[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
G02B 1/04

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98120893.2

[45] 授权公告日 2003 年 6 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1112594C

[22] 申请日 1998.9.29 [21] 申请号 98120893.2

[30] 优先权

[32] 1997.10.2 [33] JP [31] 270122/1997

[71] 专利权人 旭硝子株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 杉山德英 室伏英伸 冈添隆
田村正之 立松伸 入泽润

[56] 参考文献

CN1103954A 1995.06.21 G02B6/00
CN1127042A 1996.07.17 G02B1/04
CN1142517A 1997.02.12 C08L27/12
US5606638A 1997.02.25 G02B6/16

审查员 裴少平

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 刘立平

权利要求书 2 页 说明书 20 页

[54] 发明名称 折射率分布型光学树脂材料

[57] 摘要

提供一种现有光学树脂材料难以实现的、兼有高透明度与耐热性的折射率分布型光学树脂材料。这种光学树脂材料由实质上含 C－H 键的非结晶性含氟聚合物(A)和折射率比聚合物(A)高 0.005 以上的、特定的含氟多环化合物(B)组成，是一种化合物(B)在聚合物(A)中，其浓度自中心沿着周边方向下降，具有浓度梯度分布的折射率分布型光学树脂材料。

ISSN1008-4274

1. 一种折射率分布型光学树脂材料，其特征在于：所述光学树脂材料由不含 C-H 键的非晶性的、其主链上具有含氟脂族环结构的含氟聚合物(A)和一种以上、其折射率比起含氟聚合物(A)来高出 0.005 以上的含氟多环化合物(B)组成，在含氟聚合物(A)中，含氟多环化合物(B)浓度沿着自中心至其周边方向降低，具有浓度梯度分布的折射率分布型光学树脂材料；含氟多环化合物(B)为选自下述(B1)、(B2)及(B3)组中的一种以上的含氟多环化合物；

(B1)为这样一种含氟非缩聚多环化合物，且是不具有 C-H 键的化合物：其二个以上的、作为碳环或杂环、且含有氟原子或全氟烷基的含氟环，藉由选自三嗪环、氧原子、硫原子、磷原子及金属锡中的一种键而结合；

(B2)为这样一种含氟非缩聚多环化合物；且是不具有 C-H 键的化合物：其三个以上的、作为碳环或杂环、且含有氟原子或全氟烷基的含氟环直接，或藉由含有碳原子键而结合；

(B3)为这样一种含氟缩聚多环化合物；且是不具有 C-H 键的化合物，所述化合物由三个以上的碳环或杂环构成。

2. 如权利要求 1 所述的折射率分布型光学树脂材料，其特征在于，所述折射率分布型光学树脂材料中的数值孔径 $NA=(n^2-m^2)^{1/2}$，n 表示折射率分布型光学树脂材料中的折射率最大值，m 表示折射率分布型光学树脂材料中的折射率最小值，NA 为 0.20 以上。

3. 如权利要求 1 所述的折射率分布型光学树脂材料，其特征在于，所述折射率分布型光学树脂材料中心部位的玻璃化温度在 70℃以上。

4. 如权利要求 1 所述的折射率分布型光学树脂材料，其特征在于，所述折射率分布型光学树脂材料中心部位的含氟多环化合物(B)的浓度在 15%(重量)以下。

5. 如权利要求 1 所述的折射率分布型光学树脂材料，其特征在于，所述光学树脂材料为折射率分布型光纤制造用的预塑成形体或者是折射率分布型光纤。

6. 如权利要求 1 所述的折射率分布型光学树脂材料，其特征在于，所述含氟多环化合物(B)的折射率在 1.45 以上。

7. 如权利要求 1 所述的折射率分布型光学树脂材料，其特征在于，所述碳环为环式饱和烃环或环式不饱和烃环。

8. 如权利要求 1 所述的折射率分布型光学树脂材料，其特征在于，所述构成杂环的原子选自碳原子、氮原子、氧原子、硫原子及磷原子。

9. 如权利要求 1 所述的折射率分布型光学树脂材料，其特征在于，所述含氟环非缩聚多环化合物为其 2 个以上的含氟环通过至少含有三嗪环的键结合的化合物。

折射率分布型光学树脂材料

技术领域

本发明涉及一种折射率分布型光学树脂材料，所述树脂材料同时具有以往的光学树脂材料很难实现的高透明度和高耐热性。

本发明的光学树脂材料既可以是其自身为光纤等的光导体，也可以是作为光纤预塑成形体等的光导体母体材料。

背景技术

作为本发明的光学树脂材料的光导体，因其自身为一种非结晶树脂，所以没有光的散射，且其在从紫外光到近红外光的大范围内的频带宽度上具有极高的透明度。从而，可有效地利用于各种波长的光学系统。特别是，本发明可以提供一种光通讯领域中的光导体，所述光导体在用于中继石英光纤的波长 1300nm、1550nm 中时，其损耗很小。

又，作为本发明的光学树脂材料的光导体，具有如使用于汽车引擎室等的严厉使用条件下的耐热性、耐药物性、耐湿性及阻燃性等的耐受性。

作为本发明的光学树脂材料的光导体，可以用作涉及折射率分布型的光纤、棒状透镜型光纤、光波导管、光分路器、光组合器、分光器、光衰减计、光开关、光隔离器、光传输调制器、光接受调制器、光缆、偏振镜、集成光路等的多种折射率分布型光导体。

这里，所谓折射率分布意指：折射率沿光导体的特定方向连续变化的一个范围。例如，折射率分布型光纤的折射率分布指：在沿着从光纤中心至其半径方向上，折射率呈接近抛物线的曲线形降低。

本发明的光学树脂材料是光导体母体材料的场合，可以将该母体材料由热拉伸等进行纺丝，制得如折射率分布型光纤等的光导体。

以往，作为折射率分布型塑料光导体用的树脂，已知有在不含 C-H 键的非晶形主链上具有含氟脂肪族环结构的含氟聚合物(参照特开平 8-5848 专利公报)。又已知，在该树脂中分布可扩散其中的、其折射率与该树脂相异的扩散物质所得到折射率分布型塑料光导体，可提供甲基丙烯酸甲酯树脂、碳酸酯树脂、降冰片烷树脂等光导体不能达到的其波长 1300nm、1550nm 中低损耗的光导体。

然而，上述以往技术存在的问题是：为形成折射率分布，如果分布折射率不同的扩散物质，易导致光学树脂的玻璃化温度 T_g 降低，使其耐热性低下。特别是，在分散

有如扩散物质为氯三氟乙烯的5-8个分子的低聚物(折射率1.41)等折射率不太高的扩散物质的光学树脂材料中，为增大其数值孔径NA(NA=$(n^2-m^2)^{1/2}$，n为折射率分布型光学树脂材料中的折射率的最大值，m为折射率分布型光学树脂材料中的折射率的最小值)，有必要增大扩散物质的含量。

另一方面，该低聚物的Tg约为-60℃，较低，在室温下为液状的化合物，因此，为增大NA而增大其含量，则导致Tg随之降低。其结果发生的问题是：将光导体暴露于高温下时，或是折射率发生变化，或是光传输性能发生变化，故难以增大NA。

又，记载于特开平8-5848专利公报上的二溴四氟苯及氯六氟萘等扩散物质，因其折射率较大，为获得充分的数值孔径NA的添加量虽然可以少，但在分散有该扩散物质的光学树脂材料中，其Tg很低，耐热性不佳。而且因为这些扩散物质与树脂的相容性不太好，易发生光散射，成为光传输损耗增加的原因。

本发明的目的在于：解决以往的折射率分布型光学树脂材料所存在的问题，提高其耐热性，且提供一种光传输损耗低的光学树脂材料。

发明内容

本发明者经反复刻意研究结果认为：为获得具有耐热性且散射损耗低的含氟光学树脂材料，重要的是作为用于形成折射率分布的扩散物质，是一种在确保其相容性的同时，还具有高折射率和高Tg的化合物。本发明者发现：一种特定的含氟多环化合物可有效地用作上述化合物。

即，本发明的折射率分布型光学树脂材料特征在于：由实质上不含C-H键的非结晶性、其主链上具有含氟酯族环结构的含氟聚合物(A)和、一种以上的、其折射率比起含氟聚合物(A)来高出0.005以上的含氟多环化合物(B)所组成；在含氟聚合物(A)中，含氟多环化合物(B)、浓度沿着自中心至其周边方向降低，是一种具有浓度梯度分布的折射率分布型光学树脂材料；含氟多环化合物(B)为选自下述(B1)、(B2)及(B3)群中一种以上的含氟多环化合物。

(B1)为这样一种含氟非缩聚多环化合物，且是不具有C-H键的化合物：其二个以上的、作为碳环或杂环、且含有氟原子或全氟烷基的含氟环，藉由选自三嗪环、氧原子、硫原子、磷原子及金属锡中的一种键而结合；

(B2)为这样一种含氟非缩聚多环化合物，且是实质上不具有C-H键的化合物：其三个以上的、作为碳环或杂环，且含有氟原子或全氟烷基的含氟环，直接，或藉由含有碳原子键而结合。

(B3)为这样一种含氟缩聚多环化合物；且是实质上不具有C-H键的化合物：由三个以上的碳环或杂环构成。

本发明的含氟多环化合物(以下，称为化合物(B))为这样一种化合物：所述化

合物实质上不含有在近红外光发生光吸收的 C-H 键(即，碳-氢键)；且其折射率比起如下所述的、实质上不含有 C-H 键的非晶性含氟聚合物(A)(以下，称为聚合物(A))来，高出 0.005 以上.

化合物(B)为选自前述(B1)、(B2)及(B3)群中的一种以上的含氟多环化合物. 化合物(B)既可以单独选用前述化合物组中的一种，也可以并合选用前述化合物组中的二种以上.

化合物(B)最好是由其化合物中所有的氢原子被氟原子或全氟烷基所取代的结构组成的全氟化合物. 只要不妨碍本发明的目的，该全氟化合物中的一部分氟原子也可以被 1-2 个氯原子或溴原子取代. 化合物(B)的数均分子量较好的是 $3 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3$，更好的是 $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$.

从提高与聚合物(A)的溶解性的观点来说，化合物(B)中最好是含有全氟烷基；从增大和聚合物(A)的折射率之差的观点来说，则化合物(B)中又以不含有全氟烷基为宜.

在本发明中的含氟环为具有氟原子及全氟烷基的碳环或杂环. 作为碳环或杂环，较好的是选自四元环以上的碳环或杂环，更好的是四－六元环的碳环或杂环. 作为构成杂环的原子，较好的是选自碳原子、氮原子、氧原子、硫原子及磷原子等. 作为全氟烷基，较好的是碳原子数为 1 ~ 20 的全氟烷基.

碳环可以举出如环戊环、环己环等的环式饱和烃环；苯环、苯环氢原子中的 1 个或 2 个被甲基取代的环等芳香族烃环；环戊烯环、环己烯环等芳香族烃环以外的环式不饱和烃环等.

杂环可以举出如噻吩环、呋喃环、吡啶环、三嗪环、三唑环等杂原子为一种的杂环及异噻唑环等杂原子为二种的杂环.

较好的含氟环为含氟芳香族烃环，更好的含氟环为全氟芳香族烃环. 芳香族烃环以苯环为宜.

本发明中的含氟非缩聚多环式化合物是 2 个或 3 个以上的含氟环未共有 2 个以上的原子而结合的化合物. 所谓“未共有 2 个以上的原子的结合”意指含氟环共有一个原子而结合，或含氟环直接结合或间接结合. 含氟环的间接结合意指含氟环通过一个以上的原子结合.

2 个含氟环结合的时候，其键是含有选自三嗪环、氧、硫、磷及金属群中的一种以上的结合. 3 个以上含氟环结合的时候，其键为含有选自三嗪环、氧原子、硫原子、磷原子及金属原子中的一种以上的结合，含氟环的 3 个以上的直接结合或含碳结合.

金属原子较好的是选自 Zn、 Sn、 Pb、 Ge、 Si、 Ti、 Hg、 Tl、 As、 Se、 Te 及 Cd 的 2 ~ 4 价的金属原子. 从赋予含氟非缩聚多环化合物热稳定性及较好化学稳定性的观点出发，更优选的金属是 Sn .

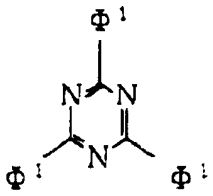
作为 2 个以上的含氟环通过含三嗪环键结合的含氟非缩聚多环化合物，较好的是以下式 1 ~ 3 所表示的含氟芳香族三嗪化合物. 在本说明书中，Φ^{g}(g 为 1 ~ 6 的整数)表示从全氟苯中除去 g 个氟原子后的残基. 对于除去 g 个氟原子之后，残留有氟原子时，也可以是其氟原子的一部分或全部被全氟烷基取代的结构.

作为 2 个以上的含氟环通过含硫原子键结合的含氟非缩聚多环化合物，较好的是以下式 4 或 5 所表示的含氟芳香族含硫化合物.

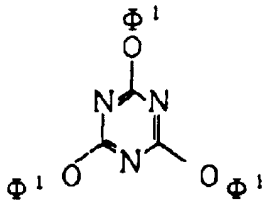
作为 2 个以上的含氟环通过含磷原子键结合的含氟非缩聚多环化合物，较好的是以$(\Phi^{1})_{g}$-P 表示的化合物及含有以下式 6 表示的环的键结合的化合物.

作为 2 个以上的含氟环通过含金属原子键结合的含氟非缩聚多环化合物，较好的是以下式 7 或 8 所表示的含氟芳香族金属化合物.

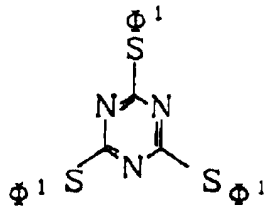
作为 3 个以上的含氟环直接或通过含碳键结合的含氟非缩聚多环化合物，较好的是以下式 9 ~ 12 所表示的含氟芳香族化合物. 从不妨碍折射率分布型光学树脂材料的透明性的观点来说，含氟芳香族化合物中的Φ^{1} ~ Φ^{4}数合计以 3 ~ 5 个为宜.



式 1



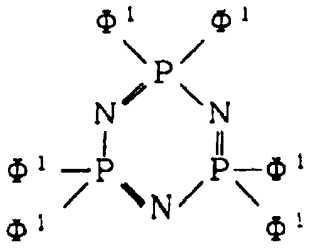
式 2



式 3

$F\text{-}(\text{-}\Phi^{8}\text{-}S\text{-})_h\text{-}\Phi^{1}$ (h 为 1 ~ 4 的整数) 式 4

$\Phi^{k}(\text{-}S\text{-}\Phi^{1})_k$ (k 为 1 ~ 6 的整数) 式 5



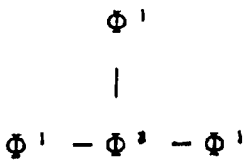
式 6

$(\Phi^{1})_p\text{-}M$ 式 7

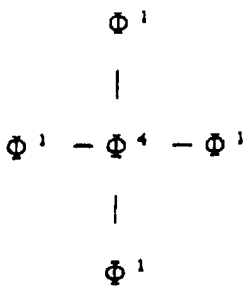
$(\Phi^{1}\text{-}S\text{-})_q\text{-}M$ 式 8

(M 为选自 Zn、 Sn、 Pb、 Ge、 Si、 Ti、 Hg、 Tl、 As、 Se、 Te 及 Cd 的金属原子、 p、 q 表示金属 M 的价数, 为 2 ~ 4 的整数).

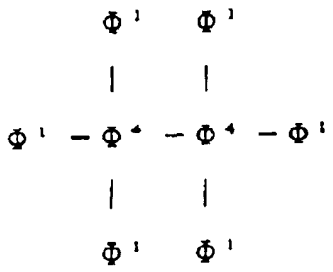
$F\text{-}(\Phi^{2})_r\text{-}F$ (r 为 3 ~ 7 的整数) 式 9



式 10



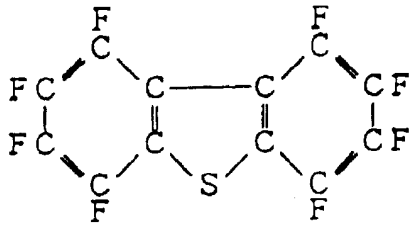
式 11



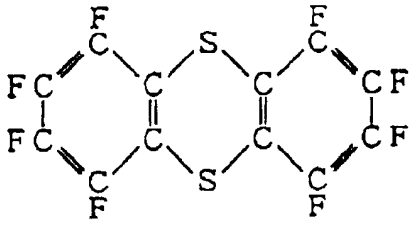
式 12

作为由 3 个以上的碳环或杂环构成的缩聚多环化合物、且其氢原子的一部分或全部被氟原子或含氟基团取代的含氟缩聚多环化合物中的碳环或杂环，较好的是 4 元环以上，更好的是 4 ~ 6 元环．构成杂环的优选的原子可以选自碳原子、氮原子、硫原子、磷原子等．

作为含氟缩聚多环化合物优选全氟芴、全氟 1,8-苯嵌萘、全氟菲、全氟蒽、全氟三邻亚苯、全氟芘、全氟苊、全氟并四苯等由 3 ~ 4 个碳环组成的含氟缩聚多环烃或以下式 13 或 14 表示的含氟缩聚多环化合物．



式 13



式 14

从不妨碍折射率分布型光学树脂材料的透明性的观点来说，优选全氟芴、全氟 1,8-苯嵌萘、全氟菲、全氟蒽等由 3 个碳环组成的含氟缩聚多环化合物．

作为化合物(B)，较好的是选用热稳定性好、与聚合物(A)的溶解性大、及不妨碍折射率分布型光学树脂材料的透明性的化合物．

作为该化合物(B)，最好的是选用其至少 2 个以上的含氟环由含三嗪环键结合的含氟非缩聚多环化合物．作为三嗪环，可以举出 1,2,3-三嗪环、1,2,4-三嗪环及 1,3,5-三嗪环、其中，优选 1,3,5-三嗪环．

本发明中的聚合物(A)为非晶性、且实质上不含有在近红外线发生光吸收的 C-H 键的聚合物．作为聚合物(A)，虽然只要是不含有 C-H 键的非晶性含氟聚合

物即可，并无特别的限制．但优选其主链具有含氟脂族环结构的含氟聚合物．

所谓主链具有含氟脂族环结构意指：构成脂族环的碳原子的一个以上是构成主链的碳链中的碳原子，且，构成脂族环的碳原子中的至少一部分上结合着氟原子或含氟基团的结构．作为含氟脂族环结构，更好的是含氟脂族醚环结构．

聚合物(A)处于熔融状态时的粘度以在熔融温度 200 ~ 300 ℃时 10^3 ~ 10^5 泊为宜．如果熔融粘度过高，则不光熔融纺丝困难，形成折射率分布所必须的化合物(B)的扩散也难以发生，形成折射率分布成为困难．又，如果熔融粘度过低，则发生实用上的问题．即，在用作电子仪器及汽车等的光导体时，上述聚合物暴露于高温之下被软化，使光的传输性能低下．

聚合物(A)的数均分子量以 1×10^4 ~ 5×10^6 为宜，更好的是 5×10^4 ~ 1×10^6．如果分子量过小，对耐热性不利，过大则难以制成具有折射率分布的光导体．

作为具有含氟脂族结构的聚合物，较好的是将具有含氟环结构的单体聚合而得到的、或是将含有 2 个以上的聚合双键的含氟单体环化聚合而得到的、其主链上具有含氟脂族环结构的聚合物．

聚合含有含氟脂族环结构的单体而得到的、其主链上具有含氟脂族环结构的聚合物已由特公昭 63-18964 等专利公报所公知．即，由单独聚合如全氟(2,2-二甲基-1,3-二噁茂)等具有含氟脂族环结构的单体，和由使该单体与如四氟乙烯、氯三氟乙烯、全氟(甲基乙烯基醚)等的游离基聚合物共聚，制得其主链上含有含氟脂族环结构的聚合物．

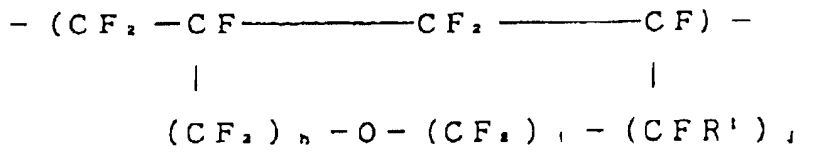
又，环化聚合具有 2 个以上聚合双键的含氟单体而得到的、其主链上含有含氟脂族环结构的聚合物，已由特公昭 63-238111 专利公报及特公昭 63-238115 号专利公报公知．即，环化聚合如全氟(烯丙基乙烯基醚)及全氟(丁烯基乙烯基醚)等，或将该些单体与如四氟乙烯、氯三氟乙烯、全氟(甲基乙烯基醚)等的游离基聚合物共聚，由此，制得其主链上含有含氟脂族环结构的聚合物．

又，藉由使如全氟(2,2-二甲基-1,3-二噁茂)等具有含氟脂族环结构的单体和全氟(烯丙基乙烯基醚)及全氟(丁烯基乙烯基醚)等具有 2 个以上聚合双键的含氟单体共聚，也可制得其主链上具有含氟脂族环结构的聚合物．

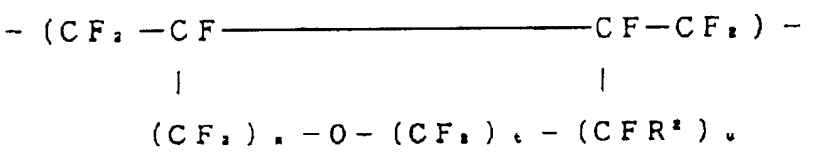
从改善透明度和机械特性方面来看，具有含氟脂族环结构的聚合物，其具有含氟脂族环结构的聚合单元，对于具有含氟脂族环结构的聚合物的全体聚合单元的含量较好的是在 20 %(摩尔)以上，最好的是在 40 %(摩尔)以上．

作为上述具有含氟脂族环结构的聚合物，具体地可以举例出具有如下述通式

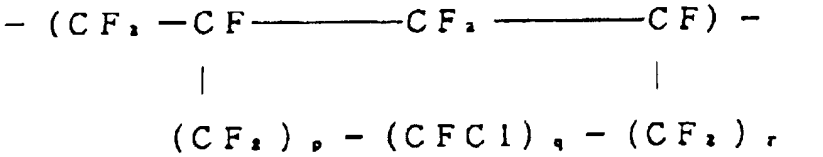
15 ~ 18 中之任一个所表示的重复单元的聚合物. 另外, 为提高折射率, 这些具有含氟脂族环结构的聚合物中的氟原子也可以部分地被氯原子取代.



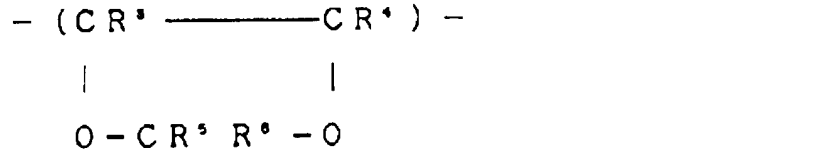
式 15



式 16



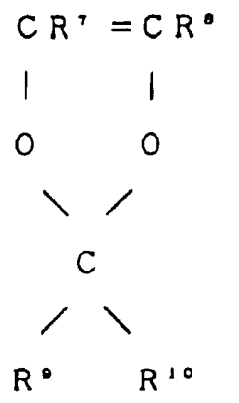
式 17



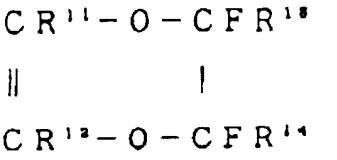
式 18

[式 15 ~ 18 中、h为0 ~ 5的整数、i为0 ~ 4的整数、j为0或1、h+i+j为1 ~ 6、s为0 ~ 5的整数、t为0 ~ 4的整数、u为0或1、s+t+u为1 ~ 6、p、q、r分别独立地表示0 ~ 5的整数, p+q+r为1 ~ 6、R^1 ~ R^6分别为独立地表示氟原子、氯原子、氮原子(D)或三氟甲基].

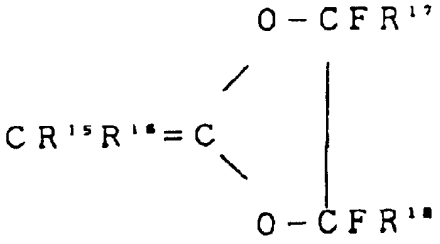
作为具有含氟脂族环结构的单体, 较好的是选自以下式 19-21 之任一个表示的化合物的单体.



式 19



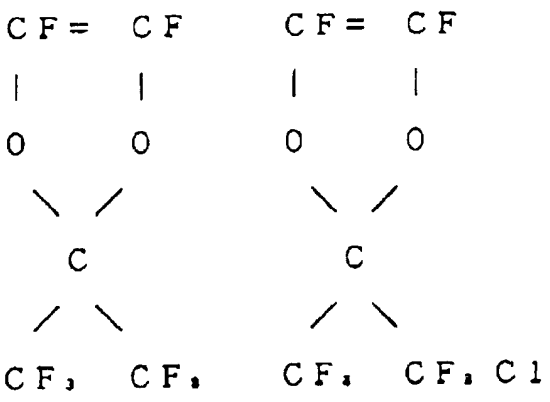
式 20



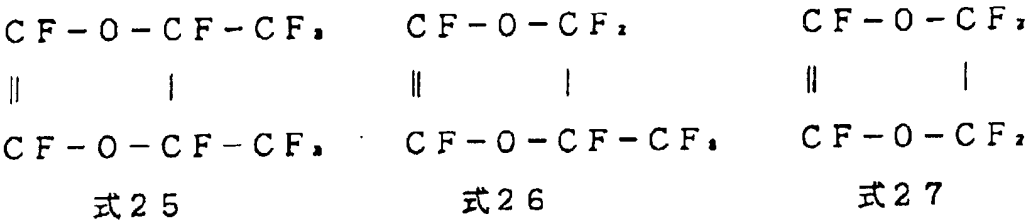
式 21

(在式 19 ~ 21 中，R^7 ~ R^{18}是分别独立的氟原子、氯原子、氘原子或三氟甲基，或者，R^9 和 R^{10}、R^{13} 和 R^{14} 及 R^{17} 和 R^{18} 也可分别共同形成选自-$(CF_3)_4$-、-$(CF_2)_3$-、-$(CF_2)_2$-、-CF_2-O-CF_2-、-$(CF_2)_2$-O-CF_2-、-O-$(CF_2)_2$-及-O-$(CF_2)_3$-中之任一个二价基团．)

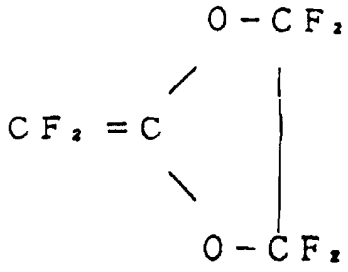
作为以式 19 ~ 21 中之任一表示的化合物的具体例，可以举出如以式 22 ~ 29 中之任一个所表示的化合物．



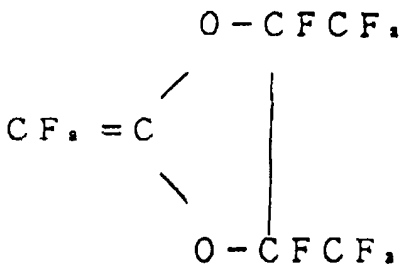
式22 式23 式24



式25 式26 式27



式28



式29

作为具有两个以上的聚合双键的含氟单体较好的是以下式30～32所表示的化合物.

$CY^1Y^2=CY^3OCY^4Y^5CY^6Y^7CY^8=CY^9Y^{10}$ 式30

$CZ^1Z^2=CZ^3OCZ^4Z^5CZ^6=CY^7Y^8$ 式31

$CW^1W^2=CW^3OCW^4W^5OCW^6=CW^7W^8$ 式32

[在式30～32中，Y^1～Y^{10}、Z^1～Z^8及W^1～W^8可分别独立表示氟原子、氯原子、氢原子或三氟甲基.]

作为以式30～32中之任一个所表示的化合物的具体例，可以举出下述的化合物等.

$CF_2=CFOCF_2CF_2CF=CF_2$

$CF_2=CFOCCl_2CF_2CF=CF_2$

$CF_2=CFOCF_2CF_2CCl=CF_2$

$CF_2=CFOCF_2CFClCF=CF_2$

$CF_2=CFOCF_2CF_2CF=CFCl$

$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)CF=CF_2$

$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)CCl=CF_2$

$CF_2=CFOCF_2CF=CF_2$

$CF_2=CFOCF(CF_3)CF=CF_2$

$CF_2=CFOC(CF_3)_2CF=CF_2$

$CF_2=CFOCF_2OCF=CF_2$

$CF_2=CClOCF_2OCCl=CF_2$

$CF_2=CFOCCl_2OCF=CF_2$

$CF_2=CFOC(CF_3)_2OCF=CF_2$

当在制造本发明的光学树脂材料时，树脂的成型和折射率分布的形成既可以同时进行，也可以分别进行．例如，可藉由纺丝及挤出成型待方法成形树脂，同时，形成折射率分布，制得本发明的光学树脂材料．

又，也可以在以纺丝及挤出成型形成树脂之后，再形成折射率分布．另外，也可以先制造具有折射率分布的预塑成形体(母体材料)，再将此预塑成形体成形(例如，纺丝)，制得光纤等光学树脂材料．另外，如上所述，本发明的光学树脂材料也意指上述具有折射率分布的预塑成形体．

本发明的光学树脂材料最好是折射率分布型光纤．在该光纤中，由于化合物(B)的折射率比聚合物(A)的要高，化合物(B)的浓度具有从光纤中心沿着周边方向下降的浓度梯度分布．由此，折射率形成沿着自光纤中心向周边方向渐次下降的折射率分布．化合物(B)的浓度分布通常可藉由将化合物(B)设置于处于熔融状态的聚合物(A)的中心，使化合物(B)向其周边方向扩散而形成．

由于化合物(B)与聚合物(A)比较，其折射率高出 0.005 以上，所以，可以扩大光学树脂材料中的折射率的最大值 n 和最小值 m 之折射率差．即，可以将以 $(n^2-m^2)^{1/2}$ 所表示的数值孔径 NA 提高至 0.20 以上．化合物(B)与聚合物(A)比较，其折射率以高出 0.01 以上为宜．化合物(B)的折射率较好的是 1.45 以上，更好的是 1.47 以上．

通常，如在聚合物中添加低分子量化合物，则聚合物的 Tg 降低．在使用其折射率不太高的化合物作为折射率差的形成材料时，必须增大其在聚合物中的含量，其结果，Tg 降低，耐热性低下．

由于在本发明中的化合物(B)的折射率大，其优点是：即使少量的添加，例如，添加量少至使其在光学树脂材料中心部位的浓度为 15 %(重量)以下，则也可以达到目的折射率差，很少降低 Tg．

又由于化合物(B)的 Tg 大，可将其在光学树脂材料中心部位的 Tg 提高至 70 ℃以上．随着化合物(B)的种类不同，光学树脂材料中心部分 Tg 甚至可提高至 90 ℃以上．藉此，可以大幅度提高本发明的光学树脂材料的耐热性．

化合物(B)对聚合物(A)的溶解性良好，其饱和溶解度为 5 ~ 20 %(重量)．可以认为，这是因为作为溶解度评价尺度的溶解性参数(SP 值)相对于聚合物(A)为 6 ~ 7$(cal/cm^3)^{1/2}$ 时，化合物(B)则近似值为 8 ~ 10$(cal/cm^3)^{1/2}$，所以，其溶解性

好。

化合物(B)相对于聚合物(A)的含量在上述饱和溶解度以下时，本发明的光学树脂材料的透明性能良好，很少因微相分离及化合物(B)的微结晶等而发生光散射。

作为本发明的光学树脂材料的光导体，在波长 700～1600nm 范围内，其 100m 的光传输损耗可以控制在 15db 以下。如此低的光传输损耗对于波长在 700～1600nm 的较长的波长来说是极为有利的。

即，藉由使用与石英光纤同样的波长，容易与石英光纤连接，与以往的、不得不使用其波长短于 700～1600nm 波长的短波塑料光纤比较起来，其优点是：使用廉价的光源即可达到目的。

在光导体的传送特性中，有一与上述传输损耗同样重要的特性传输带宽。为了高速传输大量的信息，传输带宽以宽为宜。现在，可用于长距离通信的石英系列单模光纤具有其传输带宽为数 10GHz·km 宽的传输带宽。

另一方面，由于塑料光纤的纤径大，其与光源、受光元件的连接或其与光纤之间的连接容易，因此用于构筑廉价的短距离通信系统的需求可望提高。

通常的塑料光纤为步长指数(step index)型，其传输带宽为约数 GHz·km 的窄带。为解决该问题，本发明提出了其传输带宽更宽的折射率分布型塑料光纤。在该折射率分布型塑料光纤中，此折射率分布如果对热不稳定，其结果，导致传输带宽低下。

本发明的光学树脂材料的耐热性有大幅度的提高，所以，其折射率分布对热稳定性好，即使长时期暴露于室温以上的高温，也可防止传输带宽的降低。

具体实施方式

实施例

以下，举实施例详细说明本发明，但本发明并不限于这些实施例。在下述实例中，例 1～3 为聚合物(A)的合成例，例 4～10 及例 16～17 为实施例，例 11～15 为比较例。

例 1

将 750g 的全氟(丁基乙烯基醚)[PBVE]、4kg 离子交换水、260g 甲醇及 3.7g$((CH_2)_2CHOCOO)_2$装入容积 5L 的玻璃烧瓶中。烧瓶内以氮置换后，在 40℃下悬浮聚合 22 小时，得到数均分子量约为 5×10^4 的聚合物 690g。在氟/氮混合气体(氟气体浓度为 20 容量%)气氛中、250℃下，处理该聚合物 5 小时，藉此得到透光性及热稳定性皆良好的聚合物(以下，简称聚合物 A1)。

聚合物 A1 的特性粘度[η]在全氟(2-丁基四氢呋喃)[PBTHF]中 30℃下为

0.3。聚合物 A1 的 Tg 为 108℃，是一种在室温下呈刚性、透明的玻璃状聚合物。又，聚合物 A1 的折射率为 1.342，SP 值为 6.6$(cal/cm^3)^{1/2}$。

例 2

将 173g PBVE、27g 全氟(2,2-二甲基-1,3-二噁唑)[PDD]、200g PBTHF、作为聚合引发剂的 2g$((CH_3)_2CHOCOO)_2$装入容积 1L 的不锈钢制高压釜中。釜内以氮气置换后，在 40℃下聚合 20 小时，得到数均分子量约为 1.5×10^5的透明聚合物 20g。在氟/氮混合气体(氟气体浓度为 20 容量%)气氛中、250℃下，处理该聚合物 5 小时，得到透光性及热稳定性皆良好的聚合物(以下，简称聚合物 A2)。

聚合物 A2 的 Tg 为 150℃；折射率为 1.325；SP 值为 6.5$(cal/cm^3)^{1/2}$。

例 3

以 PBTHF 作溶剂，按 80：20 的重量比，游离基聚合 PDD 和四氟乙烯，得到 Tg 为 160℃、数均分子量约为 1.7×10^5的聚合物。在氟/氮混合气体(氟气体浓度为 20 容量%)气氛中、250℃下，处理该聚合物 5 小时，得到透光性及热稳定性皆良好的聚合物(以下，简称聚合物 A3)。聚合物 A3 无色透明，其折射率为 1.305，SP 值为 6.3$(cal/cm^3)^{1/2}$。

例 4

将聚合物 A1 及全氟(四苯锡)的混合物[后者在混合物中的含量为 7 重量%]装入玻璃密封管中，在 250℃下熔融成型，得到圆柱状成型体(以下，简称为成型体 a)。成型体 a 的折射率为 1.357，Tg 为 91℃。

其次，藉由熔融成型制得仅由聚合物 A1 构成的圆筒管。在该圆筒管中空部插入成型体 a，加热至 200℃，使其合为一体，得到预塑成形体。在 230℃下对该预塑成形体进行熔融纺丝，得到其折射率沿着自其中心部向周边部渐次降低的光纤。所制得的光纤的光传输特性在 780nm 为 200dB/km，在 850nm 为 150dB/km，在 1300nm 为 120dB/km，可以确认这是一种从可见光至近红外光范围内光传输性能良好的光纤。

将上述光纤保存于 70℃的炉中 1000 小时之后，取出，用インターフェコ 干涉显微镜进行折射率分布测定，并与保存之前的折射率分布进行比较，未见有变化。再由下述的脉冲法测定传输带宽，评价其传输特性。

即，使用脉冲发生器振发出脉冲激光，将其入射光纤中，出射光以采样示波器检测．检测信号通过傅里叶变换解读其频率特性，由此，测得传输带宽．在 70 ℃的温度下保存光纤 1000 小时之后，再测定传输带宽．从其保存前后皆为 260Mhz · km，未发生带宽降低的情况来看，可以确认其耐热性良好．

例 5

将聚合物 A1 及三(全氟苯)磷的混合物[后者在混合物中的含量为 7 重量％]装入玻璃密封管中，在 250 ℃下熔融成型，得到圆柱状成型体(以下，简称为成型体 b)．成型体 b 的折射率为 1.357,Tg 为 88 ℃．

其次，藉由熔融成型制得仅由聚合物 A1 构成的圆筒管．在该圆筒管中空部插入成型体 b，加热至 200 ℃，使其合为一体，得到预塑成形体．在 230 ℃下对该预塑成形体进行熔融纺丝，得到其折射率沿自其中心部向周边部渐次降低的光纤．所制得的光纤的光传输特性在 780nm 为 200dB/km，在 850nm 为 150dB/km，在 1300nm 为 120dB/km，可以确认，这是一种在可见光至近红外光范围内、光传输性能良好的光纤．

将上述光纤保存于 70 ℃的炉中达 1000 小时之后，取出，用インターフアコ干涉显微镜进行折射率分布测定，并与保存之前的折射率分布进行比较，未见有特别变化．又，采取与例 4 相同的脉冲法测定传输带宽，从其保存前后特性比较皆为 240MHz · Km，未发生带宽降低的情况来看，可以确认其耐热性良好．

例 6

将聚合物 A1 及 1,4-双(全氟苯硫)四氟苯的混合物[后者在混合物中的含量为 5 重量％]装入玻璃密封管中，在 250 ℃下熔融成型，得到圆柱状成型体(以下，简称为成型体 c)．成型体 c 的折射率为 1.357,Tg 为 85 ℃．

其次，藉由熔融成型制得仅由聚合物 A1 构成的圆筒管．在该圆筒管中空部插入成型体 c，加热至 200 ℃，使其合为一体，得到预塑成形体．在 230 ℃下对该预塑成形体进行熔融纺丝，由此得到其折射率沿自其中心部向周边部渐次降低的光纤．所制得的光纤的光传输特性在 780nm 为 200dB/km，在 850nm 为 150dB/km，在 1300nm 为 120dB/km，可以确认，这是一种在可见光至近红外光范围内，光传输性能良好的光纤．

将上述光纤保存于 70 ℃的炉中达 1000 小时之后，取出，用インターフアコ干涉显微镜进行折射率分布测定，并与保存之前的折射率分布进行比较，未见有

特别变化．又由如同例 4 所述的脉冲法测定传输带宽，评价其传送特性．从其带宽在保存前后皆为 250Mhz · km，未发生带宽降低的情况来看，可以确认其耐热性良好．

例 7

将聚合物 A1 及 2,4,6-三(全氟苯)-1,3,5-三嗪的混合物[后者在混合物中的含量为 5 重量％]装入玻璃密封管中，在 250 ℃下熔融成型，得到圆柱状成型体(以下，简称为成型体 d)．成型体 d 的折射率为 1.357,Tg 为 95 ℃．

其次，藉由熔融成型制得仅由聚合物 A1 构成的圆筒管．在该圆筒管中空部插入成型体 d，加热至 200 ℃，使其合为一体，得到预塑成形体．在 240 ℃下对该预塑成形体进行熔融纺丝，得到其折射率沿自其中心部向周边部渐次降低的光纤．所制得的光纤的光传输特性在 780nm 为 120dB/km，在 850nm 为 100dB/km，在 1300nm 为 80dB/km，可以确认，这是一种在可见光至近红外光范围内、光传输性能良好的光纤．

将上述光纤保存于 70 ℃的炉中达 1000 小时之后，取出，用インターフアコ干涉显微镜进行折射率分布测定，并与保存之前的折射率分布进行比较，未见有特别变化．又由如同例 4 所述的脉冲法测定传输带宽，评价其传送特性．从其带宽在保存前后皆为 300Mhz · km，未发生带宽降低的情况来看，可以确认其耐热性良好．

例 8

将聚合物 A1 及全氟三联苯的混合物[后者在混合物中的含量为 5 重量％]装入玻璃密封管中，在 250 ℃下熔融成型，得到圆柱状成型体(以下，简称为成型体 e)．成型体 e 的折射率为 1.357,Tg 为 95 ℃．

其次，藉由熔融成型制得仅由聚合物 A1 构成的圆筒管．在该圆筒管中空部插入成型体 e，加热至 200 ℃，使其合为一体，得到预塑成形体．在 230 ℃下对该预塑成形体进行熔融纺丝，得到其折射率沿自其中心部向周边部渐次降低的光纤．所制得的光纤的光传输特性在 780nm 为 170dB/km，在 850nm 为 140dB/km，在 1300nm 为 110dB/km，可以确认，这是一种在可见光至近红外光范围内光传输性能良好的光纤．

将上述光纤保存于 70 ℃的炉中达 1000 小时之后，取出，用インターフアコ干涉显微镜进行折射率分布测定，并与保存之前的折射率分布进行比较，未见有

特别变化．又由如同例 4 所述的脉冲法测定传输带宽，评价其传送特性．从其带宽在保存前后皆为 260Mhz · km，未发生带宽降低的情况来看，可以确认其耐热性良好．

例 9

将聚合物 A1 及全氟联四苯的混合物[后者在混合物中的含量为 5 重量％]装入玻璃密封管中，在 250 ℃下熔融成型，得到圆柱状成型体(以下，简称为成型体 f)．成型体 f 的折射率为 1.357,Tg 为 93 ℃．

其次，藉由熔融成型制得仅由聚合物 A1 构成的圆筒管．在该圆筒管中空部插入成型体 f，加热至 200 ℃，使其合为一体，得到预塑成形体．在 240 ℃下对该预塑成形体进行熔融纺丝，得到其折射率沿自其中心部向周边部渐次降低的光纤．所制得的光纤的光传输特性在 780nm 为 190dB/km，在 850nm 为 150dB/km，在 1300nm 为 120dB/km，可以确认这是一种从可见光至近红外光范围内，光传输性能良好的光纤．

将上述光纤保存于 70 ℃的炉中达 1000 小时之后，取出，用インターフアコ干涉显微镜进行折射率分布测定，并与保存之前的折射率分布进行比较，未见有特别变化．又由如同例 4 所述的脉冲法测定传输带宽，评价其传送特性．从其带宽在保存前后皆为 280Mhz · km，未发生带宽降低的情况来看，可以确认其耐热性良好．

例 10

将聚合物 A1 及全氟蒽的混合物[后者在混合物中的含量为 5 重量％]装入玻璃密封管中，在 250 ℃下熔融成型，得到圆柱状成型体(以下，简称为成型体 g)．成型体 g 的折射率为 1.357,Tg 为 95 ℃．

其次，藉由熔融成型制得仅由聚合物 A1 构成的圆筒管．在该圆筒管中空部插入成型体 g，加热至 200 ℃，使其合为一体，得到预塑成形体．在 240 ℃下对该预塑成形体进行熔融纺丝，得到其折射率沿自其中心部向周边部渐次降低的光纤．所制得的光纤的光传输特性在 780nm 为 190dB/km，在 850nm 为 150dB/km，在 1300nm 为 120dB/km，可以确认这是一种从可见光至近红外光范围内，光传输性能良好的光纤．

将上述光纤保存于 70 ℃的炉中达 1000 小时之后，取出，用インターフアコ干涉显微镜进行折射率分布测定，并与保存之前的折射率分布进行比较，未见有

特别变化．又由如同例 4 所述的脉冲法测定传输带宽，评价其传送特性．从其带宽在保存前后皆为 310Mhz · km，未发生带宽降低的情况来看，可以确认其耐热性良好．

例 11

将聚合物 A1 及氯三氟乙烯低聚体(平均分子量 850，折射率 1.41)的混合物[后者在混合物中的含量为 15 重量％]装入玻璃密封管中，在 250 ℃下熔融成型，得到圆柱状成型体(以下，简称为成型体 h)．成型体 h 的折射率为 1.357,Tg 为 75 ℃．

其次，藉由熔融成型制得仅由聚合物 A1 构成的圆筒管．在该圆筒管中空部插入成型体 h，加热至 200 ℃，使其合为一体，得到预塑成形体．在 230 ℃下对该预塑成形体进行熔融纺丝，得到其折射率沿自其中心部向周边部渐次降低的折射率分布型光纤．所制得的光纤的光传输特性在 780nm 为 110dB/km，在 850nm 为 100dB/km，在 1300nm 为 80dB/km，可以确认这是一种从可见光至近红外光范围内，光传输性能良好的光纤．

将上述光纤保存于 70 ℃的炉中达 1000 小时之后，取出，用インターフアコ干涉显微镜进行折射率分布测定，并与保存之前的折射率分布进行比较，发现芯子的中心附近折射率下降．又，伴随此可看到传输带宽下降，保存前为 260Mhz · km，保存后降低到 160Mhz · km．

例 12

将聚合物 A1 及 Aldrich 公司制的十氟联苯(折射率 1.45)的混合物[后者在混合物中的含量为 7 重量％]装入玻璃密封管中，在 250 ℃下熔融成型，得到圆柱状成型体(以下，简称为成型体 i)．成型体 i 的折射率为 1.357,Tg 为 73 ℃．

其次，藉由熔融成型制得仅由聚合物 A1 构成的圆筒管．在该圆筒管中空部插入成型体 i，加热至 200 ℃，使其合为一体，得到预塑成形体．在 230 ℃下对该预塑成形体进行熔融纺丝，得到其折射率沿自其中心部向周边部渐次降低的折射率分布型光纤．所制得的光纤的光传输特性在 780nm 为 150dB/km，在 850nm 为 120dB/km，在 1300nm 为 100dB/km，可以确认，这是一种从可见光至近红外光范围内光传输性能良好的光纤．

将上述光纤保存于 70 ℃的炉中达 1000 小时之后，取出，用インターフアコ干涉显微镜进行折射率分布测定，并与保存之前的折射率分布进行比较，可见其芯层的中心附近的折射率下降．同时，可见有传输带宽的降低．其带宽在保存前

为 200Mhz · km，保存后降低到 110Mhz · km．

例 13

将聚合物 A1 及 Aldrich 公司制的全氟二苯硫的混合物[后者在混合物中的含量为 6 重量％]装入玻璃密封管中，在 250 ℃下熔融成型，得到圆柱状成型体(以下，简称为成型体 j)．成型体 j 的折射率为 1.357, Tg 为 77 ℃．

其次，藉由熔融成型制得仅由聚合物 A1 构成的圆筒管．在该圆筒管中空部插入成型体 j，加热至 200 ℃，使其合为一体，得到预塑成形体．在 230 ℃下对该预塑成形体进行熔融纺丝，得到其折射率沿自其中心部向周边部渐次降低的折射率分布型光纤．所制得的光纤的光传输特性在 780nm 为 190dB/km，在 850nm 为 150dB/km，在 1300nm 为 120dB/km，可以确认，这是一种从可见光至近红外光范围内光传输性能良好的光纤．

将上述光纤保存于 70 ℃的炉中达 1000 小时之后，取出，用インターフアコ干涉显微镜进行测定，并与保存之前的折射率分布进行比较，可见其芯层中心附近的折射率下降．同时，可见有传输带宽的降低，其保存前为 260Mhz · km，保存后降低为 180Mhz · km．

例 14

将聚合物 A1 及 Aldrich 公司制的全氟萘(折射率 1.48)的混合物[后者在混合物中的含量为 6 重量％]装入玻璃密封管中，在 250 ℃下熔融成型，得到圆柱状成型体(以下，简称为成型体 k)．成型体 k 的折射率为 1.357,Tg 为 76 ℃．

其次，藉由熔融成型制得仅由聚合物 A1 构成的圆筒管．在该圆筒管中空部插入成型体 k，加热至 200 ℃，使其合为一体，得到预塑成形体．在 230 ℃下对该预塑成形体进行熔融纺丝，得到其折射率沿自其中心部向周边部渐次降低的折射率分布型光纤．所制得的光纤的光传输特性在 780nm 为 180dB/km，在 850nm 为 150dB/km，在 1300nm 为 110dB/km，可以确认，这是一种在可见光至近红外光范围内光传输性能良好的光纤．

将上述光纤保存于 70 ℃的炉中达 1000 小时之后，取出，用インターフアコ干涉显微镜进行折射率分布测定，并与保存之前的折射率分布进行比较，可见其芯层中心附近的折射率下降．同时，可见有传输带宽的降低，其带宽在保存前为 220Mhz · km，在保存后降低为 110Mhz · km．

例 15

将聚合物 A1 及 PCR 公司制的 1,3,5-三氯-2，4，6-三氟苯的混合物[后者在混合物中的含量为 6 重量%]装入玻璃密封管中，在 250 ℃下熔融成型，得到圆柱状成型体(以下，简称为成型体 m)．成型体 m 的折射率为 1.355,Tg 为 79 ℃．

其次，藉由熔融成型制得仅由聚合物 A1 构成的圆筒管．在该圆筒管中空部插入成型体 m，加热至 200 ℃，使其合为一体，得到预塑成形体．在 230 ℃下对该预塑成形体进行熔融纺丝，得到其折射率沿自其中心部向周边部渐次降低的折射率分布型光纤．所制得的光纤的光传输特性在 780nm 为 210dB/km，在 850nm 为 170dB/km，在 1300nm 为 130dB/km，可以确认这是一种在可见光至近红外光范围内光传输性能良好的光纤．

将上述光纤保存于 70 ℃的炉中达 1000 小时之后，取出，用インターフアコ干涉显微镜进行折射率测定，并与保存之前的折射率分布进行比较，可见其工芯层中心附近的折射率下降．同时，可见有传输带宽的降低，其带宽在保存前为 250Mhz · km，在保存后降低为 170Mhz · km．

例 16

将聚合物 A2 及 2,4,6-三(全氟苯)-1,3,5-三嗪的混合物[后者在混合物中的含量为 5 重量%]装入玻璃密封管中，在 250 ℃下熔融成型，得到圆柱状成型体(以下，简称为成型体 n)．成型体 n 的折射率为 1.340,Tg 为 130 ℃．

其次，藉由熔融成型制得仅由聚合物 A2 构成的圆筒管．在该圆筒管中空部插入成型体 n，加热至 230 ℃，使其合为一体，得到预塑成形体．在 270 ℃下对该预塑成形体进行熔融纺丝，由此得到其折射率沿自其中心部向周边部渐次降低的光纤．所制得的光纤的光传输特性在 780nm 为 250dB/km，在 850nm 为 200dB/km，在 1300nm 为 170dB/km，可以确认，这是一种在可见光至近红外光范围内光传输性能良好的光纤．

将上述光纤保存于 85 ℃的炉中达 1000 小时之后，取出，用インターフアコ干涉显微镜进行折射率分布测定，并与保存之前的折射率分布进行比较，未见有特别的变化．又，由如同例 4 所述的脉冲法测定传输带宽，比较其保存前后的传送特性．其带宽在保存前后皆为 280Mhz · km，未发生带宽的降低，可以确认其耐热性良好．

例 17

将聚合物 A3 及 2,4,6-三(全氟苯)-1,3,5-三嗪的混合物[后者在混合物中的含量为 5 重量 %]装入玻璃密封管中，在 250 ℃下熔融成型，得到圆柱状成型体(以下，简称为成型体 p)．成型体 p 的折射率为 1.320,Tg 为 140 ℃．

其次，藉由熔融成型制得仅由聚合物 A3 构成的圆筒管．在该圆筒管中空部插入成型体 P，加热至 230 ℃，使其合为一体，得到预塑成形体．在 270 ℃下对该预塑成形体进行熔融纺丝，由此得到其折射率沿自其中心部向周边部渐次降低的光纤．所制得的光纤的光传输特性在 780nm 为 300dB/km，在 850nm 为 250dB/km，在 1300nm 为 200dB/km，可以确认，这是一种在可见光至近红外光范围内光传输性能良好的光纤．

将上述光纤保存于 85 ℃的炉中达 1000 小时之后，取出，用インターフアコ干涉显微镜进行折射率分布测定，并与保存之前的折射率分布进行比较，未见有特别的变化．又，由如同例 4 所述的脉冲法测定传输带宽，比较其保存前后的传送特性．其带宽在保存前后皆为 260Mhz · km，未发生带宽降低，可以确认其耐热性良好．

发明效果

本发明的化合物(B)因其折射率高，具有即使少量添加，也可形成目的要求折射率差，由化合物(B)的添加而很少降低 Tg 的优点．藉由上述优点及化合物(B)的高的 Tg，可以大幅度地提高本发明的光学树脂材料的耐热性；其折射率分布的热稳定性好，使长时间暴露于室温以上的温度，也可以防止传输带宽的降低．另外，可以增大折射率高的化合物(B)的数值孔径 NA．

再有，由于化合物(B)对聚合物(A)的溶解性良好，本发明的光学树脂材料的透明度良好，因微相分离及化合物(B)的微结晶等而发生的光散射较少．