



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년07월28일  
(11) 등록번호 10-2138638  
(24) 등록일자 2020년07월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08K 5/5333 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)  
C08F 2/46 (2006.01) C08F 20/44 (2006.01)  
C08K 3/22 (2006.01) C08L 43/02 (2006.01)  
G02B 1/11 (2015.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7032726
- (22) 출원일자(국제) 2013년04월24일  
심사청구일자 2018년03월22일
- (85) 번역문제출일자 2014년11월21일
- (65) 공개번호 10-2015-0009554
- (43) 공개일자 2015년01월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/062022
- (87) 국제공개번호 WO 2013/161859  
국제공개일자 2013년10월31일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2012-103892 2012년04월27일 일본(JP)  
JP-P-2013-034305 2013년02월25일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP02028204 A\*  
JP2004285320 A\*  
KR1020010006048 A  
KR1020060052143 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
오사카 리서치 인스티튜트 오브 인더스트리얼 사이언스 앤드 테크놀로지  
일본 오사카후 이즈미시 아유미노 2초메 7반 1고 다이하치 카가쿠 고교 가부시카이사  
일본국 오사카후 오사카시 추오구 히라노마찌 1초메 8-13
- (72) 발명자  
마츠카와 키미히로  
일본 오사카 5368553 오사카시 조토쿠 모리노미야 1초메 6-50 지호우 도쿠리츠 교세이 호진 오사카 시리즈 고교 겐큐쇼 내  
와타세 세이지  
일본 오사카 5368553 오사카시 조토쿠 모리노미야 1초메 6-50 지호우 도쿠리츠 교세이 호진 오사카 시리즈 고교 겐큐쇼 내  
히라타 마나부  
일본 오사카 5770056 히가시오사카시 초도 3초메 5-7 다이하치 카가쿠 고교 가부시카이사 내
- (74) 대리인  
오국진

전체 청구항 수 : 총 11 항

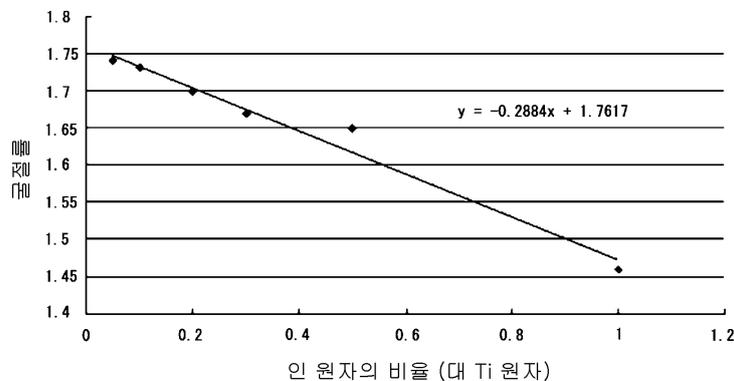
심사관 : 김정연

(54) 발명의 명칭 금속 산화물 분산체, 금속 산화물 분산체 함유 중합성 조성물, 및 이의 중합물

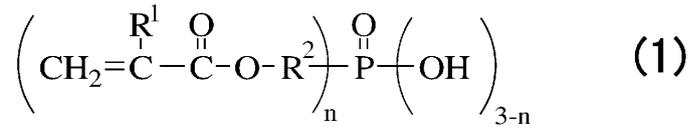
(57) 요약

고굴절률화한 유기-무기 하이브리드 아크릴 중합체에 있어서, 더욱 높은 투명성을 가지고, 내스크래치성의 저하도 적은 유기-무기 하이브리드 중합체를 제공하는 것, 및 이 중합체의 원료가 되는 금속 산화물 분산체 및 중합성 조성물을 제공하는 것, 또한 제조시에 크랙의 발생을 방지할 수 있는 상기 유기-무기 하이브리드 중합체를 제(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



공하는 것을 과제로 한다. 또한, 상기 유기-무기 하이브리드 중합체를 이용한, 높은 성능을 갖는 반사 방지막을 제공하는 것을 과제로 한다. 본 발명의 금속 산화물 분산체는 식 (1)로 표시되는 인 화합물 및 금속 산화물을 포함한다.



식 (1) 중, R<sup>1</sup>은 수소 원자, 알킬기, 알킬닐기, 알케닐기, 아릴기, 지방족 복소환기, 또는 방향족 복소환기이고, R<sup>2</sup>는 유기 잔기이며, n은 1 또는 2이다.

---

**명세서**

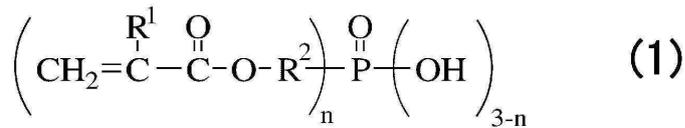
**청구범위**

**청구항 1**

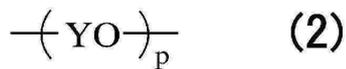
삭제

**청구항 2**

하기 식 (1)로 표시되는 인 화합물 및 금속 산화물을 포함하고, 상기 금속 산화물 중에 포함되는 금속 원자 1몰에 대하여 상기 인 화합물 중에 포함되는 인 원자의 몰 수가 0.05 내지 0.70인 금속 산화물 분산체.



식 (1) 중, R<sup>1</sup>은 수소 원자 또는 메틸기이고, R<sup>2</sup>는 하기 식 (2)로 표시되는 유기 잔기이며,



Y는 메틸렌기 또는 에틸렌기이고,

p는 1 내지 3의 정수이고,

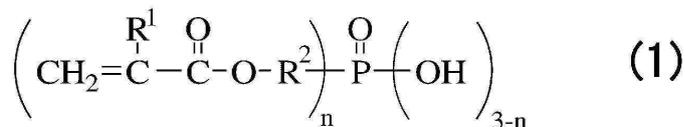
n은 1 또는 2이다.

**청구항 3**

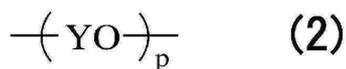
하기 식 (1)로 표시되는 인 화합물 및 금속 산화물을 포함하고,

상기 금속 산화물이 졸이고,

상기 금속 산화물 중에 포함되는 금속 원자 1몰에 대하여 상기 인 화합물 중에 포함되는 인 원자의 몰 수가 0.05 내지 0.70인 금속 산화물 분산체.



식 (1) 중, R<sup>1</sup>은 수소 원자 또는 메틸기이고, R<sup>2</sup>는 하기 식 (2)로 표시되는 유기 잔기이며,



Y는 메틸렌기 또는 에틸렌기이고,

p는 1 내지 3의 정수이고,

n은 1 또는 2이다.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 금속 산화물의 금속이 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 알루미늄, 아연 및 주석으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종인 금속 산화물 분산체.

**청구항 9**

제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 금속 산화물의 금속이 티타늄 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종인 금속 산화물 분산체.

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

제2항 또는 제3항에 있어서, 추가로 유기 용매를 포함하는 금속 산화물 분산체.

**청구항 12**

제2항 또는 제3항에 따른 금속 산화물 분산체를 포함하는 중합성 조성물.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 추가로 티올 화합물을 포함하는 중합성 조성물.

**청구항 14**

제12항에 있어서, 추가로 아크릴 단량체 및 메타크릴 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 중합성 조성물.

**청구항 15**

제12항에 따른 중합성 조성물을 경화하여 얻어지는 경화물.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 상기 경화가 광조사에 의하여 행해지는 경화물.

**청구항 17**

제15항에 따른 경화물을 포함하는 반사 방지막.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 금속 산화물 분산체, 이 분산체를 포함하는 중합성 조성물, 및 이의 중합물에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 높은 굴절률을 갖는 유기-무기 하이브리드 중합체에 있어서 투명성이 매우 우수하고, 내스크래치성의 저하도 적은 중합체와 이의 원료가 되는 금속 산화물 분산체 및 중합성 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0002] 광학 재료는, 렌즈, 필름, 광섬유, 액정 디스플레이용 도광판, 도파관(waveguide) 등의 다양한 용도로 사용되고 있다. 이 중에서도 광학 중합체 재료는 정보표시, 정보기억, 정보전송 등, 전자분야·통신기술의 근간을 지탱하는 소재로서 중요한 역할을 하고 있다. 따라서, 고투명화, 고굴절률화, 정밀 굴절률 제어 등의 광학적 특성은 물론, 내구성, 내스크래치성 등의 물리적 특성도 높은 수준으로 만족시킬 필요가 있다.
- [0003] 광학 중합체 재료를 고굴절률화하는 방법으로는 중합체 중에 할로젠, 유황 원소, 방향족기 등의 치환기를 도입하는 방법이 알려져 있다. 그러나 할로젠을 도입하는 방법에서는 광학 재료가 착색되고 투명성이 저하되며, 환경 부하가 높은 등의 문제가 있다. 다음으로, 유황 원소를 도입하는 방법에서는 유황 유래의 악취가 발생하며, 불순물로부터 부가적으로 생성되는 디설피드에 의한 안정성 저하 등의 문제가 있다. 또한, 방향족기를 도입하는 방법에서는 아베수(abe number)의 저하에 의한 색수차 증대 등의 문제가 있다.
- [0004] 광학 중합체를 고굴절률화하는 방법으로는 산화 티타늄이나 산화 지르코늄 등의 무기 미립자를 유기 성분과 복합화하는 방법이 주목받고 있다. 이 방법에서는 중합체 중에 치환기를 도입하는 방법과 같은 불편함이 없지만, 무기 미립자의 응집에 따른 투명성의 저하가 커다란 과제이다. 이를 해결하기 위해 입자의 분산화를 위한 기술이 활발히 연구되고 있다.
- [0005] 예를 들면, 지르코니아 입자의 분산제로서 폴리옥시에틸렌알킬 구조를 갖는 인산 에스테르 화합물을 사용하는 방법(예를 들면, 특허문헌 1 참조), 지르코니아 입자의 분산제로서 방향족기를 갖는 인산 에스테르 화합물을 사용하는 방법(예를 들면, 특허문헌 2 참조) 등이 알려져 있다. 이들은 지르코니아 입자의 분산성의 향상에 의하여 중합체의 투명성이 향상되는 것으로 보고되어 있다. 그러나, 투명성은 아직 충분하지 않고, 한층 더 광학적 성능의 향상이 요구되고 있다. 또한, 내스크래치성(중합체의 경도)이 저하되기 때문에, 물리적 성능을 더욱 향상시키는 것도 필요하다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허공개 제2005-161111호 공보  
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허공개 제2008-201634호 공보

**발명의 내용**

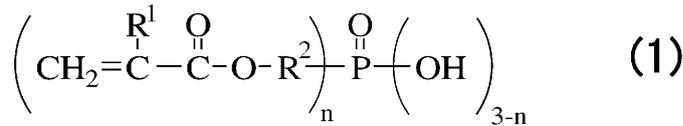
**해결하려는 과제**

- [0007] 본 발명은 고굴절률화한 유기-무기 하이브리드 아크릴 중합체에 있어서, 더욱 높은 투명성을 갖고, 내스크래치성의 저하도 적은 유기-무기 하이브리드 중합체를 제공하는 것, 및 이 중합체의 원료가 되는 금속 산화물 분산체 및 중합성 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.
- [0008] 또한 본 발명은 제조시에 크랙의 발생을 방지할 수 있는 상기 유기-무기 하이브리드 중합체를 제공하는 것, 및 상기 유기-무기 하이브리드 중합체를 이용한, 높은 성능을 갖는 반사 방지막을 제공하는 것도 과제로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0009] 본 발명자들은 예의 연구를 거듭한 결과, 특정 구조를 갖는 인 화합물을 금속 산화물 분산체로서 사용함으로써 상기 과제를 해결한다는 것을 발견하여, 이것에 기초하여 본 발명을 완성시켰다.
- [0010] 즉, 본 발명은 이하의 것으로 특정된다.

[0011] [1] 하기 식 (1)로 표시되는 인 화합물 및 금속 산화물을 포함하는 금속 산화물 분산체.

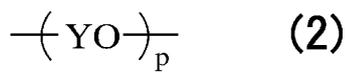


[0012]

[0013] 식 (1) 중, R<sup>1</sup>은 수소 원자, 알킬기, 알킬닐기, 알케닐기, 아릴기, 지방족 복소환기, 또는 방향족 복소환기이고, R<sup>2</sup>는 유기 잔기이며, n은 1 또는 2이다.

[0014] [2] R<sup>1</sup>이 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지쇄상의 알킬기인 [1]에 기재된 금속 산화물 분산체.

[0015] [3] R<sup>2</sup>가 하기 식 (2)로 표시되는 유기 잔기인 [1] 또는 [2]에 기재된 금속산화물 분산체.



[0016]

[0017] 식 (2) 중, Y는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄상의 알킬렌기이고, p는 1 내지 10의 정수이다.

[0018] [4] 식 (2)의 Y가 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄상의 알킬렌기인 [3]에 기재된 금속 산화물 분산체.

[0019] [5] 상기 금속 산화물이 졸인 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 금속 산화물 분산체.

[0020] [6] 상기 금속 산화물의 금속이 티타늄, 지르코늄, hafnium, 알루미늄, 아연 및 주석으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종인 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 금속 산화물 분산체.

[0021] [7] 상기 금속 산화물의 금속이 티타늄 및 지르코늄으로부터 선택된 적어도 1종인 [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 금속 산화물 분산체.

[0022] [8] 상기 금속 산화물 중에 포함되는 금속 원자 1몰에 대하여 상기 인 화합물 중에 포함되는 인 원자의 몰 수가 0.04 내지 1.00인 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 금속 산화물 분산체.

[0023] [9] 추가로 유기 용매를 포함하는 [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 금속 산화물 분산체.

[0024] [10] [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 금속 산화물 분산체를 포함하는 중합성 조성물.

[0025] [11] 추가로 티올 화합물을 포함하는 [10]에 기재된 중합성 조성물.

[0026] [12] 추가로 아크릴 단량체 및/또는 메타크릴 단량체를 포함하는 [10] 또는 [11]에 기재된 중합성 조성물.

[0027] [13] [10] 내지 [12] 중 어느 하나에 기재된 중합성 조성물을 경화하여 얻어지는 경화물.

[0028] [14] 상기 경화가 광조사에 의하여 행해지는 [13]에 기재된 경화물.

[0029] [15] [13] 또는 [14]에 기재된 경화물을 포함하는 반사 방지막.

**발명의 효과**

[0030] 본 발명의 금속 산화물 분산체에 의하여, 굴절률이 높고, 더욱 높은 투명성을 갖고, 내스크래치성의 저하도 적은 경화물(유기-무기 하이브리드 중합체)을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

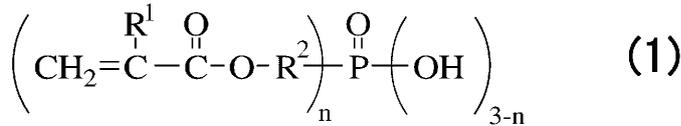
[0031] 도 1은 금속 산화물 분산체 중에 있어서의 티타늄 원자 수에 대한 인 원자 수의 비율과 굴절률의 관계를 나타내는 도면이다.

도 2는 본 발명의 반사 방지막의 반사율의 측정 결과를 나타내는 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0032] [금속 산화물 분산체]

[0033] 본 발명의 금속 산화물 분산체는 하기 식 (1)로 표시되는 인 화합물 및 금속 산화물을 포함한다.



[0034]

[0035] 식 (1) 중, R<sup>1</sup>은 수소 원자, 알킬기, 알킬닐기, 알케닐기, 아릴기, 지방족 복소환기, 또는 방향족 복소환기이고, R<sup>2</sup>는 유기 잔기이며, n은 1 또는 2이다.

[0036] [금속 산화물 분산체의 원료]

[0037] [인 화합물]

[0038] 상기 식 (1)로 표시되는 인 화합물에 대하여, 아래에서 상세하게 설명한다.

[0039] R<sup>1</sup>으로 표시되는 알킬기는, 직쇄 또는 분지쇄상의 어느 것이라도 좋고, 예를 들면 탄소수 1 ~ 20의 직쇄 또는 분지쇄상의 알킬기를 들 수 있다. 알킬기로는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 네오펜틸기, tert-펜틸기, 이소펜틸기, 2-메틸부틸기, 1-에틸프로필기, 헥실기, 4-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 1-메틸펜틸기, 3,3-디메틸부틸기, 2,2-디메틸부틸기, 1,1-디메틸부틸기, 1,2-디메틸부틸기, 1,3-디메틸부틸기, 2,3-디메틸부틸기, 1-에틸부틸기, 2-에틸부틸기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 세틸기, 스테아릴기 등을 들 수 있다. 상기 알킬기의 탄소수는 1 ~ 12인 것이 바람직하고, 1 ~ 5인 것이 더욱 바람직하다.

[0040] R<sup>1</sup>으로 표시되는 알킬닐기는, 직쇄 또는 분지쇄상의 어느 것이라도 좋고, 예를 들면 탄소수 2 ~ 15의 알킬닐기를 들 수 있다. 알킬닐기로는, 예를 들면 에틸닐기, 1-프로피닐기, 2-프로피닐기, 1-부티닐기, 3-부티닐기, 펜티닐기, 헥시닐기 등을 들 수 있다. 알킬닐기의 탄소수는 2 ~ 10인 것이 바람직하고, 2 ~ 6인 것이 더욱 바람직하다.

[0041] R<sup>1</sup>으로 표시되는 알케닐기는, 직쇄 또는 분지쇄상의 어느 것이라도 좋고, 예를 들면 탄소수 2 ~ 15의 알케닐기를 들 수 있다. 알케닐기로는, 예를 들면 비닐기, 1-프로페닐기, 알릴기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기, 이소프로페닐기, 2-메틸-2-프로페닐기, 1-메틸-2-프로페닐기, 2-메틸-1-프로페닐기 등을 들 수 있다. 알케닐기의 탄소수는 2 ~ 10인 것이 바람직하고, 2 ~ 6인 것이 더욱 바람직하다.

[0042] R<sup>1</sup>으로 표시되는 아릴기는, 예를 들면 탄소수 6 ~ 20의 아릴기를 들 수 있다. 아릴기로는, 예를 들면 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 2-비페닐기, 3-비페닐기, 4-비페닐기, 테페닐(terphenyl)기 등을 들 수 있다.

[0043] R<sup>1</sup>으로 표시되는 지방족 복소환기는, 예를 들면 탄소수 2 ~ 14로, 이종 원자로서 적어도 1 개, 바람직하게는 1 ~ 3 개의 예를 들면 질소 원자, 산소 원자, 유황 원자 등의 이종 원자를 포함하고 있는, 5 ~ 8 원, 바람직하게는 5 또는 6 원의 단환의 지방족 복소환기, 다환 또는 축합환의 지방족 복소환기를 들 수 있다. 지방족 복소환기로는, 예를 들면 피롤리딘-2-온기, 피페리디노기, 피페라디닐기, 모르폴리노기, 테트라히드로퓨릴기, 테트라히드로피라닐기, 테트라히드로티에닐기 등을 들 수 있다.

[0044] R<sup>1</sup>으로 표시되는 방향족 복소환기는, 예를 들면 탄소수 2 ~ 15로, 이종 원자로서 적어도 1 개, 바람직하게는 1 ~ 3 개의 질소 원자, 산소 원자, 유황 원자 등의 이종 원자를 포함하고 있는, 5 ~ 8 원, 바람직하게는 5 또는 6 원의 단환식 헤테로아릴기, 다환식 또는 축합환식의 헤테로아릴기를 들 수 있다. 방향족 복소환기로는, 예를 들면 퓨릴기, 티에닐기, 피롤릴기, 피리딜기, 피리미딜기, 피라질(pyrazyl)기, 피리다질(pyridazyl)기, 피라졸릴기, 이미다졸릴기, 옥사졸릴기, 티아졸릴기, 벤조퓨릴기, 벤조티에닐기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 퀴놀살릴기, 프탈라질(phthalazyl)기, 퀴나졸릴기, 나프티리딜기, 신놀릴(cinnolyl)기, 벤조이미다졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 벤조티아졸릴기 등을 들 수 있다.

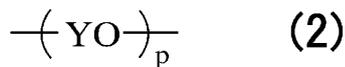
[0045] 상기 알킬기, 알킬닐기, 알케닐기, 아릴기, 지방족 복소환기, 또는 방향족 복소환기의 임의의 수소 원자는 치환

기로 치환되어 있어도 좋다. 상기 치환기로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 알킬기, 알킬닐기, 알케닐기, 아릴기, 아랄킬(aralkyl)기, 알콕시기, 알킬렌디옥시기, 아릴옥시기, 아랄킬옥시기, 헤테로아릴옥시기, 알킬티오기, 시클로알킬기, 지방족 복소환기, 방향족 복소환기, 아릴티오기, 아랄킬티오기, 헤테로아릴티오기, 아미노기, 치환 아미노기, 시아노기, 히드 록실기, 옥소기, 니트로기, 머캡토(mercapto)기 또는 할로젠 원자 등을 들 수 있다. 상기 치환기의 수는 1 ~ 3 개가 바람직하고, 1 또는 2 개가 더욱 바람직하다.

[0046] R<sup>1</sup>이 수소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 5의 직쇄 또는 분지쇄상의 알킬기인 것이 바람직하고, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 3의 직쇄 알킬기인 것이 더욱 바람직하고, 수소 원자 또는 메틸기인 것이 특히 바람직하다.

[0047] R<sup>2</sup>의 유기 잔기로는, 인 화합물 중에 도입되는 관능기의 부분 구조라면 특별히 한정되지 않는다. 유기 잔기로는, 예를 들면 알킬렌기, 시클로알킬렌기, 알킬닐렌기, 알케닐렌기, 아릴렌기, 헤테로아릴렌기, 아랄킬렌기, 옥시알킬렌기, 시클로알킬렌옥시기, 아릴렌옥시기, 아랄킬렌옥시기, 헤테로아릴렌옥시기, 알킬렌티오기, 아릴렌티오기, 아랄킬렌티오기, 헤테로아릴렌티오기 등을 들 수 있다.

[0048] R<sup>2</sup>의 유기 잔기로는, 하기 식 (2)로 표시되는 기인 것이 바람직하다.



[0049] (식 (2) 중, Y는 탄소수 1 ~ 10의 직쇄 또는 분지쇄상의 알킬렌기이고, p는 1 ~ 10의 정수이다.)

[0051] 식 (2) 중, Y는 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소원자수 1 ~ 10의 알킬렌기이며, 예를 들면 메틸렌기, 에틸렌기, 메틸에틸렌기, 에틸에틸렌기, n-프로필렌기, 1-메틸프로필렌기, 2-메틸프로필렌기, n-부틸렌기, n-헥실렌기, n-헵틸렌기, n-옥틸렌기 등을 들 수 있다. Y로는, 탄소원자수 1 ~ 4의 직쇄의 알킬렌기인 것이 바람직하고, 메틸렌기 또는 에틸렌기인 것이 특히 바람직하다.

[0052] p는 1 ~ 10의 정수이고, 바람직하게는 1 ~ 5의 정수이며, 특히 바람직하게는 1 ~ 3의 정수이다.

[0053] 식 (1)로 표시되는 인 화합물로는, 예를 들면 2-아크릴로일옥시에틸산 포스페이트, 3-아크릴로일옥시프로필산 포스페이트, 2-아크릴로일옥시프로필산 포스페이트, 6-아크릴로일옥시헥실산 포스페이트, 10-아크릴로일옥시데실산 포스페이트, 2-메타크릴로일옥시에틸산 포스페이트, 3-메타크릴로일옥시프로필산 포스페이트, 2-메타크릴로일옥시프로필산 포스페이트, 6-메타크릴로일옥시헥실산 포스페이트, 10-메타크릴로일옥시데실산 포스페이트 등을 사용할 수 있다.

[0054] 본 발명에 사용하는 인 화합물은 시판품을 사용해도 좋고, 공지의 방법에 의해 제조해도 좋다. 인 화합물의 시판품으로는, 예를 들면 다이하치카카쿠오교(DAIHACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)사제의 MR-200 등을 들 수 있다.

[0055] [금속 산화물]

[0056] 본 발명의 금속 산화물은 주로 금속 원자와 산소 원자에 의해 구성된 화합물이며, 금속 산화물의 미립자를 그대로 사용해도 좋고, 금속 산화물의 졸을 공지방법에 의해 제조하여 사용해도 좋다. 예를 들면, 금속 알콕사이드 또는 금속 할로겐화물에 용매를 가하여 가수분해·축합하는 방법 등으로 금속 산화물의 졸을 제조할 수 있다. 금속 산화물 졸의 제조에 사용되는 용매로는, 물 등의 무기 용매, 뒤에 기술하는 바와 같은 유기 용매 또는 이의 혼합물의 어느 것을 사용해도 좋다. 유기 용매로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 등의 저급 알코올; 디메틸포름아미드, N,N'-디메틸아세트아미드 등의 직쇄 아미드류; N-메틸-2-피롤리돈 등의 환상 아미드류; 에틸 셀로솔브(ethyl cellosolve), 부틸 셀로솔브(butyl cellosolve), 에틸렌글리콜 등의 글리콜류; 에스테르류; 케톤류; 톨루엔, 헥산 등의 탄화수소류 등을 들 수 있다. 혼합물인 용매로는 구체적으로, 예를 들면, 톨루엔, 이소프로필알코올 및 물의 혼합물 등을 들 수 있다.

[0057] 상기 금속 산화물 졸의 평균 입자경은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 30 nm ~ 500 nm로 해도 좋다. 상기 금속 산화물 졸의 고형 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 2 ~ 50 중량%로 해도 좋다.

[0058] 금속 산화물 중의 금속으로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 티타늄, 지르코늄, hafnium, 알루미늄, 아연, 주석 등을 들 수 있다. 이 중에서도 중합체의 고결질물화가 가능하다는 점에서, 티타늄 또는 지르코늄이 바람직하고, 티타늄인 것이 특히 바람직하다.

- [0059] 금속 알콕사이드로는, 티타늄 알콕사이드, 지르코늄 알콕사이드, 하프늄 알콕사이드, 알루미늄 알콕사이드, 아연 알콕사이드, 주석 알콕사이드 등을 들 수 있다.
- [0060] 상기 티타늄 알콕사이드로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 디알킬디 알콕시티타늄(예를 들면, 디메틸디메톡시티타늄, 디에틸디에톡시티타늄 등) 등의 디알콕시티타늄; 트리알콕시티타늄(예를 들면, 트리메톡시티타늄, 트리에톡시티타늄 등), 알킬트리알콕시티타늄(예를 들면, 에틸트리메톡시티타늄 등), 아릴트리알콕시티타늄(예를 들면, 페닐트리메톡시티타늄 등) 등의 트리알콕시티타늄; 테트라알콕시티타늄(예를 들면, 테트라메톡시티타늄, 테트라에톡시티타늄, 테트라프로폭시티타늄, 테트라이소프로폭시티타늄, 테트라이소부톡시티타늄, 테트라n-부톡시티타늄, 테트라t-부톡시티타늄, 테트라노닐옥시티타늄, 테트라키스(2-에틸헥실옥시)티타늄, 테트라키스(메톡시프로폭시)티타늄, 테트라스테아릴옥시티타늄, 테트라이소스테아릴옥시티타늄 등의 탄소수 1 ~ 18의 테트라알콕시티타늄, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 10의 테트라알콕시티타늄, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 ~ 6의 테트라알콕시티타늄 등) 등을 들 수 있다.
- [0061] 상기 지르코늄 알콕사이드로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 테트라알콕시지르코늄(예를 들면, 테트라메톡시지르코늄, 테트라에톡시지르코늄, 테트라이소프로폭시지르코늄, 테트라이소부톡시지르코늄, 테트라n-부톡시지르코늄, 테트라t-부톡시지르코늄, 테트라키스(2-에틸헥실옥시)지르코늄, 테트라키스(2-메틸-2-부톡시)지르코늄 등의 탄소수 1 ~ 18의 테트라알콕시지르코늄, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 10의 테트라알콕시지르코늄, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 ~ 6의 테트라알콕시지르코늄 등) 등을 들 수 있다.
- [0062] 상기 하프늄 알콕사이드로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 테트라메톡시하프늄, 테트라에톡시하프늄, 테트라이소프로폭시하프늄, 테트라t-부톡시하프늄 등을 들 수 있다.
- [0063] 상기 알루미늄 알콕사이드로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 트리알콕시알루미늄(트리메톡시알루미늄, 트리에톡시알루미늄, 트리프로폭시알루미늄, 트리n-부톡시알루미늄, 트리s-부톡시알루미늄, 트리t-부톡시알루미늄 등) 등을 들 수 있다.
- [0064] 상기 아연 알콕사이드로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 디에톡시아연, 비스메톡시에톡시아연 등을 들 수 있다.
- [0065] 상기 주석 알콕사이드로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 테트라에톡시주석, 테트라이소프로폭시주석, 테트라n-부톡시주석 등을 들 수 있다.
- [0066] 상기한 금속 알콕사이드 중, 중합체의 고굴절을 실현의 관점에서, 티타늄 알콕사이드 또는 지르코늄 알콕사이드가 바람직하다. 또한 티타늄 알콕사이드 중에서도, 테트라에톡시티타늄, 테트라n-프로폭시티타늄, 테트라이소프로폭시티타늄, 테트라n-부톡시티타늄, 테트라t-부톡시티타늄, 테트라이소부톡시티타늄, 테트라s-부톡시티타늄, 테트라t-부톡시티타늄이, 지르코늄 알콕사이드 중에서도, 테트라에톡시지르코늄, 테트라n-프로폭시지르코늄, 테트라이소프로폭시지르코늄, 테트라n-부톡시지르코늄, 테트라이소부톡시지르코늄, 테트라s-부톡시지르코늄, 테트라t-부톡시지르코늄이 더욱 바람직하다. 그리고, 이들 중, 테트라n-부톡시티타늄, 테트라이소부톡시티타늄, 테트라s-부톡시티타늄, 테트라t-부톡시티타늄이 특히 바람직하다.
- [0067] 상기 금속 할로겐화물로는, 특별히 한정되지 않지만, 사염화티타늄, 사브롬화티타늄 등의 할로겐화 티타늄; 사염화지르코늄, 사브롬화지르코늄, 요오드화지르코늄 등의 할로겐화 지르코늄; 옥시염화지르코늄, 옥시요오드화지르코늄 등의 옥시할로겐화 지르코늄; 사염화하프늄 등의 할로겐화 하프늄; 옥시염화하프늄 등의 옥시할로겐화 하프늄; 브롬화알루미늄, 염화알루미늄, 요오드화알루미늄 등의 할로겐화 알루미늄; 염화아연, 브롬화아연, 요오드화아연 등의 할로겐화 아연; 염화주석, 브롬화주석, 요오드화주석 등의 할로겐화 주석 등을 들 수 있다.
- [0068] 상기 금속 할로겐화물 중에서도, 사염화티타늄, 사브롬화티타늄, 사염화지르코늄, 사브롬화지르코늄, 및 옥시염화지르코늄이 바람직하고, 사염화티타늄, 사염화지르코늄, 및 옥시염화지르코늄이 특히 바람직하다.
- [0069] 본 발명에 있어서, 상기 금속 알콕사이드 및 상기 금속 할로겐화물은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0070] [용매]
- [0071] 본 발명의 금속 산화물 분산체는 용매를 포함해도 좋다. 용매는 유기 용매, 무기 용매의 어느 것도 사용할 수 있다.
- [0072] 상기 유기 용매로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 알코올류(에탄올, 프로판올, 이소프로판올 등의 알킬

알코올류, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 글리콜류 등), 탄화수소류(헥산 등의 지방족 탄화수소류, 시클로헥산 등의 지환식 탄화수소류, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류 등), 할로겐화 탄화수소류(염화메틸렌, 클로로포름 등), 에테르류(디메틸에테르, 디에틸에테르 등의 쇠상 에테르류, 디옥산, 테트라히드로푸란 등의 환상 에테르류 등), 에스테르류(초산메틸, 초산에틸, 초산부틸, 젖산에틸, 낙산에틸(ethyl butyrate) 등), 케톤류(아세톤, 에틸메틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, N-메틸-2-피롤리돈 등), 셀로솔브류(메틸 셀로솔브, 에틸 셀로솔브, 부틸 셀로솔브 등), 카르비톨(carbitol)류(메틸 카르비톨, 에틸 카르비톨, 부틸 카르비톨 등), 프로필렌글리콜 모노알킬 에테르류(프로필렌글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노n-부틸 에테르 등), 글리콜 에테르 에스테르류(에틸렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 등), 아마이드류(N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등), 설폭시드류(디메틸 설폭시드 등), 니트릴류(아세토니트릴, 벤조니트릴 등), N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 방향족 탄화수소류 및 글리콜 에테르 에스테르류이고, 특히 바람직한 것은 톨루엔 및 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트이다.

[0073] 상기 무기 용매로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 염산, 황산, 질산, 탄산, 인산 등의 산성 수용액; 수산화나트륨, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화칼륨, 탄산수소나트륨 등의 염기성 수용액; 순수(純水), 식염수 등의 중성 수용액 등을 들 수 있다.

[0074] 이들 유기 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다. 또한, 용매는 유기 용매 또는 무기 용매의 어느 한쪽만을 사용해도 좋고, 양자를 혼합하여 사용해도 좋다.

[0075] 용매는 금속 산화물 및 인 화합물에 대하여 충분한 양을 가하면 좋고, 금속 산화물 분산체가 본 발명의 효과를 달성한다면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 금속 산화물과 인 화합물의 합계량 100g에 대하여, 예를 들면 0.01 ~ 5000 ml를 사용할 수 있다.

[0076] [분산 보조제]

[0077] 본 발명의 금속 산화물 분산체는 또한 분산 보조제를 포함해도 좋다. 분산 보조제는 아세트초산메틸(methyl acetoacetate), 아세틸아세톤, N,N-디메틸아세트아세트아미드 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다. 상기 중에서도, 생체에 대한 안전성의 관점에서, 특히 아세틸아세톤, N,N-디메틸아세트아세트아미드가 바람직하다.

[0078] [금속 산화물 분산체의 제조방법]

[0079] 본 발명의 금속 산화물 분산체는 인 화합물과 금속 산화물을 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 금속 산화물 및 인 화합물의 비율은 금속 산화물 중에 포함되는 금속 원자 1 몰에 대하여, 인 화합물 중에 포함되는 인 원자의 몰수가 0.04 ~ 1.00 인 것이 바람직하고, 0.05 ~ 0.70 인 것이 더욱 바람직하고, 0.10 ~ 0.50 인 것이 특히 바람직하다. 금속 산화물의 졸을 사용하는 경우, 금속 산화물 졸의 제조시에 인 화합물을 혼합해도 좋고, 금속 산화물 졸의 제조 후에 인 화합물을 혼합해도 좋다.

[0080] 인 화합물과 금속 산화물을 반응시킬 때의 반응 조건은 인 화합물과 금속 산화물이 충분히 반응한다면 특별히 한정되지 않지만, 반응 효율의 관점에서, 가열하는 것이 바람직하다. 가열 방법으로는 전기 히터, 열매(熱媒) 또는 마이크로웨이브를 이용하는 방법 등을 들 수 있지만 특별히 한정되는 것은 아니다. 금속 산화물 분산체의 양이나 제조 장치 등의 규모에 따라, 안전하게 가열할 수 있는 방법을 적절히 선택하면 좋다.

[0081] 본 발명의 일 태양에 있어서, 금속 산화물 분산체의 제조시의 반응 온도는, 예를 들면 0 ~ 100 ℃, 반응 효율의 관점에서, 바람직하게는 40 ~ 80 ℃로 할 수 있다. 반응 시간은 통상 1 분 ~ 5 시간이면 좋고, 제조 효율의 관점에서, 1 분 ~ 2 시간인 것이 바람직하고, 2 분 ~ 30 분 정도인 것이 더욱 바람직하다.

[0082] (금속 산화물 분산체)

[0083] 상기 금속 산화물 분산체는 유기 용매에 대한 상용성을 갖는 인 화합물에 의하여 금속 산화물이 배위 또는 수식되는 것으로, 유기 용매에 대한 분산성이 향상된다. 즉, 금속 산화물의 응집이 억제되어, 금속 산화물 분산체의 투명성이 향상된다.

[0084] 상기 금속 산화물 분산체는 단량체에 첨가함으로써, 투명성이 높고, 높은 굴절률, 내스크래치성의 저하방지능과 같은 바람직한 물성을 갖는 경화물을 제공할 수 있다.

[0085] 분산체에 포함되는 인 화합물에 의하여 배위 또는 수식된 금속 산화물의 평균 입자경으로는 0.001 ~ 5 μm 인

것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.01 ~ 1  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 0.03 ~ 0.5  $\mu\text{m}$ 이다. 분산체에 포함되는 인 화합물에 의하여 배위 또는 수식된 금속 산화물의 평균 입자경이 상기 범위인 경우, 수지와 혼합에 의하여 생성되는 중합성 조성물이 높은 투명성을 발휘할 수 있다.

[0086] 인 화합물에 의하여 배위 또는 수식된 금속 산화물의 평균 입자경은, 예를 들면 농후계 입경 분석기를 사용하여, 금속 산화물 분산체, 또는 이의 희석 용액 중의 금속 산화물의 평균 입자경을 동적 광산란법에 의하여 측정함으로써 얻을 수 있다.

[0087] [중합성 조성물]

[0088] 본 발명의 중합성 조성물은 상기 금속 산화물 분산체와 단량체를 혼합하여 제조해도 좋고, 소망에 따라 중합 개시제 등을 첨가해도 좋다.

[0089] 또한, 본 발명에 있어서는, 상기 중합성 조성물을 경화시킬 수 있다. 얻어지는 경화물은 금속 산화물 분산체 및 단량체의 혼합 비율에 관계없이, 높은 투명성을 갖는다. 따라서, 목표로 하는 굴절률을 경화물이 갖도록, 금속 산화물 분산체와 단량체의 혼합 비율을 임의로 조절할 수 있다. 또한, 상기 금속 산화물 분산체는 그 자체가 중합성을 가지고 있다. 따라서, 더욱 높은 굴절률을 갖는 경화물을 얻기 위하여 단량체를 첨가하지 않고 중합시켜도 좋다.

[0090] (금속 산화물 분산체)

[0091] 상기 중합성 조성물에 사용하는 금속 산화물 분산체는, 진술한 물질을 사용할 수 있다.

[0092] (단량체)

[0093] 본 발명의 상기 중합성 조성물에 사용하는 단량체는, 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 갖는 단량체이어도 좋고, 임의의 치환기를 가져도 좋다.

[0094] 본 발명에서 사용하는 단량체로는, 아크릴 단량체 및/또는 메타크릴 단량체가 바람직하며, 예를 들면, 아크릴산; 메타크릴산; 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 2-메톡시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트 등의 아크릴산 에스테르; 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 2-메톡시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 등의 메타크릴산 에스테르; 프로판-1,3-디일 디아크릴레이트, 부탄-1,4-디일 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 비스페녹시에탄올플루오렌 디아크릴레이트(BPEFA), 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트(DPHA) 등의 다관능 아크릴 단량체; 프로판-1,3-디일 비스(2-메타크릴레이트), 부탄-1,4-디일 비스(2-메타크릴레이트) 등의 다관능 메타크릴 단량체 등을 들 수 있다.

[0095] 상기 중에서도, 단량체로는, 다관능 메타크릴 단량체 또는 다관능 아크릴 단량체가 바람직하고, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 비스페녹시에탄올플루오렌 디아크릴레이트(BPEFA), 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트(DPHA)가 특히 바람직하다.

[0096] 상기 단량체는 단독으로 또는 2종 이상을 조합해도 좋다.

[0097] (중합 개시제)

[0098] 상기 중합 개시제로는 열중합 개시제, 광중합 개시제 등을 들 수 있다.

[0099] 상기 광중합 개시제로는, 예를 들면 벤조인류(벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 벤조인 이소부틸 에테르 등의 벤조인 알킬 에테르류 등); 아세토페논류(아세토페논, p-디메틸아세토페논, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 2,2-디에톡시아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세토페논, 2-페닐-2-히드록시-아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논, 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤 등); 프로피오페논류(p-디메틸아미노프로피오페논, 2-히드록시-2-메틸-프로피오페논, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온 등); 부티릴페논류[1-[4-(2-히드록시에톡시)페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸-프로판-1-온 등]; 아미노아세토페논류[2-메틸-2-모르폴리노(4-티오메틸페닐)프로판-1-온, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온, 2-디메틸아미노-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 2-디에틸아미노-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 2-메틸-2-모르폴

리노-1-페닐프로판-1-온, 2-디메틸아미노-2-메틸-1-(4-메틸페닐)프로판-1-온, 1-(4-부틸 페닐)-2-디메틸아미노-2-메틸프로판-1-온, 2-디메틸아미노-1-(4-메톡시페닐)-2-메틸프로판-1-온, 2-디메틸아미노-2-메틸-1-(4-메틸티오페닐)프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-디메틸아미노페닐)-부탄-1-온 등]; 벤조페논류(벤조페논, 벤질, N,N'-비스(디메틸아미노)벤조페논(미힐러케톤(Michler's ketone)), 3,3-디메틸-4-메톡시벤조페논 등의 N,N'-디알킬아미노벤조페논 등); 케탈류(아세토페논 디메틸 케탈, 벤질 디메틸 케탈 등); 티오산텐(thioxanthene)류(티오산텐, 2-클로로티오산텐, 2,4-디에틸티오산텐 등); 안트라퀴논류(2-에틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논, 1,2-벤즈안트라퀴논, 2,3-디페닐안트라퀴논 등); (티오)산톤[(thio)xanthone]류(티오산톤, 2,4-디메틸티오산톤, 2,4-디에틸티오산톤, 2-클로로티오산톤, 2,4-디소프로필티오산톤 등); 아크리딘류(1,3-비스-(9-아크리디닐)프로판, 1,7-비스-(9-아크리디닐)헵탄, 1,5-비스-(9-아크리디닐)펜탄 등); 트리아진류(2,4,6-트리스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2,4-비스-트리클로로메틸-6-(3-브로모-4-메톡시)스티릴페닐-s-트리아진 등); 설피드류(벤질 디페닐 설피드 등); 아실포스핀 옥사이드류(2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드 등); 티타노센(titanocene)계 광중합 개시제; 옥심 에스테르류 등을 들 수 있다. 이들 광중합 개시제는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0100] 상기 열중합 개시제로는, 디알킬 퍼옥사이드류(디-t-부틸 퍼옥사이드, 디큐밀 퍼옥사이드(dicumyl peroxide) 등), 디아실 퍼옥사이드류[디아카노일 퍼옥사이드(라우로일 퍼옥사이드 등), 디아로일 퍼옥사이드(벤조일 퍼옥사이드, 벤조일톨루일 퍼옥사이드, 톨루일 퍼옥사이드 등) 등], 과산 에스테르류[과산화 t-부틸, t-부틸 퍼옥시 옥토에이트(t-butyl peroxyoctoate), t-부틸 퍼옥시벤조에이트 등의 파카르복실산 알킬 에스테르 등], 케톤 퍼옥사이드류, 퍼옥시카보네이트류, 퍼옥시케탈류 등의 유기 과산화물; 아조니트릴 화합물[2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 등], 아조아미드 화합물{2,2'-아조비스(2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)-2-히드록시에틸]프로피온아미드} 등}, 아조아미딘 화합물{2,2'-아조비스(2-아미디노프로판) 이염산염, 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판] 이염산염 등}, 아조알칸 화합물 [2,2'-아조비스(2,4,4-트리메틸펜탄), 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산) 등], 옥심 골격을 갖는 아조 화합물[2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미드 옥심) 등] 등의 아조 화합물 등을 들 수 있다. 열중합 개시제는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0101] 상기 중에서도, 본 발명에서 사용하는 중합 개시제로는 광중합 개시제가 바람직하다.

[0102] (티올 화합물)

[0103] 본 발명에 있어서, 중합성 조성물에 단량체를 첨가하지 않을 때에, 경화물의 막 두께가 두꺼우면 크랙이 발생하는 일이 있다. 이러한 경우, 이유는 명확하지 않지만, 중합성 조성물에 티올을 첨가함으로써 경화물의 크랙 발생을 억제할 수 있다. 엔티올 반응 또는 티올의 마이클 부가에 의한 설피드 결합의 생성으로 인성(toughness)을 부여할 수 있는 것으로 생각된다. 티올로는 다관능 티올이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 2 ~ 6 관능의 티올이며, 특히 바람직하게는 2 ~ 4 관능의 티올이다. 구체적으로는, 테트라에틸렌글리콜 비스(3-머캅토프로피오네이트 등의 2 관능 티올 화합물, 1,3,5-트리스(3-머캅토프로피오닐옥시에틸)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(3-머캅토프티릴옥시에틸)이소시아누레이트(쇼와덴코(Showa Denko)사제, 카렌즈MT(등록 상표) NR1), 트리메틸올프로판 트리스(3-머캅토프로피오네이트) 등의 3 관능 티올 화합물; 펜타에리스리톨 테트라키스(3-머캅토프로피오네이트), 펜타에리스리톨 테트라키스(3-머캅토프티레이트)(쇼와덴코(Showa Denko)사제, 카렌즈MT(등록 상표) PEI), 펜타에리스리톨 테트라키스(3-티오글리콜레이트), 펜타에리스리톨 테트라키스(3-티오라테이트) 등의 4 관능 티올 화합물; 디펜타에리스리톨 헥사키스(3-머캅토프로피오네이트) 등의 6 관능 티올 화합물 등을 들 수 있다.

[0104] 티올의 첨가량은 중합성 조성물 중의 인 화합물에 의해 수식된 금속 산화물 및 티올 화합물의 중량의 합에 대하여, 5 중량% 보다 많은 것이 바람직하고, 7 중량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 10 중량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한 30 중량% 이하인 것이 바람직하고, 25 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 20 중량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 또한, 티올의 첨가량은 5 중량% 보다 많고 30 중량% 이하인 것이 바람직하고, 7 중량% ~ 25 중량% 인 것이 더욱 바람직하고, 10 중량% ~ 20 중량% 인 것이 특히 바람직하다. 이 범위 내에 있으면, 높은 굴절률을 유지하면서 크랙 발생 억제의 효과가 있다.

[0105] 상기의 「중합성 조성물 중의 인 화합물에 의해 수식된 금속 산화물의 중량」이라 함은, 하기 계산식 (I)에 따라 구할 수 있다.

[0106] 계산식 (I) : 「중합성 조성물 중의 인 화합물에 의해 수식된 금속 산화물의 중량」 = (i) + (ii) + (iii) + (금속 산화물 분산체에서 사용한 인 화합물의 중량)

- [0107] 또한, 상기 계산식 (I) 중,
- [0108] (i)는 (금속 산화물 분산체에서 사용한 금속 산화물)을,
- [0109] (ii)는 {(금속 산화물 분산체에서 사용한 금속 알콕사이드의 몰수) × (대응하는 금속 산화물의 분자량)}을,
- [0110] (iii)는 {(금속 산화물 분산체에서 사용한 금속 할로겐화물의 몰수) × (대응하는 금속 산화물의 분자량)}을 나타낸다.
- [0111] (임의 물질)
- [0112] 본 발명의 중합성 조성물은, 소망에 따라 본 발명의 효과를 저해하지 않는 정도로, 통상의 첨가제를 포함해도 좋다. 첨가제로는, 예를 들면 안료, 착색제, 증점제, 증감제, 소포제, 레벨링제, 도포성 개량제, 윤활제, 안정제(산화 방지제, 열 안정제, 내광 안정제 등), 가스제, 계면활성제, 용해 촉진제, 충전제, 대전 방지제, 경화제, 난연제 등을 들 수 있다. 이러한 첨가제는 단독으로 또는 2종 이상 조합해도 좋다.
- [0113] (성질 · 용도)
- [0114] 본 발명의 중합성 조성물은 상기 금속 산화물 분산체를 함유함으로써, 높은 투명성, 높은 굴절률 등의 바람직한 물성, 및 내스크래치성의 저하방지와 같은 바람직한 특성을 구비한 경화물을 제공할 수 있다.
- [0115] [경화물]
- [0116] (경화물의 제조 방법)
- [0117] 본 발명의 경화물은 중합성 조성물을 경화 반응 또는 가교 반응에 의해 제조할 수 있다.
- [0118] 경화물을 제조하는 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 중합성 조성물을 기재(基材) 위에 도포하여 도막을 형성한 후, 광조사, 가열, 또는 패턴 노광 등에 의하여 경화시키는 방법 등을 들 수 있다. 처리 작업의 용이함으로부터, 광중합에 의하여 경화물을 제조하는 것이 바람직하다.
- [0119] (기재)
- [0120] 상기 기재의 재질은 용도에 따라 선택되고, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 반도체(예를 들면, 실리콘, 갈륨, 비소, 질화갈륨, 탄화실리콘 등), 금속(알루미늄, 구리 등), 세라믹(산화지르코늄, 산화티타늄, PZT 등), 투명 무기 재료(유리, 석영, 불화마그네슘, 불화칼슘 등), 투명 수지(폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리메틸 메타크릴레이트 등) 등을 사용할 수 있다.
- [0121] (도막의 형성)
- [0122] 본 발명에 있어서, 중합성 조성물의 기재로의 도포 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 플로우 코팅법, 스핀 코팅법, 스프레이 코팅법, 스크린 인쇄 법, 캐스트법, 바 코팅법, 커튼 코팅법(curtain coating method), 롤 코팅법, 그라비아 코팅법, 디핑법(dipping method), 슬릿법(slit method) 등에 의하여 수행해도 좋다.
- [0123] 도막의 두께는 경화물의 용도에 따라 선택할 수 있다. 도막의 두께는 예를 들면, 0.01  $\mu\text{m}$  ~ 1 mm, 바람직하게는 0.05  $\mu\text{m}$  ~ 700  $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 0.1 ~ 500  $\mu\text{m}$ 로 할 수 있다.
- [0124] (경화 처리)
- [0125] 본 발명의 일 태양에 있어서, 상기 도막은 광조사에 의하여 경화시켜도 좋다.
- [0126] 광조사에 사용하는 광은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 감마선, X선, 자외선(UV), 가시광선 등을 사용할 수 있으며, 취급의 용이성의 관점에서, 가시광선 또는 자외선(UV)인 것이 바람직하다. 사용하는 광의 파장은 150 ~ 800 nm, 경화 효율의 관점에서, 바람직하게는 150 ~ 600 nm, 더욱 바람직하게는 200 ~ 400 nm로 할 수 있다.
- [0127] 조사 광량(조사 에너지)은 도막의 두께 등에 따라 선택할 수 있다. 조사 광량은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 1 ~ 10000 mW, 경화 효율의 관점에서, 바람직하게는 5 ~ 5000 mW, 더욱 바람직하게는 10 ~ 1000 mW 정도로 할 수 있다. 조사 시간은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 1 초 ~ 10 분, 제조 효율의 관점에서, 바람직하게는 5 초 ~ 5 분, 가장 바람직하게는 10 초 ~ 3 분으로 할 수 있다.
- [0128] 본 발명의 다른 태양에 있어서, 상기 도막을 가열 처리하는 것으로 경화 반응 또는 가교 반응시켜도 좋다. 도막의 가열은 광조사와 조합하여 수행해도 좋다. 광조사와 가열을 조합하여 수행하는 경우, 광조사와 가열을 동시

에 실시해도 좋고, 광조사 전에 가열해도 좋고, 또는 광조사 후에 가열해도 좋으며, 특히 광조사 후에 가열하는 것(애프터 큐어)이 바람직하다.

- [0129] 가열 처리 시의 온도는 경화 반응 또는 가교 반응이 충분히 진행되면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 60 ~ 200 ℃, 반응 효율의 관점에서, 바람직하게는 80 ~ 150 ℃로 할 수 있다. 또한, 가열 처리 시의 가열 시간은 경화 반응 또는 가교 반응이 충분히 진행되면 특별히 한정되지 않지만, 통상 3 초 ~ 1 시간이면 좋고, 반응 효율의 관점에서, 5 초 ~ 30 분인 것이 바람직하고, 20 초 ~ 30 분 정도인 것이 더욱 바람직하고, 30 초 ~ 10 분인 것이 특히 바람직하다.
- [0130] 그리고, 본 발명의 또 다른 태양에 있어서, 상기 도막을 패턴 노광하는 것에 의하여 경화시켜, 패턴이나 화상을 형성해도 좋다. 이것에 의하여, 프린트 배선 기판 등을 제조할 수 있다.
- [0131] 패턴 노광 방법은 특별히 한정되지 않고, 레이저 광의 주사에 의하여 수행해도 좋고, 포토마스크를 통해 광조사하는 것에 의하여 수행해도 좋다. 패턴 노광에 의하여 생성된 미노출부를 현상제로 현상 또는 용해함으로써, 패턴 또는 화상을 형성할 수 있다.
- [0132] 상기 현상제로는, 물, 알칼리 수용액, 친수성 용매(예를 들면, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올류, 아세톤 등의 케톤류, 디옥산, 테트라히드로퓨란 등의 에테르류, 셀로솔브류, 셀로솔브 아세테이트류 등)나 이들의 혼합액 등을 사용할 수 있다.
- [0133] 본 발명의 일 태양에 있어서, 노광 후에 도막을 가열해도 좋다. 이 경우, 현상 공정은 가열 공정 전에 수행해도 좋고, 가열 공정 후에 수행해도 좋다. 노광 후에 도막을 가열하는 경우, 작은 노출량으로도 기재 위에 세밀하고 고정밀도의 패턴을 형성할 수 있다.
- [0134] (경화물의 종류)
- [0135] 본 발명의 경화물의 형상은 특별히 한정되지 않고, 삼차원적, 이차원적 또는 일차원적 경화물, 또는 점 또는 도트상 경화물 등의 어느 것이라도 좋다. 구체적으로는, 경화막, 패턴 경화막 등을 들 수 있다. 본 발명의 중합성 조성물은 예를 들면 기재 상에서의 박막을 제조하는 것에 사용될 수 있다.
- [0136] 본 발명의 경화물은 하나의 기재 위에 한 층만 형성해도 좋고, 복수 층을 형성해도 좋다. 또한, 본 발명의 경화물은 기재 위에 형성한 별종(別種)의 기능층 위에 형성해도 좋다.
- [0137] (경화물의 성질)
- [0138] 본 발명의 경화물은 중합성 조성물 중에 상기 금속 산화물 분산체를 함유하는 것에 의하여, 가시광의 투과성이나 하드코트성(hard coat property)이 우수하고, 높은 굴절률을 갖고, 광학적 특성도 우수하다.
- [0139] 경화물의 굴절률은 1.45 이상인 것이 바람직하고, 1.50 이상인 것이 더욱 바람직하고, 1.55 이상인 것이 더더욱 바람직하고, 1.60 이상인 것이 특히 바람직하다. 경화물의 굴절률은 예를 들면 반사분광막두께 계측기를 사용하여, 파장 633 nm에서의 굴절률을 측정할 수 있다.
- [0140] 경화물의 전광선투과율은 80 % 이상인 것이 바람직하고, 85 % 이상인 것이 더욱 바람직하고, 88 % 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한 경화물의 헤이즈값(haze value)은 1.0 이하인 것이 바람직하고, 0.5 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.3 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0141] 경화물의 전광선투과율 및 헤이즈값은 예를 들면 JIS-K7105 및 JIS-K7136에 따라 자외가시분광광도계를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0142] 경화물은 사용하는 금속 산화물 분산체 중에 식 (1)로 표시되는 인 화합물을 함유하는 것에 의하여, 내스크래치성의 저하를 억제할 수 있다.
- [0143] 또한, 본 명세서에 있어서, 내스크래치성이라 함은 경화물(중합체)의 표면 경도(surface hardness)를 말한다. 경화물의 내스크래치성이 높은 경우, 경화물에 상처가 나기 어렵기 때문에, 내구성이 요구되는 용도 등에도 사용할 수 있다. 내스크래치성은 JIS-K5600-5-4에 따라, 수동식 연필 스크래치 시험기(Pencil Scratch Hardness Tester) (코팅테스터가부시키가이샤(COATING TESTER CO., LTD.)제)를 사용하여 연필 경도를 5 회 측정하여 상처 발생률이 2할 이하가 되는 연필 경도를 비교함으로써 평가할 수 있다.
- [0144] (경화물의 용도)
- [0145] 본 발명의 경화물은 액정 디스플레이 등에서 사용되고 있는 반사 방지막의 고굴절률층, 반사판 등의 광학 박막

및 광학용 코팅제, 인덱스 매칭층, 광학 필터, 열선 컷 필터 등에서 적합하게 사용할 수 있다.

[0146] (반사 방지막)

[0147] 본 발명의 반사 방지막은 굴절률이 1.6 ~ 1.8 인 고굴절률층과, 굴절률이 1.35 ~ 1.55 인 저굴절률층을 갖는다. 또한, 저굴절률층의 두께는 충분한 반사 방지 성능이 발휘되면 특별히 한정되지 않지만, 통상 50 ~ 300 nm, 반사 방지 성능의 관점에서, 바람직하게는 100 ~ 200 nm 이며, 특히 바람직하게는 약 150 nm 이다. 또한, 본 발명의 반사 방지막은 광학 간섭의 원리를 이용하여 반사율을 감소시키기 때문에, 목표로 하는 반사율로 설정하기 위하여, 각 층의 굴절률 및 층 두께 등은, 이 분야의 통상의 지식을 가진 자가 할 수 있는 범위에서 적절하게 조정할 수 있다.

[0148] 또한, 상기 반사 방지막에 사용하는 고굴절률층은 본 발명의 고굴절률화한 경화물을 사용하는 것이 바람직하다. 저굴절률층은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 아크릴계 하드 코트 수지 등을 사용해도 좋다.

[0149] 본 발명의 바람직한 태양에 있어서, 상기 반사 방지막의 저굴절률층의 두께를 약 150 nm로 함으로써, 사람이 가시광으로서 가장 감지하기 쉬운 550 nm ~ 600 nm의 파장의 광의 반사 방지 성능을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0150] 실시예

[0151] 이하에 실시예에 기초하여, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0152] 사용한 물질, 시약 및 측정 기기를 이하에 나타낸다. 사용하는 물질 등은 특별히 기재하지 않는 한 시판품 또는 공지의 방법에 의하여 합성한 것을 사용하였다.

[0153] (원료)

[0154] [인 화합물]

표 1

약칭	물질명	화학식	비고
MR-200 (상품명)	2-메타크릴로일옥시에틸산 포스페이트 (다이하치카카쿠코우교가부시키가이샤제 평균분자량 266)		식 중, n은 1 또는 2를 나타 낸다
MP-4 (상품명)	모노부틸 포스페이트 (다이하치카카쿠코우교가부시키가이샤제 평균분자량 148)		식 중, m은 1 ~3의 정수를 나타낸다
MP-10 (상품명)	모노이소데실 포스페이트 (다이하치카카쿠코우교가부시키가이샤제 평균분자량 260)		식 중, r은 0 ~3의 정수를 나타낸다
페닐인산	페닐인산		

[0156] [금속 알콕사이드]

[0157] · 테트라n-부톡시 티타늄

[0158] [아크릴 단량체]

[0159] · 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA)

[0160] · 비스페녹시에탄올플루오렌 디아크릴레이트(BPEFA)

[0161] · 디펜타에리쓰리톨 헥사아크릴레이트(DPHA)

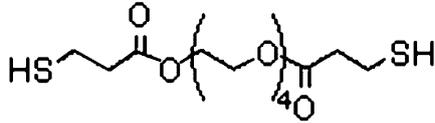
[0162] [광중합 개시제]

[0163] · 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온

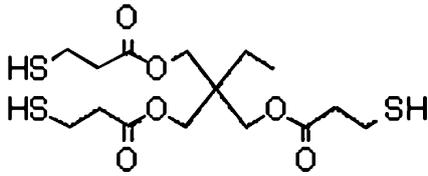
[0164] (시바가이기에 다로큐아 1173)

[0165] [유기 용매]

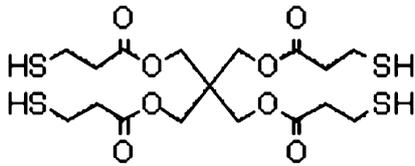
- [0166] · 톨루엔
- [0167] · 이소프로필 알코올(IPA)
- [0168] [티올 화합물]
- [0169] · 테트라에틸렌글리콜 비스(3-머캅토프로피오네이트)(EGMP-4)



- [0170]
- [0171] · 트리메틸올프로판 트리스(3-머캅토프로피오네이트)(TMMP)



- [0172]
- [0173] · 펜타에리트리톨 테트라키스(3-머캅토프로피오네이트)(PEMP)



- [0174]
- [0175] (측정 방법: 금속 산화물 분산체 또는 이의 희석 용액의 물성)

[0176] 금속 산화물의 평균 입자경은 동적 광산란법에 의하여 측정했다. 구체적으로는, 농후계입경 분석기(오츠크덴시가부시키키가이샤(OTSUKA ELECTRONICS CO.,LTD.)제, FPAR-1000)를 사용하여, 용액 중의 인 화합물에 의하여 배위 또는 수식된 금속 산화물의 평균 입자경을 측정했다.

- [0177] (측정 방법: 경화물의 물성)

[0178] 경화물의 전광선투과율 및 헤이즈값은 JIS-K7105 및 JIS-K7136에 따라, 자외가시분광광도계(니혼분코우가부시키키가이샤(JASCO CORPORATION)제, V-560 형)를 사용하여 측정했다.

[0179] 경화물의 굴절률은 반사분광막두께 계측기(오츠크덴시가부시키키가이샤(OTSUKA ELECTRONICS CO.,LTD.)제, FE-3000)를 사용하여, 파장 633 nm에서의 굴절률을 측정했다.

[0180] 경화물의 연필 경도(내스크래치성)는 JIS-K5600-5-4에 따라, 수동식 연필 스크래치 시험기(코팅테스터가부시키키가이샤(COATING TESTER CO., LTD.)제)를 사용하여 연필 경도를 5회 측정했다. 상처 발생률이 2할 이하가 되는 연필 경도를 사용했다.

- [0181] (측정 방법: 반사 방지막의 반사율)

[0182] 반사 방지막의 반사율은 자외가시분광광도계에 의하여 측정했다. 구체적으로는, 1회 반사측정장치(니혼분코우가부시키키가이샤(JASCO CORPORATION)제, SLM-468)를 장착한 자외가시분광광도계(니혼분코우가부시키키가이샤(JASCO CORPORATION)제, V-560)를 사용하여 측정했다.

- [0183] (금속 산화물 분산체의 조제)

- [0184] (금속 산화물 분산체 1의 조제)

[0185] 10 ml의 유리 샘플 병에, 테트라n-부톡시 티타늄 200 mg(0.59 mmol) 및 톨루엔 2 g을 넣어 용해시켰다. 이 용액에, 인 화합물로서 MR-200을 46.9 mg(0.18 mmol), IPA 1.6 g 및 물 53.8 mg(3.0 mmol)을 첨가하였다. 상기 용액을 60 °C로 가열하고, 2 분간 마이크로웨이브를 조사하여, 용액이 백탁할 때까지 온도를 유지했다. 이 혼합액이 투명해질 때까지 감압 농축하여, 금속 산화물 분산체 1을 얻었다.

[0186] 또한, 금속 산화물 분산체 1의 조제에 있어서, 티타늄 1 mol의 티타늄 산화물에 대하여 인 화합물 0.3 mol로 수식했다.

[0187] (금속 산화물 분산체 2 ~ 4의 조제)

[0188] 인 화합물의 종류, 사입량을 표 2와 같이 한 것 이외는, 금속 산화물 분산체 1과 동일한 조작을 수행했다.

[0189] 금속 산화물 분산체의 조제에 사용한 인 화합물의 종류, 인 화합물의 사입량, 및 얻어진 금속 산화물 분산체 중의 금속 산화물의 평균 입자경을 표 2에 나타낸다.

표 2

[0190]	실험조건		결과
	인 화합물의 종류	인 화합물의 사입량	금속 화합물의 평균입자경
금속 산화물 분산체 1	MR-200	46.9 mg (0.18 mmol)	0.06 μm
금속 산화물 분산체 2	MP-4	27.2 mg (0.18 mmol)	0.57 μm
금속 산화물 분산체 3	MP-10	41.7 mg (0.16 mmol)	1.61 μm
금속 산화물 분산체 4	페닐인산	30.7 mg (0.18 mmol)	0.04 μm

[0191] (중합성 조성물 및 경화물의 형성)

[0192] (실시예 1)

[0193] 금속 산화물 분산체 1에, 아크릴 단량체로서 TMPTA 376 mg을, 광중합 개시제로서 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온 4.7 mg을 첨가하여, 중합성 조성물을 얻었다. 상기 중합 조성물을 교반하고, 50mm × 50mm의 유리 기판 위에서 회전수 700 rpm으로 스핀 코팅하고, 55 °C에서 30 분간 가열한 후, UV를 2 분간 조사하여, 막두께 1 μm의 경화물을 얻었다.

[0194] (실시예 2 ~ 12, 비교예 1 ~ 39)

[0195] 금속 산화물 분산체의 종류, 아크릴 단량체의 종류 및 아크릴 단량체의 사입량을 표 3과 같이 한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조작을 수행했다.

[0196] 중합성 조성물의 조성 및 아크릴 단량체의 비율을 표 3에 나타낸다. 단, 아크릴 단량체의 비율은 (아크릴 단량체의 사입량(mg)을 중합성 조성물(mg, 단 용매를 제외)로 나눈 값을 말한다.)

[0197] 또한, 실시예 1 ~ 12, 비교예 1 ~ 39에서 얻어진 경화물의 전광선투과율, 헤이즈값, 및 굴절률을 상기 측정 방법에 의하여 평가했다. 그 결과를 표 3에 기재한다. 또한, 굴절률에 있어서 「측정 불가」는 경화물이 백탁했기 때문에 측정할 수 없었던 것을 말한다.

표 3

금속 분산체	실시에1	실시에2	실시에3	실시에4	실시에5	실시에6	실시에7	실시에8	실시에9	실시에10	실시에11	실시에12	비교예1	비교예2	비교예3	
	금속 분산체 1												TMPTA	DPHA	TMPTA	BPEFA
아크릴 단량체의 종류	376	141	62.6	23.5	376	141	62.6	23.5	376	141	62.6	23.5	500	500	500	
아크릴 단량체의 사입량(mg)	80	60	40	20	80	60	40	20	80	60	40	20	100	100	100	
아크릴 단량체의 비율(wt%)	91.9	91.4	91.1	90.8	89.7	89.7	89.3	89.7	91.7	91.1	90.7	89.8	92.1	91.0	91.0	
전광선투과율(%)	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	
헤이즈값(%)	1.53	1.57	1.60	1.65	1.64	1.65	1.65	1.66	1.55	1.56	1.61	1.64	1.47	1.63	1.49	
굴절률																
금속 분산체 2																
아크릴 단량체의 종류	비교예4	비교예5	비교예6	비교예7	비교예8	비교예9	비교예10	비교예11	비교예12	비교예13	비교예14	비교예15				
아크릴 단량체의 사입량(mg)	297	111	49.5	18.5	297	111	49.5	18.5	297	111	49.5	18.5				
아크릴 단량체의 비율(wt%)	80	60	40	20	80	60	40	20	80	60	40	20				
전광선투과율(%)	84.3	79.4	80.3	88.8	87.3	86.7	81.9	86.6	90.6	84.4	87.0	90.5				
헤이즈값(%)	30.5	78.9	46.3	1.0	37.2	51.7	24.4	0.2	5.2	23.4	5.3	0.2				
굴절률	측정불가	측정불가	측정불가	1.63	측정불가	측정불가	측정불가	1.68	측정불가	측정불가	측정불가	1.67				
금속 분산체 3																
아크릴 단량체의 종류	비교예16	비교예17	비교예18	비교예19	비교예20	비교예21	비교예22	비교예23	비교예24	비교예25	비교예26	비교예27				
아크릴 단량체의 사입량(mg)	357	133	59.1	22.2	357	133	59.1	22.2	357	133	59.1	22.2				
아크릴 단량체의 비율(wt%)	80	60	40	20	80	60	40	20	80	60	40	20				
전광선투과율(%)	82.1	83.9	88.6	90.5	86.4	88.6	88.7	89.1	88.9	87.4	89.4	90.7				
헤이즈값(%)	73.8	56.4	11.1	0.2	55.4	38.2	5.1	0.5	27.5	17.1	2.3	0.2				
굴절률	측정불가	측정불가	측정불가	1.63	측정불가	측정불가	측정불가	1.65	측정불가	측정불가	측정불가	1.63				
금속 분산체 4																
아크릴 단량체의 종류	비교예28	비교예29	비교예30	비교예31	비교예32	비교예33	비교예34	비교예35	비교예36	비교예37	비교예38	비교예39				
아크릴 단량체의 사입량(mg)	311	117	51.8	19.4	311	117	51.8	19.4	311	117	51.8	19.4				
아크릴 단량체의 비율(wt%)	80	60	40	20	80	60	40	20	80	60	40	20				
전광선투과율(%)	89.3	86.4	86.2	87.6	88.9	88.9	87.2	86.6	90.4	89.6	89.3	89.7				
헤이즈값(%)	14.8	19.6	1.6	0.1	7.4	8.9	3.5	0.3	0.1	1.2	0.3	0.1				
굴절률	측정불가	측정불가	측정불가	1.69	측정불가	측정불가	측정불가	1.70	1.56	측정불가	측정불가	1.69				

[0198]

[0199]

[0200]

[0201]

[0202]

(평가)

실시에 1 ~ 12는 아크릴 단량체의 종류 및 사입량을 변화시킨 경우에도, 헤이즈값 0.2 % 이하인 투명성이 높은 경화물을 제공할 수 있다. 따라서, 인 화합물로서 MR-200을 사용한 경우, 투명성을 유지하면서, 높은 굴절률을 갖는 경화물을 제공할 수 있다. 또한, 자유롭게 굴절률을 조절할 수 있는 것도 관명되었다.

(경화물의 연필 경도(나스크래치성)의 측정)

아크릴 단량체의 종류 및 아크릴 단량체의 비율이 동일한 경우에 대하여, 사용하는 인 화합물과 연필 경도의 관계를 조사했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

	조건			결과
	아크릴 단량체	아크릴 단량체의 비율 (wt%)	인 화합물	연필 경도
실시예 4	TMPA	20	MR-200	4H
비교예 7			MP-4	H
비교예 19			MP-10	3B
비교예 31			페닐인산	2B
실시예 8	BPEFA	20	MR-200	H
비교예 11			MP-4	3B
비교예 23			MP-10	4B
비교예 35			페닐인산	5B
실시예 12	DPHA	20	MR-200	5H
비교예 15			MP-4	2H
비교예 27			MP-10	HB
비교예 39			페닐인산	HB

[0204] 표 4에 의해, 금속 산화물 분산체 중에 인 화합물로서 MR-200을 사용한 경우, 다른 인 화합물을 사용한 경우와 비교하여, 생성된 경화물의 경도(내스크래치성)가 우수한 것으로 판명되었다.

[0205] (금속 산화물 분산체 중의, 티타늄 원자수에 대한 인 원자수의 비율과 굴절률의 관계)

[0206] (시험예 1 : 경화물의 조제)

[0207] 금속 산화물 분산체 1에, 광중합 개시제로서 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 4.7 mg을 첨가하여 조성물을 얻었다. 상기 조성물을 교반하고, 50 mm × 50 mm의 유리 기판 위에 회전수 500 rpm으로 스핀 코팅하고, 55 °C에서 30 분간 가열한 후, UV를 2 분간 조사하여 막두께 1 μm의 경화물을 얻었다. 얻어진 경화물의 굴절률을 상기 방법으로 측정했다.

[0208] (시험예 2 ~ 6)

[0209] 인 화합물의 종류, 사입량을 표 5와 같이 한 것 이외는, 금속 산화물 분산체 1과 동일한 조작을 수행하여 금속 산화물 분산체 5 ~ 9를 얻었다.

표 5

	실험조건		결과
	인 화합물의 종류	인 화합물의 사입량	금속 산화물의 평균입자경
금속 산화물 분산체 1	MR-200	46.9 mg (0.18 mmol)	0.06 μm
금속 산화물 분산체 5	MR-200	8.0 mg (0.03 mmol)	0.37 μm
금속 산화물 분산체 6	MR-200	15.7 mg (0.06 mmol)	0.27 μm
금속 산화물 분산체 7	MR-200	31.3 mg (0.12 mmol)	0.08 μm
금속 산화물 분산체 8	MR-200	78.2 mg (0.29 mmol)	0.05 μm
금속 산화물 분산체 9	MR-200	156.5 mg (0.59 mmol)	측정불가

[0211] 시험예 1에 있어서, 금속 산화물 분산체 1 대신 금속 산화물 분산체 5 ~ 9를 사용한 것 이외는 동일한 조작을 수행했다. 결과를 표 6에 나타낸다. 또한 금속 산화물 분산체 중에서의, 티타늄 원자수에 대한 인 원자수의 비율과 굴절률의 관계를 도 1에 나타낸다.

표 6

	금속 산화물 분산체	티타늄 원자수에 대한 인 원자수의 비율	굴절률
시험예 1	금속 산화물 분산체 1	0.30	1.67
시험예 2	금속 산화물 분산체 5	0.05	1.74
시험예 3	금속 산화물 분산체 6	0.10	1.73
시험예 4	금속 산화물 분산체 7	0.20	1.70
시험예 5	금속 산화물 분산체 8	0.50	1.65
시험예 6	금속 산화물 분산체 9	1.00	1.46

[0213] 표 6 및 도 1에 의해, 티타늄 원자수에 대한 인 원자수의 비율에 따라, 인 화합물에 의하여 수식된 금속 산화물의 굴절률에 변동이 있는 것으로 판명되었다.

[0214] 또한, 표 6 및 도 1 중의 굴절률은 금속 산화물 분산체와 광중합 개시제만을 경화시킨 경화물의 수치이다. 금속 산화물 분산체를 단량체에 첨가하여 경화물의 굴절률을 향상시키기 위해서는, 상기 경화물의 굴절률이 아크릴 중합체의 굴절률 (TMPTA : 1.47, BPEFA : 1.63, DPHA : 1.49)보다 높을 필요가 있다.

[0215] (시험예 7)

[0216] 인 화합물로서 MR-200을 4.7 mg(0.018 mmol)을 사용하는 것 이외는 금속 산화물 분산체 1과 동일하게 금속 산화물 분산체를 제조하려고 하였다. 그러나, 금속 산화물이 겔화되어 버려 금속 산화물 분산체를 제대로 제조할 수 없었다.

[0217] 또한, 상기 조제에 있어서, 티타늄 1 mol의 티타늄 산화물에 대하여, 인 화합물은 0.03 mol을 사용하고 있다.

[0218] (경화물의 크랙 방지)

[0219] (실시예 13)

[0220] 금속 산화물 분산체 6을 1000 mg(인 화합물에 의해 수식된 금속 산화물 100 mg), 티올 화합물로서 TMMP를 11.1 mg 및 광중합 개시제로서 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온을 5.33 mg 혼합한 중합성 조성물을, 50 mm × 50 mm의 유리 기관 위에 회전수 1000 rpm으로 스핀 코팅하고, 55 °C에서 30 분간 가열한 후, UV를 1 분간 조사하여 막두께 0.7 μm의 경화물을 얻었다. 얻어진 경화물을 육안으로 확인한 결과, 크랙의 발생은 확인할 수 없었고, 굴절률은 1.76이었다.

[0221] (실시예 14)

[0222] TMMP 17.6 mg을 사용한 것 이외는 실시예 13과 동일한 조작을 하여, 1 μm의 경화물을 얻었다. 얻어진 경화물을 육안으로 확인한 결과, 크랙의 발생은 확인할 수 없었고, 굴절률 1.70이었다.

[0223] (실시예 15)

[0224] TMMP 20.0 mg을 사용한 것 이외는 실시예 13과 동일한 조작을 하여, 1 μm의 경화물을 얻었다. 얻어진 경화물을 육안으로 확인한 결과, 크랙의 발생은 확인할 수 없었고, 굴절률은 1.71이었다.

[0225] (실시예 16)

[0226] TMMP 대신 EGMP-4 17.6 mg을 사용한 것 이외는 실시예 13과 동일한 조작을 하여, 0.7 μm의 경화물을 얻었다. 얻어진 경화물을 육안으로 확인한 결과, 크랙의 발생은 확인할 수 없었고, 굴절률 1.70이었다.

[0227] (실시예 17)

[0228] TMMP 대신 PEMP 17.6 mg을 사용한 것 이외는 실시예 13과 동일한 조작을 하여, 0.7 μm의 경화물을 얻었다. 얻어진 경화물을 육안으로 확인한 결과, 크랙의 발생은 확인할 수 없었고, 굴절률 1.71이었다.

[0229] (비교예 40)

[0230] 금속 산화물 분산체 6을 1000 mg(인 화합물에 의해 수식된 금속 산화물 100 mg) 및 광중합 개시제로서 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 0.625 mg을 혼합한 중합성 조성물을 50 mm × 50 mm의 유리 기관 위에 회전수 1000 rpm으로 스핀 코팅하고, 55 °C에서 30 분간 가열한 후, UV를 20 초간 조사하여 막두께 0.3 μm의 경화물을

얻었다. 얻어진 경화물을 육안으로 확인한 결과, 크랙의 발생은 확인할 수 없었다. 막두께가 0.3  $\mu\text{m}$  이었기 때문에, 두께가 얇은 것에 의하여 크랙의 발생이 억제된 것으로 생각된다.

[0231] (비교예 41)

[0232] 금속 산화물 분산체 6을 1000 mg(인 화합물에 의해 수식된 금속 산화물 100 mg) 및 광중합 개시제로서 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온을 0.625 mg 혼합한 중합성 조성물을 50 mm  $\times$  50 mm의 유리 기판 위에 회전수 300 rpm으로 스핀 코팅하고, 55  $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 분간 가열한 후, UV를 20 초간 조사하여, 막두께 0.4  $\mu\text{m}$ 의 경화물을 얻었다. 얻어진 경화물을 육안으로 확인한 결과, 크랙의 발생을 확인했다.

[0233] (비교예 42)

[0234] TMMP을 5.2 mg을 사용한 것 이외는 실시예 13과 동일한 조작을 하여, 0.6  $\mu\text{m}$ 의 경화물을 얻었다. 얻어진 경화물을 육안으로 확인한 결과, 크랙의 발생을 확인했다.

[0235] 티타늄 원자수에 대한 인 원자수의 비율이 0.10이 되는 비율로 MR-200을 사용한 금속 산화물 분산체 6 자체를 경화시켜 막두께 0.4  $\mu\text{m}$ 의 경화물을 얻은 경우(비교예 41) 경화물에 크랙이 보이지만, 실시예 13 ~ 17과 같이 티올을 첨가하는 것에 의해 더욱 막두께를 두껍게 한 경우에도 크랙의 발생이 억제되어 있는 것이 판명되었다.

[0236] (반사 방지막의 제조)

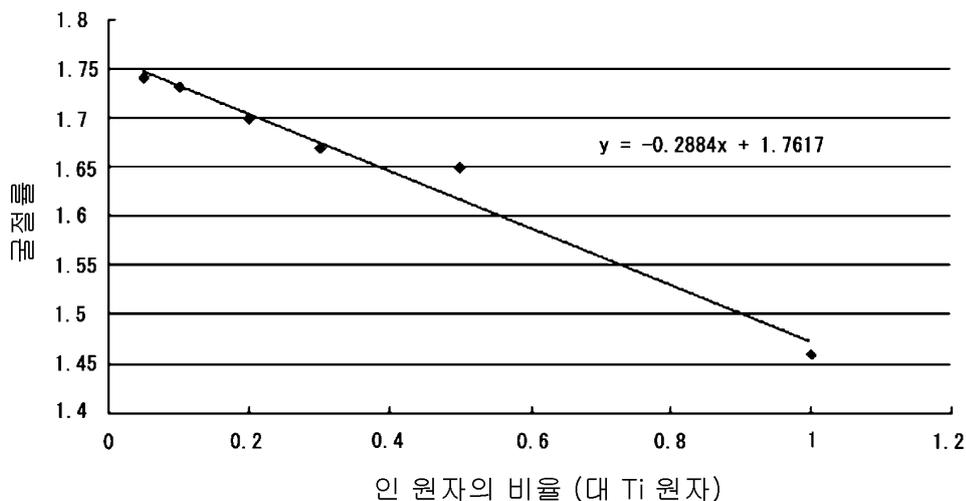
[0237] 실시예 1에 있어서, 금속 산화물 분산체 1 대신 금속 산화물 분산체 6을 사용하고, 유리 기판 대신 뒷면을 검게 도장한 PET 수지 기판을 사용하는 것 이외는 동일한 조작을 하여 고굴절률층을 제작하였다. 또한, 성막(成膜)된 고굴절률층의 위에, 아크릴 단량체의 DPHA 톨루엔 용액(44 wt%)을 회전수 1500 rpm으로 스핀 코팅하고, UV를 15 초 조사하여, 막두께 0.15  $\mu\text{m}$ 의 저굴절률층을 제작하여, 반사 방지막을 얻었다. 얻어진 반사 방지막의 반사율을 상기 방법에 의하여 측정된 결과, 550 nm에서의 반사율은 1.5 %이었다. 측정된 반사율의 결과를 도 2에 나타내었다.

[0238] [산업상 이용 가능성]

[0239] 본 발명의 금속 산화물 분산체를 사용한 유기-무기 하이브리드 중합체(특히 아크릴 중합체)는 높은 굴절률뿐만 아니라, 투명성이 매우 우수하고, 경도의 저하도 적기 때문에, 광학 렌즈, 광학 필름, 반사 방지막의 고굴절률층, 반사판 등의 광학 박막, 및 광학용 코팅, 인덱스 매칭 층, 광학 필터, 열선 컷 필터 등의 광학 재료로서의 이용 등에 적합하다.

**도면**

**도면1**



도면2

