

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6526012号
(P6526012)

(45) 発行日 令和1年6月5日(2019.6.5)

(24) 登録日 令和1年5月17日(2019.5.17)

(51) Int.Cl.

F 1

C03C 25/32	(2018.01)	C03C	25/32
G02B 6/44	(2006.01)	G02B	6/44
C08G 18/75	(2006.01)	C08G	18/75
C08G 18/67	(2006.01)	C08G	18/67
C08G 18/66	(2006.01)	C08G	18/66

請求項の数 9 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-542088 (P2016-542088)
(86) (22) 出願日	平成26年9月11日 (2014.9.11)
(65) 公表番号	特表2016-539380 (P2016-539380A)
(43) 公表日	平成28年12月15日 (2016.12.15)
(86) 國際出願番号	PCT/US2014/055120
(87) 國際公開番号	W02015/038728
(87) 國際公開日	平成27年3月19日 (2015.3.19)
審査請求日	平成29年9月5日 (2017.9.5)
(31) 優先権主張番号	61/876,918
(32) 優先日	平成25年9月12日 (2013.9.12)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	397068274 コーニング インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 31 コーニング リヴァーフロント ブ ラザ 1
(74) 代理人	100073184 弁理士 柳田 征史
(74) 代理人	100090468 弁理士 佐久間 剛
(72) 発明者	チェン, ヤンビン アメリカ合衆国 ニューヨーク州 144 85 リマ レインボー レイン 203 8

最終頁に続く

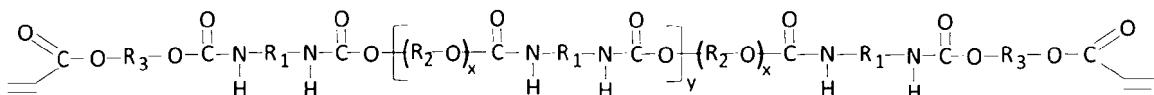
(54) 【発明の名称】ヤング率が低く、引裂強度が高いファイバ被覆

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子式:

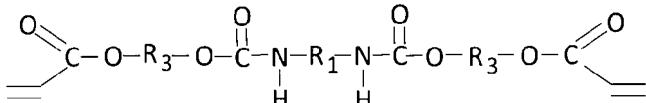
【化1】



を有するポリエーテルウレタンアクリレート化合物、および

分子式:

【化2】



を有する二付加体化合物、

を含むファイバ被覆組成物であつて、

式中、

 R_1 、 R_2 および R_3 は、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、または環状アルキル基から独立して選択され、

10

20

y は、 1、 2、 3、 または 4 であり、

x は、 40 と 100 の間にあり、

前記二付加体化合物は、 2.35 質量% ~ 4.82 質量% の量で存在する、ファイバ被覆組成物。

【請求項 2】

R₁が 4,4'-メチレンビス(シクロヘキシル)基を含み、R₂がプロピレン基を含み、R₃が直鎖アルキル基を含む、請求項1記載のファイバ被覆組成物。

【請求項 3】

放射線硬化性基を有する、1種類以上のモノマー、および
1種類以上の光開始剤、
をさらに含む、請求項1または2記載のファイバ被覆組成物。

10

【請求項 4】

R₁が 4,4'-メチレンビス(シクロヘキシル)基であり、R₂がプロピレン基であり、R₃が直鎖アルキル基であり、y が 1 であり、x が 60 と 80 の間にある、請求項1から3いずれか1項記載のファイバ被覆組成物。

【請求項 5】

前記ファイバ被覆組成物が、35 質量% から 65 質量% に及ぶ量で前記ポリエーテルウレタンアクリレート化合物を含む、請求項1から4いずれか1項記載のファイバ被覆組成物。

【請求項 6】

20

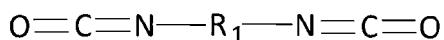
オリゴマー材料を製造する方法であって、

ジイソシアネート化合物をヒドロキシアクリレート化合物およびポリオール化合物と反応させる工程、

を有してなり、前記ジイソシアネート化合物、前記ヒドロキシアクリレート化合物および前記ポリオール化合物が、それぞれ、n : m : p のモル比で提供され、ここで、n は 3.0 以上 4.0 以下であり、m は n - 1 と 2n - 4との間にあり、p は 2 であつて、

前記ジイソシアネート化合物が分子式：

【化3】

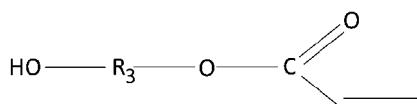


30

を有し、

前記ヒドロキシアクリレート化合物が分子式：

【化4】

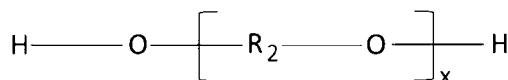


を有し、

前記ポリオール化合物が分子式：

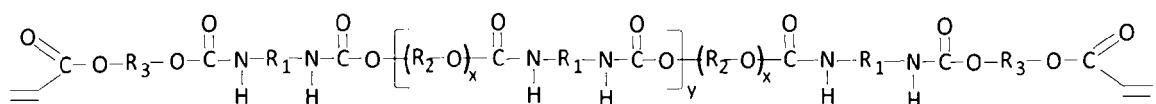
40

【化5】



を有し、前記反応により、分子式：

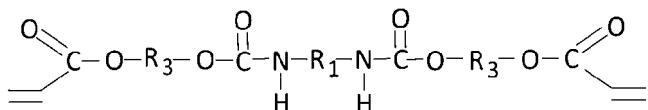
【化6】



50

を有するポリエーテルウレタンアクリレート化合物、および分子式：

【化7】



を有する二付加体化合物を含む反応組成物が形成され、

式中、

R_1 、 R_2 および R_3 は、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、または環状アルキル基から独立して選択され、

10

y は、1、2、3、または4であり、

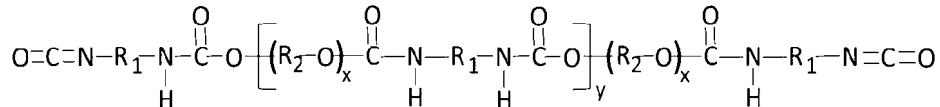
x は、40と100の間にあり、

前記二付加体化合物は、少なくとも2.35質量%～4.82質量%の量で存在する、方法。

【請求項7】

前記反応組成物が、分子式：

【化8】



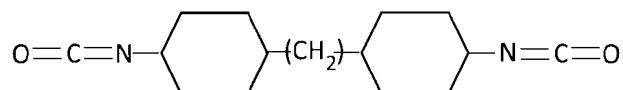
20

を有するポリエーテルウレタンイソシアネート化合物をさらに含む、請求項6記載の方法。

【請求項8】

前記ジイソシアネート化合物が、

【化9】



30

である、請求項6または7記載の方法。

【請求項9】

前記ポリオール化合物が、3000g/molから5000g/molの範囲にある数平均分子量を有するポリプロピレングリコールであり、前記ヒドロキシアクリレート化合物が2-ヒドロキシエチルアクリレートである、請求項6から8いずれか1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【優先権】

【0001】

本出願は、その内容が依拠され、ここに全て引用される、2013年9月12日に出願された米国仮特許出願第61/876918号の米国法典第35編第119条の下での優先権の恩恵を主張するものである。

40

【技術分野】

【0002】

本開示は、ヤング率が低く、引裂強度が高いファイバ被覆に関する。より詳しくは、本開示は、ヤング率が低く、引裂強度が高いファイバ被覆を生成する放射線硬化性被覆組成物に使用するためのオリゴマーに関する。

【背景技術】

【0003】

光ファイバを通る光の透過率は、ファイバに施される被覆の性質に強く依存する。その

50

被覆は、一般に、一次被覆および二次被覆を含み、この二次被覆は一次被覆を取り囲み、一次被覆はファイバのガラス導波路（コア+クラッド）部分と接触する。二次被覆は、一次被覆よりも硬い（ヤング率の高い）材料であり、ファイバの加工中と取扱中に生じる摩耗力または外部力により生じる損傷からガラス導波路を保護するように設計される。一次被覆は、より軟らかい（ヤング率の低い）材料であり、二次被覆の外面に印加される力から生じる応力を緩和または消散させるように設計される。一次被覆内の応力の消散により、その応力が弱まり、ガラス導波路に到達する応力が最小になる。一次被覆は、ファイバが曲げられるときに生じる応力の消散において特に重要である。ファイバのガラス導波路に伝達される曲げ応力を最小にする必要がある。何故ならば、曲げ応力は、ガラス導波路の屈折率プロファイルに局所振動を生じさせるからである。その屈折率の局所振動は、導波路を通って伝搬する光の強度損失をもたらす。応力を消散させることによって、一次被覆は、曲げ誘起強度損失を最小にする。

【0004】

曲げ損失を最小にするために、ヤング率が益々低い一次被覆材料を開発することが望ましい。ヤング率が1 MPa未満の被覆材料が好ましい。しかしながら、一次被覆のヤング率が低下するにつれて、一次被覆は、ファイバの製造過程において、またはファイバの取付けまたは配設中に損傷をより受けやすくなる。ファイバの被覆過程中または製造後のファイバの取扱いおよび配置過程（例えば、剥離、ケーブル敷設および接続操作）中に生じる熱応力および機械的応力により、一次被覆に欠陥が形成されることがある。一次被覆における欠陥の形成は、一次被覆材料のヤング率が減少するにつれて、より問題となる。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ヤング率が低いが、それでも、ファイバの製造中および取扱中の応力誘起欠陥形成に対して耐性である、一次被覆材料が必要とされている。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本開示は、ファイバの一次被覆の形成に使用するためのオリゴマー材料を提供する。その一次被覆は、低いヤング率および高い引裂強度を特徴とする。その一次被覆は、良好なマイクロベンディング性能を提供し、ファイバの被覆過程および取扱操作中の欠陥形成に対して耐性である。

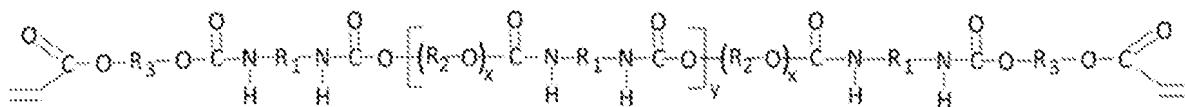
30

【0007】

そのオリゴマー材料は、ポリエーテルウレタンアクリレート化合物および二付加体化合物を含む。そのポリエーテルウレタンアクリレート化合物は、分子式：

【0008】

【化1】



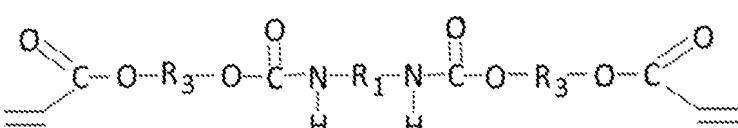
40

【0009】

を有し、その二付加体化合物は、分子式：

【0010】

【化2】



【0011】

を有し、式中、

50

R_1 、 R_2 および R_3 は、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、または環状アルキル基から独立して選択され、

y は、1、2、3、または4であり、

x は、40と100の間にあり、

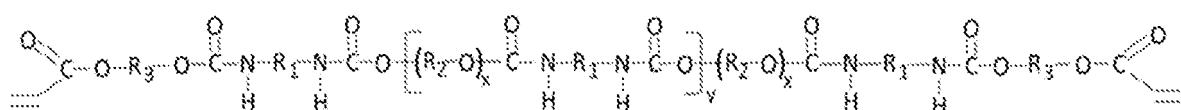
その二付加体化合物は、少なくとも2.35質量%の量で存在する。

【0012】

このオリゴマー材料は、分子式：

【0013】

【化3】



10

【0014】

有するポリエーテルウレタンアクリレート化合物、および分子式：

【0015】

【化4】



20

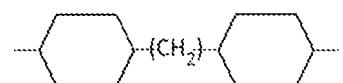
【0016】

を有する二付加体化合物を有し、式中、

R_1 は、4,4'-メチレンビスシクロヘキシリル：

【0017】

【化5】



30

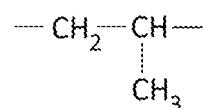
【0018】

であり、

R_2 は、プロピレン：

【0019】

【化6】



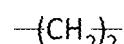
【0020】

であり、

R_3 は、エチレン：

【0021】

【化7】



【0022】

であり、

y は1であり、

x は50と80の間にあり、

40

50

二付加体化合物は、少なくとも 2 . 3 5 質量 % の量で存在する。

【0023】

前記オリゴマー材料を製造する方法は、

ジイソシアネート化合物をヒドロキシアクリレート化合物およびポリオール化合物と反応させる工程、

を有してなることがあり、ジイソシアネート化合物、ヒドロキシアクリレート化合物およびポリオール化合物は、それぞれ、n : m : p のモル比で存在し、ここで、n は 3 . 0 以上であり、m は n - 1 と 2 n - 4 との間にあり、p は 2 である。

【0024】

前記オリゴマー材料を製造する方法は、

10

ジイソシアネート化合物をポリオール化合物と反応させる工程、および

ジイソシアネート化合物とポリオール化合物との反応から形成された生成物にヒドロキシアクリレート化合物を添加する工程、

を有してなることがあり、ジイソシアネート化合物、ヒドロキシアクリレート化合物およびポリオール化合物は、それぞれ、n : m : p のモル比で存在し、ここで、n は 3 . 0 以上であり、m は n - 1 と 2 n - 4 との間にあり、p は 2 である。

【0025】

前記オリゴマー材料を製造する方法は、

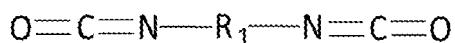
ジイソシアネート化合物をヒドロキシアクリレート化合物およびポリオール化合物と反応させる工程、

20

を有してなることがあり、ジイソシアネート化合物は、分子式：

【0026】

【化 8】



【0027】

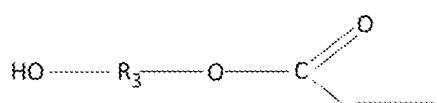
を有し、

ヒドロキシアクリレート化合物は、分子式：

【0028】

30

【化 9】



【0029】

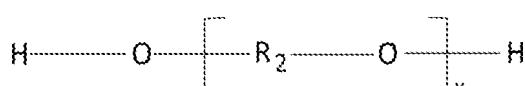
を有し、

ポリオール化合物は、分子式：

【0030】

【化 10】

40

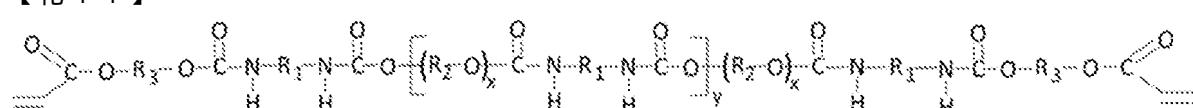


【0031】

を有し、前記反応により、分子式：

【0032】

【化 11】



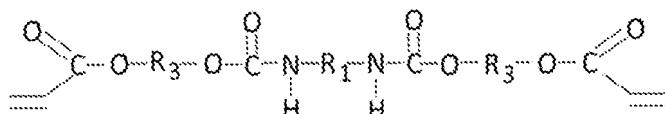
50

【0033】

を有するポリエーテルウレタンアクリレート化合物、および分子式：

【0034】

【化12】



【0035】

を有する二付加体化合物を含む反応組成物が形成され、式中、

10

R_1 、 R_2 および R_3 は、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、または環状アルキル基から独立して選択され、

y は、1、2、3、または4であり、

x は、40と100の間にあり、

その二付加体化合物は、少なくとも2.35質量%の量で存在し、

ジイソシアネート化合物、ヒドロキシアクリレート化合物およびポリオール化合物は、それぞれ、 $n : m : p$ のモル比で提供され、ここで、 n は3.0以上であり、 m は $n - 1$ と $2n - 4$ との間にあり、 p は2である。

【0036】

前記オリゴマー材料を製造する方法は、

20

$n : n - 1 : 2$ のモル比で、ジイソシアネート化合物をヒドロキシアクリレート化合物およびポリオール化合物と反応させて、生成組成物を提供する工程、および

その生成組成物に追加のヒドロキシアクリレート化合物を、その生成組成物中の実質的に全ての残留イソシアネート基をなくす(quench)のに十分な量で添加する工程、を有してなることがある。

【0037】

本開示は、ファイバ被覆組成物において、

放射線硬化性基を有する、1種類以上のモノマー、

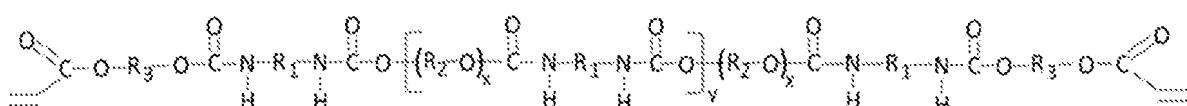
1種類以上の光開始剤、および

分子式：

30

【0038】

【化13】



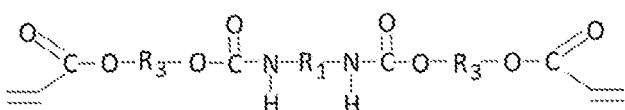
【0039】

を有するポリエーテルウレタンアクリレート化合物および分子式：

【0040】

【化14】

40



【0041】

を有する二付加体化合物を含むオリゴマー材料、

を含むファイバ被覆組成物であって、式中

R_1 、 R_2 および R_3 は、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、または環状アルキル基から独立して選択され、

y は、1、2、3、または4であり、

x は、40と100の間にあり、

50

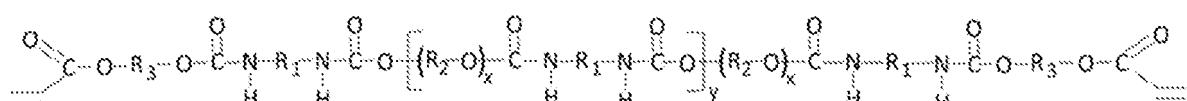
その二付加体化合物は、少なくとも2.35質量%の量で存在する、ファイバ被覆組成物をさらに含む。

【0042】

本開示は、ファイバ被覆組成物において、放射線硬化性基を有する、1種類以上のモノマー、1種類以上の光開始剤、および分子式：

【0043】

【化15】



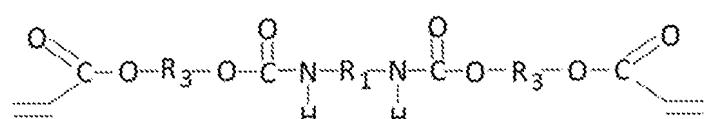
10

【0044】

を有するポリエーテルウレタンアクリレート化合物および分子式：

【0045】

【化16】



20

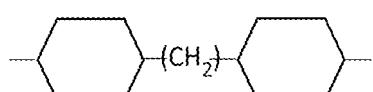
【0046】

を有する二付加体化合物を含むオリゴマー材料、を含むファイバ被覆組成物であって、式中、

R_1 は、4,4'-メチレンビスシクロヘキシル：

【0047】

【化17】



30

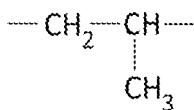
【0048】

であり、

R_2 は、プロピレン：

【0049】

【化18】



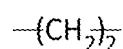
【0050】

であり、

R_3 は、エチレン：

【0051】

【化19】



【0052】

であり、

y は1であり、

x は50と80の間にあり、

二付加体化合物は、少なくとも2.35質量%の量で存在する、ファイバ被覆組成物を

40

50

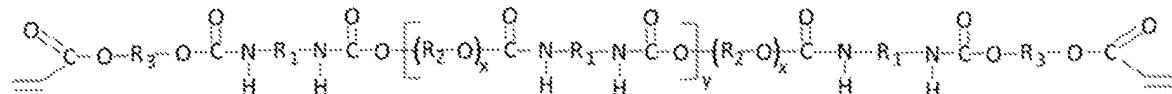
さらに含む。

【0053】

本開示は、被覆組成物において、
放射線硬化性基を有する、1種類以上のモノマー、
分子式：

【0054】

【化20】



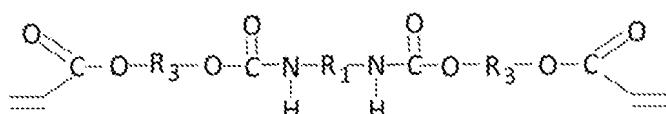
10

【0055】

を有するポリエーテルウレタンアクリレート化合物および分子式：

【0056】

【化21】



【0057】

20

を有する二付加体化合物を含むオリゴマー材料であって、式中

R_1 、 R_2 および R_3 は、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、または環状アルキル基から独立して選択され、

y は、1、2、3、または4であり、

x は、40と100の間にあり、

その二付加体化合物は、少なくとも2.35質量%の量で存在する、オリゴマー材料、および

光開始剤、

を含む被覆組成物の硬化生成物を含む。

【0058】

30

本開示は、ここに記載されたオリゴマー材料または被覆組成物から形成されたファイバ被覆をさらに含む。そのファイバ被覆は、低いヤング率および高い引裂強度を特徴とする。本開示によるオリゴマー材料を含む被覆組成物から調製された被覆は、フィルムとして作られた場合、0.8 MPa未満、より好ましくは0.7 MPa未満、さらにより好ましくは0.6 MPa未満のヤング率を有することがある。前記オリゴマー材料から形成された被覆は、17.5 J/m²超、より好ましくは20 J/m²超、さらにより好ましくは26 J/m²超の引裂強度を有することがある。被覆は、1 MPa未満のヤング率と少なくとも15 J/m²の引裂強度を、または0.8 MPa未満のヤング率と少なくとも17.5 J/m²の引裂強度を、または0.8 MPa未満のヤング率と少なくとも20 J/m²の引裂強度を、または0.8 MPa未満のヤング率と少なくとも22.5 J/m²の引裂強度を、または0.8 MPa未満のヤング率と少なくとも24 J/m²の引裂強度を、または0.8 MPa未満のヤング率と少なくとも26 J/m²の引裂強度を、または0.6 MPa未満のヤング率と少なくとも17.5 J/m²の引裂強度を、または0.6 MPa未満のヤング率と少なくとも20 J/m²の引裂強度を、または0.6 MPa未満のヤング率と少なくとも22.5 J/m²の引裂強度を、または0.6 MPa未満のヤング率と少なくとも24 J/m²の引裂強度を、または0.6 MPa未満のヤング率と少なくとも26 J/m²の引裂強度を、または0.5 MPa未満のヤング率と少なくとも17.5 J/m²の引裂強度を、または0.5 MPa未満のヤング率と少なくとも20 J/m²の引裂強度を併せ持つことがある。

40

50

【0059】

本開示は、前記オリゴマー材料から製造されたファイバ被覆組成物から形成された被覆で被覆された光ファイバであって、この光ファイバはガラス導波路を備え、前記被覆はこのガラス導波路を取り囲み、被覆に欠陥を形成せずに、200 kpsi（約1400 MPa）での選別に耐えることができるファイバをさらに含む。

【0060】

本開示は、前記オリゴマー材料から製造されたファイバ被覆組成物から形成された被覆で被覆された光ファイバであって、この光ファイバはガラス導波路を備え、前記被覆はこのガラス導波路を取り囲み、被覆に欠陥を形成せずに、少なくとも100 kpsi（約700 MPa）の多数の選別に耐えることができるファイバをさらに含む。 10

【0061】

追加の特徴および利点が、以下の詳細な説明に述べられており、一部は、その説明から当業者に容易に明白となるか、またはその記載された説明および特許請求の範囲、並びに添付図面に記載されたように実施の形態を実施することによって、認識されるであろう。

【0062】

先の一般的な説明および以下の詳細な説明の両方とも、単なる例示であり、請求項の性質および特徴を理解するための概要または骨子を提供することが意図されているのが理解されよう。

【0063】

添付図面は、さらなる理解を提供するために含まれており、本明細書に包含され、その一部を構成する。図面は、本開示の選択された態様を図解しており、説明と共に、本開示により包含される方法、生成物、および組成物の原理および作動を説明する働きをする。 20

【図面の簡単な説明】

【0064】

【図1】PPG4000 (Voranol 220-028) の第1の変種の質量スペクトルを示すチャート

【図2】PPG4000 (Polyglycol P4000) の第2の変種の質量スペクトルを示すチャート

【図3】PPG4000 (Aldrich) の第3の変種の質量スペクトルを示すチャート 30

【図4】被覆組成物中のH12MDIのモル比nへのヤング率の依存性を示すプロット。その被覆組成物に使用したオリゴマー材料に含まれるHEAおよびPPG4000のモル比は、それぞれ、n-1および2であった。残留イソシアネート基をなくすために、オリゴマー材料に追加のHEAを加えた。

【図5】被覆組成物中のH12MDIのモル比nへの引裂強度の依存性を示すプロット。その被覆組成物に使用したオリゴマー材料に含まれるHEAおよびPPG4000のモル比は、それぞれ、n-1および2であった。残留イソシアネート基をなくすために、オリゴマー材料に追加のHEAを加えた。

【発明を実施するための形態】

【0065】

本開示は、低いヤング率並びにファイバの製造中および取扱い中の欠陥形成に対する高い耐性を示す一次被覆を提供する。本開示は、欠陥形成に対する一次被覆の耐性は、その被覆の引裂強度と相關することを明示する。したがって、本開示は、低いヤング率および欠陥形成に対する高い耐性を特徴とするファイバ被覆の形成を可能にするファイバ被覆組成物およびファイバ組成物の成分を提供する。 40

【0066】

本開示は、放射線硬化性被覆組成物のためのオリゴマー材料を提供する。そのオリゴマー材料は、放射線硬化性であってよく、直鎖状分子構造を有してよい。そのオリゴマー材料は、ジイソシアネート化合物とポリオール化合物との間の反応から形成されることがある。その反応により、ジイソシアネート化合物のイソシアネート基と、ポリオールのアル

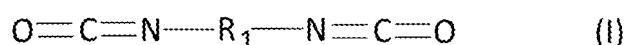
コール基との反応の際に、ウレタン結合が形成されるであろう。そのオリゴマー材料を形成するための反応は、ジイソシアネート化合物とポリオール化合物との反応から形成される組成物中に存在することがある残留するイソシアネート基をなくすために、ヒドロキシアクリレート化合物の含有も含んでよい。

【0067】

前記ジイソシアネート化合物は、結合基 R_1 により隔てられた 2 つの末端イソシアネート基を含む分子式 (I) :

【0068】

【化22】



10

【0069】

により表されることがある。この結合基 R_1 はアルキル結合を含んでもよい。そのアルキル結合は、直鎖、分岐、またはシクロアルキル基を含むことがある。いくつかの実施の形態において、 R_1 は、ジイソシアネート化合物が 4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)であるように 4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシル)基であることがある。

【0070】

前記ポリオールは、分子式 (II) :

【0071】

【化23】



20

【0072】

により表されるがあり、式中、 R_2 はアルキル基を含むことがある。そのアルキル基は、直鎖、分岐、またはシクロアルキル基であることがある。ポリオールは、ポリエチレンオキシドなどのポリアルキレンオキシド、またはポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコールであることがある。添え字 x は、ポリオールの繰り返し単位の数を表す。添え字 x は、少なくとも 40、または少なくとも 50、または少なくとも 60、または少なくとも 70、または少なくとも 80、または少なくとも 90、または少なくとも 100、または 40 と 100 の間、または 50 と 90 の間、または 60 と 80 の間、もしくは約 70 であることがある。例えば、 R_2 がプロピレンである場合、そのポリオールの数平均分子量は、約 2000 g / モル、または約 3000 g / モル、または約 4000 g / モル、または約 5000 g / モルであろう。このポリオールは、多分散系であることがあり、分子全体が混ざり合って、先に規定された数平均分子量を提供するような分子量の範囲に亘る分子を含むことがある。

30

【0073】

前記反応は、未反応の出発材料（例えば、ジイソシアネート化合物）中に存在する末端イソシアネート基またはジイソシアネート化合物の、ポリオールとの反応において形成される生成物（例えば、ポリエーテルウレタンアクリレート化合物または二付加体化合物）と反応するためのヒドロキシアクリレート化合物の添加をさらに含むことがある。そのヒドロキシアクリレート化合物は、末端イソシアネート基と反応して、オリゴマー材料の 1 種類以上の成分のための末端アクリレート基を提供するであろう。このヒドロキシアクリレート化合物は、末端イソシアネート基を末端アクリレート基に完全に転化させるのに必要な量を上回って存在するであろう。

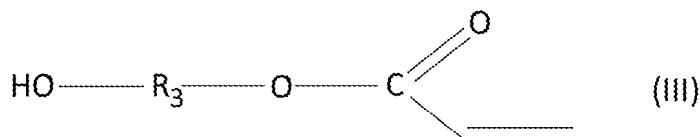
40

【0074】

そのヒドロキシアクリレート化合物は、分子式 (III) :

【0075】

【化24】



【0076】

により表されることがある。式中、 R_3 はアルキル基を含むことがある。そのアルキル基は、直鎖、分岐、またはシクロアルキル基であることがある。このヒドロキシアクリレート化合物は、2-ヒドロキシエチルアクリレートなどのヒドロキシアルキルアクリレートであってよい。このヒドロキシアクリレート化合物は、残留レベルまたはそれより高いレベルで水を含むことがある。そのヒドロキシアクリレート化合物中に水が存在することにより、イソシアネート基の反応が促進されて、最終反応組成物中の未反応のイソシアネート基の濃度が減少するであろう。そのヒドロキシアクリレート化合物の含水量は、少なくとも300 ppm、または少なくとも600 ppm、または少なくとも1000 ppm、または少なくとも1500 ppm、または少なくとも2000 ppm、または少なくとも2500 ppmであることがある。

【0077】

前記オリゴマー材料は、最初に、ジイソシアネート化合物をヒドロキシアクリレート化合物と反応させ、次に、ポリオールとの反応によって形成されることがある。また、前記オリゴマー材料は、最初に、ジイソシアネート化合物をポリオール化合物と反応させ、次いで、得られた反応組成物をヒドロキシアクリレート化合物と反応させることによって、形成されることもある。

【0078】

先の例示の分子式において、基 R_1 、 R_2 、および R_3 は、全て同じであっても、全て異なっても、または2つの基が同じで、1つの基が異なってもよい。

【0079】

前記オリゴマー材料は、ジイソシアネート化合物、ヒドロキシアクリレート化合物、およびポリオールの反応から形成されることがある。その場合、その反応過程におけるジイソシアネート化合物対ヒドロキシアクリレート化合物対ポリオールのモル比は、 $n : m : p$ である。ジイソシアネート化合物、ヒドロキシアクリレート化合物およびポリオールは、同時に混ぜ合わされ、反応せしめられても、または順々に混ぜ合わされて、反応せしめられてもよい。ジイソシアネート化合物およびポリオール化合物を混ぜ合わせ、反応させ、その後、その反応組成物にヒドロキシアクリレート化合物を添加してもよい。 n 、 m 、および p は、ここで、それぞれ、ジイソシアネート、ヒドロキシアクリレート、およびポリオールのモル比と称するものとする。モル比 n 、 m および p は、整数または非整数である。 m は $n - 1$ と $2n - 4$ との間にあり、 p は2である。ジイソシアネート化合物のモル比 n は、3.0超、または3.2超、または3.5超、または3.7超であることがある。ジイソシアネート化合物のモル比 n は、4.5未満、または4.2未満、または4未満であることがある。 n は、3.0と4.5の間、または3.0と4.2の間、または3.5と4.2の間、または3.2と4.0の間であることがある。 m は、オリゴマー材料の成分または未反応のジイソシアネート化合物に存在するイソシアネート基と化学量論的に反応するように選択してよい。 m は、反応組成物中に存在するどの未反応のイソシアネート基とも化学量論的に反応するのに必要な量を上回るヒドロキシアクリレート化合物の量を提供するように選択されてもよい。

【0080】

前記オリゴマー材料は、ジイソシアネート化合物をヒドロキシアクリレート化合物およびポリオール化合物と反応させることによって形成されることがある。その場合、ジイソシアネート化合物、ヒドロキシアクリレート化合物およびポリオール化合物は、 $n : n - 1 : 2$ のモル比で最初に反応せしめられる。 $n - 1$ のモル比を超えて、追加のヒドロキシアクリレート化合物を加えてよい。その追加のヒドロキシアクリレート化合物は、初期

10

20

30

40

50

量のジイソシアネート化合物、ヒドロキシアクリレート化合物およびポリオール化合物の反応から形成される組成物中に存在するであろう残留するイソシアネート基をある程度または実質的に完全になくすことがある。前記オリゴマー材料の成分は、残留イソシアネート基を実質的に含まなくてもよい。ここに用いたように、「なくす(quench)」という用語は、ヒドロキシル基との化学反応によるイソシアネート基の転化を称する。当該技術分野で公知のように、イソシアネート基は時間をかけてゆっくりと反応する傾向にある。イソシアネート基の遅い反応により、イソシアネート化合物を含む被覆配合物の不安定さがもたらされる。その被覆配合物の組成、反応性、および性質は、イソシアネート基の反応が長い時間かけて生じるのにつれて、変化する。イソシアネート基をなくすことにより、反応組成物または反応生成物の安定性が改善されるであろう。

10

[0 0 8 1]

前記オリゴマー材料は、先に規定されたようなモル比n:m:pで4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシリソシアネット)、2-ヒドロキシエチルアクリレート、およびポリプロピレングリコールを含む反応混合物から形成されることがあり、その場合、ポリプロピレングリコールの分子量は、3000g/モルと5000g/モルの間、または約4000g/モルであることがある。

[0 0 8 ?]

前記オリゴマーの材料は少なくとも2つの成分を含む。第1の成分は、分子式(I-V)：

[0 0 8 3]

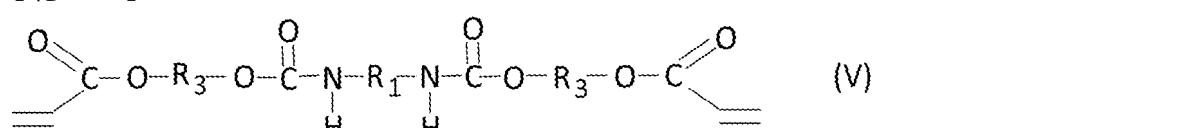
【化 2 5 】

[0 0 8 4]

を有することがあり、第2の成分は、分子式(Ⅴ)：

[0 0 8 5]

【化 2 6】



30

[0 0 8 6]

を有することがあり、式中、基 R₁およびR₃は、先に記載されたようなものである。第1の成分は、ここで、ポリエーテルウレタンアクリレート化合物と称されることがある。第2の成分は、ジアクリレート化合物であり、ここでは、二付加体または二付加体化合物と称されることがある。この二付加体化合物は、ジイソシアネート化合物の、ヒドロキシアクリレート化合物との反応から形成されることがある。このヒドロキシアクリレート化合物のヒドロキシ基は、ジイソシアネート化合物のイソシアネート基と反応して、末端アクリレート基を提供するであろう。この反応は、ジイソシアネート化合物の各イソシアネート基で生じて、二付加体化合物を形成するであろう。この二付加体化合物は、少なくとも2.35質量%、または少なくとも2.4質量%、または少なくとも2.6質量%、または少なくとも2.9質量%、または少なくとも3.2質量%の量で最終反応混合物中に存在してよい。特定の実施の形態における最終的に合成されたオリゴマー材料中の二付加体化合物の質量%は、2.35%より多い。他の実施の形態において、最終的に合成されたオリゴマー材料中の二付加体化合物の質量%は、2.6%より多い。さらに他の実施の形態において、最終的に合成されたオリゴマー材料中の二付加体化合物の質量%は、2.9%より多い。

40

[0 0 8 7]

本開示によるオリゴマー材料を合成するための実例の反応は、ポリエーテルウレタンイソシアネート化合物：

50

【0088】

【化27】

HEA~H12MDI~PPG4000~H12MDI~PPG4000~H12MDI

【0089】

を形成する、ジイソシアネート化合物（ここでは、H12MDIと称されることもある、
4,4'-メチレンビス（シクロヘキシリソシアネート））およびポリオール（ここでは、
PPG4000と称されることもある、Mnが約4000g/molのポリプロピレン
グリコール）の反応を含み、式中、「～」は、H12MDIのイソシアネート基とPPG
4000のアルコール基との反応により形成されたウレタン結合を示し、～H12MDI
～、～H12MDI～、および～PPG4000～は、反応後に残留するH12MDIおよび
PPG4000の残基を指す。このポリエーテルウレタンイソシアネート化合物の繰り
返し単位は、～(H12MDI～PPG4000)～のタイプのものである。図示された
特定のポリエーテルウレタンイソシアネートは、2つのPPG4000単位を含む。この
反応は、1つのPPG4000単位、または3つ以上のPPG4000単位を有する生成
物も含むことがある。このポリエーテルウレタンイソシアネートおよびどの未反応のH1
2MDIも、末端イソシアネート基を含む。本開示によれば、ヒドロキシアクリレート化
合物（ここでは、HEAと称されることもある、2-ヒドロキシエチルアクリレートなど
）が、末端イソシアネート基と反応して、それらを末端アクリレート基に転化させるた
めに、前記反応に含まれる。末端イソシアネート基の末端アクリレート基への転化は、イソ
シアネート基の消失をもたらす。その反応に含まれるHEAの量は、未反応のイソシアネ
ート基の予測濃度と化学量論的に反応すると予測される量、またはその予測される化学量
論的量を上回る量であってよい。HEAの、ポリエーテルウレタンイソシアネート化合物
との反応により、ポリエーテルウレタンアクリレート化合物：

【0090】

【化28】

HEA~H12MDI~PPG4000~H12MDI~PPG4000~H12MDI

【0091】

が形成されるであろうし、HEAの、未反応のH12MDIとの反応により、二付加体化
合物：

【0092】

【化29】

HEA~H12MDI~HEA

【0093】

が形成されるであろうし、式中、上述したように、～はウレタン結合を示し、～HEAは
、ウレタン結合を形成する反応後に残留するHEAの残基を示す。生成組成物中のポリエ
ーテルウレタンアクリレート化合物および二付加体化合物の組合せが、本開示によるオリ
ゴマー材料を構成する。下記により十分に記載するように、そのようなオリゴマー材料は
、引裂強度特性が改善された被覆を製造するために被覆組成物中に使用してよい。特に、
高い比率で二付加体化合物を有するオリゴマー材料は、引裂強度が特に高い被覆を提供す
ることがあることが実証される。

【0094】

H12MDI、HEAおよびPPG4000の実例の組合せが示されているが、先の反
応は、ジイソシアネート化合物、ヒドロキシアクリレート化合物、およびポリオールの任
意の組合せに対して一般化されてよく、その場合、ヒドロキシアクリレート化合物は末端
イソシアネート基と反応して、末端アクリレート基を形成し、ポリオールまたはヒドロキ
シアクリレート化合物のアルコール基とイソシアネート基との反応から、ウレタン結合が
形成される。

10

20

30

40

50

【0095】

この一般反応から形成されるオリゴマー材料は、下記のタイプ：

【0096】

【化30】

(ヒドロキシアクリレート)～(ジイソシアネート～ポリオール)x～(ジイソシアネート)～(ヒドロキシアクリレート)

【0097】

のポリエーテルウレタンアクリレート化合物を含む第1の成分および下記のタイプ：

【0098】

【化31】

10

(ヒドロキシアクリレート)～(ジイソシアネート)～(ヒドロキシアクリレート)

【0099】

の二付加体化合物を含む第2の成分を含むことがあり、この場合、オリゴマーを形成するために前記反応に使用されるジイソシアネート化合物、ヒドロキシアクリレート化合物、およびポリオールの相対的比率は、先に開示したような、n、m、およびpに相当する。

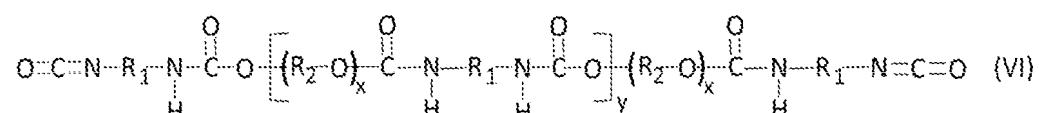
【0100】

例えば、先の分子式(I)および(II)により表される化合物が反応して、分子式(VI)：

【0101】

20

【化32】



【0102】

により表されるポリエーテルウレタンイソシアネート化合物を形成することがあり、式中、yは、1、または2、または3または4であってよく、xは、ポリオール(先に記載したような)の繰り返し単位の数により決まる。

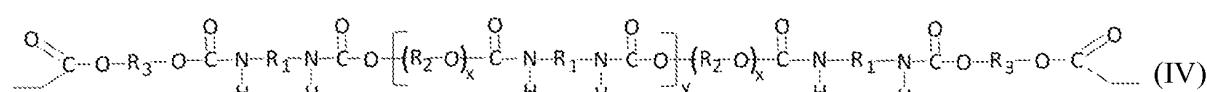
【0103】

30

分子式(VI)のポリエーテルウレタンイソシアネートの、分子式(III)のヒドロキシアクリレートとのさらに別の反応により、先に示され、下記：

【0104】

【化33】



【0105】

に繰り返された分子式(IV)により表されるポリエーテルウレタンアクリレート化合物が与えられ、式中、yは、1、または2、または3、または4であってよく、xは、ポリオール(先に記載したような)の繰り返し単位の数により決まる。

40

【0106】

前記ジイソシアネート化合物、前記ヒドロキシアクリレート化合物、および前記ポリオールの間の反応により、最終反応混合物中に存在する化合物の分布に亘るyの平均値が非整数であってもよいようにyが異なる、一連のポリエーテルウレタンアクリレート化合物が生成されることがある。分子式(VI)および(IV)のポリエーテルウレタンイソシアネートおよびポリエーテルウレタンアクリレートにおけるyの平均値は、pまたはp-1(ここで、pは先に定義されたようなものである)に相当するであろう。分子式(VI)および(IV)のポリエーテルウレタンイソシアネートおよびポリエーテルウレタンアクリレートにおける基R₁の発生平均回数はn(ここで、nは先に定義されたようなもの)

50

である)に相当するであろう。

【0107】

前記二付加体化合物は、少なくとも2.35質量%、または少なくとも2.4質量%、または少なくとも2.6質量%、または少なくとも2.9質量%、または少なくとも3.2質量%、または少なくとも3.5質量%の量でオリゴマー材料中に存在してよい。

【0108】

前記反応において生成されるポリエーテルウレタンアクリレート化合物および二付加体化合物の相対的比率は、モル比n、m、およびpを変えることによって、調整してもよい。実例として、p = 2の場合が考えられるであろう。完全な反応の理論的限界において、2当量pのポリオールが3当量nのジイソシアネートと反応して、y = 1である分子式(IV)を有する化合物を形成するであろう。その化合物は2つの末端イソシアネート基を有し、これは、理論的限界において2当量mのヒドロキシアクリレート化合物によりなくなって、対応するポリエーテルウレタンアクリレート化合物(IV)を形成することができる。この状況には、理論モル比n : m : p = 3 : 2 : 2が定義されるであろう。10

【0109】

先の例示の理論的限界において、理論モル比n : m : p = 3 : 2 : 2でのジイソシアネート、ヒドロキシアクリレート、およびポリオールの反応により、二付加体化合物を形成せずに、y = 1である分子式(IV)を有するポリエーテルウレタンアクリレートが提供される。モル比n、m、およびpの変動により、その反応において形成されるポリエーテルウレタンアクリレートおよび二付加体の相対的比率が調整される。例えば、モル比mまたはモル比pに対してモル比nを増加させると、その反応において形成される二付加体化合物の量が増えるであろう。例えば、n > 3、mがn - 1と2n - 4との間にあり、pが2である場合のモル比n : m : pでのジイソシアネート化合物、ヒドロキシアクリレート化合物、およびポリオール化合物の反応により、下記に記載される有益な被覆特性を達成するのに十分な量の二付加体化合物がオリゴマー材料中に生成されるであろう。20

【0110】

本開示者は、モル比n、m、およびpの変化により、得られる二付加体およびポリエーテルウレタンアクリレートの相対的比率を変えることによって、そのオリゴマー材料から形成される被覆の引裂強度および他の機械的性質を正確に調整することが可能になることを発見した。ポリエーテルウレタンアクリレート化合物中のポリオール単位の数を変えることによって(例えば、p = 2対p = 3対p = 4)、特性についての粗調整または離散制御が従来技術の配合物において達成可能である。反対に、本開示の方法により、固定数のポリオール単位(例えば、p = 2)を有するポリエーテルウレタンアクリレート化合物および可変量の二付加体化合物を含むオリゴマー材料から形成される被覆における引裂強度および他の機械的性質の微調整またはほぼ連続的制御が可能になる。所定の数のポリオール単位を有するポリエーテルウレタン化合物について、可変比率の二付加体化合物を有するオリゴマー材料を調製することができる。二付加体化合物の比率の変動を微調整して、正確な値または目標の値の引裂強度または他の機械的性質を示す被覆を提供する、固定数のポリオール単位を有するポリエーテルウレタン化合物に基づくオリゴマー材料を提供することができる。30

【0111】

本開示者は、分子式(IV)により表されるポリエーテルウレタンアクリレート化合物および分子式(V)により表される二付加体化合物を含むオリゴマー材料であって、そのオリゴマー材料中の二付加体化合物の濃度が少なくとも2.35質量%であるオリゴマー材料を含む被覆組成物を使用した場合、ファイバ被覆が改善されることを発見した。二付加体化合物の濃度は、ジイソシアネート : ヒドロキシアクリレート : ポリオールのモル比n : m : pを変えることによって、増加することがある。本開示によれば、ポリオールに対してジイソシアネートが豊富なモル比n : m : pにより、二付加体化合物であるジアクリレートの形成が促進される。40

【0112】

先に記載された例示の理論的限界 $n : m : p = 3 : 2 : 2$ において、その反応は、 p 当量のポリオール、 $n = p + 1$ 当量のジイソシアネート、および2当量のヒドロキシアクリレートで進行する。モル比 n が $p + 1$ を超えると、ジイソシアネート化合物は、分子式(IV)のポリエーテルウレタンアクリレートを形成するのに必要なポリオール化合物の量に対して過剰に存在する。過剰なジイソシアネートの存在により、反応生成物の分布が、二付加体化合物の増加した形成に向かってシフトする。

【0113】

過剰なジイソシアネート化合物から二付加体化合物を形成するために、ヒドロキシアクリレートの量を増加させることも必要である。理論モル比 $n = p + 1$ を超えたジイソシアネートの各当量について、二付加体化合物を形成するために、2当量のヒドロキシアクリレートが必要である。任意のモル比 p (ポリオール)の場合、理論モル比 n (ジイソシアネート) および m (ヒドロキシアクリレート) は、それぞれ、 $p + 1$ および 2 である。モル比 n が、その理論値を超えて増加するにつれて、二付加体化合物を形成するための過剰なジイソシアネートの完全な反応に必要なヒドロキシアクリレートの理論当量は、 $m = 2 + 2 [n - (p + 1)]$ と表されるであろうし、式中、最初の項「2」は、ポリエーテルウレタンアクリレート化合物(分子式(V)を有する化合物)を終端させるのに必要なヒドロキシアクリレートの当量を表し、項 $2 [n - (p + 1)]$ は、過剰の出発ジイソシアネートを二付加体化合物に転化させるのに必要なヒドロキシアクリレートの当量を表す。モル比 m の実際の値が理論当量数よりも小さい場合、利用可能なヒドロキシアクリレートが、オリゴマー上に存在するイソシアネート基または遊離ジイソシアネート分子と反応して、末端アクリレート基を形成するであろう。これら2つの反応経路の相対的な反応速度は、形成されるポリエーテルウレタンアクリレート化合物および二付加体化合物の相対量に影響し、理論量に対するヒドロキシアクリレートの不足を調整して、その反応において形成されるポリエーテルウレタンアクリレートおよび二付加体の相対的比率にさらに影響を与えることがある。前記反応は、ジイソシアネート化合物、ヒドロキシアクリレート化合物、およびポリオールから形成された反応組成物を加熱する工程をさらに含むことがある。この加熱は、ヒドロキシアクリレート化合物の、末端イソシアネート基との反応によって、末端イソシアネート基の末端アクリレート基への転化を促進するであろう。このヒドロキシアクリレート化合物は、初期反応混合物中に過剰に存在してもよい、および/または、末端イソシアネート基の末端アクリレート基への転化を行うために、未反応形態で加えてもまたは他の様式で利用できてもよい。この加熱は、少なくとも12時間に亘り40超の温度で、または少なくとも18時間に亘り40超の温度で、または少なくとも24時間に亘り40超の温度で、または少なくとも12時間に亘り50超の温度で、または少なくとも18時間に亘り50超の温度で、または少なくとも24時間に亘り50超の温度で、または少なくとも12時間に亘り60超の温度で、または少なくとも18時間に亘り60超の温度で、または少なくとも24時間に亘り60超の温度で、行われてもよい。

【0114】

ポリエーテルウレタンアクリレート化合物上の末端イソシアネート基または出発ジイソシアネート化合物(未反応の初期量または過剰に存在する量)の末端アクリレート基への転化は、反応混合物に追加の量のヒドロキシアクリレート化合物を添加することによっても、促進されるであろう。先に示したように、末端イソシアネート基をなくす(中和する)のに必要なヒドロキシアクリレート化合物の量は、例えば、ポリエーテルウレタンアクリレート化合物および二付加体化合物の相対的比率を調整する要望または不完全な反応のために、理論当量数から逸脱しているであろう。上述したように、反応が、完了または他の所望の終点まで一旦進行したら、残留イソシアネート基をなくして(中和して)、安定化した反応生成物を提供することが望ましいであろう。この目的を達成するために、追加のヒドロキシアクリレートを加えてもよい。初期反応過程に含まれる量に、追加のヒドロキシアクリレート化合物の量を加えてもよい。反応のどの段階での末端イソシアネート基の存在も、例えば、FTIR分光法(例えば、 2265 cm^{-1} に近い特徴的なイソシアネ

10

20

30

40

50

ート伸縮モードを使用した)によって、モニタしてもよく、このイソシアネート基の特徴的な伸縮モードが取りに足らなくなるか、または所定の閾値未満となるまで、追加のヒドロキシアクリレート化合物を必要に応じて加えてもよい。追加のヒドロキシアクリレート化合物は、末端イソシアネート基を末端アクリレート基に完全に転化するのに必要な量を超えて加えてもよい。追加のヒドロキシアクリレート化合物は、初期反応混合物中に含まれても(ジイソシアネートおよびポリオールのモル比から予測される理論量を上回る量として)、反応が進行するにつれて加えても、またはジイソシアネート化合物およびポリオール化合物の反応が完了するまでまたは所定の程度まで行われた後に加えてもよい。

【0115】

イソシアネート基を完全に転化するのに必要な量を上回るヒドロキシアクリレート化合物の量は、ここでは、ヒドロキシアクリレート化合物の過剰量と称されることがある。そのヒドロキシアクリレート化合物の過剰量は、末端イソシアネート基を末端アクリレート基に完全に転化するのに必要な追加のヒドロキシアクリレート化合物の量の少なくとも20%、または末端イソシアネート基を末端アクリレート基に完全に転化するのに必要な追加のヒドロキシアクリレート化合物の量の少なくとも40%、または末端イソシアネート基を末端アクリレート基に完全に転化するのに必要な追加のヒドロキシアクリレート化合物の量の少なくとも60%、または末端イソシアネート基を末端アクリレート基に完全に転化するのに必要な追加のヒドロキシアクリレート化合物の量の少なくとも90%であつてよい。

【0116】

追加のヒドロキシアクリレート化合物の量は、反応中に形成されるオリゴマー材料中に存在する残留イソシアネート基を完全にまたはほぼ完全になくすのに十分であつてよい。イソシアネート基は、比較的不安定であり、長い時間をかけて反応を経るであろうから、イソシアネート基をなくすことが望ましい。そのような反応は、反応組成物またはオリゴマー材料の特徴を変えることがあり、それから形成される被覆において一貫性のなさをもたらすことがある。残留イソシアネート基を含まない、出発ジイソシアネート化合物およびポリオール化合物から形成された反応組成物および生成物は、安定性がより大きく、特徴が予測可能であると期待される。

【0117】

本開示のオリゴマー材料は、被覆をそれから調製できる被覆組成物中に含まれてもよい。その被覆は一次被覆であつてよい。その被覆組成物は放射線硬化性であつてよい。オリゴマー材料に加え、その被覆組成物は、モノマー、重合開始剤、および1種類以上の添加剤を含んでよい。

【0118】

ここに特に記載のない限りまたは暗示されない限り、被覆組成物中の特定の成分の質量パーセント(質量%)は、添加剤を含まない基準で硬化性一次組成物中に存在するその成分の量を称する。一般に、モノマー、オリゴマーまたはオリゴマー材料、および開始剤の質量パーセントが合計で100%になる。存在する場合、添加剤の量は、ここでは、モノマー、オリゴマーまたはオリゴマー材料、および開始剤の合計量に対する百分率(pph)の単位で報告される。例えば、1pphレベルで存在する添加剤は、モノマー、オリゴマーまたはオリゴマー材料、および開始剤の100g毎に1gの量で存在する。

【0119】

前記被覆組成物のオリゴマー成分は、本開示によるオリゴマー材料であつてよい。そのオリゴマー材料は、先に記載したようなポリエーテルウレタンアクリレート化合物および二付加体化合物を含むことがあり、その場合、その二付加体化合物は、少なくとも2.35質量%の量でオリゴマー材料中に存在する。そのオリゴマー成分は、必要に応じて、1種類以上の追加のオリゴマー化合物を含んでもよい。その追加のオリゴマー化合物は、ウレタンアクリレートオリゴマー、または1種類以上の脂肪族ウレタン基を有するウレタンアクリレートオリゴマー、またはただ1つのウレタン基を有するウレタンアクリレートオリゴマー、またはただ1つの脂肪族ウレタン基を有するウレタンアクリレートオリゴマ-

10

20

30

40

50

を含んでもよい。そのウレタン基は、イソシアネート基とアルコール基との間の反応から形成されるであろう。

【0120】

追加のオリゴマー化合物はアクリレート末端オリゴマーを含んでもよい。例示のアクリレート末端オリゴマーとしては、B R 3 7 3 1、B R 3 7 4 1、B R 5 8 2 およびK W S 4 1 3 1 (Dymax Oligomers & Coatingsから得られる)；ポリエーテルウレタンアクリレートオリゴマー(例えば、Sartomer Companyから得られるCN 9 8 6)；ポリエステルウレタンアクリレートオリゴマー(例えば、Sartomer Companyから得られるCN 9 6 6およびCN 9 7 3、およびDymax Oligomers & Coatingsから得られるB R 7 4 3 2)；ポリエーテルアクリレートオリゴマー(例えば、Rahn AGから得られるGENOME R 3 4 5 6)；およびポリエステルアクリレートオリゴマー(例えば、Cytotec Industries Inc.から得られるEBECRYL 8 0、5 8 4および6 5 7)が挙げられるであろう。他のオリゴマーが、その開示をここに全て引用する、米国特許第4 6 0 9 7 1 8号、同第4 6 2 9 2 8 7号、および同第4 7 9 8 8 5 2号の各明細書に記載されている。
10

【0121】

追加のオリゴマー化合物は、約4 0 0 0 g / モル以上の数平均分子量(Mn)を有する軟質ブロックを含むことがある。そのようなオリゴマーの例が、その開示をここに全て引用する、米国特許出願第0 9 / 9 1 6 5 3 6号明細書に記載されている。これらのオリゴマーは、柔軟な主鎖、低い多分散性を有することがある、および/または架橋密度が低い硬化被覆を提供することがある。
20

【0122】

被覆組成物の総オリゴマー含有量は、約5質量%と約95質量%の間、または約25質量%と約65質量%の間、または約35質量%と約55質量%の間であってよい。被覆組成物の全オリゴマー成分は、本開示によるオリゴマー材料を含むことがある。その被覆組成物のオリゴマー成分は、必要に応じて、本開示によるオリゴマー材料に加え、1種類以上のオリゴマーを含んでもよい。

【0123】

被覆組成物のモノマー成分は、オリゴマーと混合可能であるように、低粘度配合物を提供するように、および/または被覆の屈折率に影響を与えるように、選択してもよい。そのモノマーは、ゲル化時間が減少し、ヤング率が低い硬化性組成物を提供するように選択してもよい。その被覆組成物は、ただ1つのモノマーまたはモノマーの組合せを含んでもよい。モノマーとしては、エチレン性不飽和化合物、エトキシリ化アクリレート、エトキシリ化アルキルフェノールモノアクリレート、プロピレンオキシドアクリレート、n-プロピレンオキシドアクリレート、イソプロピレンオキシドアクリレート、単官能性アクリレート、単官能性脂肪族エポキシアクリレート、多官能性アクリレート、多官能性脂肪族エポキシアクリレート、およびそれらの組合せが挙げられるであろう。
30

【0124】

前記被覆組成物のモノマー成分は、一般式 $R_2 - R_1 - O - (CH_2CH_3CH - O)_q - COCH = CH_2$ 、式中、 R_1 および R_2 は、脂肪族、芳香族、またはその両方の混合物であり、 $q = 1$ から10；もしくは $R_1 - O - (CH_2CH_3CH - O)_q - COCH = CH_2$ 、式中、 R_1 は、脂肪族または芳香族であり、 $q = 1$ から10；を有する化合物を含むことがある。代表例としては、ラウリルアクリレート(例えば、Sartomer Company Inc.から得られるSR 3 3 5、BASFから得られるAGEFLEX FA 1 2、およびIGM Resinsから得られるPHOTOMER 4 8 1 2)、エトキシリ化ノニルフェノールアクリレート(例えば、Sartomer Company Inc.から得られるSR 5 0 4、およびIGM Resinsから得られるPHOTOMER 4 0 6 6)、カプロラクトンアクリレート(例えば、Sartomer Company Inc.から得られるSR 4 9 5、およびDow Chemicalから得ら
40
50

れるTONE M-100)、フェノキシエチルアクリレート(Sartomer Company Inc.から得られるSR339、BASFから得られるAGEFLEX PEA、およびIGM Resinsから得られるPHOTOMER 4035)、イソオクチルアクリレート(例えば、Sartomer Company Inc.から得られるSR440、およびBASFから得られるAGEFLEX FA8)、トリデシルアクリレート(例えば、Sartomer Company Inc.から得られるSR489)、イソボルニルアクリレート(例えば、Sartomer Company Inc.から得られるSR506、およびCPS Chemical Co.から得られるAGEFLEX IBOA)、テトラヒドロフルフリルアクリレート(例えば、Sartomer Company Inc.から得られるSR285)、ステアリルアクリレート(例えば、Sartomer Company Inc.から得られるSR257)、イソデシルアクリレート(例えば、Sartomer Company Inc.から得られるSR395、およびBASFから得られるAGEFLEX FA10)、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート(例えば、Sartomer Company Inc.から得られるSR256)、エポキシアクリレート(例えば、Sartomer Company Inc.から得られるCN120、およびCytec Industries Inc.から得られるEBECRYL 3201および3604)、ラウリルオキシグリシジルアクリレート(例えば、Sartomer Company Inc.から得られるCN130)、およびフェノキシグリシジルアクリレート(例えば、Sartomer Company Inc.から得られるCN131)、およびそれらの組合せなどのエチレン性不飽和モノマーが挙げられる。

【0125】

被覆組成物のモノマー成分は、多官能性(メタ)アクリレートも含むことがある。ここに用いたように、「(メタ)アクリレート」という用語は、アクリレートまたはメタクリレートを意味する。多官能性(メタ)アクリレートは、分子当たり2つ以上の重合性(メタ)アクリレート部分を有する(メタ)アクリレートである。多官能性(メタ)アクリレートは、分子当たり3つ以上の重合性(メタ)アクリレート部分を有することもある。多官能性(メタ)アクリレートの例としては、ジペンタエリトリトルモノヒドロキシペンタアクリレート(例えば、IGM Resinsから得られるPHOTOMER 4399)；トリメチロールプロパントリアクリレート(例えば、IGM Resinsから得られるPHOTOMER 4355)、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレートなどの、アルコキシル化のあるものとないもののメチロールプロパンポリアクリレート；プロポキシル化が3以上のプロポキシル化グリセリルトリアクリレート(例えば、IGM Resinsから得られるPHOTOMER 4096)などのアルコキシル化グリセリルトリアクリレート；およびペンタエリトリトルテトラアクリレート(例えば、Sartomer Company Inc.(ペンシルバニア州、ウエストチェスター所在)から得られるSR295)、エトキシル化ペンタエリトリトルテトラアクリレート(例えば、SR494、Sartomer Company Inc.)、ジペンタエリトリトルペンタアクリレート(例えば、PHOTOMER 4399、IGM Resins、およびSR399、Sartomer Company Inc.)などの、アルコキシル化のあるものとないもののエリトリトルポリアクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロポキシル化ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートが挙げられる。多官能性(メタ)アクリレートは、0.05~15質量%、または0.1~10質量%の濃度で一次硬化性組成物中に存在してよい。

【0126】

前記被覆組成物のモノマー成分としては、N-ビニルラクタム、またはN-ビニルピロリジノン、またはN-ビニルカプロラクタムなどのN-ビニルアミドが挙げられるであろう。このN-ビニルアミドモノマーは、0.1~40質量%、または2~10質量%の濃度で存在してよい。

【0127】

前記被覆組成物は、5～95質量%、または30～75質量%、または40～65質量%の量で1種類以上の単官能性(メタ)アクリレートモノマーを含むことがある。前記被覆組成物は、5～40質量%、または10～30質量%の量で1種類以上の単官能性脂肪族エポキシアクリレートモノマーを含むことがある。

【0128】

前記被覆組成物のモノマー成分は、ヒドロキシ官能性モノマーを含むことがある。ヒドロキシ官能性モノマーは、(メタ)アクリレートなどの他の反応性官能基に加えて、ペンドントヒドロキシ部分を有するモノマーである。ペンドントヒドロキシル基を有するヒドロキシ官能性モノマーの例としては、カブロラクトンアクリレート(TONE M-100としてDow Chemicalから得られる)；ポリ(エチレンギリコール)モノニアクリレート、ポリ(プロピレンギリコール)モノニアクリレート、およびポリ(テトラメチレンギリコール)モノニアクリレート(各々がMonomer, Polymer & Dajac Labsから得られる)などのポリ(アルキレンギリコール)モノ(メタ)アクリレート；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、および4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート(各々がAldrichから得られる)が挙げられる。

【0129】

そのヒドロキシ官能性モノマーは、光ファイバに対する被覆の接着を改善するのに十分な量で存在してもよい。そのヒドロキシ官能性モノマーは、約0.1質量%と約25質量%の間の量で、または約5質量%と約8質量%の間の量で被覆組成物中に存在してよい。そのヒドロキシ官能性モノマーを使用することにより、一次被覆を光ファイバに適切に接着するために必要な接着促進剤の量を減少させてもよい。そのヒドロキシ官能性モノマーの使用により、被覆の親水性が上昇する傾向もあるであろう。ヒドロキシ官能性モノマーは、その開示をここに全て引用する、米国特許第6563996号明細書により詳しく記載されている。

【0130】

前記被覆組成物の全モノマー含有量は、約5質量%と約95質量%の間、または約30質量%と約75質量%の間、または約40質量%と約65質量%の間であってよい。

【0131】

前記被覆組成物は、5から95質量%、または25から65質量%、または35から55質量%の量の、本開示によるオリゴマー材料と併せて、0.1から40質量%または2から10質量%の濃度でN-ビニルアミドモノマーを含んでもよい。

【0132】

前記被覆組成物は、約5から95質量%の量の1種類以上の単官能性(メタ)アクリレートモノマー；約0.1から40質量%の量のN-ビニルアミドモノマー；および約5から95質量%の量の、本開示によるオリゴマー材料を含むことがある。

【0133】

前記被覆組成物は、約40から65質量%の量の1種類以上の単官能性(メタ)アクリレートモノマー；約2から10質量%の量のN-ビニルアミドモノマー；および約35から60質量%の量の、本開示によるオリゴマー材料を含むことがある。

【0134】

前記被覆組成物は、重合開始剤、酸化防止剤、および当業者に馴染みのある他の添加剤も含んでよい。

【0135】

その重合開始剤は、被覆を形成するための被覆組成物の硬化に関連する重合過程の開始を促進するであろう。重合開始剤としては、熱開始剤、化学的開始剤、電子ビーム開始剤、および光開始剤が挙げられるであろう。ケトン光開始添加剤および/またはホスフィンオキシド添加剤などの光開始剤を用いてもよい。光開始剤は、本開示の被覆の光形成に使用した場合、高速紫外線硬化を可能にするのに十分な量で存在するであろう。

10

20

30

40

50

【0136】

適切な光開始剤としては、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（例えば、BASFから得られるIRGACURE 184）；ビス（2, 6 - ジメトキシベンゾイル）- 2, 4, 4 - トリメチルベンチルホスフィンオキシド（例えば、BASFから得られる市販のブレンドIRGACURE 1800、1850、および1700）；2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン（例えば、BASFから得られるIRGACURE 651）；ビス（2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル）- フェニルホスフィンオキシド（IRGACURE 819）；（2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル）ジフェニルホスフィンオキシド（BASF（独国、ミュンヘン所在）から得られるLUCIRINTPO）；エトキシ（2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル）- フェニルホスフィンオキシド（BASFからのLUCIRINTPO-L）；およびそれらの組合せが挙げられるであろう。

【0137】

前記被覆組成物の光開始剤成分は、ただ1つの光開始剤または2種類以上の光開始剤の組合せからなることがある。その被覆組成物の全光開始剤含有量は、約10質量%まで、または約0.5質量%と約6質量%の間であってよい。

【0138】

モノマー、オリゴマーおよび／またはオリゴマー材料、および重合開始剤に加え、前記被覆組成物は、接着促進剤、強度添加剤、反応性希釈剤、酸化防止剤、触媒、安定剤、光学的光沢剤、特性強化添加剤、アミン相乗剤、ワックス、滑剤、および／またはスリップ剤などの他の添加剤を含んでもよい。ある添加剤は、重合過程を調整するように働き、それによって、一次硬化性組成物から形成される重合生成物の物理的性質（例えば、弾性率、ガラス転移温度）に影響を与えることがある。他の添加剤は、一次硬化性組成物の重合生成物の完全性に影響を及ぼすであろう（例えば、解重合または酸化分解から保護する）。例えば、一次硬化性組成物は、その開示をここ全て引用する、米国特許第6326416号および同第6539152号の各明細書に記載されているように、担体を含んでもよい。

【0139】

前記被覆組成物中に接着促進剤を含むことが望ましいことがある。接着促進剤は、一次被覆および／または一次組成物のクラッドに対する接着を促進することのある化合物である。適切な接着促進剤としては、アルコキシシラン、有機チタン酸塩、およびジルコン酸塩が挙げられる。代表的な接着促進剤としては、3 - メルカプトプロピル - トリアルコキシシラン（例えば、Gelast（ペンシルバニア州、タリータウン所在）から得られる3-MPTMS）；ビス（トリアルコキシシリル - エチル）ベンゼン；アクリルオキシプロピルトリアルコキシシラン（例えば、Gelastから得られる（3 - アクリルオキシプロピル）- トリメトキシシラン）、メタクリルオキシプロピルトリアルコキシシラン、ビニルトリアルコキシシラン、ビス（トリアルコキシシリルエチル）ヘキサン、アリルトリアルコキシシラン、スチリルエチルトリアルコキシシラン、およびビス（トリメトキシリルエチル）ベンゼン（United Chemical Technologies（ペンシルバニア州、プリストル所在）から得られる）が挙げられる；その開示をここ全て引用する、米国特許第6316516号明細書を参照のこと。

【0140】

接着促進剤は、約0.02pphから約10pphの間、または約0.05pphと約4pphの間、または約0.1pphから約2pphの間、または約0.1pphから約1pphの間の量で被覆組成物中に存在してもよい。

【0141】

前記被覆組成物は、その開示をここ全て引用する、米国特許出願公開第2003/0077059号明細書に記載されているように、強度添加剤も含むことがある。代表的な強度添加剤としては、N - (tert - プトキシカルボニル) - L - システインメチルエスチル、ペントエリトリトルテトラキス（3 - メルカプトプロピオネート）、（3 - メル

10

20

30

40

50

カプトプロピル) - トリメトキシシラン; (3-メルカプトプロピル) トリメトキシシラン、およびドデシルメルカプタンなどのメルカプト官能性化合物が挙げられる。その強度添加剤は、約1pph未満の量、または約0.5pph未満の量、または約0.01pphと約0.1pphの間の量で被覆組成物中に存在してよい。

[0 1 4 2]

代表的な酸化防止剤は、チオジエチレンビス [3 - (3 , 5 - ジ - t e r t - プチル) - 4 - ヒドロキシ - フェニル) プロピオネート] (例えば、B A S F から得られる I R G A N O X 1 0 3 5) である。

【 0 1 4 3 】

前記被覆組成物中に光学的光沢剤を含むことが望ましいことがある。代表的な光学的光沢剤としては、TINO PAL BO (BASFから得られる) ; Blankophor KLA (Bayerから得られる) ; ビスベンゾキサゾール化合物；フェニルクマリン化合物；およびビス(スチリル)ビフェニル化合物が挙げられる。光学的光沢剤は、0.005pph～0.3pphの濃度で被覆組成物中に存在してよい。

【 0 1 4 4 】

前記被覆組成物中にアミン相乗剤を含むことも望ましいことがある。代表的なアミン相乗剤としては、トリエタノールアミン；1，4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、トリエチルアミン、およびメチルジエタノールアミンが挙げられる。そのアミン相乗剤は、0.02pph～0.5pphの濃度で存在してよい。

【 0 1 4 5 】

前記被覆組成物の硬化により、ファイバ製造過程またはその後のファイバ加工または取扱い中の欠陥形成に対する耐性が増加したファイバ被覆が提供される。以下にさらに詳しく説明するように、本開示は、引裂強度が高い被覆は、ファイバ加工または取扱い中の欠陥形成に対してより耐性であることを実証する。従来技術において引裂強度の高い被覆が記載されてきたが、そのような被覆は、高いヤング率も示し、本発明の被覆の優れたマイクロベンディング性能を提供できない。対照的に、本開示の被覆は、低いヤング率と高い引裂強度を併せ持ち、一次ファイバ被覆として施すのにうまく適している。

【 0 1 4 6 】

本開示によるオリゴマー材料を含む被覆組成物から調製された被覆は、1 MPa未満、または0.8 MPa未満、または0.7 MPa未満、または0.6 MPa未満、または0.5 MPa未満のヤング率を有するであろう。

【 0 1 4 7 】

本開示によるオリゴマー材料を含む被覆組成物から調製された被覆は、少なくとも 17.5 J / m²、または少なくとも 20 J / m²、または少なくとも 22 J / m²、または少なくとも 24 J / m²、または少なくとも 26 J / m²、または少なくとも 28 J / m²の引裂強度を有するであろう。

【 0 1 4 8 】

引裂強度と 0 . 6 M P a 未満のヤング率、または少なくとも 2 6 J / m² の引裂強度と 0 . 6 M P a 未満のヤング率、または少なくとも 1 7 . 5 J / m² の引裂強度と 0 . 5 M P a 未満のヤング率、または少なくとも 2 0 J / m² の引裂強度と 0 . 5 M P a 未満のヤング率、または少なくとも 2 4 J / m² の引裂強度と 0 . 5 M P a 未満のヤング率を併せ持つことがある。

【 0 1 4 9 】

本開示は、本発明のオリゴマー材料を含む被覆組成物の硬化生成物により被覆された光ファイバにまで及ぶ。その光ファイバは、ガラス導波路を備えることがある。本発明の被覆組成物の硬化生成物として形成された被覆は、そのガラス導波路を取り囲むことがある。本発明の被覆組成物の硬化生成物は、そのファイバの一次被覆としての機能を果たすことがある。そのファイバは、二次被覆を備えることがある。そのファイバは、本発明の被覆組成物の硬化生成物として形成された被覆中に欠陥を形成せずに、少なくとも 2 0 0 k p s i (約 1 4 0 0 M P a) のレベルでの選別に耐えるであろう。そのファイバは、本発明の被覆組成物の硬化生成物として形成された被覆中に欠陥を形成せずに、少なくとも 1 0 0 k p s i (約 7 0 0 M P a) のレベルでの 2 回以上の選別に耐えるであろう。10

【 実施例 】

【 0 1 5 0 】

本開示によるオリゴマー材料を含む被覆組成物から調製したいくつかの被覆を試験した。その試験は、ヤング率および引裂強度の測定を含んだ。被覆組成物の成分、加工条件、試験法、および試験結果が、下記に記載されている。20

【 0 1 5 1 】

例示のオリゴマー材料を、先に記載した実例の反応にしたがって、 H 1 2 M D I (4 , 4 ' - メチレンビス (シクロヘキシリソシアネット)) 、 P P G 4 0 0 0 (M n が約 4 0 0 0 g / モルのポリプロピレングリコール) および H E A (2 - ヒドロキシエチルアクリレート) から調製した。全ての試薬は、製造業者から供給された状態で使用し、さらに精製は行わなかった。 H 1 2 M D I は、 A l d r i c h または B a y e r から得た。 P P G 4 0 0 0 の 3 つの変種をサンプルのオリゴマーの合成に使用した。変種 1 (D o w から得られる V o r a n o l 2 2 0 - 0 2 8) は、低分子量の材料を多量に含んだ。変種 2 (D o w から得られる P o l y g l y c o l P 4 0 0 0) および変種 3 (A l d r i c h から得られる製品番号 2 0 2 3 5 5) は、低分子量の材料をより少量含んだ。 P P G 4 0 0 0 の 3 つの変種の分子量を、ヒドロキシル値を測定することによって決定した。 P P G 4 0 0 0 の 3 つの変種の質量スペクトルが、図 1 ~ 3 に示されている。30

【 0 1 5 2 】

H E A の 3 つの変種も使用した。それらの変種は含水量が異なっていた。以下の表には、 H E A の供給源および含水量が纏められている：

HEA 供給源	含水量 (ppm)
Aldrich	345
BASF	300
Kowa	2500

相対量、反応体の特徴、および反応条件を変えて、 1 2 種一組のオリゴマー材料を得た。成分の初期モル比が異なるオリゴマー材料を、 H 1 2 M D I : H E A : P P G 4 0 0 0 = n : n - 1 : 2 を満たす反応体のモル比で調製した。式中、 n は 3 . 1 と 4 . 5 の間にあった。オリゴマー材料のいくつかの形成において、反応混合物に追加の H E A を加えて、未反応のままであるかもしれない残留イソシアネット基をなくした。その追加の H E A は、初期モル比 n - 1 に相当する量に加えた量であった。反応において、触媒として (初期反応混合物の質量に基づいて 1 6 0 p p m のレベルで) ジブチルスズジラウレートを使用し、防止剤として (初期反応混合物の質量に基づいて 4 0 0 p p m のレベルで) 2 , 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノールを使用した。40

【0153】

12種のオリゴマーサンプルの各々を調製するのに使用した反応体の量が、下記の表1に纏められている。対応する実際のモル比が、下記の表2に列挙されている。モル比は、PPG4000のモル比を2に設定するように正規化されている。表2は、HEAの理論モル比も列挙しており、理論モル比は、 $2 + 2(n - 3)$ を計算することによって決定した。

【0154】

【表1】

表1—例示のオリゴマー材料1～12に関する反応体および量

サンプル	H12MDI (g)	HEA (g)	HEA 含水量 (ppm)	PPG4000 変種	PPG4000 (g)
1	24.3	7.6	345	3	220.2
2	25.4	8.2	345	3	220.2
3	25.9	8.5	345	3	215.6
4	26.8	8.9	345	3	241.4
5	24.3	7.6	345	3	220.2
6	24.6	7.8	2500	1	217.6
7	23.9	7.5	2500	2	218.6
8	23.9	7.5	2500	2	218.6
9	25.0	8.1	2500	2	216.9
10	25.0	8.1	2500	2	216.9
11	24.6	7.8	300	1	217.6
12	24.6	7.2	345	1	217.6

【0155】

【表2】

表2—例示のオリゴマー材料1～12に関するモル比

サンプル	H12MDI モル比 (n)	HEA モル比 (m)	PPG4000 モル比 (p)	HEA 理論モル比
1	3.5	2.6	2	3
2	3.7	3.09	2	3.4
3	3.85	3.89	2	3.7
4	4	4.02	2	4
5	4	3	2	4
6	3.5	2.5	2	3
7	3.5	2.98	2	3
8	3.5	2.5	2	3
9	3.7	4	2	3.4
10	3.7	4	2	3.4
11	3.5	5	2	3
12	3.5	3.78	2	3

10

20

30

40

50

【0156】

オリゴマー材料は、温度計、 CaCl_2 乾燥管、攪拌機を備えた500mLのフラスコ内において、室温で、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシリソシアネット)、ジブチルスズジラウレートおよび2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを混合することによって調製した。フラスコの内容物を連続して攪拌しながら、滴下漏斗を使用して、30~40分の期間でPPG4000を添加した。反応混合物の内部温度を、PPG4000を添加しながらモニタし、PPG4000の導入は、過剰な加熱(発熱反応から生じる)を防ぐように制御した。PPG4000を添加した後、反応混合物を、約1~1.5時間に亘り約60~64で油浴内において加熱した。サンプル6、8、および9に、24時間に亘る60での延長加熱を施した。様々な間隔で、反応混合物のサンプルを、赤外線分光法(FTIR)による分析のために取り出して、 2265 cm^{-1} での特徴的なイソシアネット伸縮モードの強度に基づいて、未反応のイソシアネット基の濃度を決定することによって、反応の進行をモニタした。フラスコを油浴から取り出し、その内容物を56~58に冷ませ、追加のHEA(表1に列挙された量に加えた量)の添加を、滴下漏斗を使用して、2~5分に亘り滴下により行った。追加のHEAの添加後、フラスコを油浴に戻し、その内容物を約1~1.5時間に亘り約60~64で加熱した。この反応混合物にFTIR分析を行い、どの未反応のイソシアネット基も完全に反応させるのに十分な追加のHEAが添加されるまで、この過程を繰り返した。HEAの添加によるイソシアネット基の完全な反応は、イソシアネット基の消失とここに称されることがある。FTIR測定において感知できるイソシアネット伸縮強度が検出されなかったときに、反応が完了したと判断した。サンプル5の場合、イソシアネット基をなくすのに必要な量を超えて、1.25gのHEAを添加した。イソシアネット基をなくすために各サンプルに添加した追加のHEAの量が、下記の表3に列挙されている。

【0157】

表3には、各サンプルの最終反応混合物中の二付加体化合物の質量パーセント(質量%)で表された量も列挙されている。その二付加体化合物は、末端がHEAでキャッピングされたイソシアネット基を有する未反応H12MDIに相当する。上述したように、二付加体化合物は、式HEA~H12MDI~HEAを有する。

【0158】

二付加体化合物の濃度(質量%)を、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により決定した。二付加体の濃度を決定するために、Waters Alliance 2690 GPC装置を使用した。移動相はTHFであった。その装置は、3つ一組のPolymer Labsカラムを備えていた。各カラムは、300mmの長さおよび7.5mmの内径を有していた。カラムの内の2つ(カラム1および2)は、Agilent Technologiesにより部品番号PL1110-6504で販売され、PLgel Mixed D固定相(ポリスチレンジビニルベンゼンコポリマー、平均粒径=5μm、指定分子量範囲=200~400,000g/mol)が充填されていた。第3のカラム(カラム3)は、Agilent Technologiesにより部品番号PL1110-6520で販売され、PLgel 100A固定相(ポリスチレンジビニルベンゼンコポリマー、平均粒径=5μm、指定分子量範囲=4,000g/molまで)が充填されていた。これらのカラムは、Easical PS-1および2ポリマー検量体キット(Agilent Technologiesの部品番号PL2010-505およびPL2010-0601)を使用して、162~6,980,000g/molに及ぶポリスチレン標準により較正した。このGPC装置は、以下の条件下で作動させた:流量=1.0mL/分、カラム温度=40、注入体積=100μL、および運転時間=35分(アイソクラチック条件)。検出器は、40および感度レベル4で作動されたWaters Alliance 2410示差屈折計であった。サンプルは、THF+0.05%のトルエンブランクと共に2回注入した。

【0159】

本開示において調製したオリゴマー中の二付加体の量(質量%)は、先のGPCシステム

ムおよび技法を使用して定量化した。較正曲線は、T H F 中に公知の量の二付加体化合物 (HEA～H 1 2 M D I～HEA) を含有する標準溶液を使用して得た。1 1 5 . 2 μ g / g、4 6 2 . 6 μ g / g、8 2 5 . 1 μ g / g、および4 1 8 0 μ g / g の二付加体濃度を有する標準溶液を調製した。(ここに用いたように、次元「 μ g / g」は、全溶液(二付加体 + T H F)のグラム当たりの二付加体の μ gを称する)。各二付加体標準溶液の2つの1 0 0 μ Lアリコートをカラムに注入して、較正曲線を得た。二付加体の保持時間は約2 3分であり、二付加体のG P Cピーク面積を測定し、二付加体の濃度に関連付けた。二付加体の濃度の関数としてのピーク面積の線形相関が得られた(相関係数(R^2) = 0 . 9 9 9 5 6 4)。

【0 1 6 0】

10

ここで調製したオリゴマー材料中の二付加体の濃度は、その較正曲線を使用して決定した。サンプルは、T H F 中で約0 . 1 0 gのオリゴマー材料を希釈して、約1 . 5 gの試験溶液を得ることによって調製した。この試験溶液をG P C装置に流し、二付加体化合物に関連するピーク面積を決定した。 μ g / gの単位で表された二付加体の濃度は、そのピーク面積および較正曲線から得られ、試験溶液の質量(g)を乗じ、T H Fで希釈する前のオリゴマー材料のサンプルの質量で割ることによって、質量%に換算した。この実施例において調製した12種のオリゴマー材料に関する二付加体化合物の質量%が、表3に報告されている。

【0 1 6 1】

【表3】

20

表3－追加のHEA添加および二付加体化合物の含有量

サンプル	追加のHEA (g)	二付加体化合物 (wt%)
1	0.2	2.35
2	1.0	3.05
3	3.1	3.84
4	3.0	4.82
5	1.5 + 1.25	2.29
6	0	2.95
7	1.5	2.45
8	0	2.41
9	4.0	3.39
10	4.0	2.93
11	8.0	2.85
12	4.0	3.38

30

【0 1 6 2】

40

オリゴマー材料の各々における二付加体化合物の測定値は、少なくとも2 . 3 5 質量%である。H 1 2 M D I、HEA、およびP P G 4 0 0 0の相対的モル比の変動により、本発明の開示者は、先の分子式(I V)に示されたタイプのポリエーテルウレタン化合物および先の分子式(V)に示されたタイプの、増加した濃度の二付加体化合物を含むオリゴマー材料を生成した。下記により詳しく説明するように、少なくとも2 . 3 5 質量%の量で二付加体化合物を含有するオリゴマー材料を使用して形成した被覆は、好ましいヤング率を維持しながら、著しく改善された引裂強度(ポリエーテルウレタンアクリレート化合物のみから、またはそれより少量の二付加体化合物と併せたポリエーテルウレタンアクリレート化合物から形成された被覆に対して)を有するであろう。

50

【0163】

サンプル1～12に対応するオリゴマー材料を、他の成分と別々に組み合わせて、被覆組成物を形成した。その被覆組成物中の各成分の量が、下記の表4に列挙されている。オリゴマー材料に関する表4の項目は、この実施例の反応において生成されたポリエーテルウレタンアクリレートおよび二付加体化合物を含んだ。サンプル1～12に対応する例示のオリゴマー材料の各々について、別々の被覆組成物を調製した。その場合、オリゴマー材料中の二付加体化合物の量は、表3に列挙された量に対応した。

【0164】

【表4】

表4一被覆組成物

10

成分	量
オリゴマー材料	50 wt%
Sartomer SR504	46.5 wt%
V-CAP/RC	2 wt%
Lucirin TPO	1.5 wt%
Irganox 1035	1 pph
3-アクリルオキシプロピルトリメトキシラン	0.8 pph
ペンタエリトリトルテラキス(3-メルカブトプロピオネート)	0.032 pph

20

【0165】

Sartomer SR504は、エトキシリ化(4)ノニルフェノールアクリレート(Sartomerから得られる)である。V-CAP/RCは、ISP Techno logiesから得られる。Lucirin TPOは、(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ジフェニルホスフィンオキシド(BASFから得られる)であり、光開始剤として機能する。Irganox 1035は、チオジエチレンビス[3-(3,5-ジテルト-ブチル)-4-ヒドロキシ-フェニル]プロピオネート](BASFから得られる)であり、酸化防止剤として機能する。3-アクリルオキシプロピル-トリメトキシランは、接着促進剤(Gelestから得られる)である。ペンタエリトリトルテラキス(3-メルカブトプロピオネート)(Aldrichから得られる)は、強度添加剤である。ヤング率は、被覆組成物を硬化させることによって形成されたフィルムに測定した。湿ったフィルムを、約0.005インチ(約0.127mm)の間隙厚を有するダウンドロー・ボックスを使用して、シリコーン剥離紙上に注型した。フィルムは、600W/インチ(約240W/cm)Dバルブ(50%の出力および約12フィート/分(約3.66m/分)のベルト速度)を備えたFusion Systems UV硬化装置によって、1.2J/cm²のUV線量(International LightからのLight BugモデルIL490により225～424nmの波長範囲に亘り測定した)で硬化させて、フィルム形態で一次被覆を生成した。硬化フィルム厚は、約0.030インチと0.0035インチ(約0.076mmと0.089mm)の間であった。

30

【0166】

それらのフィルムは、試験前に少なくとも16時間に亘りねかせた(23、50%相対湿度)。切断テンプレートおよびメスを使用して、フィルムサンプルを12.5cm×13mmの指定寸法に切断した。MTS Sintech引張試験機を使用して、それらのフィルムサンプルについて、ヤング率、破断点引張強度、および破断点伸びを測定した。ヤング率は、応力・歪み曲線の始まりの最も急な勾配として定義される。フィルムを、

40

50

初期ゲージ長を 5 . 1 cm として、 2 . 5 cm / 分の伸長速度で試験した。

【 0 1 6 7 】

引裂強度 (G_0) は、 M T S S i n t e c h 引張試験機で測定した。被覆を、 約 0 . 0 0 5 インチ (約 0 . 1 2 7 mm) の間隙厚を有するダウンドロー・ボックスを使用して、ガラス板上に注型し、次いで、 1 J / cm² の線量の UV 照射で直ちに硬化させた。硬化フィルムの形状および寸法は、国際規格基準 I S O 8 1 6 (第 2 版 1 9 8 3 - 1 2 - 0 1) 「Determination of tear strength of small test pieces (Delft test pieces)」にしたがって準備した。フィルムは、少なくとも 1 6 時間に亘り 2 3 ± 2 および 5 0 % 相対湿度で状態調節した。初期ゲージ長は 5 . 0 cm であり、試験速度は 0 . 1 mm / 分に設定した。各被覆について、 3 から 5 の試料を試験した。引裂強度 (G_0) は、以下のように計算される : 10

【 0 1 6 8 】

【 数 1 】

$$G_0 = \frac{\left(\frac{F_{break}}{B \cdot d} \cdot C \cdot \sqrt{\pi \frac{b}{2}} \right)^2}{E}$$

【 0 1 6 9 】

式中、 F_{break} は破断時の力であり、 b はスリット長であり、 d は厚さであり、 B は試験片の幅である。 E は、 0 . 0 5 % および 2 % の伸長時の応力から計算された部分弾性率 (segment modulus) であり、 C は、以下のように定義されるサンプル形態である : 20

【 0 1 7 0 】

【 数 2 】

$$C = \sqrt{\frac{1}{\cos\left(\frac{\pi b}{2B}\right)}}$$

【 0 1 7 1 】

12 種の被覆組成物の各々を硬化させることによって調製されたフィルムに関するヤング率および引裂強度の結果が、表 5 に纏められている。表 5 には、各被覆組成物に使用したオリゴマー材料中に存在する二付加体化合物の含有量が繰り返されている。表 5 に示された結果は、二付加体化合物の濃度を増加させるためにオリゴマー材料を変えると、引裂強度が著しく増加することを示している。本開示は、二付加体化合物の濃度が、一次ファイバ被覆に望ましい低いヤング率値を維持しながら、ファイバ被覆の引裂強度に影響を与えることを実証する。 30

【 0 1 7 2 】

【表5】

表5—ヤング率および引裂強度

サンプル	ヤング率 (MPa)	引裂強度 (J/m ²)	二付加体 化合物 (wt%)
1	0.46	16.8	2.35
2	0.54	20.5	3.06
3	0.59	22.8	3.84
4	0.72	26.5	4.82
5	0.48	20.0	2.29
6	0.55	23.4	2.95
7	0.46	21.0	2.45
8	0.50	23.7	2.41
9	0.55	27.0	3.39
10	0.51	26.1	2.93
11	0.52	21.8	2.85
12	0.55	22.9	3.38

【0173】

図4は、被覆組成物のオリゴマー材料の合成に使用したH12MDIのモル比nへのヤング率の依存性を示すプロットである。被覆組成物のオリゴマー材料の合成中の初期反応混合物中に使用したHEAおよびPPG4000のモル比は、それぞれ、n-1および2であった。表3に示されるように、オリゴマー中に存在する残留イソシアネートをなくすために、反応混合物に追加のHEAを加えた。サンプル1～4(3.5:2.5、3.7:2.7、3.85:2.85、および4:3とふられたモル比を有するデータ点)および2つの関連サンプル(3.1:2.1および4.5:3.5とふられたモル比を有するデータ点)について、データが示されている。ヤング率は、被覆組成物のオリゴマー材料の合成に使用したモル比nの値が増加するにつれて、増加するのが観察された。

【0174】

図5は、被覆組成物のオリゴマー材料の合成に使用したH12MDIのモル比nへの引裂強度の依存性を示すプロットである。初期反応混合物中で反応したHEAおよびPPG4000のモル比は、それぞれ、n-1および2であり、残留イソシアネート基をなくすために、表3に示されるように、反応混合物に追加のHEA(モル比n-1により表される量を超えて)を加えた。図5のデータは、増加するnの値の順序でサンプル1～4について示されている。引裂強度は、被覆組成物のオリゴマー材料の合成に使用したモル比nの値が増加するにつれて、増加するのが観察された。

【0175】

サンプル1～4のオリゴマー材料を、3.5:2.5:2と4:3:2との間に及ぶ初期反応混合物中のH12MDI:HEA:ポリオールの比率で調製した。続いて、表3に示された量の追加のHEAを添加して、反応組成物中に存在する残留イソシアネート基をなくした。ポリオールのモル比の値をp=2と一定にすると、フィルムとして構成した硬化被覆のヤング率は、H12MDIのモル比nが3.5から4に増加するにつれて、0.46 MPaから0.72 MPaに増加することが観察された(図4)。モル比の増加につれて引裂強度の同様の増加も観察され(図5)、H12MDIのモル比nが3.5から4に増加すると、引裂強度は17.8 J/m²から26.5 J/m²に増加した。

10

20

30

40

50

【 0 1 7 6 】

サンプル 1 ~ 5 は、含水量が約 3 4 5 p p m である H E A により製造し、一方で、サンプル 6 ~ 1 0 は、含水量が約 2 5 0 0 p p m である H E A により製造した。H 1 2 M D I のモル比 n の値が 3 . 5 であるサンプル（サンプル 6 および 8 ）について、約 2 4 時間に亘る 6 0 ～ 6 4 での延長加熱がイソシアネート基をなくすのに十分であり（上述した I R 伸縮モードの強度により評価して）、追加の H E A は必要なかった。サンプル 6 および 8 の両方（ポリオール反応体の違いにかかわらず）に、高い引裂強度（> 2 3 J / m²）も観察された。サンプル 7 において、延長加熱は用いず、1 ~ 1 . 5 時間に亘る 6 0 ~ 6 4 ～ 6 4 での初期加熱後に、残留イソシアネート基をなくすために、追加の H E A が必要であった。サンプル 7 のオリゴマー材料から形成された被覆の引裂強度は、約 2 1 J / m² であった。
サンプル 6 および 8 よりも H 1 2 M D I のモル比が大きい（n = 3 . 7 ）、サンプル 9 について、2 4 時間に亘る 6 0 ～ 6 4 での延長加熱にもかかわらず、イソシアネート基をなくすために、追加の H E A が必要であった。サンプル 9 のオリゴマー材料から製造された被覆は、非常に高い引裂強度（ほぼ 2 7 J / m²）を生じた。サンプル 1 0 は、サンプル 9 と同様に調製したが、1 ~ 1 . 5 時間に亘る 6 0 ~ 6 4 ～ 6 4 での初期加熱後に、延長加熱を施し、イソシアネート基をなくすためにサンプル 9 とほぼ同じ量の追加の H E A が必要であった。サンプル 1 0 のオリゴマー材料から製造された被覆の引裂強度は、2 6 . 1 0 J / m² であった。

【 0 1 7 7 】

サンプル 1 1 ~ 1 2 は、分子量がより低い材料の割合が多いポリオールを使用して調製した。分子量がより低い材料の割合が多いポリオールを使用すると、引裂強度が約 2 2 J / m² 以上の被覆が得られ、この引裂強度は、分子量がより低い材料の割合が少ないポリオールにより製造されたオリゴマー材料を使用した被覆組成物から製造された被覆の引裂強度（例えば、サンプル 1 ）よりずっと高いことが観察された。

【 0 1 7 8 】

さらに別の試験を行って、ファイバの線引き、試験、および選別における、この実施例のオリゴマー材料から形成された被覆の欠陥形成率を評価した。引裂強度が 2 0 J / m² を超える被覆について、識別できる欠陥形成は観察されなかった。下記の表 6 は、1 0 0 k p s i (約 7 0 0 M P a) または 2 0 0 k p s i (約 1 4 0 0 M P a) で選別試験し、証明試験し、2 0 0 k p s i (約 1 4 0 0 M P a) で再び選別した場合の、様々な引裂強度を有する被覆の欠陥性能を示している。光ファイバを所定の引張応力（例えば、1 0 0 k p s i (約 7 0 0 M P a) または 2 0 0 k p s i (約 1 4 0 0 M P a) ）に対して選別または証明試験するために、2 ベルト式キャブスタンアセンブリの間でガラスに応力を印加する。キャブスタンアセンブリは、1 つのキャブスタンおよび 1 つのピンチベルトからなる。各アセンブリ上のピンチベルトを用いて、ファイバに圧縮荷重を印加する。この圧縮荷重は、2 ベルト式キャブスタンアセンブリ間のファイバ部分の証明試験張力を、繰出し張力および巻取り張力から分離する。各ピンチベルトが、対応するキャブスタンに押し付けられると、それにより、追加の応力が被覆に加わる。詳しくは、ピンチベルトの圧縮からの均一な横圧縮荷重および、被覆・ピンチベルトの界面と被覆・キャブスタンの界面での粘着／滑り条件に依存し、ファイバ内から被覆と反対に引くガラスから生じる、剪断荷重。欠陥を形成せずに、被覆にこの過程を施せることが重要である。

【 0 1 7 9 】

【表6】

表6－選別試験および証明試験中の被覆の欠陥形成

引裂強度 (J/m ²)	ヤング率 (MPa)	欠陥 @ 100 kpsi	欠陥 @ 200 kpsi	欠陥 @ 200 kpsi 再選別
14	0.42	あり		
17-18	0.48	なし		あり
19	0.53	なし	あり	
20	0.49	なし	5.6 %	
20	0.49	なし		
21	0.62			50 %
21	0.49	なし	3%	
21	0.49			70.6%
21	0.49	なし	なし	100%
21.5	0.74	なし		なし
22	0.48			40%
22	0.59	なし		54.2%
23	0.6			75%
23	0.6	なし		なし
24	0.64	なし		なし
26	0.52			なし

【0180】

引裂強度がより高い被覆は、様々な試験条件下でより少ない欠陥を形成する。

【0181】

サンプル5において、モル比H12MDI:HEA:ポリオール=3.5:2.5:2のオリゴマー材料を、イソシアネート基をなくすために必要な追加のHEA(1.5g)を超えた過剰のHEA(1.25g(90%過剰))をさらに含ませて、サンプル1と同様に製造した。サンプル1と5を比較すると、90%過剰のHEAにより、引裂強度が16.78J/m²から19.99J/m²に増加することが観察された。

【0182】

データから出される結論に以下のものがある：(i)オリゴマー材料の合成に高含水量のHEAを使用すると、被覆の引裂強度が増加することがある（例えば、サンプル1と7を比較）；(ii)n=3.5について、オリゴマー材料を延長加熱(60で24時間)に曝露した場合、初期反応混合物のHEA中に存在する水が、イソシアネート基をなくすために十分であり、追加のHEAは必要なかった（例えば、サンプル6および8）；(iii)オリゴマー材料を延長加熱に曝露しなかった場合、イソシアネート基をなくすために、追加のHEAが必要であった（例えば、サンプル7）；(iv)n=3.5について、延長加熱を施したオリゴマー材料により形成された被覆の引裂強度は、延長加熱を施さなかつたオリゴマー材料により形成された被覆の引裂強度よりも高かった（例えば、サンプル6および8をサンプル7と比較）；(v)n=3.7について、延長加熱が完了したか否かにかかわらず、イソシアネート基をなくすために、追加のHEAが必要であった（例えば、サンプル9と10を比較）；および(vi)n=3.7について、延長加熱を行ったオリゴマー材料により製造された被覆と、延長加熱を行わなかつたオリゴマー材料により製造された被覆で、引裂強度は同様であった（例えば、サンプル9と10を比較）

10

20

30

40

50

。

【0183】

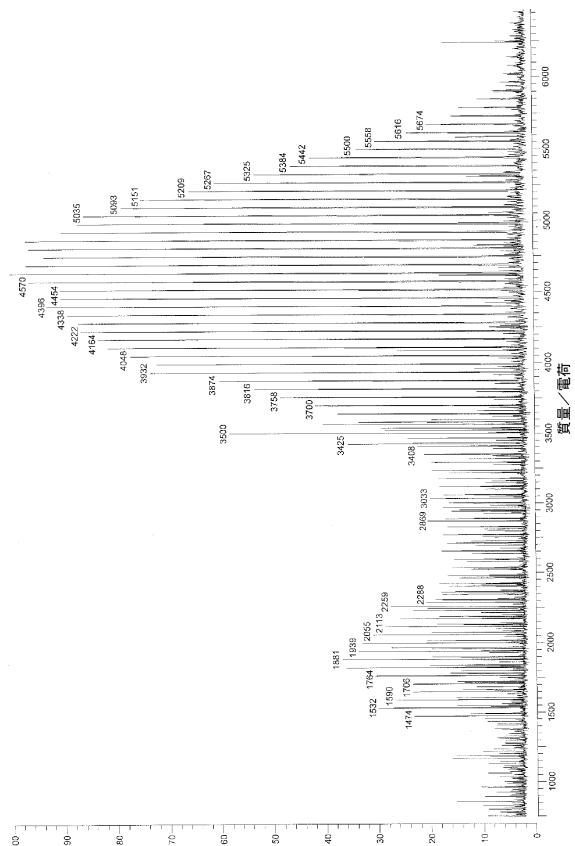
特に明記のない限り、ここに述べられたどの方法も、その工程を特定の順序で行うことと要求するものと解釈されることは決して意図していない。したがって、方法の請求項が、その工程が従うべき順序を実際に列挙していない場合、または工程が特定の順序に制限されるべきことが、請求項または説明に他に具体的に述べられていない場合、どの特定の順序も暗示されることは決して意図していない。

【0184】

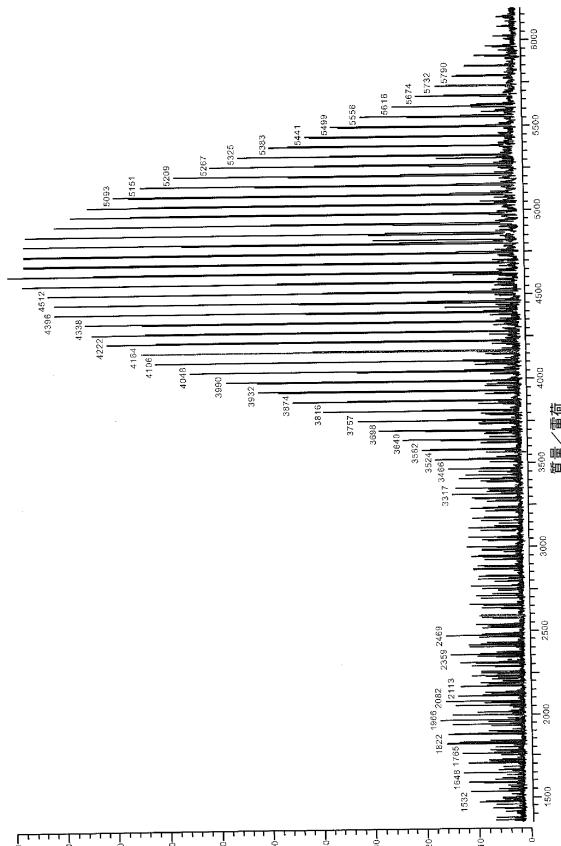
本発明の精神または範囲から逸脱せずに、様々な改変および変更を行えることが当業者に明白であろう。本発明の精神および実体を含む開示された実施の形態の改変、組合せ、下位の組合せおよび変更が当業者に想起されるであろうから、本発明は、添付の特許請求の範囲およびその同等物の範囲内に全てを含むと考えるべきである。

10

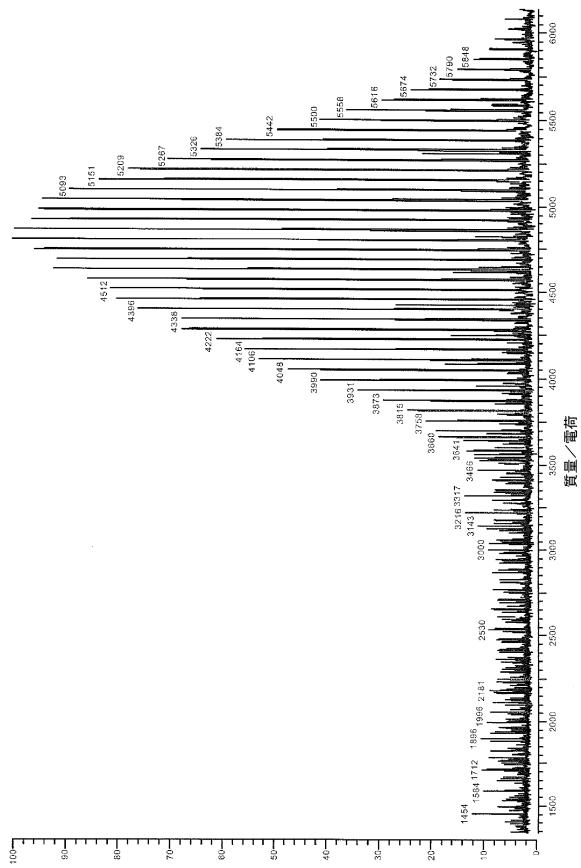
【図1】



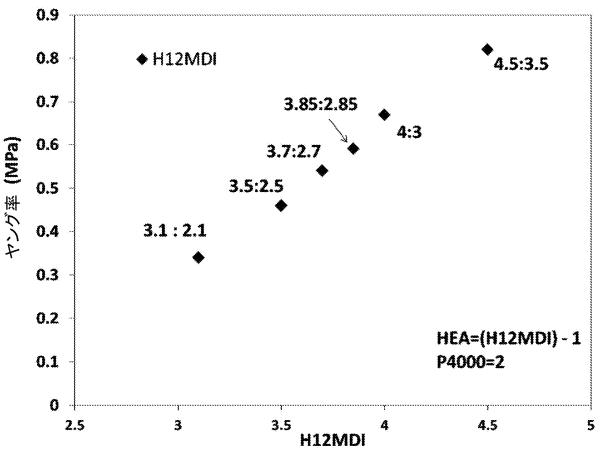
【図2】



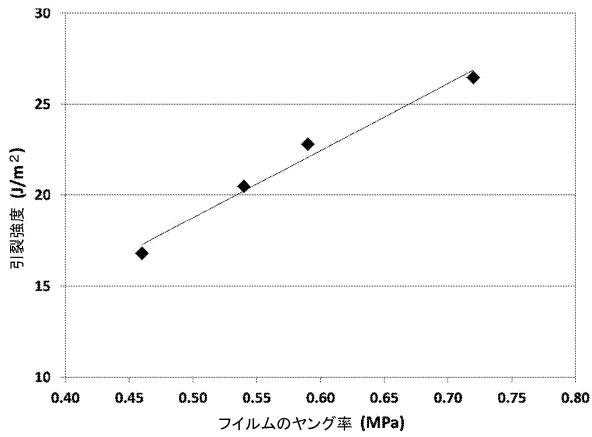
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 F 299/06 (2006.01) C 0 8 F 299/06
C 0 9 D 4/02 (2006.01) C 0 9 D 4/02
C 0 9 D 175/16 (2006.01) C 0 9 D 175/16

(72)発明者 オカンポ , マヌエラ
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830 コーニング パール ストリート 198

(72)発明者 タンドン , ルチ
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14870ペインテッド ポスト ディア クレスト ドラ
イヴ 3405

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 特開2007-269871(JP,A)
特開2007-297467(JP,A)
特開2009-168865(JP,A)
特開2001-200007(JP,A)
特開2002-243995(JP,A)
米国特許出願公開第2003/0123839(US,A1)
特開2008-243858(JP,A)
特表2013-501125(JP,A)
特表2006-502425(JP,A)
特開2004-027197(JP,A)
特開2004-205529(JP,A)
特開平01-115964(JP,A)
特開平10-316886(JP,A)
特開2004-067950(JP,A)
特開2004-244618(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 3 C 25 / 0 0 - 25 / 7 0
G 0 2 B 6 / 4 4
C 0 9 D 4 / 0 2
C 0 9 D 175 / 1 6
C 0 9 D 4 / 0 2
C 0 8 F 299 / 0 6
C 0 8 G 18 / 6 6
C 0 8 G 18 / 6 7
C 0 8 G 18 / 7 5