



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113993921 B

(45) 授权公告日 2024. 08. 06

(21) 申请号 202080041028.3

小西达也

(22) 申请日 2020.06.05

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

(65) 同一申请的已公布的文献号

有限公司 11112

申请公布号 CN 113993921 A

专利代理师 常海涛 金小芳

(43) 申请公布日 2022.01.28

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

C08F 283/00 (2006.01)

2019-108595 2019.06.11 JP

C08F 290/06 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C03C 25/1065 (2018.01)

2021.12.02

C03C 25/285 (2018.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/022330 2020.06.05

C03C 25/47 (2018.01)

C03C 25/6226 (2018.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/250826 JA 2020.12.17

C08F 2/50 (2006.01)

G02B 6/44 (2006.01)

(73) 专利权人 住友电气工业株式会社

(56) 对比文件

CN 102686528 A, 2012.09.19

CN 113439094 A, 2021.09.24

地址 日本大阪府

审查员 郭杰

(72) 发明人 滨洼胜史 相马一之 德田一弥

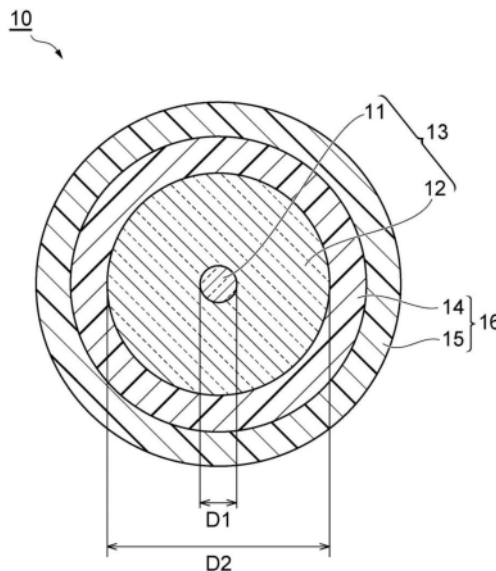
权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

树脂组合物、光纤的次级被覆材料、光纤及
光纤的制造方法

(57) 摘要

一种树脂组合物,包含:含有低聚物、单体以及光聚合引发剂的基础树脂;以及无机氧化物粒子,无机氧化物粒子为块状凝集粒子,利用X射线小角散射法测定的无机氧化物粒子的体积平均粒径为5nm以上800nm以下。



1. 一种光纤被覆用的树脂组合物,包含:

含有低聚物、单体以及光聚合引发剂的基础树脂;以及
无机氧化物粒子,

所述无机氧化物粒子为利用气相法制作的、利用硅烷化合物进行了疏水处理的块状凝集粒子,利用X射线小角散射法测定的所述无机氧化物粒子的体积平均粒径为5nm以上800nm以下,

所述体积平均粒径的标准化分散超过60%,

以所述低聚物、所述单体以及所述无机氧化物粒子的总量为基准,所述无机氧化物粒子的含量为5质量%以上60质量%以下。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,

所述无机氧化物粒子为含有选自由二氧化硅、二氧化锆、氧化铝、氧化镁、氧化钛、氧化锡及氧化锌组成的组中的至少1种的粒子。

3. 一种光纤的次级被覆材料,包含权利要求1或2所述的树脂组合物。

4. 一种光纤,包括:

包含芯部和包层的玻璃纤维;

与所述玻璃纤维接触并被覆所述玻璃纤维的初级树脂层;以及

被覆所述初级树脂层的次级树脂层,

所述次级树脂层由权利要求1或2所述的树脂组合物的固化产物构成。

5. 一种光纤的制造方法,包括:

在由芯部和包层构成的玻璃纤维的外周涂布权利要求1或2所述的树脂组合物的涂布工序;以及

在所述涂布工序后,通过照射紫外线以使得所述树脂组合物固化的固化工序。

树脂组合物、光纤的次级被覆材料、光纤及光纤的制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及树脂组合物、光纤的次级被覆材料、光纤及光纤的制造方法。

[0002] 本申请要求基于2019年6月11日提出的日本专利申请第2019-108595号的优先权，并且援引了所述日本专利申请中所记载的全部记载内容。

背景技术

[0003] 通常，光纤具有用于保护作为光传输体的玻璃纤维的被覆树脂层。被覆树脂层通常具备初级树脂层和次级树脂层。

[0004] 为了识别光纤，有时在光纤的最外层形成着色层。已知通过暂时将被覆有初级树脂层和次级树脂层的光纤卷取之后，重新卷出光纤而在次级树脂层的外周形成着色层（例如，参照专利文献1。）。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1：国际公开第2016/080195号

发明内容

[0008] 本公开的一个方式涉及的树脂组合物包含：含有低聚物、单体以及光聚合引发剂的基础树脂；以及无机氧化物粒子，无机氧化物粒子为块状凝集粒子，利用X射线小角散射法测定的无机氧化物粒子的体积平均粒径为5nm以上800nm以下。

附图说明

[0009] [图1]图1为示出本实施方式涉及的光纤的一个例子的示意性剖面图。

[0010] [图2]图2为通过观察实施例2中使用的无机氧化物粒子的分散状态而得的SEM照片。

[0011] [图3]图3为通过观察比较例2中使用的无机氧化物粒子的分散状态而得的SEM照片。

具体实施方式

[0012] [本公开所要解决的课题]

[0013] 在装运光纤时，有时会进行从大型卷线轴向小型卷线轴的换卷操作。若次级树脂层的表面的耐擦伤性低，则有换卷时次级树脂层的表面会产生损伤，树脂层被破坏，从而较大程度地损害光学特性的担忧。因此，要求次级树脂层具有优异的耐外伤性（耐摩擦性）。

[0014] 本公开的目的在于提供可以形成耐外伤性优异的被覆树脂层的树脂组合物；以及具备由该树脂组合物形成的次级树脂层、且可以防止换卷操作时的外伤的光纤。

[0015] [本公开的效果]

[0016] 根据本公开，可以提供能够形成耐外伤性优异的被覆树脂层的树脂组合物；以及

具备由该树脂组合物形成的次级树脂层、且可以防止换卷操作时的外伤的光纤。

[0017] [本公开的实施方式的说明]

[0018] 首先,列出本公开的实施方式的内容并进行说明。本公开的一个方式涉及的树脂组合物包含:含有低聚物、单体和光聚合引发剂的基础树脂;以及无机氧化物粒子,无机氧化物粒子为块状凝集粒子,利用X射线小角散射法测定的无机氧化物粒子的体积平均粒径为5nm以上800nm以下。上述树脂组合物可以适用于光纤被覆用的紫外线固化性树脂组合物。

[0019] 通过使用具有特定体积平均粒径的块状凝集粒子作为无机氧化物粒子,可以形成耐外伤性优异的被覆树脂层。

[0020] 从进一步提高被覆树脂层的耐外伤性的观点来看,无机氧化物粒子的体积平均粒径的标准化分散可以为40%以上。

[0021] 从形成具有高的杨氏模量的树脂层的观点来看,以低聚物、单体以及无机氧化物粒子的总量为基准,无机氧化物粒子的含量可以为1质量%以上60质量%以下。

[0022] 从在树脂组合物中的分散性优异、且容易调整杨氏模量来看,无机氧化物粒子可以为含有选自自由二氧化硅、二氧化锆、氧化铝、氧化镁、氧化钛、氧化锡及氧化锌组成的组中的至少1种的粒子。

[0023] 本公开的一个方式涉及的光纤的次级被覆材料包含上述树脂组合物。通过将本实施方式涉及的树脂组合物用于次级树脂层,从而可以形成耐外伤性优异的被覆树脂层。

[0024] 本公开的一个方式涉及的光纤具备:包含芯部和包层的玻璃纤维;与玻璃纤维接触并被覆该玻璃纤维的初级树脂层;以及被覆初级树脂层的次级树脂层,次级树脂层由上述树脂组合物的固化产物构成。此外,本公开的一个方式涉及的次级树脂层含有无机氧化物粒子,无机氧化物粒子为块状凝集粒子,利用X射线小角散射法测定的无机氧化物粒子的体积平均粒径为5nm以上800nm以下。由此,在进行从大型卷线轴向小型卷线轴的换卷操作时,可以防止在次级树脂层的表面产生损伤而使树脂层被破坏。

[0025] 本公开的一个方式涉及的光纤的制造方法包括:在由芯部和包层构成的玻璃纤维的外周涂布上述树脂组合物的涂布工序;以及在涂布工序之后照射紫外线以使树脂组合物固化的固化工序。由此,可以制作能够防止换卷操作时的外伤的光纤。

[0026] [本公开的实施方式的详细情况]

[0027] 根据需要参照附图对本公开的实施方式涉及的树脂组合物和光纤的具体例子进行说明。需要说明的是,本发明不限于这些示例,而是由权利要求书所表示,并且意图包含与权利要求书等同的意义和范围内的所有变化。在下述说明中,在附图的说明中对相同的要素标注相同的符号,并且省略重复的说明。

[0028] <树脂组合物>

[0029] 本实施方式涉及的树脂组合物包含:含有低聚物、单体以及光聚合引发剂的基础树脂;以及无机氧化物粒子。

[0030] (无机氧化物粒子)

[0031] 本实施方式涉及的无机氧化物粒子为块状凝集粒子。已知在通常情况下,无机氧化物粒子可以利用气相法、液相法或者固相法来制作,粒子的形状根据制作方法的不同而有所不同。利用液相法制作的粒子的形状为球状,利用气相法制作的粒子的形状为具有一

定的凝集结构的块状。可以使用由气相法制作的块状凝集粒子作为本实施方式涉及的无机氧化物粒子。通过使用块状凝集粒子,可以形成耐外伤性优异的树脂层。

[0032] 作为无机氧化物粒子,没有特别地限制,但是从在树脂组合物中的分散性优异、并且易于调整杨氏模量的观点来看,该无机氧化物粒子优选为含有选自二氧化硅(silica)、二氧化锆(zirconia)、氧化铝(alumina)、氧化镁(magnesia)、氧化钛(titania)、氧化锡以及氧化锌构成的组中的至少1种的粒子。从价格低廉、容易进行表面处理、具有紫外线透过性、容易对树脂层赋予适度的硬度等观点来看,更优选使用由气相法制作的二氧化硅粒子(以下,有时称为“气相法二氧化硅粒子”)作为本实施方式涉及的凝集粒子。

[0033] 本实施方式涉及的凝集粒子的表面优选利用硅烷化合物进行了疏水处理。本实施方式涉及的疏水处理是指在凝集粒子的表面导入疏水基团。导入有疏水基团的凝集粒子可以在保持最初的凝集结构的状态下分散在树脂组合物中。疏水基团可以是(甲基)丙烯酰基、乙烯基等紫外线固化性的反应性基团、或者烷基(例如烷基)、芳基(例如苯基)等非反应性基团。在凝集粒子具有反应性基团的情况下,容易形成杨氏模量高的树脂层。

[0034] 作为具有反应性基团的硅烷化合物,例如可列举出:3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、8-甲基丙烯酰氧基辛基三甲氧基硅烷、8-丙烯酰氧基辛基三甲氧基硅烷、7-辛烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷以及乙烯基三乙氧基硅烷。

[0035] 作为具有烷基的硅烷化合物,例如可列举出:甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、戊基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、戊基三乙氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷以及辛基三乙氧基硅烷。

[0036] 作为具有苯基的硅烷化合物,例如可列举出:苯基三甲氧基硅烷和苯基三乙氧基硅烷。

[0037] 本实施方式涉及的无机氧化物粒子分散在分散介质中。通过使用分散在分散介质中的无机氧化物粒子,可以保持最初的凝集粒子的状态而不进一步凝集,无机氧化物粒子均匀地分散在树脂组合物中,从而可以提高树脂组合物的保存稳定性。作为分散介质,只要其不妨碍树脂组合物的固化,则没有特别地限定。分散介质可以是反应性的,也可以是非反应性的。

[0038] 作为反应性的分散介质,可以使用(甲基)丙烯酰基化合物、环氧化合物等单体。作为(甲基)丙烯酰基化合物,例如可列举出:1,6-己二醇(甲基)丙烯酸酯、E0改性双酚A二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、P0改性双酚A二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、丙二醇二缩水甘油醚的(甲基)丙烯酸加成物、三丙二醇二缩水甘油醚的(甲基)丙烯酸加成物、以及丙三醇二缩水甘油醚的(甲基)丙烯酸加成物。作为分散介质,也可以使用在后述的单体中所例示的(甲基)丙烯酰基化合物。

[0039] 作为非反应性的分散介质,可以使用甲基乙基酮(MEK)等酮类溶剂;甲醇(MeOH)等醇类溶剂;或者丙二醇单甲醚醋酸酯(PGMEA)等酯类溶剂。在使用非反应性分散介质的情况下,可以在将基础树脂和分散在分散介质中的无机氧化物粒子混合后,除去分散介质的一

部分,从而制备树脂组合物。

[0040] 分散在分散介质中的无机氧化物粒子在树脂组合物固化后,在树脂层中块状凝集粒子也不会进一步凝集,而是以分散的状态存在。在使用反应性分散介质的情况下,无机氧化物粒子连同分散介质一起混合在树脂组合物中,并且在保持分散状态的情况下被纳入到树脂层中。在使用非反应性分散介质的情况下,分散介质的至少一部分从树脂组合物中挥发并消失,但是无机氧化物粒子依然以分散状态残留在树脂组合物中,并在固化后的树脂层中也以分散的状态存在。

[0041] 在利用X射线小角散射法分析树脂组合物的情况下,利用X射线小角散射法测定的无机氧化物粒子的体积平均粒径为5nm以上800nm以下。由此,可以形成耐外伤性优异的树脂层。体积平均粒径可以为20nm以上780nm以下,也可以为25nm以上750nm以下,也可以为30nm以上700nm以下。

[0042] 从形成耐外伤性更优异的树脂层的观点来看,体积平均粒径的标准化分散优选为40%以上、更优选为超过40%、进一步优选为42%以上、特别优选为45%以上。从良好地保持无机氧化物粒子的分散性的观点来看,体积平均粒径的标准化分散优选为95%以下、更优选为90%以下、进一步优选为85%以下。

[0043] 树脂组合物中的无机氧化物粒子的体积平均粒径及其标准化分散可以通过使用由气相法制作的无机氧化物粒子、并调整无机氧化物粒子的表面处理而改变。

[0044] X射线小角散射法是对在散射角为 5° 以下的条件下所得到的X射线散射强度进行分析,从而对散射体的形状、分布等进行定量的方法。可以根据X射线的散射强度分布图来求出体积平均粒径以及表示粒径偏差的标准化分散。即,以所测定的X射线散射强度与根据由粒径和粒径分布的函数表示的理论式计算出的X射线散射强度近似的方式,通过非线性最小二乘法进行拟合,从而可以求出体积平均粒径及其标准化分散。

[0045] 对这样的X射线的散射强度分布图进行分析从而求出微小散射体的粒度分布的方法是已知的,作为该分析方法,例如可以使用Schmidt人等已知的分析方法,例如在I.S.Fedorova and P.Schmidt:J.Appl.Cryst.11、405、1978中记载的方法。

[0046] 以低聚物、单体以及无机氧化物粒子的总量为基准,无机氧化物粒子的含量优选为1质量%以上60质量%以下,也可以为2质量%以上50质量%以下、也可以为5质量%以上40质量%以下、也可以为10质量%以上35质量%以下。当无机氧化物粒子的含量为1质量%以上时,容易形成杨氏模量高的树脂层。当无机氧化物粒子的含量为60质量%以下时,容易提高树脂组合物的涂布性,可以形成具有优异的韧性的树脂层。

[0047] (基础树脂)

[0048] 本实施方式涉及的基础树脂含有:低聚物、单体以及光聚合引发剂。

[0049] 低聚物优选为含有氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物。作为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物,可以使用由多元醇化合物、多异氰酸酯化合物以及含羟基的(甲基)丙烯酸酯化合物进行反应而得到的低聚物。

[0050] 这里,(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯或与其相对应的甲基丙烯酸酯。对于(甲基)丙烯酸来说也是同样地。

[0051] 作为多元醇化合物,例如可列举出:聚四亚甲基二醇、聚丙二醇及双酚A-环氧乙烷加成二醇。作为多异氰酸酯化合物,例如可列举出:2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰

酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯以及二环己基甲烷4,4'-二异氰酸酯。作为含羟基的(甲基)丙烯酸酯化合物,例如可列举出:(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丁酯、1,6-己二醇单(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯以及三丙二醇单(甲基)丙烯酸酯。

[0052] 从调节树脂层的杨氏模量的观点来看,多元醇化合物的数均分子量(Mn)可以为300以上3000以下。

[0053] 作为合成氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物时的催化剂,通常使用有机锡化合物。作为有机锡化合物,例如可列举出:二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、马来酸二丁基锡、双(巯基乙酸2-乙基己酯)二丁基锡、双(巯基乙酸异辛酯)二丁基锡以及氧化二丁基锡。从易得性或催化剂性能方面来看,优选使用二月桂酸二丁基锡或二乙酸二丁基锡作为催化剂。

[0054] 在合成氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物时也可以使用碳原子数为5以下的低级醇。作为低级醇,例如可列举出:甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-2-丙醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、2-甲基-2-丁醇、3-甲基-2-丁醇以及2,2-二甲基-1-丙醇。

[0055] 低聚物还可以含有环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物。作为环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物,可以使用使具有(甲基)丙烯酰基的化合物与具有2个以上缩水甘油基的环氧树脂进行反应而得的低聚物。

[0056] 作为单体,可以使用具有1个可聚合基团的单官能单体、具有2个以上可聚合基团的多官能单体。单体也可以2种以上混合使用。

[0057] 作为单官能单体,例如可列举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯、丙烯酸3-苯氧基苄酯、苯氧基二乙二醇丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇丙烯酸酯、4-叔丁基环己醇丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、壬基酚聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、壬基苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等(甲基)丙烯酸酯类单体;(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸二聚物、(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羧基戊酯、 ω -羧基-聚己内酯(甲基)丙烯酸酯等含羧基的单体;N-丙烯酰基吗啉、N-乙基吡咯烷酮、N-乙基己内酰胺、N-丙烯酰基哌啶、N-甲基丙烯酰基哌啶、N-丙烯酰基吡咯烷、(甲基)丙烯酸3-(3-吡啶基)丙酯、环三羟甲基丙烷缩甲醛丙烯酸酯等含杂环的(甲基)丙烯酸酯;马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺等马来酰亚胺类单体;(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-己基(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基丙烷(甲基)丙烯酰胺等N-取代酰胺类单体;(甲基)丙烯酸氨基乙酯、(甲基)丙烯酸氨基丙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸叔丁基氨基乙酯等(甲基)丙烯酸氨基烷基酯类单体;N-(甲基)丙烯酰氧基亚甲基琥珀酰亚胺、N-(甲基)丙烯酰

基-6-氧基六亚甲基琥珀酰亚胺、N-(甲基)丙烯酰基-8-氧基八亚甲基琥珀酰亚胺等琥珀酰亚胺类单体。

[0058] 作为多官能单体,例如可列举出:乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚A的环氧烷加成物的二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、羟基新戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,14-十四烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,16-十六烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,20-二十烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、异戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、3-乙基-1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚A的E0加成物二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基辛烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚乙氧基聚丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三[(甲基)丙烯酰氧基乙基]异氰脲酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇聚乙氧基四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇聚丙氧基四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯以及己内酯改性三[(甲基)丙烯酰氧基乙基]异氰脲酸酯。

[0059] 作为光聚合引发剂,可以从已知的自由基光聚合引发剂当中适当地选择并使用。作为光聚合引发剂,例如可列举出:1-羟基环己基苯基酮(Omnirad 184,IGM Resins公司制)、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-丙烷-1-酮(Omnirad 907,IGM Resins公司制)、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(Omnirad TPO,IGM Resins公司制)以及双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(Omnirad 819,IGM Resins公司制)。

[0060] 树脂组合物也可以进一步含有硅烷偶联剂、流平剂、消泡剂、抗氧化剂、敏化剂等。

[0061] 作为硅烷偶联剂,只要不妨碍树脂组合物的固化,则没有特别地限定。作为硅烷偶联剂,例如可列举出:硅酸四甲酯、硅酸四乙酯、巯基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(β -甲氧基-乙氧基)硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷、二甲氧基二甲基硅烷、二乙氧基二甲基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氯丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、双-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]四硫化物、双-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]二硫化物、 γ -三甲氧基甲硅烷基丙基二甲基硫代氨甲酰基四硫化物以及 γ -三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫化物。

[0062] 本实施方式涉及的树脂组合物的粘度在45°C优选为300mPa·s以上5000mPa·s以下、更优选为400mPa·s以上4500mPa·s以下、进一步优选为500mPa·s以上3500mPa·s以下。通过使树脂组合物的粘度在上述范围内,可以提高树脂组合物的涂布性。

[0063] 本实施方式涉及的树脂组合物可以适当地用作光纤的次级被覆材料。通过将本实施方式涉及的树脂组合物用于次级树脂层,可以形成耐外伤性优异的被覆树脂层。

[0064] <光纤>

[0065] 图1为示出本实施方式涉及的光纤的一个例子的示意性剖面图。光纤10具备：包含芯部11和包层12的玻璃纤维13；以及包含设置在玻璃纤维13的外周的初级树脂层14和次级树脂层15的被覆树脂层16。

[0066] 包层12包围着芯部11。芯部11和包层12主要包含石英玻璃等玻璃，例如芯部11可以使用添加有锗的石英玻璃或纯石英玻璃，包层12可以使用纯石英玻璃或添加有氟的石英玻璃。

[0067] 在图1中，例如玻璃纤维13的外径(D2)为100 μm 至125 μm 左右，构成玻璃纤维13的芯部11的直径(D1)为7 μm 至15 μm 左右。被覆树脂层16的厚度通常为22 μm 至70 μm 左右。初级树脂层14和次级树脂层15的各层的厚度可以为5 μm 至50 μm 左右。

[0068] 在玻璃纤维13的外径(D2)为125 μm 左右、且被覆树脂层16的厚度为60 μm 以上70 μm 以下的情况下，初级树脂层14和次级树脂层15的各层的厚度可以为10 μm 至50 μm 左右，例如，初级树脂层14的厚度可以为35 μm ，次级树脂层15的厚度可以为25 μm 。光纤10的外径可以为245 μm 至265 μm 左右。

[0069] 在玻璃纤维13的外径(D2)为125 μm 左右、且被覆树脂层16的厚度为27 μm 以上48 μm 以下的情况下，初级树脂层14和次级树脂层15的各层的厚度可以为10 μm 至38 μm 左右，例如，初级树脂层14的厚度可以为25 μm ，次级树脂层15的厚度可以为10 μm 。光纤10的外径可以为179 μm 至221 μm 左右。

[0070] 在玻璃纤维13的外径(D2)为100 μm 左右、且被覆树脂层16的厚度为22 μm 以上37 μm 以下的情况下，初级树脂层14和次级树脂层15的各层的厚度可以为5 μm 至32 μm 左右，例如，初级树脂层14的厚度可以为25 μm ，次级树脂层15的厚度可以为10 μm 。光纤10的外径可以为144 μm 至174 μm 左右。

[0071] 本实施方式涉及的树脂组合物可以适用于次级树脂层。次级树脂层可以通过使含有上述无机氧化物粒子和基础树脂的树脂组合物固化而形成。次级树脂层含有无机氧化物粒子，该无机氧化物粒子为块状的凝集粒子，利用X射线小角散射法测定的无机氧化物粒子的体积平均粒径为5nm以上800nm以下。由此，在进行从大型卷线轴向小型卷线轴的换卷操作时，可以防止次级树脂层的表面产生损伤而使树脂层被破坏。此外，通过防粘连作用抑制了光纤彼此粘附，从而可以在不存在卷绕跳跃等卷绕异常情况下将光纤卷取在小型卷线轴上。

[0072] 本实施方式涉及的光纤的制造方法包括：在由芯部和包层构成的玻璃纤维的外周涂布上述树脂组合物的涂布工序；以及在涂布工序后照射紫外线，以使树脂组合物固化的固化工序。

[0073] 次级树脂层的杨氏模量在23 $^{\circ}\text{C}$ 优选为1300MPa以上、更优选为1300MPa以上3600MPa以下、进一步优选为1400MPa以上3000MPa以下。当次级树脂层的杨氏模量为1300MPa以上时，容易提高侧压特性，当其为3600MPa以下时，可以对次级树脂层赋予适度的韧性，因而难以在次级树脂层中产生裂纹等。

[0074] 初级树脂层14例如可以通过使包含氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、单体、光聚合引发剂以及硅烷偶联剂的树脂组合物固化而形成。初级树脂层用的树脂组合物可以使用现有已知的技术。作为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、单体、光聚合引发剂以及硅烷

偶联剂,可以适当地选自上述基础树脂中所示例的化合物。但是,形成初级树脂层的树脂组合物与形成次级树脂层的基础树脂具有不同的组成。

[0075] 实施例

[0076] 以下,示出了使用本公开涉及的实施例和比较例的评价试验结果并对本公开进行更详细的说明。需要说明的是,本发明不限于这些实施例。

[0077] [次级树脂层用的树脂组合物]

[0078] (低聚物)

[0079] 作为低聚物,准备了使分子量为600的聚丙二醇、2,4-甲苯二异氰酸酯及丙烯酸羟乙酯发生反应而得的氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物(UA)、以及环氧丙烯酸酯低聚物(EA)。

[0080] (单体)

[0081] 作为单体,准备了丙烯酸异冰片酯(“大阪有機化学工業株式会社”的商品名“IBXA”)、三丙二醇二丙烯酸酯(“ダイセル・オルネクス株式会社”的商品名“TPGDA”)及丙烯酸2-苯氧基乙酯(POA,“共栄社化学株式会社”的商品名“ライトアクリレートPO-A”)。

[0082] (光聚合引发剂)

[0083] 作为光聚合引发剂,准备了1-羟基环己基苯基酮和2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦。

[0084] (无机氧化物粒子)

[0085] 作为无机氧化物粒子,准备了包含通过利用3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷对气相法二氧化硅粒子进行表面处理而导入了甲基丙烯酰基的块状凝集二氧化硅粒子的硅溶胶(MEK分散液);以及包含通过利用3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷对液相法二氧化硅粒子进行表面处理而导入了甲基丙烯酰基的球状二氧化硅粒子的硅溶胶(MEK分散液)。

[0086] (树脂组合物)

[0087] 将45质量份的UA、13.5质量份的EA、10质量份的POA、9质量份的IBXA、22.5质量份的TPGDA、0.5质量份的2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、以及0.5质量份的1-羟基环己基苯基酮混合以制备基础树脂。

[0088] 接下来,以成为如表1或表2所示的二氧化硅粒子的含量的方式将硅溶胶与基础树脂混合,然后减压除去大部分的作为分散介质的MEK,从而分别制作了实施例和比较例的树脂组合物。

[0089] 图2示出通过观察实施例2中使用的无机氧化物粒子的分散状态而得的扫描电子显微镜(SEM)照片。根据图2可以确认,实施例中使用的无机氧化物粒子以块状凝集粒子的状态分散。图3示出通过观察比较例2中使用的无机氧化物粒子的分散状态而得的SEM照片。根据图3可以确认,比较例2中使用的无机氧化物粒子以球状的一次粒子的状态分散。

[0090] (X射线小角散射测定)

[0091] 使用注射器将实施例或比较例中得到的树脂组合物注入到长度为8mm、2mm φ的硼硅酸盐玻璃制毛细管中。然后,用粘土封住玻璃毛细管的开口,作为测定用样品。将X射线垂直地入射到该测定用样品,并且相对于入射X射线以5度以下的微小角度(小角)从样品向后方散射,利用二维检测器测定该散射的X射线。在二维检测器中,获得了在360°方向上散射的散射图样。

[0092] 需要说明的是,对于二氧化硅粒子的粒径小的区域(大概小于50nm),主要使用爱知同步辐射中心(あいちシンクロトロン光センター)的光束“BL8S3”;对于粒径大的区域(大概为50nm以上),使用爱知同步辐射中心的光束“BL8S3”和Spring-8的光束“BL19B2”,获得了散射图样。各实验条件如下所示。

[0093] “BL8S3”:X射线能量13.5keV、摄像机长度4m、检测器R-AXISIV++。

[0094] “BL19B2”:X射线能量18keV、摄像机长度42m、检测器PILATUS 2M。

[0095] 使用粒径/空孔分析软件“NANO-Solver,Ver.3.7”(“株式会社リガク”制造)对如上所述获得的X射线的散射强度分布图进行分析。更具体而言,以所测定的X射线散射强度与经分析软件计算出的X射线散射强度的值近似的方式,通过非线性最小二乘法进行拟合。根据拟合结果,求出无机氧化物粒子的体积平均粒径及其标准化分散。需要说明的是,在分析时,假定无机氧化物粒子是完全球形的。

[0096] [初级树脂层用的树脂组合物]

[0097] (低聚物)

[0098] 准备了使分子量为4000的聚丙二醇、异佛尔酮二异氰酸酯、丙烯酸羟乙酯以及甲醇发生反应而得的氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物。

[0099] (树脂组合物)

[0100] 将75质量份的氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物、12质量份的壬基酚E0改性丙烯酸酯、6质量份的N-乙基己内酰胺、2质量份的1,6-己二醇二丙烯酸酯、1质量份的2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、以及1质量份的3-巯基丙基三甲氧基硅烷混合,以制备初级树脂层用的树脂组合物。

[0101] [光纤的制作]

[0102] 在由芯部和包层构成的直径为125 μ m的玻璃纤维的外周涂布初级树脂层用的树脂组合物、以及用于次级树脂层的实施例或比较例的树脂组合物,之后,照射紫外线以使树脂组合物固化,形成厚度为35 μ m的初级树脂层和形成于其外周的厚度为25 μ m的次级树脂层,从而制作了光纤。线速度设为1500m/分。

[0103] (次级树脂层的杨氏模量)

[0104] 次级树脂层的杨氏模量通过使用从光纤中抽出玻璃纤维而得的管状被覆树脂层(长度:50mm以上),在23 \pm 2 $^{\circ}$ C、50 \pm 10%RH的环境下进行拉伸试验(标线间距离:25mm),根据2.5%割线值求出。

[0105] (再卷率)

[0106] 在将光纤从大型卷线轴向小型卷线轴换卷时,将传输损耗增加的比率设为再卷率。将再卷率为0%的情况评价为“A”,再卷率超过0%且小于30%的情况评价为“B”,再卷率为30%以上的情况评价为“C”。

[0107] [表1]

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8
二氧化硅粒子的含量(质量%)	30	30	30	1	30	60	30	30
比表面积(m ² /g)	200	100	100	100	50	200	10	200
体积平均粒径(nm)	30	90	95	90	150	30	700	30
标准化分散(%)	85	55	57	55	60	85	80	45

杨氏模量 (MPa)	2200	2000	2200	1350	1900	3500	1800	2300
再卷率	A	A	A	A	A	A	A	A

[0109] [表2]

[0110] 比较例	1	2
二氧化硅粒子的含量 (质量%)	-	30
比表面积 (m ² /g)	-	65
体积平均粒径 (nm)	-	62
标准化分散 (%)	-	19
杨氏模量 (MPa)	1100	1600
再卷率	C	B

[0111] 符号说明

[0112] 10 光纤

[0113] 11 芯部

[0114] 12 包层

[0115] 13 玻璃纤维

[0116] 14 初级树脂层

[0117] 15 次级树脂层

[0118] 16 被覆树脂层

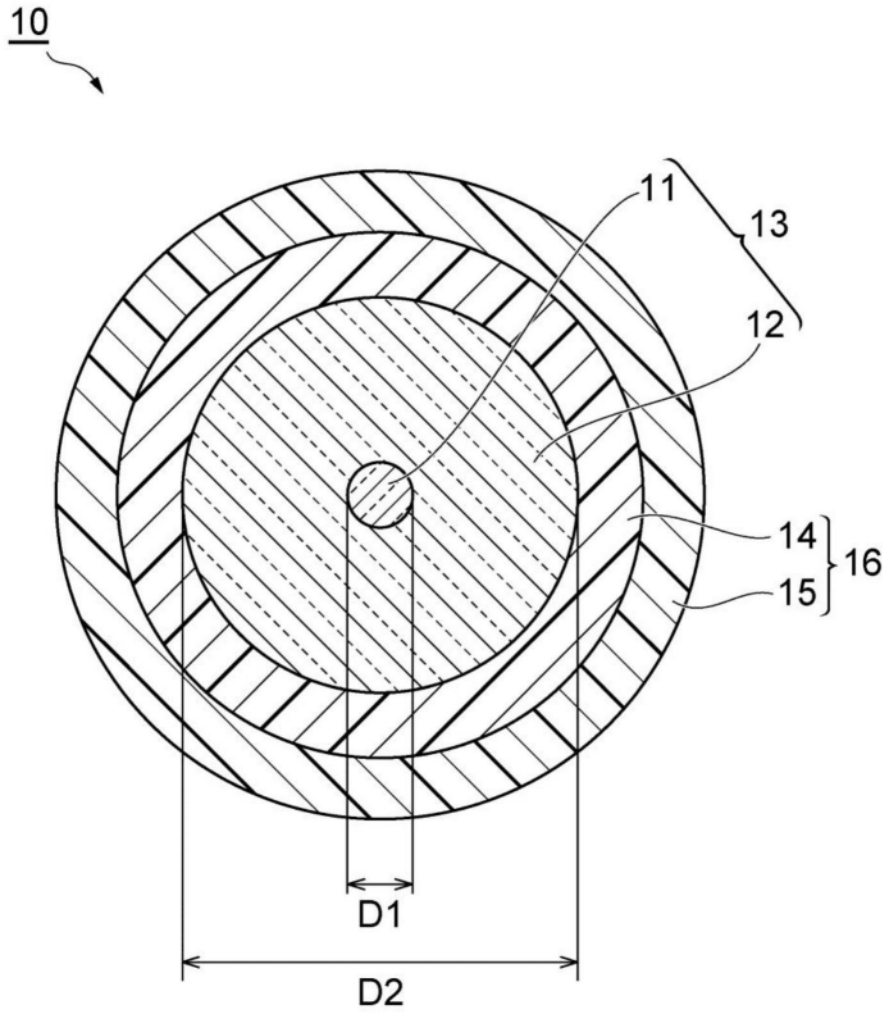


图1

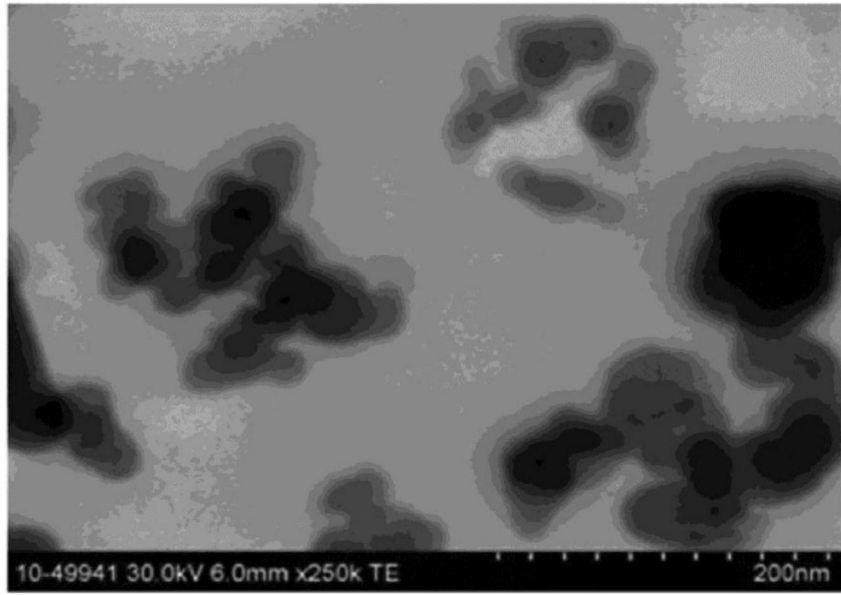


图2

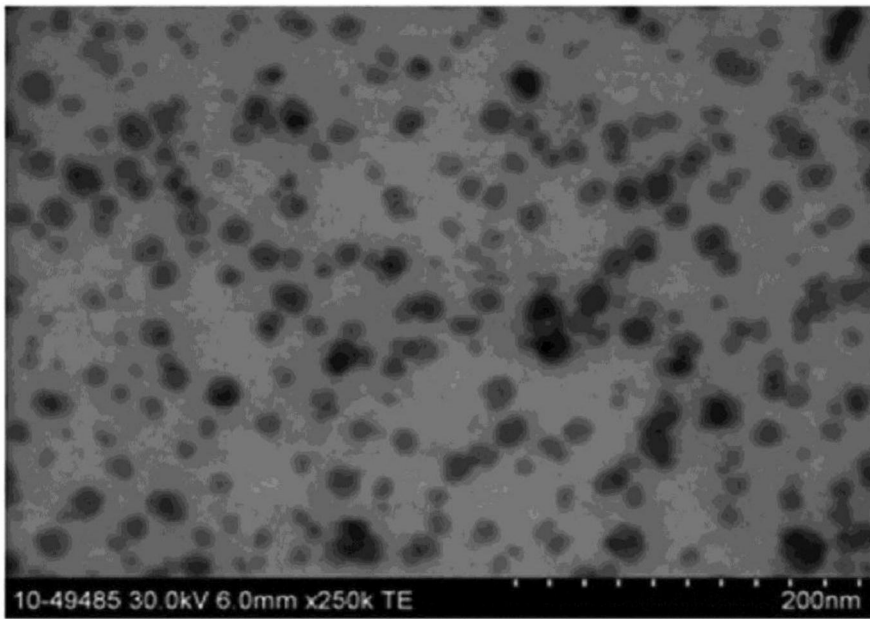


图3