世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5		(11) 国際公開番号	WO 92/03751
G02B 6/00, 3/00, 6/18	A1	(43) 国際公開日	1992年 3月5日 (05. 03. 1992)

(21) 国際出願番号 PCT/JP91/01093
(22) 国際出願日 1991年8月16日(16. 08. 91)

(30) 優先権データ
特願平2/216360 1990年8月16日(16. 08. 90) JP

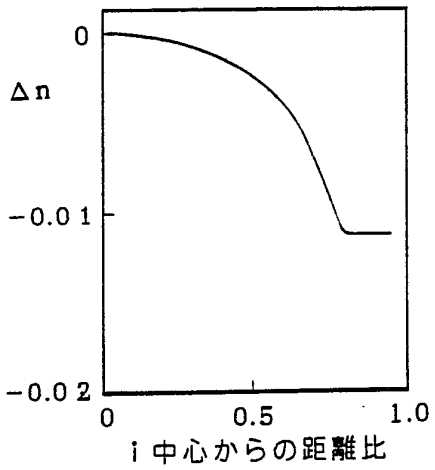
(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)
日本石油化学株式会社
(NIPPON PETROCHEMICALS COMPANY, LIMITED)
〔JP/JP〕
〒100 東京都千代田区内幸町一丁目3番1号 Tokyo, (JP)
(71) 出願人;および
(72) 発明者
小池康博(KOIKE, Yasuhiro)〔JP/JP〕
〒152 東京都目黒区大岡山1-31-30 Tokyo, (JP)
(72) 発明者;および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)
二瓶栄輔(NIHEI, Eisuke)〔JP/JP〕
〒211 神奈川県川崎市中原区下小田中788 Kanagawa, (JP)
(74) 代理人
弁理士 前島 肇(MAEJIMA, Hajime)
〒110 東京都台東区上野7丁目10番8号 図師ビル Tokyo, (JP)

(81) 指定国
AT(欧州特許), BE(欧州特許), CH(欧州特許), DE(欧州特許), DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), GR(欧州特許), IT(欧州特許), LU(欧州特許), NL(欧州特許), SE(欧州特許), US.

添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : METHOD OF MANUFACTURING OPTICAL TRANSMISSION MEDIUM FROM SYNTHETIC RESIN

(54) 発明の名称 合成樹脂光伝送体の製造方法



i ... ratio of distance from center

(57) Abstract

A method of manufacturing a multimode optical transmission medium from a synthetic resin having the distribution of refractive index varying continuously in a fixed direction. In the method, a monomer is polymerized while a transparent polymer for constituting the wall of a vessel is being resolved into the monomer. Therefore, this method is free from the defect of methods using conventional polymerization reactions, and has an extremely high productivity.

(57) 要約

一定方向に屈折率が連続的に変化する屈折率分布を有する多モード型合成樹脂光伝送体の製造において、容器壁を構成する透明重合体をモノマー中に溶解させながらモノマーを重合させることにより、従来の重合反応による製造法の欠点を改良した、きわめて生産性のよい製造方法を提供することができる。

情報としての用途のみ
PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバードス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴー
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CS チェコスロバキア
DE ドイツ
DK デンマーク
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GI ギニア
GB イギリス
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IT イタリー
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
MC モナコ
MG マダガスカル
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
PL ポーランド
RO ルーマニア
SD スーダン
SE スウェーデン
SN セネガル
SU ソビエト連邦
TD チャード
TG トーゴ
US 米国

明　細　書

合成樹脂光伝送体の製造方法

－技　術　分　野－

本発明は、屈折率が一定方向に沿って連続的に変化する任意の屈折率分布を持つ透明な合成樹脂製の多モード型光伝送体であるグレーデッドインデックス型光伝送体を製造する方法に関するものである。更に詳しくは、容器を構成する透明重合体をモノマー中に溶解させながらモノマーを重合させ、それにより一定方向に屈折率が連続的に変化する屈折率分布を持つ多モード型合成樹脂光伝送体を製造する方法に関する。

－背　景　技　術－

屈折率が一定方向に連続的に変化する屈折率分布を持　光伝送体は、凸レンズ作用を持つ棒状　ンズ、凹レンズ作用を持つ棒状レンズ、広帯域の光伝送ファイバーとして広く利用され、そのなかでも、透明合成樹脂製の光伝送体は、石英製の光伝送体に較べて軽量、経済性、取扱い易さ、耐衝撃特性、柔軟性等に優れ、近年その用途を広げてきている。

また、光伝送体は伝送する光のモードから大きく分けるとシングルモード型と多（マルチ）モード型がある。多モード型はコア半径が伝送する光の波長に比較し十分に大きく、そのため多数のモードの光を伝送できる。多モード型は更に、屈折率勾配の形式により屈折率がコアとクラッドの間でステップ状に変化するステップインデックス型と、屈折率がなだらかに連続的に変化するグレーデッドインデックス型に分けられる。

特定容器内の重合反応による合成樹脂製の多モード型であるグレーデッドインデックス型光伝送体の製造方法としては、従来以下の方法が提案されている。

すなわち特公昭52－5857号公報（対応米国特許3,955,015号）では、あらかじめ製造した三次元の網目構造を有する特定の重合反応進行過程にある透明固体物体に、これと異なる屈折率を有する重合体を形成するモノマーを拡散移動させた後、全体の重合反応を終結させて屈折率分布型光伝送体を得る方法を提案している。

しかしながら、この方法においては、あらかじめ製造する透明固体物体の形状保持のため、透明固体物体を多官能のラジカル重合性モノマーを用いて三次元の網目構造にする必要がある。このため、透明固体をあらかじめ別途に製造するという製造の手間がかかるほかに、製造された重合体は三次元の網目構造を有するものとなり、熱可塑性が小さくなって延伸加工などの後加工が難しいという問題がある。通常実用性のある合成樹脂光伝送ファイバーは、その製造過程において延伸処理を施し繊維としての腰の強さと引張強度を与えることが好ましい。しかし、上記の方法によって得られる光伝送体は、本質的に三次元網目構造を有するために延伸をすることが困難である。

特公昭54-30301号公報および特開昭61－130904号公報では、２種のモノマーのモノマー反応性比r_1、r_2の相違に着目し、屈折率勾配を有する光伝送体の製造方法を提案している。

しかし、モノマーのモノマー反応性比の違いを利用する上記方法では、当然ながらラジカル共重合反応比r_1とr_2との差が大であるほど好ましく、その結果としてホモ重合体の生成が優先することになり、ホモ重合体の巨大分子が形成して相分離するために、得られた光伝送体を白濁させ光伝送効率が低下する場合がある。

更に、モノマー反応性比の差を大きくする余り、例えば、特公昭54-30301号公報の実施例に用いられている安息香酸ビニル、ｏ－クロル安息香酸ビニル、あるいは特開昭61－130904号公報の実施例に用いられているフェニル酢酸ビニルなどのような重合速度の低いモノマーをその一方のモノマーとして使用せざるを得ないことがある。モノマー反応性比の大きく相違するモノマーを使用するということは、とりもなおさず共重合性のかなり悪いモノマーを用いることである。その結果、重合反応性の良いモノマーが先に重合し重合反応の最終段階では重合反応性の悪いモノマーが高濃度で存在することになり、残存モノマーの重合のために重合反応終了に時間がかかるほか、極端な場合には残存モノマーの除去を必要とする場合があった。

更に残存モノマーの存在は、光伝送体の引張強度、伸び、腰の強さなどの機械的強度、残存モノマーの後重合または分解などによる伝送体の長期安定性などに

いずれも悪影響を及ぼすものである。

ここで、本発明者らは、ラジカル反応により共重合樹脂が生成する過程を深く考察した。すなわち、モノマーが重合するに従い、モノマー液の粘度が上昇しゲル状態になると、成長ポリマーラジカルはその分子量が大であるために該ゲル中の拡散が困難になる。このような場合、ラジカル反応における停止反応としての成長ポリマーラジカル同士の2分子反応は進行し難く、その結果重合速度が増大する。ここで重合が進行し成長ポリマーラジカルが更に成長するには、原料モノマーが該ゲル中を拡散し成長ポリマーラジカルへと十分補給され続けることが必要である。

上記のような現象は、いわゆるゲル効果としてラジカル重合において認められているものである。そして、ラジカル重合を容器内反応液の任意の一端からこのゲル効果を奏するように行うと、重合は任意の重合開始端から一定の進行方向に沿って順次進行し、最終的には他端まで進行する。

ここで、本発明者らは重合させるべきモノマーに溶解する重合体により構成された容器内で、該モノマーを重合させる過程について更に考察を進めた。すなわち、この場合容器壁の重合体はモノマー中に溶解流出し、溶解した重合体はゲル中から選択的にゲル外へと排除されることになる。重合の間、容器壁の重合体の溶解流出は継続し、ゲル外へと排出され続ける。溶出した重合体の濃度は、壁から離れるにつれ順次低下し、その結果得られた重合体は重合の進行方向に沿って初めに仕込だモノマーについて連続して変化する組成分布を有することになる。

本発明者らはこのような知見に基づき、新たな共重合方法に従った合成樹脂光伝送体の製造方法を発明するに至った。

すなわち、本発明は、従来の重合反応による屈折率分布型合成樹脂光伝送体の製造方法の欠点を改良し、かつ新規な重合状態の知見に基づき、優れた特性の連続的な屈折率分布を有する多モード型光伝送体がきわめて生産性よく得られる製造方法を提供することを目的とする。

- 図面の簡単な説明 -

第1図および第2図は、それぞれ実施例1と実施例2で得られた光ファイバーの半径方向における屈折率分布を示す。両図において縦軸は最も高い屈折率と特

定の距離における屈折率との差（Δｎ）を示す。

－発　明　の　開　示－

本発明は、容器壁が透明重合体により構成される容器内に、重合体としたときの重合体の屈折率と該透明重合体の屈折率との差が少なくとも０．００５であるモノマーであって該透明重合体を溶解するモノマーを該容器内に充填し、該透明重合体を該モノマー中に溶解させながら、ゲル層を容器壁から容器内部へ向かって順次移動させながら該モノマーをラジカル重合させることを特徴とする、生成した樹脂中における該透明重合体の濃度がゲルの移動方向に向かって低下する組成を有することにより一定方向に連続した屈折率勾配を有する合成樹脂製のグレーデッドインデックス型光伝送体を製造する方法に関する。

本発明の第二の発明は、モノマーの溶解性パラメーターδ_Mと容器壁を構成する重合体の溶解性パラメーターδ_Pが、下記式を満足するものである上記発明に関する。

$$|\delta_M - \delta_P| < 5 \ (cal/cm^3)^{1/2}$$

以下、本発明を更に説明する。

本発明は、任意の形状、例えば柱状、角状、球状、好ましくは柱状、更に好ましくは円筒状の形状を有する容器内に特定のモノマーを充填し、容器内の該モノマーと接触する内壁部分から例えば容器中央部などの他部分に向かって順次ゲル効果を利用してラジカル共重合反応を進行させる。容器寸法は特に限定されず、任意の寸法のものを採用できる。しかしながら余り大きい容器では良好な組成分布を有する樹脂が製造されないため、例えば円筒状の容器を用いる場合には、直径は１～７０mm のものが適当である。

モノマーと接触する容器壁を構成する透明重合体は、重合すべきモノマーに溶解するものであることが必要である。 またその屈折率は、 容器に充填する重合すべきモノマーをホモ重合体としたときの該ホモ重合体の屈折率と少なくとも０．００５だけ差があることが必要である。屈折率の差がこれより小さい場合には、たとえ明確な組成分布が得られたとしても十分な屈折率分布を発現することができないからである。透明重合体は、その屈折率の差が上記関係にあればよく、前記ホモ重合体の屈折率より大であってもまた小であってもよい。

上記透明重合体は、重合すべきモノマーに溶解性を有するものである。この点から通常、余り大きい分子量ではモノマーに対する溶解性が低下するために好ましくない。また、余りに小さい分子量では、容器壁を構成するという機械的強度が不足する。このような観点からその分子量は、通常平均分子量１万～１００万の範囲から選択するのが適当である。この透明重合体はモノマーに溶解性を有するところから、通常はラジカル重合活性基を１個有する１種または２種以上の単官能性モノマーの重合体である。

本発明の重合に際しては溶媒を使用することもできるが、溶媒を使用した場合には重合後の溶媒除去工程が必要となり、また溶媒除去による弊害もあるために、通常は溶媒を用いず、モノマーそれ自体を溶媒の代わりとして重合するのがよい。

すなわち、まず、例えば容器壁側から適宜の公知の方法により熱、紫外線などのラジカル発生のためのエネルギーを局部的に与え、容器内壁に接するモノマー液部分に温度の高い、または、紫外線強度の大きい部分を生成させ、これにより該部分にラジカルを高濃度に発生させ、重合反応を優先的に進行させる。円筒状あるいは球状の容器の場合には、加熱もしくは照射環境を均一化させるために容器を回転させる程度のことは行うことができる。しかし、モノマーのゲル化状態が破壊あるいは攪乱されるような攪拌あるいは振動など、または過度の回転などの機械的操作を容器に対して与えることは好ましくない。

ラジカル重合のための紫外線の波長、加熱温度などは、採用するモノマーの種類により任意に選択できる。例えば加熱温度範囲としては、室温から１５０℃の温度範囲が例示される。いずれの場合にも、ベンゾイルパーオキサイド（ＢＰＯ）などの公知のラジカル重合開始剤あるいは光重合増感剤を任意の量必要に応じて混合する。光重合と熱重合とを併用することもできる。

ラジカル重合反応が進行し、モノマー混合液の粘度が増加してゲル化状態が発現すると、そのゲル中に存在するポリマー成長ラジカルは、該ゲル中を拡散し難くなり、重合反応の停止反応が起こる確率は小さくなる。この結果該ゲル部分における重合速度は増大する。ゲル中のラジカル成長末端は、ゲル内部の未反応モノマーと更に結合して重合が進行し最終的な樹脂になると共に、ゲルはその重合した樹脂前面の重合進行方向に向かって順次生成し重合して行く。このようにし

ゲル効果を利用しながら容器内の壁側から順次容器内部に向かって重合反応を進行させることが可能となる。重合開始端は前記透明重合体が溶解を開始する容器内の壁側とする。

ここで、ゲルとはその中ではポリマー成長ラジカルが実質的に拡散し難い程度にまで粘度が上昇したオリゴマーまたは重合体をいう。従って、本発明でいうゲルとはいわゆる三次元構造の網目状重合体ではない。また、ある場合には、生成ゲルはモノマー液から析出することもある。しかし生成ゲル内においてモノマーの移動が不可能なほど重合度の上昇した重合体は含まれない。なお、重合速度を余りに速くすると、明瞭なゲル化状態を発現することなく重合が完了するので好ましくない。この点から重合速度は、ゲル内においてモノマーが十分移動できる程度の重合時間を取るよう適宜に決定する。通常は、１～１００時間の間から選択される。

本発明において用いるモノマーは、前記のように容器壁を構成する透明重合体を溶解するモノマーであり、また、該モノマーをホモ重合させた場合の該ホモ重合体の屈折率と前記透明重合体の屈折率との差は、少なくとも０.００５あるものである。

本発明の更に好ましいモノマーおよび容器壁を構成する前記透明重合体との組合わせは、該モノマーの溶解性パラメーターδ_Mと容器壁を構成する透明重合体の溶解性パラメーターδ_Pが、下記式（１）を満足するものである。

$$|\delta_M - \delta_P| < 5 \ (cal/cm^3)^{1/2} \qquad (1)$$

ここでモノマーおよびポリマーの溶解性パラメーターは次式により計算で求めることができる。〔 HOY et al. の方法（POLYMER HANDBOOK, Third edition, VII/519, Wiley Interscience 社発行）を参照 〕。

$$\delta = \frac{d \Sigma G}{M}$$

ここで、d、Mはそれぞれ該モノマーまたはポリマーの密度および分子量を示す。Gは、Group Molar Attraction Constant である。

上記範囲を満足しないモノマーあるいは透明重合体を用いると、組成分布が良好でない樹脂が得られることになり好ましくない。

参考のために、いくつかのラジカル重合性モノマーについて溶解性パラメーターなどを下記の表に示す。

モノマー	溶解性パラメーター $(cal/cm^3)^{1/2}$		ポリマー屈折率
	モノマー	ポリマー	n
MMA	7.88	9.20	1.490
BzMA	8.87	9.54	1.568
PhMA	9.13	9.65	1.571
3FMA	−	7.8	1.42
St	8.15	9.28	1.591
CHMA	8.25	9.04	1.507
1−PhEtMA	8.52	9.29	1.549

ここで、MMA＝メチルメタクリレート、BzMA＝ベンジルメタクリレート、PhMA＝フェニルメタクリレート、3FMA＝1,1,2−トリフルオロエチルメタクリレート、St＝スチレン、CHMA＝シクロヘキシルメタクリレート、1−PhEtMA＝1−フェニルエチルメタクリレートである。

本発明に使用されるモノマーおよび透明重合体は、本発明に規定される条件を満たしていればよく、そのほかに制限はない。

なお、本発明において用いるラジカル重合性モノマーは、ラジカル重合活性のある官能基、例えばアリル基、アクリル基、メタクリル基およびビニル基のような二重結合を1個有する一官能性モノマーであって、三次元構造の網目状重合体を形成し得る多官能性のモノマーは含まれない。ただし、本発明の目的の範囲内でこれら多官能性モノマーを少量混合して用いることは差し支えない。

以下に、本発明において使用可能なモノマーおよび透明重合体の組合せの具体例を例示する。

モノマー	透明重合体
MMA	MMA／3FMA共重合体
MMA	MMA／PhMA共重合体
MMA	MMA／BzMA共重合体
MMA＋BzMA（混合物）	MMA／BzMA共重合体（モノマーと異なる組成）
MMA＋BzMA（混合物）	MMAホモ重合体
MMA＋3FMA（混合物）	MMAホモ重合体
MMA＋3FMA（混合物）	MMA／3FMA共重合体（モノマーと異なる組成）
MMA＋PhMA（混合物）	MMAホモ重合体
MMA＋PhMA（混合物）	MMA／PhMA共重合体（モノマーと異なる組成）
St	MMA／St 共重合体
St＋MMA（混合物）	MMA／St 共重合体（モノマーと異なる組成）
St＋MMA（混合物）	MMAホモ重合体

これらの中でも、メチルメタクリレート／ベンジルメタクリレート共重合体を容器壁構成重合体とし、メチルメタクリレートのみをモノマーとして重合する構成が、モノマーあるいは重合体の入手のし易さ、得られる光伝送体の透明度の点から特に好ましい。

なお、説明を容易にするため一種のモノマーを例に取り説明してきたが、本発明に規定される条件を満たしていれば、用いるモノマーは前記の例に示すように1種に限らず2種以上の任意の数のモノマーの混合物として用いることもできる。2種以上のモノマーの混合物であるときは、それぞれのモノマー間において前記

諸条件を満たすことが必要である。更に、容器壁を構成する重合体も、前記条件を満たす限りホモ重合体であってもまた共重合体であってもよい。

また、製造された重合体の透明性を阻害しない限り、ラジカル重合開始剤のほか任意の添加剤、例えば、連鎖移動剤、酸化防止剤などを含むことができる。

重合後は、例えば円筒状容器内においてその半径方向に重合を進行させて重合させた場合には、半径方向に屈折率勾配を有する透明ロッド状樹脂が得られる。これは、そのままあるいは適宜の加工を施し光伝送体として使用することができる。例えば得られたロッドを公知の方法により適宜の延伸倍率で延伸し、例えば繊維状として合成樹脂製の光伝送用光ファイバーとすることができる。

中心部が高屈折率の、上に凸である屈折率分布を有する円柱状の伝送体は、凸レンズ作用を有する棒状レンズ、光通信用光ファイバーなどに、また中心部が低屈折率の、下に凹である屈折率分布を有する円柱状の伝送体は、凹レンズ作用を有する棒状レンズなどの光伝送体に使用できる。

矩形の容器中で反応させると、凸レンズ作用または凹レンズ作用を有する板状レンズが製造される。

－ 発明を実施するための最良の形態 －

実施例により本発明を更に説明する。

＜実施例１＞

水平に保持したガラス管内にメチルメタクリレート（ＭＭＡ）－１，１，２－トリフルオロエチルメタクリレート（３ＦＭＡ）とを４：１の重量比で仕込み、両端をシールした後、回転数１０００rpm で回転させながら常法に従い熱重合させることにより、外径１０mm、内径６mm の分子量１０万のＭＭＡ／３ＦＭＡ共重合体からなる重合管を得た。

外側のガラス管を壊してこれを除いた後、水平に保持する該重合管内にＭＭＡのみを仕込み共重合管内を満たした。連鎖移動剤としてｎ－ブチルメルカプタンを０．１５重量％および重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド（ＢＰＯ）を０．５０重量％加えた後、７０℃で２０時間大気下で熱重合させた。重合の間、重合管は回転数１０００rpm で回転させた。

重合後、減圧熱処理として０．２mmHg に減圧し、２０時間、８０℃に保持した。

生成重合体中の残存モノマーの含有量を測定したところ、その量は０．５重量％以下であった。

重量管内部の重量体と重合管とは一体となっていたので、次にこれを一体のまま両端をカットし、２５０℃に設定された円筒型加熱筒内で間接加熱しながら熱延伸させることにより、直径０．６㎜ の光ファイバーを得た。

得られた光ファイバーについて横方向干渉法により半径方向の屈折率分布を測定したところ、ほぼ全長にわたって一様に第１図に示す連続分布を有していた。

＜実施例２＞

水平に保持したガラス管内にＭＭＡとベンジルメタクリレート（ＢｚＭＡ）を重量比４：１で仕込み、両端をシールした後、回転数１０００rpm で回転させながら常法に従い熱重合させることにより、外径１０㎜、内径６㎜ の分子量１０万のＭＭＡ／ＢｚＭＡ共重合体からなる重合管を得た。

外側のガラス管を壊して除いた後、水平に保持する共重合管内にＭＭＡのみを仕込み共重合管内を満たした後、実施例１と同様にして回転させながら重合を行った。重合体中の残存モノマーの含有量は０．５重量％以下であった。

更に実施例１と同様の処理を行って直径０．６㎜ の光ファイバーを得た。

得られた光ファイバーについて横方向干渉法により半径方向の屈折率分布を測定したところ、ほぼ全長にわたって一様に第２図に示す連続分布を有していた。

＜実施例３～６＞

下記表に示す「重合管を形成するモノマー」を用いて、実施例１と同様にして外径１０㎜、内径６㎜ の分子量１０万の重合管をそれぞれ得た。実施例３ではＭＭＡ単独重合体、実施例４ではＳｔ／ＣＨＭＡ共重合体、実施例５ではＭＭＡ／３ＦＭＡ共重合体および実施例６ではＭＭＡ／５ＦＭＡ共重合体からなる。

これらの重合管に下記表に示す「重合体内部を形成するモノマー」をそれぞれ仕込み、実施例１と同様にして熱重合させた。実施例３ではＭＭＡ／Ｓｔ、実施例４ではＳｔ、実施例５ではＭＭＡ／ＢｚＭＡおよび実施例６ではＭＭＡを用いた。

熱重合後、実施例１と同様に処理して、直径０．６㎜ の光ファイバーをそれぞれ得た。

得られた光ファイバーについて半径方向の屈折率分布を測定したところ、いず

れも実施例１のものと同様に凸型の屈折率分布を有することがわかった。

実施例	重合管を形成するモノマー		重合体内部を形成するモノマー	
	種　類	重量比	種　類	重量比
3	MMA	－	MMA／St	4：1
4	St／CHMA	4：1	St	－
5	MMA／3FMA	4：1	MMA／BzMA	4：1
6	MMA／5FMA	4：1	MMA	－

ここで、5FMA＝2，2，3，3，3－ペンタフルオロプロピルメタクリレートである。

＜実施例７～９＞

下記表に示す「重合管を形成するモノマー」を用いて、実施例２と同様にして外径１０mm、内径６mm の分子量１０万の重合管をそれぞれ得た。実施例７ではMMA／PhMA共重合体、実施例８ではMMA／St 共重合体および実施例９ではMMA／１－PhEtMA共重合体からなる。

これらの重合管に、下記表の通り「重合体内部を形成するモノマー」としていずれの場合もMMAを仕込み、実施例２と同様にして熱重合させた。

熱重合後、実施例２と同様に処理して、直径０．６mm の光ファイバーをそれぞれ得た。

得られた光ファイバーについて半径方向の屈折率分布を測定したところ、いずれも実施例２のものと同様に凹型の屈折率分布を有することがわかった。

実施例	重合管を形成するモノマー		重合体内部を形成するモノマー
	種　類	重量比	
7	MMA／PhMA	4：1	MMA
8	MMA／St	4：1	MMA
9	MMA／１－PhEtMA	4：1	MMA

－ 産業上の利用可能性 －

本発明により、従来のモノマー共重合性比の低いモノマーを用いる方法における、ホモ重合体の生成に起因する相分離と白濁の危険性、重合速度が大きく異なることに起因する残存モノマーの問題、反応完結に時間がかかること等の問題が改善され、良好な連続的屈折率勾配をもつ光伝送体、例えば多モードのグレーデッドインデックス（ＧＩ）型光ファイバーが得られるなど大きな改善を得ることができる。

本発明によれば、容器内で行なわれる重合反応に関与するモノマーは実質的に1種とすることも可能となり、この結果、複数のモノマーを使用する方法と比較して重合反応進行の監視およびその制御が極めて容易になる。

請 求 の 範 囲

1．容器壁が透明重合体により構成される容器内に、重合体としたときの重合体の屈折率と該透明重合体の屈折率との差が少なくとも０．００５であるモノマーであって該透明重合体を溶解するモノマーを該容器内に充填し、該透明重合体を該モノマー中に溶解させながら、ゲル層を容器壁から容器内部へ向かって順次移動させながら該モノマーをラジカル重合させることを特徴とする、生成した樹脂中における該透明重合体の濃度がゲルの移動方向に向かって低下する組成を有することにより一定方向に連続した屈折率勾配を有する合成樹脂製の多モード型光伝送体の製造方法。

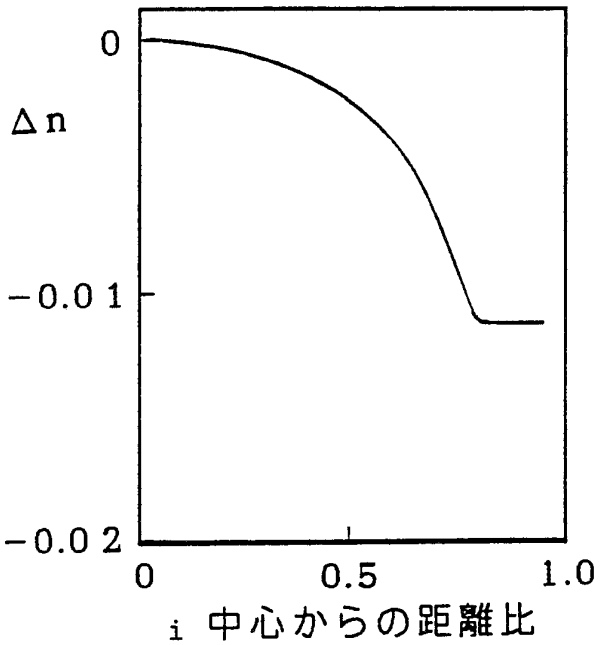
2．前記モノマーが重合してなる重合体と前記容器壁を構成する透明重合体が相溶性を有するものである請求項１に記載の方法。

3．前記モノマーの溶解性パラメーターδ_Mと容器壁を構成する前記透明重合体の溶解性パラメーターδ_Pが、下記式を満足するものである請求項１に記載の方法。

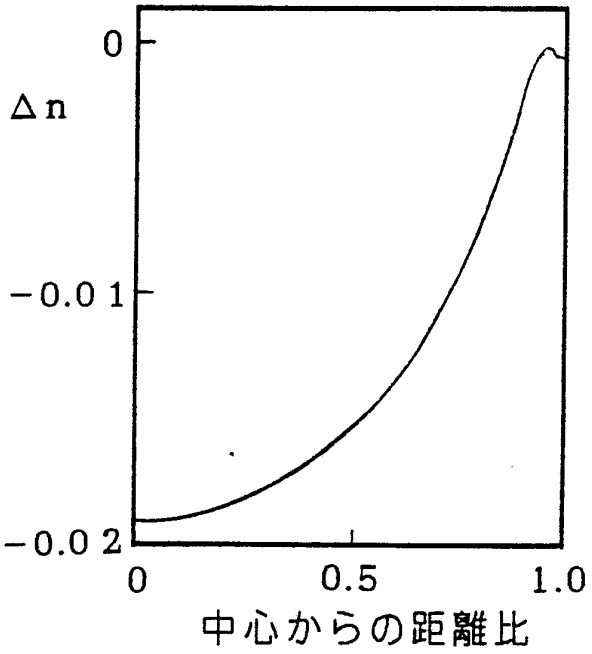
$$|\delta_M - \delta_P| < 5 \ (cal/cm^3)^{1/2}$$

4．モノマーがメチルメタクリレートであり、容器壁を構成する透明重合体がメチルメタクリレートとベンジルメタクリレートとの共重合体、またはメチルメタクリレートと１，１，２－トリフルオロエチルメタクリレートの共重合体である請求項１に記載の方法。

第１図



第２図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP91/01093

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) [6]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl[5] G02B6/00, 3/00, 6/18

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
IPC	G02B6/00, 3/00, 6/18

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched [8]

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1990
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1990

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [9]

Category *	Citation of Document, [11] with indication, where appropriate, of the relevant passages [12]	Relevant to Claim No. [13]
A	JP, B2, 52-5857 (Nippon Selfock K.K.), February 17, 1977 (17. 02. 77) & NL, A, 7314554 & DE, A, 2353086 & FR, A, 2203837 & US, A, 3955015 & GB, A, 1439627	1-4
A	JP, A, 59-152406 (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), August 31, 1984 (31. 08. 84), (Family: none)	1-4

* Special categories of cited documents: [10]

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
October 29, 1991 (29. 10. 91)	November 11, 1991 (11. 11. 91)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
Japanese Patent Office	

国　際　調　査　報　告

国際出願番号PCT/JP91/01093

I. 発明の属する分野の分類

国際特許分類（IPC）

Int. Cl⁵
G02B6/00，3/00，6/18

II. 国際調査を行った分野

調査を行った最小限資料

分類体系	分類記号
IPC	G02B6/00，3/00，6/18

最小限資料以外の資料で調査を行ったもの

日本国実用新案公報　1926－1990年
日本国公開実用新案公報　1971－1990年

III. 関連する技術に関する文献

引用文献のカテゴリー※	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, B2, 52－5857（日本セルフォック株式会社），17. 2月. 1977（17. 02. 77）&NL, A, 7314554&DE, A, 2353086&FR, A, 2203837&US, A, 3955015&GB, A, 1439627	1－4
A	JP, A, 59－152406（日本板硝子株式会社），31. 8月. 1984（31. 08. 84）（ファミリーなし）	1－4

※引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリーの文献

IV. 認　証

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
29. 10. 91	11.11.91

国際調査機関	権限のある職員
日本国特許庁（ISA/JP）	特許庁審査官　橋場健治　㊞　2K7036

様式PCT／ISA／210（第2ページ）（1981年10月）