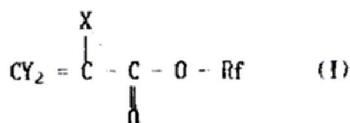


(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

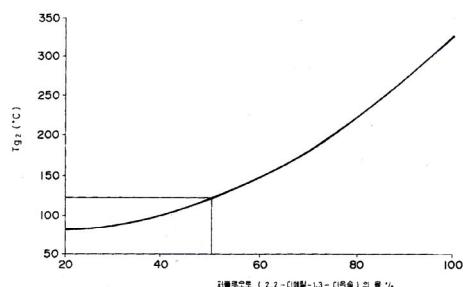
(51) Int. Cl. ⁶ G02B 6/44	(45) 공고일자 2000년03월02일
(21) 출원번호 10-1991-0021844	(11) 등록번호 10-0242043
(22) 출원일자 1991년11월30일	(24) 등록일자 1999년11월08일
(30) 우선권주장 90-330069 1990년11월30일 일본(JP) 90-330071 1990년11월30일 일본(JP)	(65) 공개번호 특 1992-0010325
(73) 특허권자 미쓰비시 레이온 가부시키가이샤 나가이 야타로 일본국 도쿄도 미나토구 고난 1조메 6방 41고	(43) 공개일자 1992년06월26일
(72) 발명자 오오니시 히로아끼 일본국 히로시마Ken 오다케시 미유끼쵸 20-1 미쓰비시 레이온 가부시키가이 사 쥬오肯규쇼내 시마다 가쓰히코 일본국 히로시마Ken 오다케시 미유끼쵸 20-1 미쓰비시 레이온 가부시키가이 사 쥬오肯규쇼내 야마모토 다카시	
(74) 대리인 이상희, 주성민	일본국 히로시마Ken 오다케시 미유끼쵸 20-1 미쓰비시 레이온 가부시키가이 사 쥬오肯규쇼내

심사관 : 정소연**(54) 플라스틱 광학 섬유****요약**

본 발명은 코어 성분이 하기 일반식(I)로 나타낸 1종 이상의 단량체에서 선택된 단량체의 단일중합체 또는 공중합체, 또는 하기 일반식(I)로 나타낸 1종 이상의 단량체와 다른 공중합가능한 공단량체의 공중합체로 이루어지며 유리 전이 온도 T_g °C를 갖고, 클래드 성분이 퍼플루오로[2,2-디메틸-1,3-디옥솔]과 1종의 다른 에틸렌계 불포화 단량체의 공중합체로 이루어지며 유리 전이 온도 T_g °C를 갖고, 절대차 $|T_{g1} - T_{g2}|$ 가 30°C 이하인 조건을 만족하는, 강인하고, 가요성이며 저투과손실을 갖는 코어 및 클래드 성분으로 이루어진 신규의 모두 플라스틱인 광학 섬유에 관한 것이다.



식중, X는 CH_3 , H, D, F, Cl, 또는 CF_3 이고, Y는 H 또는 D이며, Rf는 직쇄 또는 분지쇄 사슬을 갖는 플루오로알킬기이다.

대표도**명세서**

[발명의 명칭]

플라스틱 광학 섬유

[도면의 간단한 설명]

제1도는 클래드 중합체 중 퍼플루오로[2,2-디메틸-1,3-디옥솔] 및 테트라플루오로에틸렌 공중합체의 몰% 비율과 그의 유리 전이 온도 T_g (°C) 사이의 관계를 나타낸 도면.

제2도는 다양한 양의 가소제(DEMNUM)를 가할 때 60 몰%의 퍼플루오로[2,2-디메틸-1,3-디옥솔] 및 40 몰%의 테트라플루오로에틸렌 공중합체의 T_g (°C)를 나타낸 도면.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 플라스틱 광학 섬유에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 광학 섬유 코드 및 광학 섬유 케이블로서 사용될 수 있는 플라스틱 광학 섬유에 관한 것이다.

무기 유리 광학 섬유는 광범위한 파장에 걸쳐 광투과성이 우수한 광학 섬유로서 공지되어 있다. 그러나, 상기 유리 광학 섬유가 가공성 또는 굴곡 강도에 있어 우수하지 않기 때문에 플라스틱 광학 섬유가 개발되어 광학 섬유로서 널리 사용되고 있다.

이들 플라스틱 광학 섬유는 폴리메틸 메타크릴레이트(이하, PMMA라 칭함), 폴리카르보네이트(이하, PC라 칭함)와 같이 우수한 광투과성 및 고굴절율을 갖는 중합체로 이루어진 코어 중합체 및 불소-함유 중합체와 같이 코어 중합체보다 낮은 굴절율을 갖는 투명 중합체로 이루어진 클래드(clad) 중합체를 기본적으로 함유한다.

이러한 유형의 플라스틱 광학 섬유의 공지된 예는 광학 섬유 스트랜드, 관능성 보호층으로 광학 섬유 스트랜드를 피복함으로써 제조된 벌크 섬유, 재킷으로 광학 섬유 스트랜드를 피복함으로써 제조된 광학 섬유 코드, 벌크 섬유의 어셈블리로써 제조된 번들(bundle) 섬유 및 벌크 섬유에 텐션 멤버(tension members)를 적용함으로써 제조된 광학 섬유 케이블이 있다.

그러나, 이들 플라스틱 광학 섬유는 코어 중합체내에 많은 C-H 결합을 가지며, C-H 결합의 연신 진동에 근거한 광 흡수는 단파장 영역에서 나타난다. 또한, 5~8회 조화적 흡수는 근적외선 내지 가시광선 영역, 즉 400nm 이상의 파장에서 나타난다. 상기 영역에서의 심각한 광투과 손실은 광 투과를 위해 통상의 플라스틱 광학 섬유를 사용하려면 제거되어야 한다. 예를 들어, PMMA 코어를 갖는 광학 섬유의 투과 손실은 650nm 파자에서 약 100db/km이며 780nm 파장에서 약 400db/km이다. 코어 중합체내 C-H 결합에 근거한 투과 손실을 피하기 위해 PMMA 내의 H 원자가 모두 중수소 원자로 치환된 d_8 -PMMA를 함유한 코어 중합체가 제안되었다. 코어 중합체로서 d_8 -PMMA를 함유한 상기 광학 섬유는 780nm의 파장에서 50dB/km의 투과 손실을 갖는다. 그러나, 중수소화된 PMMA는 고흡수성을 가지며 d_8 -PMMA 코어 중합체가 물을 흡수하여 시간이 경과됨에 따라 투과 손실이 증가할 것이다. 광학 섬유가 오랜 시간 동안 높은 신뢰성을 가질 것으로 예상되지만 상기 투과 손실의 증가를 나타내는 광학 섬유는 광학 섬유로서 사용될 수 없다.

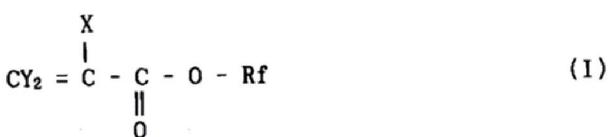
최근, 근적외선 영역에 방사될 수 있고, 고전력을 가지며 고속 데이터 투과에 사용될 수 있는 광-방사 다이오드(LED, light-emitting diode)는 저가의 비용으로 대량 생산된다. 그러나, 통상의 플라스틱 광학 섬유에서는 광학 통신용 광원으로서 이 LED를 사용할 수 없기 때문에, 100m 초과의 도파관 길이를 넘는 광 투과는 하나의 광학 섬유로써 성취될 수 없다. 따라서, 플라스틱 광학 섬유를 사용한 LAN 시스템(Local-Area Network Systems)은 그다지 널리 전파되어 있지 않다.

최근, 근적외선 영역에서 광선을 투과할 수 있는 플라스틱 광학 섬유가 개발되었다. 예를 들면, α -플루오로아크릴산 플루오로알킬 에스테르 중합체의 코어 중합체 및 비닐리덴 플루오라이드 및 테트라플루오로에틸렌의 클래드 공중합체로 이루어진 광학 섬유가 EP 340557 A2 및 EP 340555 A2에 기재되어 있다. 이 광학 섬유는 근적외선 영역의 파장을 갖는 광선을 투과할 수 있지만, 광학 섬유로서의 그 성능이 만족스럽지 못하며, 코어 중합체와 클래드 중합체 사이의 굴절률 차이가 다수의 개구부(aperture)를 갖는 광학 섬유를 만들만큼 충분히 크지 않기 때문에, 이 광학 섬유는 데이터를 다량으로 투과시키는 광학 섬유로서 만족스럽지 못하다. 또한, 광학 섬유는 소수의 개구부를 갖기 때문에 굴곡될 때 측면에서 광선이 누출되는 것을 억제하기 어려우므로, 데이터 통신용 광학 섬유로서는 만족스럽지 못하다.

게다가, 비닐리덴 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌 공중합체는 완전히 무정형 중합체가 아니기 때문에 광흡수성 또는 광산란성을 갖는다. 따라서, 이 클래드 공중합체를 함유한 광학 섬유는 광투과성에 있어서 만족스럽지 못하다.

저굴절률을 갖는 투명 클래드 물질로서 퍼플루오로[2,2-디메틸-1,3-디옥솔] 및 1종 이상의 다른 에틸렌 계 불포화 단량체의 공중합체가 보고되어 있다.

이 클래드 물질은 주성분으로 하기 일반식(I)로 표시되는 α , β -불포화 카르복실산 에스테르를 함유한 코어 물질과 함께 사용된다고 보고되어 있다.



식 중, X는 CH_3 , H, D, F, Cl, 또는 CF_3 이고; Y는 H 또는 D이며; Rf는 직쇄 또는 분지쇄의 플루오로알킬기이다.

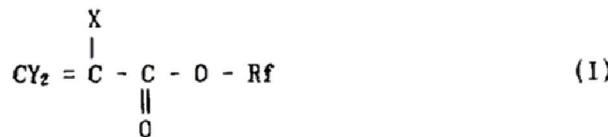
그러나, 이 코어 물질은 유리질이고 딱딱하며, 광학 섬유로서 사용되는데 강도면에서 만족스럽지 못하다.

이 코어 물질을 광학 섬유로서 사용하기 위해서는, 그것을 연신하여 강도를 증진시킬 필요가 있다. 그러나, 퍼플루오로[2,2-디메틸-1,3-디옥솔] 및 1종 이상의 다른 에틸렌계 불포화 단량체의 공중합체로 제조된 클래드 물질의 유리 전이 온도(T_{g_2} (°C))와 코어 물질의 유리 전이 온도(T_{g_1} (°C)) 사이의 절대차 $|T_{g_1}-T_{g_2}|$ 가 너무 크고, 광학 섬유의 연신 온도가 너무 높아서 클래드 물질이 연신될 수 없으며 이 광학 섬유의 특성이 손상된다.

이 문제점에 덧붙여, 주 단량체로서 퍼플루오로[2,2-디메틸-1,3-디옥솔]을 함유한 클래드 공중합체는 코어 물질에 잘 접착되지 않는다. 이것이 불소 플라스틱의 특징이다. 코어 물질로서 이 중합체를 함유한 코어-클래드 2층 구조를 갖는 광학 섬유가 굽곡되면, 클래드 층은 종종 코어층으로부터 분리되며, 플라스틱 광학 섬유의 가요성이 감소한다. 이러한 가요성은 플라스틱 광학 섬유의 중요한 잇점이다.

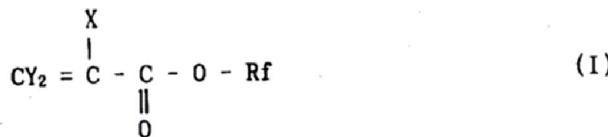
본 발명의 일반적인 목적은 광투과성이 우수하며 장거리 광 통신용 광학 섬유로서 적합한 전체가 플라스틱인 광학 섬유를 제공한다.

보다 상세하게는, 본 발명에 있어서, 코어 성분이 하기 일반식(I)로 표시되는 1종 이상의 단량체에서 선택된 단량체의 단일 중합체 또는 공중합체, 또는 하기 일반식(I)로 표시되는 1종 이상의 단량체와 다른 공중합 가능한 공단량체의 공중합체로 이루어지며 유리 전이 온도 T_{g_1} (°C)를 갖고, 클래드 성분이 퍼플루오로[2,2-디메틸-1,3-디옥솔]과 1종의 다른 에틸렌계 불포화 단량체의 공중합체로 이루어지며 유리 전이 온도 T_{g_2} (°C)를 갖고, $|T_{g_1}-T_{g_2}| \leq 30^\circ\text{C}$ 인 관계를 만족하고 상술된 문제점이 완전히 제거된 코어 성분 및 클래드 성분으로 이루어진 전체가 플라스틱인 신규 광학 섬유가 제공된다.



식 중, X는 CH_3 , H, D, F, Cl 또는 CF_3 이고; Y는 H 또는 D이며; Rf는 직쇄 또는 분자쇄의 플루오로알킬기이다.

본 발명에 사용되는 코어 중합체는 하기 일반식(I)로 표시되는 1종 이상의 단량체로부터 선택된 단량체의 단일 중합체이거나 또는 공중합체, 또는 하기 일반식(I)로 표시되는 1종 이상의 단량체와 다른 공중합 가능한 공단량체와의 공중합체이다.



식 중, X, Y 및 Rf는 상기한 바와 동일하다.

일반식(I)로 표시되는 단량체의 예로서는 플루오로알킬 아크릴레이트, α -플루오로아크릴레이트, α -클로로아크릴레이트, 또는 Rf로서 플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알킬기를 함유하는 메타크릴레이트가 있다. Rf기의 예로서는 식 $-(\text{CH}_2)_m(\text{CF}_2)_nZ$ (여기서, m은 0 내지 2의 정수이고, n은 1 내지 12의 정수이고, Z는 H 또는 F임)으로 표시되는 직쇄 플루오로알킬기, 또는 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{A}$ (여기서, A는 H, D, F, 지방족 알킬 또는 치환족 알킬기 또는 방향족 알킬기임), 또는 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{A}$ (여기서, A는 상기한 바와 동일함)가 있다.

상기한 바와 같이, 본 발명에 사용된 코어 중합체는 주 단량체로서 일반식(I)로 표시되는 단량체를 함유하며 일반식(I)로 표시되는 단량체를 30몰% 이상 함유함이 바람직하고, 75몰% 이상 함유함이 더욱 바람직하다. 이 단량체의 함량이 30몰% 미만이며, 코어 중합체 중의 C-H 결합양이 많아지고, 흡수성이 높아진다. 따라서, 광투과가 우수한 플라스틱 광학 섬유는 얻을 수 없다.

일반식(I)로 표시되는 단량체와 공중합 가능한 다른 단량체의 예로서는 메타크릴레이트, 또는 에스테르가 메틸에스테르, 에틸 에스테르, n-부틸에스테르, t-부틸에스테르, 시클로헥실에스테르, 페닐 에스테르인 아크릴레이트, 또는 이소보르닐에스테르, 말레이미드, 페닐말레이미드, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 스티렌, α -메틸스티렌, p-클로로스티렌, 아크릴로니트릴, 및 비닐아세테이트가 있다.

본 발명에 사용된 코어 중합체의 굴절률 n_1 은 비교적 낮은 값이고, 1.33 내지 1.46 범위내에 있다. 본 발명의 광학 섬유에 사용된 클래드 중합체의 굴절률 n_2 는 1.29 내지 1.35의 범위이고, 굴절률차 (n_1-n_2)는 0.01 이상이며, 바람직하기로는 0.03이상이다.

본 발명에 사용되는 바람직한 클래드 공중합체는 퍼플루오로[2,2-디메틸-1,3-디옥솔]과 1종 이상의 다른 공중합 가능한 에틸렌계 불포화 단량체와의 공중합체이다. 퍼플루오로[2,2-디메틸-1,3-디옥솔]은 예를 들면, 미합중국 특허 제3,865,845호에 기재된 방법으로 제조할 수 있으며, 불포화 단량체와의 공중합체는 예를 들면, 미합중국 특허 제3,978,030호에 기재된 방법으로 제조할 수 있다.

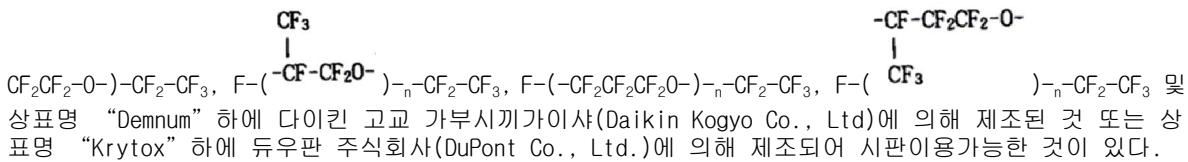
공중합 가능한 에틸렌계 불포화 단량체의 예로서는 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, 프로필 비닐 에테르, 부틸 비닐 에테르, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CHF}-\text{CF}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, CH_2-CHF , $\text{CClF}=\text{CF}_2$, $\text{CHCl}=\text{CF}_2$, $\text{CCl}_2=\text{CF}_2$, $\text{CClF}=\text{CClF}$, $\text{CHF}=\text{CCl}_2$, $\text{CH}_2=\text{CClF}$, $\text{CCl}_2=\text{CClF}$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ 와 같은

플루오로프로필렌 화합물 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르), 메틸-3-[1-디플루오로[(트리플루오로에테닐)옥시]메틸-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로 프로파노에이트, 및 2-{1-[디플루오로[(트리플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오에톡시}-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포닐플루오라이드와 같은 관능기를 갖는 단량체가 있다.

클래드 중합체는 무정형이고 투명도가 높으며, 1.29 내지 1.35 범위의 굴절율을 갖는다. 이러한 요건을 충족시킬 수 있는 클래드 공중합체를 제조하려면 클래드 공중합체 중의 퍼플루오로[2,2-디메틸-1,3-디옥솔] 단위의 함량이 20몰% 내지 100몰%, 바람직하기로는 25.0 내지 99.7몰%이어야 한다.

클래드 공중합체의 유리 전이 온도(T_g (°C))는 예를 들어, 클래드 공중합체중의 퍼플루오로[2,2-디메틸-1,3-디옥솔] 단위 함량에 따라 제1도에 나타낸 바와 같은 방식으로 변한다. 목적하는 유리 전이 온도를 갖는 클래드 공중합체는 코어 공중합체의 유리 전이 온도(T_g (°C))에 따라 유리 전이 온도의 절대차(| T_g - T_g |)가 30°C이하가 되도록 클래드 공중합체 중의 퍼플루오로디옥솔의 함량을 조절함으로써 얻을 수 있다.

유리 전이 온도가 높은 중합체를 클래드 중합체로서 사용하는 경우에는 클래드 공중합체에 가소제를 첨가하여 그의 유리 전이 온도를 낮추는 것이 바람직하다. 가소제의 일례는 Mn이 10,000 이하인 퍼플루오로알킬 에테르이고, Mn이 15,000 이상인 퍼플루오로[2,2-디메틸-1,3-디옥솔] 중합체 100중량%를 기준으로 1 내지 50중량%, 바람직하기로는 5 내지 30중량%의 양으로 첨가할 수 있다. 이러한 특정 가소제는 삼출 경향이 적으로 클래드 중합체에 첨가하는 것이 바람직하다. 퍼플루오로알킬 에테르의 예에는 F-(



퍼플루오로[2,2-디메틸-1,3-디옥솔] 공중합체와 가소제의 블렌드의 유리 전이 온도는 첨가된 가소제의 함량에 따라 변하며, 목적하는 유리 전이 온도를 갖는 블렌드는 가소제의 함량을 조절함으로써 얻어질 수 있다.

제2도는 퍼플루오로[2,2-디메틸-1,3-디옥솔]/테트라플루오로에틸렌 공중합체(60/40몰%)와 퍼플루오로에테르(가소제)의 블렌드의 유리 전이 온도 대 가소제 첨가비의 관계를 나타내는 도면이다.

본 발명의 플라스틱 광학 섬유를 제조함에 있어서, 코어-클래드형 복합 방사법, 램(ram) 압출법, 클래드 물질용 용융 피복법, 및 클래드 물질 용액을 사용하는 용매 피복법을 모두 사용할 수 있다. 광학 섬유를 제조함에 있어서, 청정 조건이 필요하다.

이들 방법 중에서, 코어-클래드형 복합 용융 방사법이 가장 바람직하다. 이 방법을 수행함에 있어서, 코어 중합체의 용융 유량 [MFR_1] 및 클래드 중합체의 용융 유량 [MFR_2]은 $MFR_1 \leq MFR_2$ 의 관계를 충족시켜야만 한다. 광학 섬유가 이러한 관계를 충족시키지 않는 코어 중합체 및 클래드 중합체로부터 방시되는 경우에는 일정한 코어-클래드 구조는 얻어질 수 없으며, 이렇게 제조된 섬유의 광 투과성은 우수하지 않다.

중합체의 MFR값은 1976년에 제정된 JIS K-7210에 기재된 방법 A에 기초한 방법으로 측정한다. 즉, 길이 8mm, 내경 2.0mm의 다이(die)에 중합체 5g을 채우고, 230°C에서 5kg의 하중을 가하여 10분 동안에 다이의 선단으로부터 압출된 중합체의 양을 측정한다. 이 값을 MFR값으로 사용한다.

이렇게 하여 얻어진 플라스틱 광학 섬유는 광투과성이 우수하며, C-H 결합양이 적고 흡수성이 적으로 가시광선에서 극적외선 영역까지 광 투과할 수 있다. 본 발명의 플라스틱 광학 섬유는 1Km를 초과하는 장거리 통신을 가능하게 하고, LAN 및 FA와 같은 광 통신 분야에서 광학 섬유로서 사용될 수 있다. 이러한 특성 이외에도, 본 발명의 광학 섬유는 1.33 내지 1.46의 굴절율(n_1)을 갖는 코어 중합체 및 1.29 내지 1.35의 굴절율(n_2)을 갖는 클래드 중합체로 이루어지며 굴절율차(n_1-n_2)가 0.01 이상이므로 광학 섬유에 다수의 개구부를 제공한다.

이 플라스틱 광학 섬유의 강도 및 가용성은 만족스러우나 광학 섬유를 복합 방사법에 의해 1.2 내지 10 배, 바람직하기로는 1.5 내지 5배의 길이로 연신시킴으로써 광 투과성에 손상을 주지 않고 이를 특성을 더욱 개선할 수 있다. 연신 온도는 코어 중합체의 유리 전이 온도보다 5 내지 50°C, 바람직하기로는 10 내지 30°C 더 높다.

본 발명의 플라스틱 광학 섬유가 클래드 층상에 보호층이 더 제공된 동심 3층 구조를 갖는 것이 바람직한 것은 보호층이 코어 섬유에 대한 클래드 층의 접착성을 보증함으로써 광학 섬유의 가요성을 더 증가시키기 때문이다. 보호층용 중합체는 10% 이상의 파단 신장율을 갖는다.

보호층용 중합체의 바람직한 예로서는 ABS(파열 신도 40%), SBR(100%), 에틸렌-비닐 알코올 공중합체(200%), 에틸렌-비닐 클로라이드 공중합체(170%), 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체(800%), 이오노머(370%), 폴리메틸펜텐(10%), 폴리에틸렌(600%), 폴리프로필렌(60%), 에틸렌- α -올레핀 공중합체(500%), 폴리카르보네이트(100%), 폴리아미드(100%), 폴리옥시메틸렌(60%), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(350%), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(350%), 폴리우레탄(500%), 내충격 폴리스티렌(60%), 폴리비닐리덴 클로라이드(150%), 폴리아크릴레이트(50%), 폴리에테르술폰(60%), 폴리페닐렌옥사이드(60%), 폴리솔폰(60%), 각종 열가소성 엘라스토머(500-700%), 폴리플루오로비닐리덴 또는 그의 공중합체(200-400%), 장쇄 플루오로알킬 메타크릴레이트 중합체(20%), 플루오로알킬 아크릴레이트 중합체(300%), α -플루오로알킬 아크릴레이트 중합체(20%), 폴리클로로트리플루오로에탄 또는 그의 공중합체(100-200%),

알킬 아크릴레이트 공중합체(700%), 및 장쇄 알킬 메타크릴레이트(50%)가 있다.

보호층 두께는 1 내지 $100\mu\text{m}$ 범위 이내가 바람직하다. 두께가 $1\mu\text{m}$ 미만인 경우에는 광학 섬유의 가요성의 불충분하고, 광학 섬유를 굽곡시킬 때 종종 클래드층이 코어층으로부터 분리된다. 두께가 $100\mu\text{m}$ 을 초과하면, 코어 섬유의 표면적이 광학 섬유의 총 표면적에 비하여 작아지므로 광학 섬유에 입사할 수 있는 광량이 제한될 것이다.

클래드층(클래딩 모드)에서의 광 전파를 방지하기 위하여, 클래드 중합체의 굴절률 n_2 와 보호층의 굴절률 n_3 와의 차이는 0.05 이상이어야 바람직하다.

동심 코어-클래드-보호층 구조를 갖는 플라스틱 광학 섬유를 제조함에 있어서, (1) 동심 3층 복합 용융 방사법에 의해서 동심 코어층-클래드-보호층 구조를 형성하는 방법; (2) 2층 복합 용융 방사법에 의해서 동심 코어-클래드 구조를 형성한 후 보호층을 용매 피복시키거나 광경화 또는 열경화시키는 방법; (3) 용융 방사에 의해서 코어 섬유를 형성한 후에 용매 피복하거나 또는 광경화성 또는 열경화성 수지를 피복함으로써 클래드 층 및 보호층을 연속 피복하는 방법; 및 (4) 복합 용융 방사법에 의해 동심 코어-클래드 구조를 형성한 후 보호층을 용융 피복하는 방법 등의 각종 방법을 사용할 수 있다. 이들 방법 중에서, 생산성, 생산성 광학 섬유의 직경 변동의 균일성, 및 광투과 손실 변동의 균일성 측면에서 첫번째 방법이 가장 바람직하다.

따라서, 이렇게 제조된 플라스틱 광학 섬유는 그의 내굴곡성을 개선하기 위해 본래 길이의 1.2 내지 10 배, 바람직하기로는 1.5 내지 5배로 연신시키는 것이 바람직하다. 이렇게 연신된 광학 섬유는 보호층이 존재하므로, 반복해서 굽곡시켜도 코어층과 클래드 층이 전혀 분리되지 않으며 코어층의 절단 또는 손상이 관찰되지 않으므로 취급성이 우수하다.

본 발명은 하기 실시예 및 비교예를 참조하여 더욱 상세히 설명될 것이다.

[실시예 1]

사용하는 모든 단량체는 통상의 방법으로 정제하였으며, 증류 후에 즉시 사용하였다. α -플루오로-1,1,1,3,3,3-헥사플루오리소프로필 아크릴레이트에 디-t-부틸 퍼옥사이드 18ppm 및 n-옥틸메르캅탄 0.3 중량%를 첨가함으로써 단량체 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을 공극 크기가 $0.02\mu\text{m}$ 인 테트라플루오로에틸렌 막필터로 여과한 후, N_2 압력 하에 150°C 에서 3시간 동안 중합하여 중합 전환비가 54%인 시럽을 얻었다. 이 시럽을 벤트식(vented) 압출기에 연속적으로 공급하여 0.5% 이하의 잔류 단량체를 함유한 중합체를 얻었다. 이 중합체를 180°C 로 유지된 방사기 내의 코어 중합체 공급부에 공급하였다. 시차 주사 열량계(DSC)로 측정된 상기 코어 중합체의 T_g 는 103°C 이었으며 굴절률은 1.356이었다. 퍼플루오로[2,2-디메틸-1,3-디옥솔] 50몰% 및 테트라플루오로에틸렌 50몰%의 클래드 공중합체(T_g : 120°C , 굴절률 : 1.308)를 용융 압출기로 용융시키고, 방사기 내의 클래드 물질 공급부에 공급하였다.

공급된 코어 및 클래드 중합체를 복합 방사 노즐을 통하여 방사시켜 코어-클래드 구조를 갖고 외경이 1.41mm Ø인 광학 섬유를 제조하였다. 이렇게 제조된 광학 섬유를 135°C 에서 그의 길이의 2배로 연신시켜 외경이 1mm Ø인 광학 섬유를 얻었다. 광학 섬유의 광투과 손실은 매우 적었다.(650nm의 파장에서 87dB/km; 770nm의 파장에서 112dB/km; 950nm의 파장에서 223dB/km).

이 광학 섬유에 대한 반복 굽곡 시험을 JIS C 6821-1990에 따라서 실시하였다(중량 500g). 이 광학 섬유에 대해서 굽곡 반경 ROI 10mm인 곡률로 된 굽곡 사이클(수직 방향에 대해 좌우 방향으로 모두 90)로 반복 굽곡 시험을 실시하였다. 이 광학 섬유는 12,000 굽곡 사이클까지 절단되지 않았다.

[비교예 1]

사용된 코어 형성 중합체가 PMMA인 것을 제외하고는 실시예 1에 사용한 방법과 동일한 방법으로 외경이 1mm Ø인 광학 섬유를 얻었다.

광투과 손실은 650nm에서 129dB/km, 770nm에서 543dB/km, 950nm에서 2,900dB/km였다.

[실시예 2]

외경이 1mm Ø인 광학 섬유를 사용하였다. 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 중합체를 사용하였으며, 복합 용융 방사법을 사용하였다. 이 광학 섬유에 대해서 연신시키지 않고 실시예 1에 사용된 것과 동일한 반복 굽곡 시험법을 실시하였다. 투과 손실은 650nm의 파장에서 93dB/km, 770nm에서 122dB/km, 950nm에서 217dB/km였다. 광학 섬유는 1000 굽곡 사이클 후에 절단되었다.

[실시예 3, 4 및 5]

표 1에 나타낸 것과 동일한 코어 중합체 및 클래드 중합체를 사용하고 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 광학 섬유를 얻었다. 측정된 광투과 손실 결과 및 반복 굽곡 시험의 결과를 표 1에 나타내었다.

[실시예 6]

실시예 1에 사용한 것과 동일한 코어 물질, 및 145°C 의 T_g 를 갖는 퍼플루오로[2,2-디메틸-1,3-디옥솔]/테트라플루오로에틸렌(60/40몰%)의 공중합체 80중량% 및 $F-(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-)n-\text{CF}_2\text{CF}_3$ (M_n 8,000 ; 가소제 Demnum S-200) 20중량%로 이루어진 클래드 형성 중합체 조성물(굴절률 : 1.307, T_g : 100°C)을 사용하여 복합 방사법으로 외경이 1.41mm Ø인 광학 섬유를 제조하였다. 이 광학 섬유를 135°C 에서 본래 길이의 2배로 연신시켰다. 650nm에서의 투과 손실은 85dB/km였다. 실시예 1에서 사용한 바와 동일한 시험법으로 반복 굽곡 시험을 실시하였으며, 광학 섬유는 11,000 굽곡 사이클까지 절단되지 않았다.

[실시예 7]

사용된 모든 단량체는 통상의 방법으로 정제하였으며, 종류 후에 즉시 사용하였다. 트리플루오로에틸 메타크릴레이트 70몰% 및 메틸 메타크릴레이트 30몰%의 단량체 혼합물 100중량부에 n-옥틸메르캅탄 0.15중량% 및 디-t-부틸 퍼옥사이드 30ppm을 첨가하였다. 이렇게 제조된 혼합물을 공극 크기가 0.02 μm 인 테트라플루오로에틸렌 막필터로 여과한 후 N₂ 압력하에 150°C에서 5시간 동안 중합하여 중합 전환비가 47%인 시럽을 얻었다. 이 시럽을 벤트식 압출기에 연속적으로 공급하여 0.5% 이하의 잔류 단량체를 함유한 중합체를 얻었다. 이 중합체를 210°C로 유지된 방사기 내의 코어 중합체 공급부에 공급하였다. DSC로 측정된 상기 코어 중합체의 T_g는 96°C이었으며 굴절율은 1.424였다.

퍼플루오로[2,2-디메틸-1,3-디옥솔] 50몰% 및 테트라플루오로에틸렌 50몰%로 이루어지고 T_g가 120°C인 클래드 공중합체를 용융 압출기로 용융시키고, 방사기내의 클래드 물질 공급부에 공급하였다.

공급된 코어 및 클래드 중합체를 복합 방사 노즐을 통하여 방사시켜 코어-클래드 구조를 갖고 외경이 1.41mm Ø인 광학 섬유를 제조하였다. 이 광학 섬유를 본래 길이의 2배로 연신시켜 외경이 1.00mm Ø ls 광학 섬유를 얻었다. 이렇게 제조된 광학 섬유의 광투과 손실은 650nm의 파장에서 95dB/km, 770nm의 파장에서 378dB/km, 및 950nm의 파장에서 820dB/km이었다. 실시예 1에 사용된 바와 같은 굴곡 시험을 실시하였으며, 이 광학 섬유는 8,000 굴곡 사이클까지 절단되지 않았다.

[실시예 8]

DSC로 측정된 96°C의 T_g 및 1.424의 굴절율을 갖는 코어-형성 중합체를 실시예 7에 사용된 바와 동일한 방법으로 얻었다. 퍼플루오로[2,2-디메틸-1,3-디옥솔] 50몰% 및 테트라플루오로에틸렌 50몰%의 클래드-형성 공중합체를 용융 압출기로 용융시키고 방사기 내의 클래드 물질 공급부에 공급하였다. 제조된 클래드-형성 중합체의 유리 전이 온도는 120°C이었으며 굴절율은 1.308이었다.

비닐리덴 플루오라이드 80몰% 및 테트라플루오로에틸렌 20몰%의 공중합체를 용융 압출기로 용융시키고 방시기 내의 보호층 공급부에 공급하였다. 제조된 중합체의 굴절율은 1.403이었다. 이렇게 방사기에 공급된 세 중합체는 3층 복합 방사노즐을 통해 방사시켜서 코어-클래드-보호층 구조 및 1.41mm Ø의 외경을 갖는 광학 섬유를 얻었다. 이 광학 섬유를 135°C에서 그의 길이의 2배로 연신시켜 외경이 1mm Ø, 코어 직경이 980 μm , 클래드 두께가 5 μm , 및 보호층 두께가 5 μm 인 연신된 광학 섬유를 제조하였다. 연신된 광학 섬유의 투과 손실은 매우 적었다.(650nm에서 96dB/km; 770nm에서 417dB/km; 950nm에서 1014dB/km). 연신된 광학 섬유에 대해서 굴곡 반경 ROI 5mm인 곡률로 된 실시예 1에 사용된 바와 동일한 굴곡 사이클을 갖는 굴곡 시험을 실시하였다. 이 광학 섬유는 8,000 굴곡 사이클까지 절단되지 않았다. 클래드의 분리는 관찰되지 않았다.

[실시예 9]

실시예 8에 사용한 바와 동일한 코어 및 클래드 중합체를 중심 2층 복합 방사 노즐을 통하여 방사시켜서 코어-클래드 구조를 갖고 코어 직경이 990 μm 이고, 클래드 두께가 5 μm 인 광학 섬유를 제조하였다. 이렇게 제조한 광학 섬유의 투과 손실은 매우 적었다.(650nm에서 101dB/km; 770nm에서 413dB/km; 950nm에서 923dB/km). 이 광학 섬유에 대해 실시예 8에 실시한 반복 굴곡 시험을 실시하였다. 10 굴곡 사이클 후에 굴곡 중심 주위에서 클래드의 분리가 관찰되었다.

[실시예 10]

실시예 8에서 사용된 것과 동일한 코어, 클래드 및 보호층 형성용 중합체들을 3층 복합 방사 노즐을 통해 방사시켜 외경이 1mm Ø인 광학 섬유를 얻었다. 투과 손실은 650nm에서 92dB/km; 770nm에서 420dB/km; 950nm에서 942dB/km였다.

이 광학 섬유에 대해 실시예 8에서와 동일한 반복 굴곡 시험을 실시하였다. 클래드의 분리는 관찰되지 않았지만, 광학 섬유는 500 굴곡 사이클 후에 절단되었다.

[실시예 11]

실시예 8에서 제조한 것과 동일한 코어 형성 중합체 및 클래드 형성 중합체를 방사기의 코어 물질 공급부 및 클래드 물질 공급부에 각각 공급시켰다.

비스페놀 A형 폴리카르보네이트(점도법 평균 분자량 M_w 19,000)를 용융 압출기로 용융시키고, 이어서 이를 보호층 물질 공급부에 공급시켰다.

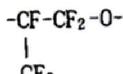
이들 3개의 중합체들을 중심 3층 복합 방사 노즐을 통해 방사시켜 코어-클래드-보호층 구조 및 1.41mm Ø의 외경을 갖는 광학 섬유를 얻었다. 이 광학 섬유를 150°C에서 본래 길이의 3배로 연신시켜 코어 직경이 970 μm 이고, 클래드 두께가 5 μm 이며, 보호층 두께가 10 μm 이고 외경이 1mm Ø인 광학 섬유를 얻었다. 이 광학 섬유의 투과 손실은 매우 작았다.(650nm에서 81dB/km; 770nm에서 98dB/km 및 950nm에서 210dB/km). 이 광학 섬유에 대해 동일한 방복 굴곡 시험을 실시하였다. 코어로부터 클래드의 분리와 같은 표면의 열화는 관찰되지 않았다. 실시예 8에서 사용한 것과 동일한 굴곡 시험을 수행하였으며, 광학 섬유는 9,000 굴곡 사이클까지 절단되지 않았다.

[실시예 12 및 13]

표 2에 열거된 코어, 클래드 및 보호층 형성 중합체들을 사용하고, 실시예 8에 기재된 것과 동일한 방법에 따라 코어 직경이 960 μm 이고 클래드 두께가 10 μm 이며 보호층 두께가 10 μm 이고 외경이 1,000 μm 인 광학 섬유를 얻었다. 측정한 광투과 손실 및 굴곡성을 표2에 나타냈다.

[실시예 14]

코어 형성 중합체로서 α -플루오로-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 아크릴레이트 중합체, 클래드 형성 중합체로서 퍼플루오로 [2,2-디메틸-1,3-디옥솔]/테트라플루오로에틸렌(60/40몰%)의 공중합체 90중



량% 및 8,250의 Mn을 갖는 F-($\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-$)_n-CF₂-CF₃(퍼플루오로알킬에테르)(듀우판사에서 제조된 Krytox 143 AD) 10중량%의 블렌드로 구성되고 118°C의 Tg 및 1.304의 굴절율을 갖는 종합체 조성물, 및 보호층 형성 종합체로서 비닐리덴 플루오라이드/테트라플루오로에틸렌(80/20몰%)의 공중합체를 중심 코어-클래드-보호층 3층 복합 방사 노즐을 통해 방사시킨 후, 이렇게 방사된 광학 섬유를 135°C에서 본래 길이의 2배로 연신시켜 코어 직경이 960μm이고, 클래드 두께가 10μm이며 외경이 1,000μm인 광학 섬유로 얻었다. 650nm에서의 투과 손실은 76dB/km이었다. 동일한 반복 굴곡 시험(R: 5mm)을 수행하였으며, 클래드의 분리와 같은 표면의 열화는 관찰되지 않았다. 이 광학 섬유는 11,000 굴곡 사이클까지 절단되지 않았으며 양호한 기계적 특성을 나타냈다.

[실시예 15]

실시예 14에서 사용한 것과 동일한 코어-형성 종합체 및 클래드-형성 종합체를 중심 코어-클래드 2층 복합 방사 노즐을 통해 방사시켜 코어 직경이 980μm이고, 클래드 두께가 10μm이며, 외경이 1,000μm인 광학 섬유를 얻었다. 이 광학 섬유의 투과 손실은 적었다(650nm에서 65dB/km). 실시예 8에서 사용된 것과 동일한 굴곡 시험을 수행하였으며 클래드의 분리가 20 굴곡 사이클 후에 굴곡 중심에서 관찰되었다.

[실시예 16]

표 2에 열거된 코어 형성 종합체 및 클래드 형성 종합체를 중심 복합 용융 방사 노즐을 통해 방사시킨 후, 이렇게 방사된 섬유를 135°C에서 본래 길이의 2배로 연신시켜 990μm의 외경을 갖는 광학 섬유를 얻었다. 이 광학 섬유를 피복 다이를 사용하여 비닐리덴 플루오라이드(아세톤 용액 20중량%)로 피복시킨 후, 이어서 이 섬유를 건조시켰다. 이와 같이 제조된 섬유는 1mm Ø의 외경을 가졌다. 이 광학 섬유의 물리적 성질을 표 2에 나타냈다.

[표 1]

실시예 번호	코어 형성 종합체 중의 단량체 농도 [Tg, °C] (굴절율)	클래드 형성 종합체 중의 단량체 농도 [Tg, °C] (굴절율)	광투과 손실 (dB/Km)			반복 굴곡 시험 (굴곡 반경 10mm) (섬유가 절단될 때 도달된 굴곡 사이클 수)
			650nm	770nm	950nm	
2	α-플루오로-2,2,2-트리플루 오로에틸 아크릴레이트 80몰% α-플루오로메틸 아크릴 레이트 20몰% [104°C] (1.403)	퍼플루오로[2,2-디메틸 -1,3-디옥솔] 50몰% 테트라플루오로에틸렌 50몰% [120°C] (1.308)	103	140	307	10000
3	α-플루오로-2,2,2-트리플 루오로에틸 아크릴레이트 70몰% α-플루오로-2,2,3,3,3-펜 타플루오로프로필 아크릴 레이트 30몰% [105°C] (1.385)	상동	105	146	298	12000
4	α-플루오로-1,1,1,3,3,3- 헥사플루오로 이소프로필 아크릴레이트 70몰% α-플루오로-2,2,2-트리플 루오로에틸 메타크릴레이트 30몰% [103°C] (1.375)	상동	94	131	232	9000

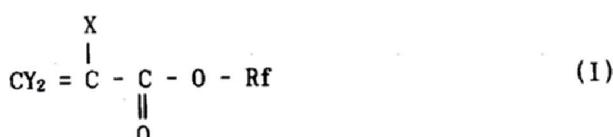
[표 2]

실시예 번호	코어 형성 중합체 중의 단량체 농도 [Tg ₁ °C] (굴절율)	클래드 형성 중합체 중의 단량체 농도 [Tg ₂ °C] (굴절율)	보호층 형성 중합체 (굴절율)	광투과 손실 (dB/Km)			반복 글록 시험 글록 반경 (mm) (섬유가 절단될 때 고온 글록 사이 를 수)
				650nm	770nm	950nm	
12	α-플루오로-2,2,2-트리플루 오로에틸 아크릴레이트 80몰% α-플루오로메틸 아크릴 레이트 20몰% [104°C] (1.403)	퍼플루오로[2,2-디메틸 -1,3-디옥솔] 50몰% 테트라플루오로에틸렌 50몰% [110°C] (1.308)	폴리메틸 메타크릴레 이트 (1.531)	73	203	430	8000
13	α-플루오로-2,2,2-트리플 루오로에틸 아크릴레이트 70몰% α-플루오로-2,2,3,3,3-펜 타플루오로프로필 아크릴 레이트 30몰% [105°C] (1.385)	퍼플루오로[2,2-디메틸 -1,3-디옥솔] 50몰% 클로로트리플루오로에 틸렌 50몰% [114°C] (1.330)	폴리에틸렌 (1.518)	685	129	230	7000
16	α-플루오로-1,1,1,3,3-3- 헥사플루오로 이소프로필 아크릴레이트 70몰% α-플루오로-2,2,2-트리플 루오로에틸 메타크릴레이트 30몰% [103°C] (1.375)	[퍼플루오로(2,2-디메 틸-1,3-디옥솔) 60몰% 및 테트라플루오로에틸 렌 40몰%의 공중합체] Krytox 143 AD 10중량% [118°C] (1.304)	폴리플루오 라이드 비닐리덴 (1.420)	74	121	210	7000

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 하기 일반식(I)로 표시되는 1종 이상의 단량체에서 선택된 단량체의 단일중합체 또는 공중합체, 또는 하기 일반식(I)로 표시되는 1종 이상의 단량체와 다른 공중합가능한 공단량체의 공중합체로 이루어지며 유리 전이 온도가 Tg₁ °C인 코어 중합체, (b) 퍼플루오로[2,2-디메틸-1,3-디옥솔]과 1종의 다른 에틸렌 계 불포화 단량체의 공중합체로 이루어지며 유리 전이 온도가 Tg₂ °C인 클래드 중합체로 이루어지며, 절대 차 | Tg₁-Tg₂ | 가 30°C 이하인 조건을 만족하는 플라스틱 광학 섬유.



식 중, X는 CH₃, H, D, F, Cl 또는 CF₃이고; Y는 H 또는 D이며; Rf는 직쇄 또는 분자쇄의 플루오로알킬기이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 클래드 중합체가 50 내지 99중량 %의 퍼플루오로[2,2-디메틸-1,3-디옥솔]과 1 내지 50 중량%의 퍼플루오로알킬에테르의 공중합체의 블렌드로 형성되는 것을 특징으로 하는 플라스틱 광학 섬유.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 광학 섬유가 코어 중합체 및 클래드 중합체의 동심 복합 방사에 의해 수득된 섬유를 그 길이의 1.2-10배로 연신함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 플라스틱 광학 섬유.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 광학 섬유가 코어 중합체, 클래드 중합체 및 보호층 중합체의 동심 복합 방사에 의해 수득된 섬유를 그 길이의 1.2-10배로 연신함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 플라스틱 광학 섬유.

청구항 5

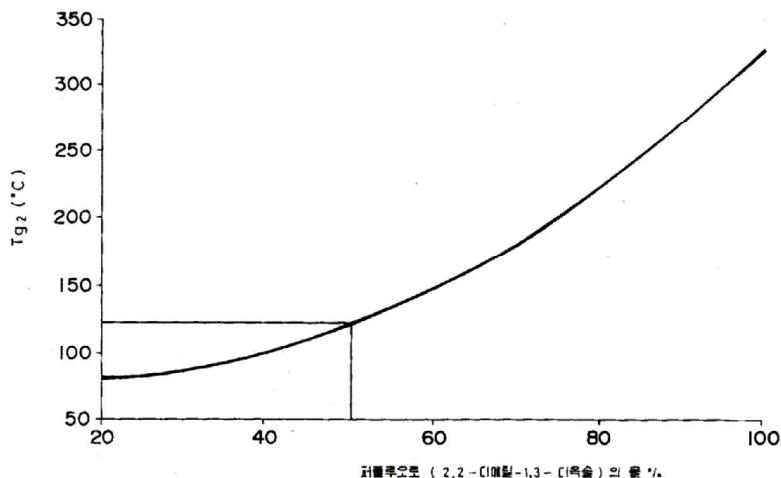
제1항 또는 제2항에 있어서, 광학 섬유가 클래드 상에 보호층을 더 포함하는 3층 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 플라스틱 광학 섬유.

청구항 6

제4항에 있어서, 보호층의 두께가 1-100 μm 인 것을 특징으로 하는 플라스틱 광학 섬유.

청구항 7

제5항에 있어서, 보호층의 두께가 1-100 μm 인 것을 특징으로 하는 플라스틱 광학 섬유.

도면**도면1****도면2**