат, який має середню молекулярну масу 536, поліетиленглікольдіакрилат, який має 30 середню молекулярну масу 258, поліетиленглікольдіакрилат, який має середню молекулярну масу 308, поліетиленглікольдіакрилат, який має середню молекулярну масу 532, поліетиленглікольдіакрилат, який має середню молекулярну масу 708, полікарбонатди(мет)акрилат як продукт реакції полікарбонатдіолу та (мет)акрилової кислоти, поліфункціональний уретан(мет)акрилат (уретановий олігомер тетраакрилат, уретановий 35 олігомер гексаметакрилат, уретановий олігомергексаакрилат тощо), поліфункціональний поліестер(мет)акрилат (поліестерний олігомергексаакрилат, тощо), силсесквіоксаний мономер, який має (мет)акрилоїльну групу з різноманітними структурами, такими як кліткоподібна, драбиноподібна або довільна структура, гліцидилакрилат, гліцидилметакрилат, β-метилгліцидилметакрилат, бісфенол А-моногліцидиловий етер-метакрилат, 4- гліцидилоксиметакрилат, 3-(гліцидил-2-оксіетокси)-2-гідроксипропілметакрилат, 3-(гліцидилокси- 40 1-ізопропілокси)-2-гідроксипропілакрилат, 3-гліцидилокси-2-гідроксипропілокси)-2-гідроксипропілакрилат, гліцидилоксиполіетиленглікольметакрилат, який має середню молекулярну масу 540 (основні компоненти, які мають молекулярну масу в діапазоні від 390 до 660), γ-метакрилоїлоксипропілтриметоксисилан, γ-метакрилоїлоксипропілтриетоксисилан, γ- метакрилоїлоксипропілметилдиметоксисилан, (3-акрилоїлоксипропіл)диметилметоксисилан, (3- акрилоїлоксипро-піл)метилдиметоксисилан, (3-акрилоїлоксипропіл)триметокси-силан, 3-(N- аліламін)пропілтриметоксисилан, алілдиметоксисилан, алілтриетоксисилан, алілтриметоксисилан, 3-амінфеноксидиметилвінілсилан, 4-амінфеноксидиметилвініл-силан, 3- (3-амінпропокси)-3,3-диметил-1-пропенілтриметоксисилан, бутенілтриетоксисилан, 2- 50 (хлорметил)алілтриметоксисилан, діетоксивінілсилан, 1,3-дивінілтетраетоксидисилоксан, докосенілтриетоксисилан, О-(метакрилоксіетил)-N-(триетоксисилілпропіл)уретан, N-(3- метакрилокси-2-гідроксипропіл)-3-амінопропілтриетоксисилан, метакрилоїлоксіетокси триметилсилан, (метакрилоксиметил)диметилетоксисилан, метакрилоїлоксиметилтри етоксисилан, метакрилоїлоксиметилтриметоксисилан, метакрилоїлоксипропілдиметил етоксисилан, метакрилоїлоксипропілдиметилметоксисилан, метакрилоїлоксипропілтри 55 (метоксіетокси)силан, 7-октенілтриметоксисилан, 1,3-біс(метакрилокси)-2-триметил силосипропан, тетра(2-метакрилоїлоксіетокси)силан, тривінілетоксисилан, тривініл метоксисилан, вінілдиметилетоксисилан, вінілдіфенілетоксисилан, вінілметилдіацетокси силан, вінілметилдіетоксисилан, вінілметилдиметоксисилан, О-(вінілоксіетил)-N- 60 (триетоксисилілпропіл)уретан, вінілокситриметилсилан, вінілфенілдіетоксисилан,

вінілфенілметилметоксисилан, вінілтриацетоксисилан, вінілтри-трет-бутоксисилан,
 вінілтриетоксисилан, вінілтриізопропенноксисилан, вінілтриізопропоксисилан,
 вінілтриметоксисилан, вінілтрифеноксисилан, вінілтри(2-метоксіетоксі)силан, 2-
 ізоціанатоетоксиметакрилат та 4-(2-ізоціанатізопропіл)стирол.

5 <Інший рецептурний агент>

Фотохромна здатна до твердіння композиція в представленому варіанті здійснення може містити відомий рецептурний агент відмінний від вищезазначеного, за умови, що ефект представленого винаходу не погіршується. Приклади рецептурного агента включають ініціатор радикальної полімеризації, антиоксидант, стабілізатор, засіб для звільнення від прес-форми для покращення здатності до звільнення від форми, барвник для регулювання колірного тону затверділого продукту, та агент передачі ланцюга для контролю здатності до полімеризації.

Вміст кожного з рецептурних агентів по відношенню до 100 частин за масою фотохромної здатної до твердіння композиції переважно становить від 0 до 30 частин за масою, більш переважно від 0,01 до 20 частин за масою, та ще більш переважно від 0,02 до 15 частин за масою.

Фотохромна здатна до твердіння композиція в представленому варіанті здійснення може бути отримана шляхом змішування кожного з компонентів відповідно до загальноприйнятого способу.

<<Затверділий продукт та багатошаровий виріб>>

20 Затверділий продукт в представленому варіанті здійснення отримують шляхом твердіння здатної до твердіння композиції в представленому варіанті здійснення. Багатошаровий виріб в представленому варіанті здійснення отримують шляхом укладання затверділого продукту та затверділого продукту, отриманого шляхом твердіння фотохромної здатної до твердіння композиції в представленому варіанті здійснення.

25 Спосіб отримання затверділого продукту не є особливо обмеженим, та може використовуватися відомий спосіб полімеризації, такий як фотополімеризація та термічна полімеризація. Прийнятний спосіб полімеризації визначається залежно від ініціатора радикальної полімеризації, який, за потреби, додається до здатної до твердіння композиції тощо.

30 Спосіб отримання багатошаровий виріб також особливо не обмежується, та спосіб, що включає отримання затверділого продукту шляхом твердіння здатної до твердіння композиції в представленому варіанті здійснення, потім застосування фотохромної здатної до твердіння композиції в представленому варіанті здійснення до поверхні затверділого продукту шляхом обертання покриття або занурення, та потім прийнятним є твердіння покриття під дією УФ-випромінювання або нагрівання. В даному випадку, інший шар може бути розташований між затверділим продуктом, утвореним твердінням здатна до твердіння композиції в представленому варіанті здійснення, та затверділим продуктом, утвореним твердінням фотохромної здатної до твердіння композиції в представленому варіанті здійснення, або багатошаровий виріб може додатково мати інший шар.

40 [Фізичні властивості затверділого продукту та багатошарового виробу]

Затверділий продукт та багатошаровий виріб в представленому варіанті здійснення може мати високу прозорість із меншим забарвленням, при цьому містити вісмут, який має високу здатність екранувати рентгенівське випромінювання при високому вмісті. Затверділий продукт в представленому варіанті здійснення яка має, наприклад, товщину 2 мм, може мати пропускну здатність 80 % або більше на довжині хвилі 560 нм, здатність екранувати рентгенівське випромінювання, еквівалентну 0,02 мм або більше свинцевої фольги, та жовтизну 45 або менше. Крім того, затверділий продукт в представленому варіанті здійснення може мати вміст вісмутного компонента в затверділому продукті по відношенню до загальної маси затверділого продукту від 5 до 40 мас. %.

50 [Фотохромні властивості затверділого продукту та багатошарового виробу]

У випадку використання фотохромної сполуки приклади показників фотохромних властивостей включають (1) колірний тон, що відноситься до максимальної довжини хвилі поглинання (λ_{max}), яка є довжиною хвилі, на якій відбувається найбільше оптичне поглинання до та після колорування, та спектр поглинання, (2) густину кольору $\{\epsilon(120)-\epsilon(0)\}$, яка є різницею між поглинанням $\{\epsilon(120)\}$ після опромінення світлом на максимальній довжині хвилі поглинання протягом 120 секунд та поглинанням $\{\epsilon(0)\}$ перед опроміненням світлом, та (3) швидкість вицвітання кольору $[t_{1/2} \text{ (сек.)}]$, яка є часом, необхідним для зменшення поглинання зразка на максимальній довжині хвилі поглинання до $1/2 \{\epsilon(120)-\epsilon(0)\}$, коли опромінення світлом припиняється після опромінення світлом протягом 120 секунд.

Максимальна довжина хвилі поглинання та колірний тон, описані вище (1) можуть бути відповідним чином скориговані типом та кількістю фотохромної сполуки, що використовується. Густина кольору, описана вище, (2) переважно становить від 0,2 до 1,2, та більш переважно від 0,3 до 1,1, оскільки видимість може бути різко знижена через надмірно високу густину кольору.

Швидкість вицвітання кольору, описана вище, (3) може бути вибрана залежно від середовища використання або переваг, та, наприклад, для окулярів, переважною є вища швидкість вицвітання кольору.

[Застосування затверділого продукту та багатошарового виробу]

Завдяки застосуванню сполуки вісмуту замість свинцю, затверділий продукт та багатошаровий виріб в представленому варіанті здійснення є високобезпечними та мають достатню радіаційну екрануючу здатність, високу прозорість як оптичні матеріали зі зниженим забарвленням, та механічні властивості для практичного використання. Відповідно, затверділий продукт та багатошаровий виріб в представленому варіанті здійснення можуть відповідним чином використовуватися як радіаційно-захисний матеріал для лінз для захисних окулярів проти рентгенівських променів для медичних застосувань тощо, екрануючого матеріалу, екрану, оглядового вікна тощо. Крім того, у випадку використання фотохромної сполуки, також досягається здатність екранувати світло, таке як сонячне світло, що включає УФ-промені, таким чином, що застосування поза приміщенням є особливо прийнятним.

Приклади

Далі, представлений винахід детально описується з посиланням на Приклади та Порівняльні приклади, хоча представлений винахід не обмежується наступними Прикладами.

Спосіб аналізу та спосіб вимірювання в представлених Прикладах є наступними.

<Спосіб аналізу сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту>

ІЧ вимірювання

Використовували інфрачервоний спектрофотометр з перетворенням Фур'є (Spectrum One виробництва PerkinElmer, Inc.). Вимірювання проводили за одним способом ATR відбиття з чотириразовим накопиченням.

Вимірювання TG/DTA

Використовували диференційний термогравіметричний аналізатор (TG8120 виробництва Rigaku Corporation). Сканування проводили під струменем повітря зі швидкістю нагрівання 10 °C/хв. від кімнатної температури до 500 °C.

Вимірювання комбінаційного розсіювання

Використовували мікроскопічний раманівський спектрометр (комбінаційного розсіювання) (NRS-7100 виробництва JASCO Corporation). Використовуючи лазер з довжиною хвилі 532 нм, лінзи об'єктива з коефіцієнтом збільшення 100, з ґраткою 600-ліній/мм, отвори діаметром 25 мкм та діаметром 4000 мкм, відповідно, для збудження зразка, вимірювання проводили при експозиції 20 секунд×2.

¹H-, ³¹P-ЯМР вимірювання

Використовували прилад ядерного магнітного резонансу (JNM-ECA400II виробництва JEOL RESONANCE Inc.). Використовуючи дейтерований ацетон як розчинник, вимірювання проводили при концентрації зразка 1 мас. %.

XPS вимірювання

Використовували рентгенівський фотоелектронний спектрометр (ESCA5701ci/MC виробництва ULVAC-PHI, Inc.). Як джерело рентгенівського випромінювання використовувався монохроматизований Al-K α (14 kV-330 W). Діаметр отвору був встановлений на 800 мкм, та кут екстракції фотоелектронів був встановлений на 45°. Зразок подрібнювали в агатовій ступці, та отриманий в результаті порошок фіксували до базової пластини вугільною стрічкою та вводили в вимірювальну камеру для вимірювання.

Вимірювання MALDI-TOF-MS (матрична лазерна десорбційна іонізація/часпролітна мас-спектроскопія)

Використовувався Rapiflex TOF/TOF виробництва Bruker. Як матрицю, використовували СНСА (α -ціано-4-гідроксикоричну кислоту), DIT (Dithranol) та DHB (2,5-дигідроксibenзойну кислоту), та як катіонізуючого агента, використовували натрію трифлуорацетат. Вимірювання проводили в режимі "Рефлектор/Позитивний", та діапазон маси був встановлений на m/z від 20 до 4000.

<Вимірювання в'язкості здатної до твердіння композиції>

Вимірювання в'язкості здатної до твердіння композиції проводили шляхом вимірювання динамічної в'язкості при 25 °C з використанням віскозиметра Cannon-Fenske, та множення густини. Альтернативно, використовуючи віскозиметр Е-типу (Rheometer RST виробництва Brookfield), вимірювання проводили при 25 °C.

<Вимірювання фізичних властивостей затверділого продукту та багатошарового виробу>

Здатну до твердіння композицію термічно полімеризували з отриманням затверділого продукту (пластини), яка має товщину 2 мм, який піддавали вимірюванню фізичних властивостей наступним чином.

5 Здатність до захисту від радіації (рентгенівського випромінювання)

Здатність екранувати рентгенівське випромінювання отриманого в результаті затверділого продукту оцінювали наступним чином. Спочатку, відповідно до JIS T 61331-1 "Protective devices against diagnostic medical X-radiation, Part 1: Determination of attenuation properties of materials", вимірювали транзитну дозу рентгенівського випромінювання. Як рентгенівський апарат використовували MG-45 виробництва Yxlon International K.K. з напругою рентгенівської трубки 120 кВ, струмом трубки 12,5 мА, та приєднаною фільтрувальною пластиною з алюмінію 2,5 мм. Як вимірювальний прилад використовувався прилад з відстанню від точки фокусування рентгенівської трубки до набору зразків 600 мм, та відстанню від зразка до вимірювального приладу, встановленою на 900 мм, дозиметром з іонізаційною камерою (зонд RAMTEC-Solo типу A4 виробництва Toyo Medic Co., Ltd.). Здатність екранувати рентгенівське випромінювання оцінювали на основі еквівалента свинцю (мм Pb), який є товщиною (мм) еквівалентної свинцевої пластини.

Стійкість до ударів

20 Випробування на падіння кульки проводили для оцінки стійкості до ударів отриманого в результаті затверділого продукту. На трубці з внутрішнім діаметром 25 мм, зовнішнім діаметром 32 мм та висотою 25 мм було з'єднано опорне кільце з NBR товщиною 3 мм та діаметром, рівним діаметрам трубки. Сталеву кульку масою 4,5 г, 6,9 г, 14 г, 16 г, 32 г, 50 г, 67 г, 80 г, 95 г, 112 г, 130 г, 151 г, 174 г, 198 г, 225 г, або 261 г, скидали з висоти 1,27 м на затверділий продукт у формі пластини, покладеної на опорне кільце в порядку від найлегшого із застосуванням скидального пристрою з електромагнітом. Маса сталевий кульки безпосередньо перед появою тріщин або розломів у зразку була визначена як максимальна стійкість до удару.

Твердість поверхні

Для вимірювання твердості поверхні затверділого продукту використовувався прилад для вимірювання твердості Akashi Rockwell AR-10.

30 Фотохромні властивості

Для проявлення кольору, використовували ксенонову лампу L-2480 (300 W) SHL-100 виробництва Hamamatsu Photonics K.K. випромінюване світло через аеромасовий фільтр (виробництва Corning) при $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, з інтенсивністю променя на поверхні затверділого продукту або багатошарового виробу $365\text{ нм}=2,4\text{ мВт/см}^2$, $245\text{ нм}=24\text{ мкВт/см}^2$, протягом 120 секунд, та фотохромні властивості затверділого продукту або багатошарового виробу оцінювали за наступним способом.

[1-1] Максимальна довжина хвилі поглинання (λ_{max}):

40 Максимальна довжина хвилі поглинання після прояву кольору була отримана з використанням спектрофотометру (миттєвий багатоканальний фотодетектор MCPD1000) виробництва Otsuka Electronics Co., Ltd.). Значення стосується колірного тону в розвитку кольору.

[1-2] Колірний тон у розвитку кольору

Колір проявлявся на відкритому повітрі, та колірний тон у прояві кольору оцінювали візуально.

45 [2] Густина кольору $\{\epsilon(120)-\epsilon(0)\}$:

Різницю між поглинанням $\{\epsilon(120)\}$ після опромінення світлом протягом 120 секунд та поглинанням $\{\epsilon(0)\}$ перед опроміненням світлом на максимальній довжині хвилі поглинання визначали як густину кольору.

[3] Швидкість вицвітання кольору $[t_{1/2} \text{ (сек.)}]$

50 Час, необхідний для зменшення поглинання зразка на максимальній довжині хвилі поглинання до $1/2 \{\epsilon(120)-\epsilon(0)\}$, коли опромінення світлом припинялося після опромінення світлом на максимальній довжині хвилі поглинання протягом 120 секунд визначався як швидкість вицвітання кольору.

Спосіб отримання та аббревіатури сполук, що використовуються в Прикладах є наступними.

55 (1) Сполука зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту

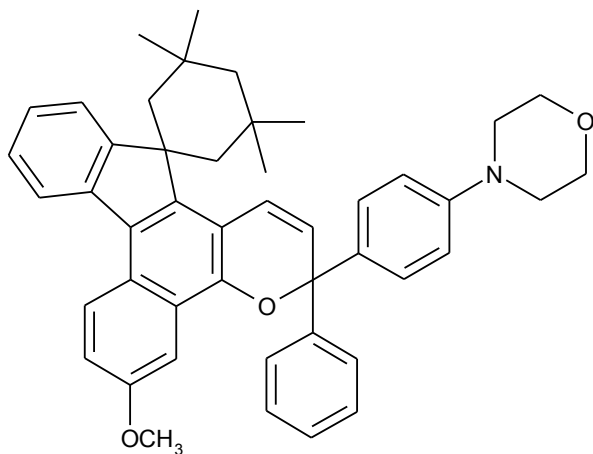
60 Сполуку зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту отримували за наступним способом. У баклажаноподібну колбу об'ємом 1000 мл поміщають 94,27 г вісмуту (III) субсаліцилату (виробництва Sigma-Aldrich, 260,35 ммоль у перерахунку на вісмут), 33,06 г суміші біс[(2-метакрилоїлоксіетил)]фосфату та (2-метакрилоїлоксіетил)фосфату (MR-200 виробництва Daihachi Chemical Industry Co., Ltd., фосфорно-кислотне число: 162,04 ммоль),

33,09 г дифеніл-2-метакрилоїлоксіетилфосфату (MR-260 виробництва Daihachi Chemical Industry Co., Ltd., 91,33 ммоль), та 6,17 г дибутилгідроксітолуолу як інгібітора полімеризації (BHT виробництва FUJIFILM WAKO Pure Chemical Corporation, речовина спеціального класу), та туди ж додавали 750 мл толуолу. Суміш піддавали ультразвуковому диспергуванню в ультразвуковій ванні для отримання каламутного розчину.

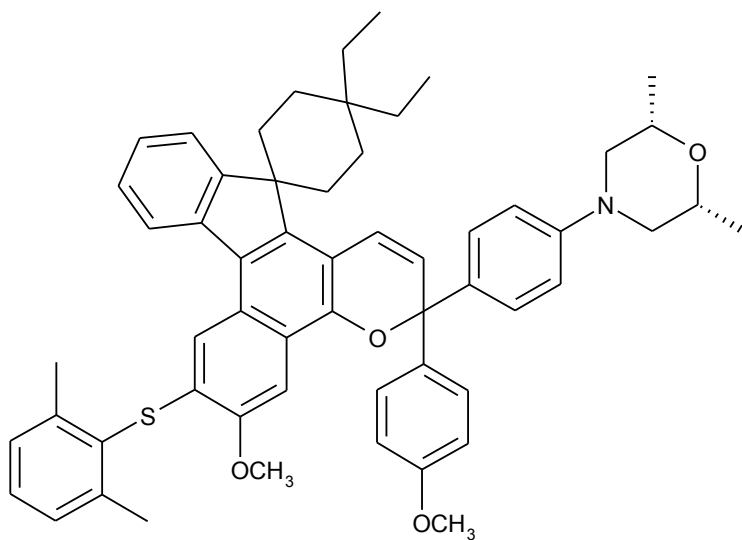
Отриманий в результаті каламутний розчин переносили в чотиригорлу колбу об'ємом 1000 мл, оснащену насадкою Діна-Старка, та реакцію проводили при нагріванні та перемішуванні при 130 °С на олійній бані. Утворену воду видаляли за межі системи. Момент часу, коли генерація води закінчилася, вважався завершенням реакції. Отримували блідо-жовтий розсіяний розчин з невеликою кількістю блідо-жовтого осаду.

Розчин конденсували до 250 мл з використанням вакуумного випарника. Після додавання 8 г порошку оксиду алюмінію суміш залишали на ніч та піддавали фільтруванню з відсмоктуванням з використанням фільтрувального паперу 5В. До отриманого в результаті блідо-жовтого розсіяного фільтрату додавали 3 г активованого вугілля (DarcoG60 виробництва Norit) та обробляли з використанням центрифужної машини при 23830×g протягом 8 годин. Супернатант після центрифугування фільтрували під тиском з використанням мембранного фільтра 0,2 мкм, отримуючи прозорий блідо-жовтий фільтрат. З розчину, розчинник дистильовали з використанням вакуумного випарника, та повторно розчиняли в 250 мл ацетону. До отриманого в результаті блідо-жовтого розчину додавали 3 г активованого вугілля (Norit SX-Plus виробництва Norit), та суміш обробляли з використанням центрифужної машини при 23830×g протягом 12 годин. Супернатант після центрифугування фільтрували під тиском з використанням мембранного фільтра з діаметром пор 0,2 мкм, отримуючи прозорий блідо-жовтий фільтрат. Отриманий в результаті фільтрат конденсували до 100 мл з використанням вакуумного випарника. Розчин ацетону завантажували у 800 мл гексану в конічному стакані об'ємом 1000 мл при перемішуванні. Отриманий в результаті білий осад збирали шляхом фільтрації з відсмоктуванням з використанням фільтрувального паперу 5В, та отриману в результаті тверду речовину сушили у вакуумі. У вигляді білого порошку було отримано 64,40 г сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту. Перевірку синтезу проводили за способом вимірювання ¹H-ЯМР, описаним вище. Структура отриманої в результаті сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту являла собою структуру, яка має b=u=v=w=0,6 у формулі (4).

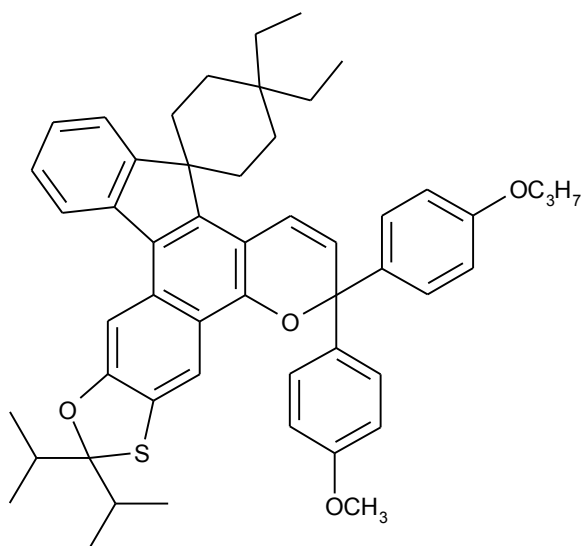
(2) Фотохромна сполука
PC1



PC2

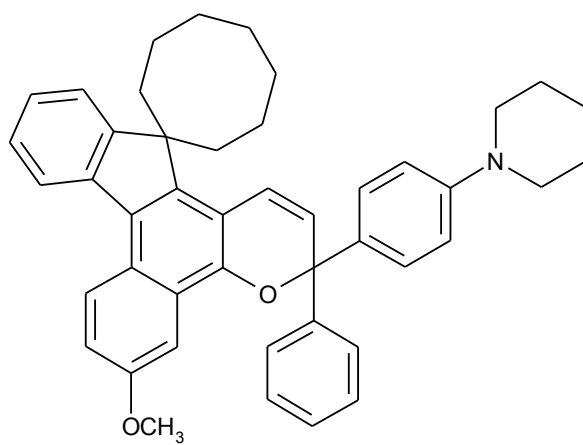


PC3



5

PC4



10

(3) Здатний до радикальної полімеризації мономер
(Нітрильна сполука)

Акрилонітрил

(Інший здатний до радикальної полімеризації мономер)

Стирол

5 BPE-100: етоксирований бісфенол диметакрилат (ЕО 2,6 моль) (виробництва Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.)

BPE-500: етоксирований бісфенол диметакрилат (ЕО 10 моль) (виробництва Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.)

C6DA: 1,6-гександіолдиметакрилат (виробництва FUJIFILM WAKO Pure Chemical Corporation)

10 TMPT: триметилпропантриметакрилат (виробництва Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.)

9G: нонаетиленглікольдиметакрилат (виробництва Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.)

M1: 2,2-біс(4-метакрилоїлокси поліетиленглікольфеніл)пропан (середня молекулярна маса: 776)

M2: поліетиленглікольдіакрилат (середня молекулярна маса: 532)

15 M3: Триметилпропантриметакрилат

M4: Поліестер олігомергексаакрилат (EB-1830 виробництва Dical-Allnex Ltd.)

M5: Гліцидилметакрилат

M6: γ-метакрилоїлоксипропілтриметоксисилан

(4) Ініціатор полімеризації

20 2,2'-азобіс(2,4-диметилвалеронітрил) (V-65)

IN1: 1-гідроксикіклогексилфенілкетон

IN2: біс(2,6-триметоксибензоїл)-2,4,4-триметилпентилфосфін-оксид

(5) Інший рецептурний агент (світлостабілізатор)

LS765: біс(1,2,2,6,6-пентаметил-4-піперидил)себакат

25 NMDEA: N-метилдіетаноламін

<Приклад 1>

До 70 частин за масою сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту (в таблицях, описується як "сполука вісмуту"), 15 частин за масою акрилонітрилу та 15 частин за масою стиролу додавали для рівномірного розчинення, таким чином, щоб отримати здатну до твердіння композицію. Здатна до твердіння композиція мала в'язкість 80 мПа·с, що дозволило відповідним чином провести об'ємну полімеризацію шляхом лиття. До здатної до твердіння композиції, додатково додавали 0,6 частин за масою 2,2'-азобіс(2,4-диметилвалеронітрилу (V-65) та повністю розчиняли. Потім, здатну до твердіння композицію піддавали дії зниженого тиску, використовуючи вакуумний насос, таким чином, щоб видалити розчинений кисень.

35 Здатну до твердіння композицію потім вводили в скляну форму товщиною 2 мм для полімеризації при максимальній температурі 90 °С протягом 4 годин, таким чином, щоб отримати прозорий блідо-жовтий затверділий продукт. Отриманий в результаті затверділого продукту мав товщину 2,38 мм. Результати наводяться в таблиці 1.

<Порівняльний приклад 1>

40 Виконували таку саму операцію, що й у прикладі 1, за винятком того, що 30 масових частин стиролу додавали до 70 масових частин сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту для рівномірного розчинення. Отримана в результаті здатна до твердіння композиція мала в'язкість 400 мПа·с, що не дозволяло відповідним чином провести об'ємну полімеризацію шляхом лиття. Отриманий в результаті затверділий продукт був прозорим блідо-жовтим.

45 Результати наводяться в таблиці 1.

<Приклад 2>

Виконували таку саму операцію, що й у прикладі 1, за винятком того, що 30 частин за масою акрилонітрилу додавали до 70 частин за масою сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту для рівномірного розчинення. Отримана в результаті здатна до твердіння композиція мала в'язкість 45 мПа·с, що дозволило відповідним чином провести об'ємну полімеризацію шляхом лиття. Отриманий в результаті затверділий продукт був прозорим темно-помаранчевим. Результати наводяться в таблиці 1.

50

<Приклад 3>

Виконували таку саму операцію, що й у прикладі 1, за винятком того, що 11 частин за масою акрилонітрилу та 12 частин за масою стиролу додавали до 77 частин за масою сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту для рівномірного розчинення. Отримана в результаті здатна до твердіння композиція мала в'язкість 150 мПа·с, що дозволило відповідним чином провести об'ємну полімеризацію шляхом лиття, навіть з високою концентрацією вісмуту. Отриманий в результаті затверділий продукт був прозорим блідо-жовтим. Результати наводяться в таблиці 1.

60

<Порівняльний приклад 2>

Незважаючи на те, що 23 частини за масою стиролу додавали до 77 частин за масою сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту для рівномірного розчинення, утворювався гель, з якого не вдалося видалити бульбашки, тому неможливо було виміряти в'язкість. Відповідно, ніякого затверділого продукту не отримували.

Таблиця 1

	Сполука вісмуту (Частин за масою)	Акрилонітрил (Частин за масою)	Стирол (Частин за масою)	В'язкість (мПа·с)	Забарвлення
Приклад 1	70	15	15	80	Прозорий блідо-жовтий
Порівняльний приклад 1	70	-	30	400	Прозорий блідо-жовтий
Приклад 2	70	30	-	45	Прозорим темно-помаранчевий
Приклад 3	77	11	12	150	Прозорим блідо-жовтим
Порівняльний приклад 2	77	-	23	Не вимірювали	-

Як показано в таблиці 1, у той час як здатна до твердіння композиція, що містить сполуку зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту та нітрильну сполуку, мала в'язкість, яка дозволяла відповідним чином провести об'ємну полімеризацію шляхом лиття, двокомпонентна система, що включає сполуку зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту та стирол мала в'язкість, яка була недостатньо низькою.

<Приклади 4-13>

Виконували таку саму операцію, що й у прикладі 1, за винятком того, що відповідно до композиції, наведеної в таблиці 2, сполука зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту, акрилонітрил, та інший здатний до радикальної полімеризації мономер додавали для рівномірного розчинення. Було проведено випробування на падіння кулі та вимірювання твердості за Роквеллом. Результати наводяться в таблиці 2.

Таблиця 2

	Сполука вісмуту (Частин за масою)	Акрилонітрил (Частин за масою)	Інший здатний до радикальної полімеризації мономер (Частин за масою)	Максимальна стійкість до ударів (г)	твердість за Роквеллом
Приклад 4	70	7,5	Стирол (12,5) ВРЕ-500 (10)	32	98
Приклад 5	70	12,5	Стирол (7,5) ВРЕ-500 (10)	112	96
Приклад 6	70	15	Стирол (5) ВРЕ-500 (10)	198	97
Приклад 7	70	5	Стирол (15) 9G (10)	32	91
Приклад 8	70	7,5	Стирол (12,5) 9G (10)	50	94
Приклад 9	70	9	Стирол (11) 9G (10)	130	95
Приклад 10	70	10	Стирол (10) 9G (10)	151	95
Приклад 11	70	11	Стирол (9) 9G (10)	261 або більше	98

Таблиця 2 (продовження)

	Сполука вісмуту (Частин за масою)	Акрилонітрил (Частин за масою)	Інший здатний до радикальної полімеризації мономер (Частин за масою)	Максимальна стійкість до ударів (г)	твердість за Роквеллом
Приклад 12	70	12,5	Стирол (7,5) 9G (10)	174	103
Приклад 13	70	15	Стирол (5) 9G (10)	67	106

<Приклади 14-28>

- 5 Виконували таку саму операцію, що й у прикладі 1, за винятком того, що відповідно до композиції, наведеної в таблиці 3, сполуку зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту, метакрилонітрил та інший здатний до радикальної полімеризації мономер додавали для рівномірного розчинення, та додавали 0,3 частини за масою димеру метилстиролу для регулювання швидкості полімеризації. Проводили випробування щодо падіння м'яча.

10

Таблиця 3

	Сполука вісмуту (Частин за масою)	Метакрилонітрил (Частин за масою)	Інший здатний до радикальної полімеризації мономер (Частин за масою)	Максимальна стійкість до ударів (г)
Приклад 14	70	13	Стирол (15) 9G (10)	67
Приклад 15	70	12	Метилметакрилат (5,7) 9G (12)	50
Приклад 16	70	15	Етилакрилат (4,7) 9G (10)	80
Приклад 17	70	12	н-бутилакрилат (5,7) 9G (12)	95
Приклад 18	70	12	Метилакрилат (5,7) 9G (12)	50
Приклад 19	70	12	мирцен (5,7) 9G (12)	112
Приклад 20	70	12	2-метоксіетил-акрилат (5,7) 9G (12)	151
Приклад 21	70	14	Метокситриетилен-глікольакрилат (3,7) 9G (12)	67
Приклад 22	70	12	Етиленгліколь феноловий етер акрилат (5,7) 9G (12)	50
Приклад 23	70	12	CR-39 (5,7) 9G (12)	67
Приклад 24	70	14	Алілацетоацетат (3,7) 9G (12)	67
Приклад 25	70	14	4-гіброксибутил вініл (5,7) 9G (10)	50
Приклад 26	70	16	алілціаноацетат (5,7) 9G (8)	32
Приклад 27	70	12	Гідроксипропіл-акрилат (5,7) 9G (12)	50
Приклад 28	70	12	2-(2-етоксіетоксі)етил акрилат (5,7) 9G (12)	80

Як показано в таблицях 2 та 3, в Прикладах 4-28, досягалась максимальна стійкість до ударів 30 г або більше та твердість за Роквеллом 80 або більше. Завдяки високій стійкості до ударів та високій твердості поверхні, досягалось прийнятне застосування як захисних окулярів.

Затверділий продукт в Прикладах 1-28 піддавали випробуванню щодо екранування рентгенівського випромінювання при 120 кеВ. Як результат, свинцевий еквівалент становив $0,12 \pm 0,04$ мм Pb.

<Приклад 29: Фотохромний багатошаровий виріб>

70 Части за масою сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту, 10 частин за масою стиролу, 10 частин за масою акрилонітрилу, та 10 частин за масою нонаетиленглікольдиметакрилату (виробництва Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.) розчиняли до однорідності. До отриманої в результаті композиції, додавали 0,6 частин за масою 2,2'-азобіс(2,4-диметилвалеронітрилу) до повного розчинення, таким чином, отримуючи здатну до твердіння композицію. Потім, здатну до твердіння композицію піддавали дії зниженого тиску, використовуючи вакуумний насос, таким чином, щоб видалити розчинений кисень.

Здатну до твердіння композицію потім вводили між двома дископодібними скляними формами діаметром 7 см, закріпленими липкою стрічкою, щоб отримати порожнечу товщиною 2 мм, щоб полімеризуватися при максимальній температурі 90 °C протягом 4 годин, таким чином, щоб отримати прозорий блідо-жовтий затверділий продукт. Отриманий в результаті затверділий продукт мав товщину 2,01 мм.

З іншого боку, фотохромну здатну до твердіння композицію отримували наступним чином. Регулювання проводили таким чином, що здатні до полімеризації сполуки мали масове співвідношення $M1:M2:M3:M4:M5:M6=43:15:15:10:10:7$. До 100 частин за масою здатних до полімеризації сполук, додавали 1,2 частини за масою фотохромної сполуки PC1, 0,4 частини за масою PC2, 1,2 частини за масою PC3, 0,375 частин за масою ініціатора полімеризації IN1, 0,125 частин за масою ініціатора полімеризації IN2, та як інші рецептурні агенти, 5 частин за масою світлостабілізатора LS765, та 3 частин за масою NMDEA, та достатньо змішували для отримання фотохромної здатної до твердіння композиції. Фотохромна здатна до твердіння композиція мала в'язкість 120 мПа·с, виміряну з використанням віскозиметра Е-типу при 25 °C, що дозволяло відповідним чином виконувати центрифужне покриття.

Потім, 2 г фотохромної здатної до твердіння композиції, отриманої за цим способом, наносили на поверхню затверділого продукту з використанням центрифужного покриття, з використанням пристрою для нанесення центрифужного покриття 1H-DX2 виробництва MIKASA. Умови нанесення центрифужного покриття регулювали таким чином, щоб фотохромний затверділий продукт, отриманий після твердіння фотохромної здатної до твердіння композиції мав товщину 40 ± 1 мкм. Потім, затверділий продукт, що має поверхневу з центрифужним покриттям з фотохромною здатною до твердіння композицією, піддавали опроміненню світлом в атмосфері газоподібного азоту протягом 90 секунд із використанням F3000SQ з лампою D bulb виробництва Fusion UV Systems, Inc., налаштованою на вихідну потужність 200 мВт/см² на поверхні затверділого продукту на довжині хвилі 405 нм, таким чином, щоб фотохромна здатна до твердіння композиція тверділа. Потім, проводили нагрівання в інкубаторі при 100 °C протягом 1 години для отримання багатошарового виробу.

Отриманий в результаті багатошаровий виріб мав здатність екранувати радіацію (рентгенівське випромінювання) $0,10 \pm 0,04$ мм Pb як еквівалент свинцю. Як фотохромні властивості, отриманими були: максимальна довжина хвилі поглинання 588 нм, густина кольору 0,9, колірний тон темно-коричневий, та швидкість вицвітання кольору 62 сек.

<Приклад 30: Затверділий продукт, що містить фотохромну сполуку>

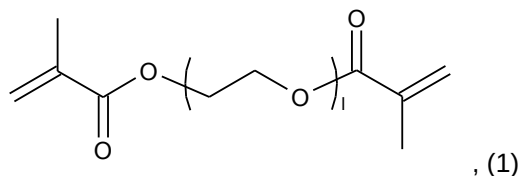
70 Части за масою сполуки зв'язаного з естером фосфорної кислоти вісмуту, 9 частин за масою стиролу, 9 частин за масою акрилонітрилу та 12 частин за масою нонаетиленглікольдиметакрилату (виробництва Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.) додавали та розчиняли до однорідності. До 100 частин за масою отриманої в результаті композиції додавали 0,017 частин за масою фотохромної сполуки PC1, 0,01275 частин за масою PC2, 0,034 частини за масою PC3, 0,00425 частин за масою PC4, та для розчинення додавали 0,4 частини за масою 2,2'-азобіс(ізомасляної кислоти), таким чином, щоб отримати здатну до твердіння композицію. Потім, здатну до твердіння композицію піддавали дії зниженого тиску, використовуючи вакуумний насос, таким чином, щоб видалити розчинений кисень. Здатну до твердіння композицію потім вводили між двома дископодібними скляними формами діаметром 7 см, закріпленими липкою стрічкою, щоб отримати порожнечу товщиною 2 мм, щоб полімеризуватися при максимальній температурі 90 °C протягом 4 годин. Після вивільнення з форми проводили відпал при 100 °C протягом 2 годин, таким чином, щоб отримати прозорий блідо-коричневий затверділий продукт. Отриманий в результаті затверділий продукт мав товщину 2,03 мм.

Отриманий в результаті багатошаровий виріб мав здатність екранувати радіацію (рентгенівське випромінювання) $0,10 \pm 0,04$ мм Pb як еквівалент свинцю. Як фотохромні

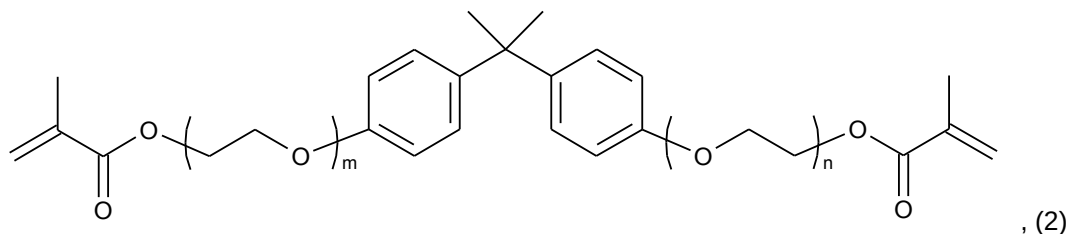
властивості, отриманими були: максимальна довжина хвилі поглинання 598 нм, густина кольору 0,45, колірний тон темно-коричневий, та швидкість вицвітання кольору 74 сек.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Здатна до твердіння композиція для отримання радіаційнозахисного матеріалу, яка містить: сполуку вісмуту, в якій естер фосфорної кислоти, який має акрилоїльну групу або метакрилоїльну групу, зв'язаний з вісмутом; та нітрильну сполуку, яка має здатний до радикальної полімеризації вуглець-вуглецевий подвійний зв'язок, де естер фосфорної кислоти, який має акрилоїльну групу або метакрилоїльну групу, містить: монофункціональний естер фосфорної кислоти, який має одну акрилоїльну або метакрилоїльну групу, і біфункціональний естер фосфорної кислоти, який має дві акрилоїльні або метакрилоїльні групи, та де вміст нітрильної сполуки відносно 100 масових частин сполуки вісмуту становить від 5 до 100 масових частин.
2. Здатна до твердіння композиція за п. 1, яка додатково містить сполуку, яка має один здатний до радикальної полімеризації вуглець-вуглецевий подвійний зв'язок та яка відрізняється від сполуки вісмуту та нітрильної сполуки.
3. Здатна до твердіння композиція за п. 1 або 2, в якій сполука вісмуту додатково містить саліцилову кислоту або акрилову кислоту, або метакрилову кислоту та естер фосфорної кислоти, який має акрилоїльну групу або метакрилоїльну групу, які є зв'язаними з вісмутом.
4. Здатна до твердіння композиція за будь-яким одним з пп. 1-3, яка додатково містить щонайменше одну сполуку, вибрану зі сполук, представлених наступною формулою (1):



в якій I являє собою ціле число від 7 до 14, та сполуку, представлену наступною формулою (2):



в якій n та m, кожен незалежно, являють собою ціле число від 1 до 15, та n+m = від 2 до 30.

5. Здатна до твердіння композиція за будь-яким одним з пп. 1-4, яка додатково містить фотохромну сполуку.
6. Радіаційнозахисний затверділий продукт, отриманий твердінням здатної до твердіння композиції за будь-яким одним з пп. 1-5.
7. Радіаційнозахисний багатошаровий виріб, що містить перший шар, що містить радіаційнозахисний затверділий продукт, виконаний з можливістю затвердіння здатної до твердіння композиції за будь-яким з пп. 1-4; та другий шар, що містить радіаційнозахисний затверділий продукт, виконаний з можливістю затвердіння здатної до твердіння композиції за п. 5, де перший шар та другий шар утворюють єдину структуру.
8. Радіаційнозахисний матеріал, що містить радіаційнозахисний затверділий продукт за п. 6.
9. Радіаційнозахисний матеріал, що містить радіаційнозахисний багатошаровий виріб за п. 7.