

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7582209号
(P7582209)

(45)発行日 令和6年11月13日(2024.11.13)

(24)登録日 令和6年11月5日(2024.11.5)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 3 C	25/285(2018.01)	C 0 3 C	25/285
C 0 3 C	25/326(2018.01)	C 0 3 C	25/326
C 0 3 C	25/6226(2018.01)	C 0 3 C	25/6226
C 0 8 F	290/06 (2006.01)	C 0 8 F	290/06
G 0 2 B	6/44 (2006.01)	G 0 2 B	6/44 3 0 1 A
請求項の数 8 (全15頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2021-570681(P2021-570681)	(73)特許権者	000002130
(86)(22)出願日	令和2年12月8日(2020.12.8)		住友電気工業株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/045661		大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3
(87)国際公開番号	WO2021/145103		号
(87)国際公開日	令和3年7月22日(2021.7.22)	(74)代理人	100088155
審査請求日	令和5年10月23日(2023.10.23)		弁理士 長谷川 芳樹
(31)優先権主張番号	特願2020-3514(P2020-3514)	(74)代理人	100113435
(32)優先日	令和2年1月14日(2020.1.14)		弁理士 黒木 義樹
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(74)代理人	100136722
			弁理士 ▲高▼木 邦夫
		(74)代理人	100174399
			弁理士 寺澤 正太郎
		(72)発明者	本間 祐也
			大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3
			号 住友電気工業株式会社内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂組成物、光ファイバ及び光ファイバの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

数平均分子量が 2 5 0 0 以上 1 0 0 0 0 以下のポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル及び前記ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル化合物と、
光重合性化合物と、
光重合開始剤と、を含有する、光ファイバのセカンダリ被覆用の樹脂組成物。

【請求項 2】

前記ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル化合物の含有量が、前記樹脂組成物の総量 1 0 0 質量部を基準として、 0 . 0 5 質量部以上 1 5 質量部以下である、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

前記ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルが、ポリオキシプロピレンブチルエーテル及びポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブチルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む、請求項 1 又は請求項 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

前記ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルの誘導体が、前記ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルに基づく構造を有するウレタン（メタ）アクリレートを含む、請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

前記ウレタン（メタ）アクリレートが、前記ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルと、ジイソシアネートと、水酸基含有（メタ）アクリレートと、の反応物である、請求項 4 に記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

前記ウレタン（メタ）アクリレートが、前記ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルと、イソシアネート基含有（メタ）アクリレートと、の反応物である、請求項 4 に記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

コア及びクラッドを含むガラスファイバと、
前記ガラスファイバに接して前記ガラスファイバを被覆するプライマリ樹脂層と、
前記プライマリ樹脂層を被覆するセカンダリ樹脂層と、を備え、
前記セカンダリ樹脂層が、請求項 1 から請求項 6 のいずれか一項に記載の樹脂組成物の硬化物を含む、光ファイバ。

10

【請求項 8】

コア及びクラッドを含むガラスファイバの外周に、請求項 1 から請求項 6 のいずれか一項に記載の樹脂組成物を塗布する塗布工程と、
前記塗布工程の後に紫外線を照射することにより前記樹脂組成物を硬化させる硬化工程と、
を含む、光ファイバの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、光ファイバのセカンダリ被覆用の樹脂組成物、光ファイバ及び光ファイバの製造方法に関する。

本出願は、2020年1月14日出願の日本出願第2020-003514号に基づく優先権を主張し、前記日本出願に記載された全ての記載内容を援用するものである。

【背景技術】

【0002】

一般的に、光ファイバは、光伝送体であるガラスファイバを保護するための被覆樹脂層を備えている。被覆樹脂層は、例えば、ガラスファイバと接するプライマリ樹脂層と、プライマリ樹脂層の外層に形成されるセカンダリ樹脂層の2層から構成される。セカンダリ樹脂層には、光ファイバの外傷を防止すると共に、光ファイバの取扱性を向上するために、表面の滑り性、耐傷つき性、タック防止性等が求められる。

30

【0003】

例えば、特許文献1及び2には、シリコン化合物を含有する樹脂組成物を用いて樹脂層を形成することで、表面滑り性を向上することが開示されている。また、特許文献3及び4には、特定のウレタン（メタ）アクリレートを含有する樹脂組成物を用いて樹脂層を形成することで、タック防止性を向上することが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0004】

【文献】特開平9-278850号公報

【文献】特開平9-328632号公報

【文献】特開2006-36989号公報

【文献】特開2005-89586号公報

【発明の概要】

【0005】

本開示の一態様に係る光ファイバのセカンダリ被覆用の樹脂組成物は、数平均分子量が2500以上10000以下のポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル及び該ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の

50

ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル化合物と、光重合性化合物と、光重合開始剤と、を含有する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 6 】

【図 1】図 1 は、本実施形態に係る光ファイバの一例を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 7 】

[本開示が解決しようとする課題]

光ファイバの生産ラインにおいて、ガイドローラーとの接触、スクリーニング試験（光ファイバに数 k g の引張負荷をかけ、予め低強度部を取り除く試験）等の外力により、被覆樹脂層の表面の滑り性が徐々に悪化し、光ファイバをボビンに巻き取る際に蛇行してしまい、光ファイバの生産性が低下することがある。光ファイバの生産性を向上するため、セカンダリ樹脂層には、光ファイバに外力が加わった際に、表面の滑り性及び耐摩耗性に優れることが求められている。

【 0 0 0 8 】

本開示は、光ファイバに外力が加わった際に、表面の滑り性及び耐摩耗性に優れる光ファイバのセカンダリ被覆用の樹脂組成物、及び生産性に優れる光ファイバを提供することを目的とする。

【 0 0 0 9 】

[本開示の効果]

本開示によれば、光ファイバに外力が加わった際に、表面の滑り性及び耐摩耗性に優れる光ファイバのセカンダリ被覆用の樹脂組成物、及び生産性に優れる光ファイバを提供することができる。

【 0 0 1 0 】

[本開示の実施形態の説明]

最初に、本開示の実施形態の内容を列記して説明する。本開示の一態様に係る光ファイバのセカンダリ被覆用の樹脂組成物は、数平均分子量（ M_n ）が 2 5 0 0 以上 1 0 0 0 0 以下のポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル及び該ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル化合物と、光重合性化合物と、光重合開始剤と、を含有する。

【 0 0 1 1 】

このような樹脂組成物は、光ファイバに外力が加わった際に、表面の滑り性及び耐摩耗性に優れるセカンダリ樹脂層を形成することができるため、光ファイバの生産性を向上することができる。

【 0 0 1 2 】

表面の滑り性及び耐摩耗性をより向上する観点から、上記ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル化合物の含有量は、樹脂組成物の総量 1 0 0 質量部を基準として、0 . 0 5 質量部以上 1 5 質量部以下であってもよい。

【 0 0 1 3 】

表面の滑り性を向上し易いことから、上記ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルは、ポリオキシプロピレンモノブチルエーテル及びポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブチルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含んでもよい。

【 0 0 1 4 】

表面の滑り性及び耐摩耗性を向上し易いことから、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルの誘導体は、上記ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルに基づく構造を有するウレタン（メタ）アクリレートを含んでもよい。

【 0 0 1 5 】

耐摩耗性をより一層向上することから、上記ウレタン（メタ）アクリレートは、上記ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルと、ジイソシアネートと、水酸基含有（メタ）アクリレートとの反応物であってもよく、上記ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテ

10

20

30

40

50

ルと、イソシアネート基含有（メタ）アクリレートとの反応物であってもよい。

【 0 0 1 6 】

本開示の一態様に係る光ファイバは、コア及びクラッドを含むガラスファイバと、ガラスファイバに接して該ガラスファイバを被覆するプライマリ樹脂層と、プライマリ樹脂層を被覆するセカンダリ樹脂層とを備え、セカンダリ樹脂層が、上記樹脂組成物の硬化物を含む。このような光ファイバは、表面の滑り性及び耐摩耗性に優れ、光ファイバの生産性を向上することができる。

【 0 0 1 7 】

本開示の一態様に係る光ファイバの製造方法は、コア及びクラッドを含むガラスファイバの外周に、上記樹脂組成物を塗布する塗布工程と、塗布工程の後に紫外線を照射することにより樹脂組成物を硬化させる硬化工程と、を含む。これにより、表面の滑り性及び耐摩耗性に優れる光ファイバを作製することができる。

【 0 0 1 8 】

[本開示の実施形態の詳細]

本実施形態に係る樹脂組成物及び光ファイバの具体例を、必要により図面を参照しつつ説明する。なお、本開示はこれらの例示に限定されず、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味及び範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。以下の説明では、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。本実施形態において、（メタ）アクリレートとは、アクリレート又はそれに対応するメタアクリレートを意味し、（メタ）アクリロイル等の他の類似表現についても同様である。

【 0 0 1 9 】

（樹脂組成物）

本実施形態に係る樹脂組成物は、Mnが2500以上10000以下のポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル及び該ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種のポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル化合物と、光重合性化合物と、光重合開始剤と、を含有する。本実施形態に係る樹脂組成物は、特定の分子量を有するポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル又はその誘導体を含有することで、光ファイバに外力が加わった際に、表面の滑り性及び耐摩耗性に優れるセカンダリ樹脂層を形成することができる。本実施形態に係る樹脂組成物は、上記ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル及びその誘導体のいずれか一方を含有すればよく、両方を含有してもよい。

【 0 0 2 0 】

ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルは、オキシアルキレン基、アルコキシ基及び水酸基を有する化合物である。本実施形態に係るポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルとしては、例えば、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキル（C₁₂～C₁₄）エーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンミリスチルエーテル、ポリオキシエチレンイソステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルドデシルエーテル、ポリオキシエチレンコレステリルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシプロピレンミリスチルエーテル、ポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシプロピレンステアリルエーテル、ポリオキシプロピレンラノリンアルコールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンステアリルエーテル、及びポリオキシエチレンポリオキシプロピレンジシルテトラデシルエーテルが挙げられる。

【 0 0 2 1 】

表面の滑り性を向上し易いことから、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルは、ポリオキシプロピレンブチルエーテル及びポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブチルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1種を含んでもよい。

【 0 0 2 2 】

ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルのMnが2500未満では滑り性の効果が得られ難いことから、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルのMnは、2500以上であるが、2600以上又は2800以上であってもよい。Mnが10000を超えるポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルは、合成することが難しいことから、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルのMnは、10000以下であるが、8000以下又は6000以下であってもよい。

【 0 0 2 3 】

表面の滑り性及び耐摩耗性を向上し易いことから、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルは、分子量が50000以上の高分子量成分を含み、高分子量側にテールを有する非対称な分子量分布を有してもよい。このようなポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルとしては、例えば、日油株式会社製の商品名「アクロビュートMB-90」及び「アクロビュートMB-52」が挙げられる。

10

【 0 0 2 4 】

本実施形態に係るポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルの誘導体は、上述のポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルに基づく構造を有する化合物である。表面の滑り性及び耐摩耗性を向上し易いことから、上記誘導体は、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルに基づく構造と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物を含むことが好ましく、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルに基づく構造を有するウレタン(メタ)アクリレート(以下、「ウレタン(メタ)アクリレート(A)」という。)を含むことがより好ましい。(メタ)アクリロイル基を有するポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルの誘導体は、光重合性を有するため、後述する光重合性化合物と重合して、樹脂組成物の硬化に寄与することができる。

20

【 0 0 2 5 】

耐摩耗性をより一層向上することから、ウレタン(メタ)アクリレート(A)は、上記ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルと、ジイソシアネートと、水酸基含有(メタ)アクリレートとの反応物、又は、上記ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルと、イソシアネート基含有(メタ)アクリレートとの反応物であってもよい。

【 0 0 2 6 】

ジイソシアネートとしては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、1,5-ペンタメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、及びトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられる。

30

【 0 0 2 7 】

水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、カプロラクトン(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、2-ヒドロキシ-0-フェニルフェノールプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルプロピルアクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、及びペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートが挙げられる。

40

【 0 0 2 8 】

イソシアネート基含有(メタ)アクリレートとしては、例えば、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、及び2-(2-イソシアネートエトキシ)エチルメタクリレートが挙げられる。

【 0 0 2 9 】

50

ウレタン（メタ）アクリレートを合成する際の触媒として、有機スズ化合物又はアミン化合物が使用される。有機スズ化合物としては、例えば、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズマレート、ジブチルスズビス（メルカプト酢酸 2 - エチルヘキシル）、ジブチルスズビス（メルカプト酢酸イソオクチル）、及びジブチルスズオキシドが挙げられる。易入手性又は触媒性能の点から、触媒としてジブチルスズジラウレート又はジブチルスズジアセテートを使用することが好ましい。

【0030】

ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル化合物の含有量は、十分な滑り性を得る観点から、樹脂組成物の総量（100質量部）を基準として、0.05質量部以上であることが好ましく、0.1質量部以上であることがより好ましく、0.2質量部以上であることが更に好ましい。当該含有量は、セカンダリ被覆として十分な硬度が得る観点から、樹脂組成物の総量を基準として、15質量部以下であることが好ましく、10質量部以下であることがより好ましく、7質量部以下であることが更に好ましい。

10

【0031】

強靱なセカンダリ樹脂層を形成する観点から、本実施形態に係る光重合性化合物は、ウレタン（メタ）アクリレート（A）とは異なるウレタン（メタ）アクリレート（以下、「ウレタン（メタ）アクリレート（B）」という。）を含んでもよい。

【0032】

ウレタン（メタ）アクリレート（B）は、 M_n が350以上2500以下のポリオールと、ジイソシアネートと、水酸基含有（メタ）アクリレートとの反応物であってもよい。ウレタン（メタ）アクリレート（B）は、 M_n が350以上2500以下のポリオールとジイソシアネートとの反応に基づくウレタン構造と、該ウレタン構造の末端に結合する（メタ）アクリロイル基とを有していることが好ましい。

20

【0033】

ウレタン（メタ）アクリレート（B）は、 M_n が350以上2500以下のポリオールとジイソシアネートとを、 NCO/OH が1.5以上4以下で反応させた後、水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させることで得ることができる。 NCO/OH が上記範囲にあると、強靱なセカンダリ樹脂層を形成し易くなる。

【0034】

セカンダリ樹脂層の靱性を向上する観点から、ウレタン（メタ）アクリレート（B）を構成するポリオールの M_n は、400以上2200以下がより好ましく、500以上2000以下が更に好ましい。

30

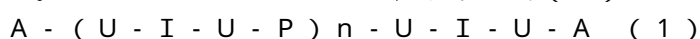
【0035】

ポリオールとしては、例えば、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンポリオール、及びビスフェノールA・エチレンオキサイド付加ジオールが挙げられる。中でも、ポリオールとして、ポリプロピレングリコールを用いることが好ましい。

【0036】

以下、ウレタン（メタ）アクリレート（B）の調製について、具体例を挙げて説明する。例えば、ポリオールとしてポリプロピレングリコール、ジイソシアネートとして2,4 - トリレンジイソシアネート、水酸基含有（メタ）アクリレートとして2 - ヒドロキシエチルアクリレートを使用する。まず、ポリプロピレングリコールと2,4 - トリレンジイソシアネートを反応させ、 NCO 末端プレポリマーを合成する。次いで、 NCO 末端プレポリマーと2 - ヒドロキシエチルアクリレートを反応させ、ウレタンアクリレートを合成する。ウレタンアクリレートは、以下の式（1）で表すことができる。

40



ここで、Aは2 - ヒドロキシエチルアクリレートの残基を、Uはウレタン結合を、Iは2,4 - トリレンジイソシアネートの残基を、Pはポリプロピレングリコールの残基を表し、 n は1以上の整数である。 n は NCO/OH を変えることで、ウレタンアクリレートが

50

有するウレタン結合の割合を変えることができる。NCO/OHが小さいほど、nが大きくなり、NCO/OHが大きいほど、nは小さくなる。

【0037】

セカンダリ樹脂層の靱性を向上する観点から、ウレタン(メタ)アクリレート(B)の含有量は、樹脂組成物の総量を基準として5質量部以上60質量部以下が好ましく、10質量部以上50質量部以下がより好ましい。

【0038】

セカンダリ樹脂層に適度な靱性を付与することから、本実施形態に係る光重合性化合物は、エポキシ(メタ)アクリレートを更に含んでもよい。エポキシ(メタ)アクリレートは、グリシジル基を2以上有するエポキシ化合物に(メタ)アクリロイル基を有する化合物を反応させて得られる化合物である。

10

【0039】

耐摩耗性をより向上することから、エポキシ(メタ)アクリレートは、芳香環を有することが好ましい。芳香環を有するエポキシ(メタ)アクリレートとしては、例えば、ノボラックエポキシ(メタ)アクリレート、大阪有機化学工業株式会社製の商品名「ビスコート#540」、共栄社化学株式会社製の商品名「エポキシエステル3002M」、「エポキシエステル3002A」、「エポキシエステル3000MK」、「エポキシエステル3000A」等が挙げられる。

【0040】

セカンダリ樹脂層に柔軟性を付与することから、本実施形態に係る光重合性化合物は、芳香環を有しないエポキシ(メタ)アクリレートを更に含んでもよい。芳香環を有しないエポキシ(メタ)アクリレートとしては、例えば、共栄社化学株式会社製の商品名「エポキシエステル40EM」、「エポキシエステル70PA」、「エポキシエステル200PA」、「エポキシエステル80MFA」等が挙げられる。

20

【0041】

エポキシ(メタ)アクリレートの含有量は、樹脂組成物の総量を基準として5質量部以上、10質量部以上、又は20質量部以上であってよく、70質量部以下、65質量部以下、又は60質量部以下であってよい。

【0042】

本実施形態に係る光重合性化合物は、ウレタン(メタ)アクリレート及びエポキシ(メタ)アクリレート以外の光重合性化合物(以下、「モノマー」という。)を更に含んでもよい。モノマーとしては、光重合性のエチレン性不飽和基を1つ有する単官能モノマー、エチレン性不飽和基を2つ以上有する多官能モノマーを用いることができる。モノマーは、2種以上を混合して用いてもよい。

30

【0043】

単官能モノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、s-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、イソペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ノニルフェノールポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(例えば、Sartomer製の商品名「SR504」)、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、3-フェノキシベンジル(メタ)アクリレート、メチルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール

40

50

(メタ)アクリレート、m-フェノキシベンジル(メタ)アクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート等の(メタ)アクリレート系モノマー；(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸ダイマー、カルボキシエチル(メタ)アクリレート、カルボキシペンチル(メタ)アクリレート、 ω -カルボキシ-ポリカプロラクトン(メタ)アクリレート等のカルボキシル基含有モノマー；N-アクリロイルモルホリン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、3-(3-ピリジニル)プロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド・塩化メチル塩、ダイアセトンアクリルアミド、N-アクリロイルピペリジン、N-メタクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジン、マレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-ヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メチロールプロパン(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸アミノプロピル、(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸t-ブチルアミノエチル等の含窒素モノマーが挙げられる。

【0044】

多官能モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)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、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,12-ドデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1,14-テトラデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1,16-ヘキサデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1,20-エイコサンジオールジ(メタ)アクリレート、イソペンチルジオールジ(メタ)アクリレート、3-エチル-1,8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカノールジ(メタ)アクリレート、9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのEO付加物ジ(メタ)アクリレート(例えば、大阪有機化学工業株式会社製の商品名「ビスコート#700HV」)等の2官能モノマー；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールオクタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリプロポキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシポリプロポキシトリ(メタ)アクリレート、トリス[(メタ)アクリロイルオキシエチル]イソシアヌレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールポリエトキシテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールポリプロポキシテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリス[(メタ)アクリロイルオキシエチル]イソシアヌレート等の3官能以上のモノマーが挙げられる。

【0045】

光重合開始剤としては、公知のラジカル光重合開始剤の中から適宜選択して使用することができる。光重合開始剤として、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケト

10

20

30

40

50

ン (Omni rad 184、IGM Resins 社製)、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (Omni rad 651、IGM Resins 社製)、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 (Omni rad TPO、IGM Resins 社製)、エチル (2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィネート (Omni rad TPO-L、IGM Resins 社製)、2-ベンゾイル-2-ジメチルアミノ-4'-モルホリノブチロフェノン (Omni rad TPO369、IGM Resins 社製)、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチル-ベンジル)-1-(4-モルホリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン (Omni rad TPO379、IGM Resins 社製)、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 (Omni rad 819、IGM Resins 社製)、及び 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン (Omni rad 907、IGM Resins 社製) が挙げられる。

10

【0046】

光重合開始剤は、2種以上を混合して用いてもよい。樹脂組成物の速硬化性に優れることから、光重合開始剤は、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を含むことが好ましい。

【0047】

光重合開始剤の含有量は、樹脂組成物の総量を基準として0.2質量部以上5質量部以下が好ましく、0.4質量部以上3質量部以下がより好ましく、0.5質量部以上2質量部以下が更に好ましい。

20

【0048】

本実施形態に係る樹脂組成物は、光酸発生剤、レベリング剤、消泡剤、酸化防止剤等を更に含有してもよい。

【0049】

光酸発生剤としては、 A^+B^- の構造をしたオニウム塩を用いてもよい。光酸発生剤としては、例えば、CPI-100P、110P (サンアプロ株式会社製)、Omnicat 270、290 (IGM Resins 社製) 等のスルホニウム塩、Omnicat 250 (IGM Resins 社製)、WPI-113、116、124、169、170 (富士フイルム和光純薬株式会社製) 等のヨードニウム塩が挙げられる。

【0050】

(光ファイバ)

図1は、本実施形態に係る光ファイバの一例を示す概略断面図である。光ファイバ10は、コア11及びクラッド12を含むガラスファイバ13と、ガラスファイバ13の外周に設けられたプライマリ樹脂層14及びセカンダリ樹脂層15を含む被覆樹脂層16とを備えている。

30

【0051】

クラッド12はコア11を取り囲んでいる。コア11及びクラッド12は石英ガラス等のガラスを主に含み、例えば、コア11には、ゲルマニウムを添加した石英ガラス又は純石英ガラスを用いることができ、クラッド12には、純石英ガラス又はフッ素が添加された石英ガラスを用いることができる。

40

【0052】

図1において、例えば、ガラスファイバ13の外径(D2)は100 μ mから125 μ m程度である。ガラスファイバ13を構成するコア11の直径(D1)は、7 μ mから15 μ m程度である。

【0053】

被覆樹脂層16の厚さは、通常、60 μ mから70 μ m程度である。プライマリ樹脂層14及びセカンダリ樹脂層15の各層の厚さは、20 μ mから40 μ m程度であってもよく、例えば、プライマリ樹脂層14の厚さが35 μ mで、セカンダリ樹脂層15の厚さが25 μ mであってもよい。光ファイバを多数集合してケーブルとする場合には、光ファイバの被覆径が細いことが好ましい。その場合、被覆樹脂層16の総厚は30 μ m以上40

50

μm 以下であることが好ましく、プライマリ樹脂層とセカンダリ樹脂層の厚さはそれぞれ $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下とすることができる。

【0054】

本実施形態に係る樹脂組成物は、セカンダリ樹脂層に適用することで、生産性に優れる光ファイバを作製することができる。

【0055】

本実施形態に係る光ファイバの製造方法は、コア及びクラッドを含むガラスファイバの外周に、上記樹脂組成物を塗布する塗布工程と、塗布工程の後に紫外線を照射することにより樹脂組成物を硬化させる硬化工程と、を含む。

【0056】

光ファイバの耐マイクロベンド特性を向上する観点から、セカンダリ樹脂層のヤング率は、 23 ± 2 で 500MPa 以上であることが好ましく、 800MPa 以上であることがより好ましい。セカンダリ樹脂層のヤング率の上限値は特に制限されないが、セカンダリ樹脂層に適度の靱性を付与する観点から、 23 ± 2 で 3000MPa 以下、 2500MPa 以下、 2000MPa 以下、又は 1500MPa 以下であってもよい。

【0057】

セカンダリ樹脂層のヤング率は、以下の方法で測定することができる。まず、光ファイバをアセトンとエタノールの混合溶剤に浸漬し、被覆樹脂層のみを筒状に抜き出す。この際、プライマリ樹脂層とセカンダリ樹脂層は一体となっているが、プライマリ樹脂層のヤング率はセカンダリ樹脂層の $1/1000 \sim 1/10000$ のヤング率であるため、プライマリ樹脂層のヤング率は無視することができる。次に、被覆樹脂層から真空乾燥により溶剤を除いた後、 23 で引張試験（引張速度は 1mm/分 ）を行い、 2.5% 歪の割線式によりヤング率を求めることができる。

【0058】

プライマリ樹脂層14は、例えば、ウレタン（メタ）アクリレート、モノマー、光重合開始剤等を含む樹脂組成物を硬化させて形成することができる。プライマリ樹脂層を形成する樹脂組成物は、セカンダリ被覆用の樹脂組成物と異なる組成を有している。プライマリ被覆用の樹脂組成物は、従来公知の技術を用いて調製することができる。

【0059】

プライマリ樹脂層のヤング率は 0.5MPa 以下であることが好ましい。プライマリ樹脂層のヤング率が 0.5MPa を超えると、外力がガラスファイバに伝わり易くなり、マイクロベンドによる伝送損失増が大きくなる場合がある。

【0060】

光ファイバを複数本並列し、リボン用樹脂で一体化して光ファイバリボンとする場合がある。本開示に係る樹脂組成物はリボン用樹脂として使用することもできる。これにより、光ファイバと同様に光ファイバリボンに外力が加わった際の、表面の滑り性及び耐摩耗性を向上することができる。

【実施例】

【0061】

以下、本開示に係る実施例及び比較例を用いた評価試験の結果を示し、本開示を更に詳細に説明する。なお、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0062】

[ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル]

ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルとして、 $M_n 5000$ のポリオキシプロピレンモノブチルエーテル（日油株式会社製の「アクロビュートMB-90」）、 $M_n 3000$ のポリオキシプロピレンモノブチルエーテル（日油株式会社製の「アクロビュートMB-52」）、 $M_n 2300$ のポリオキシプロピレンモノブチルエーテル（日油株式会社製の「ユニループMB-370」）、及び $M_n 4000$ のポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノブチルエーテル（日油株式会社製の「ユニループ50MB-168」）を準備した。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 3 】

[ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルの誘導体の合成]

(A - 1)

M n 5 0 0 0 のポリオキシプロピレンモノブチルエーテル (アクロビュート M B - 9 0) と 2 , 4 - トリレンジイソシアネート (T D I) とを N C O と O H のモル比 (N C O / O H) が 2 . 0 で、 6 0 で 1 時間反応させ、 N C O 末端プレポリマーを調製した。触媒として、ジブチルスズジラウレートを経済的な全仕込み量に対して、 2 0 0 p p m 添加した。次に、 N C O 末端プレポリマーの N C O に対して、 2 - ヒドロキシエチルアクリレート (H E A) の O H のモル比が 1 . 0 5 となるように H E A を添加し、 6 0 で 1 時間反応させ、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルの誘導体であるウレタンアクリレート (A - 1) を得た。

10

【 0 0 6 4 】

(A - 2)

M n 3 0 0 0 のポリオキシプロピレンモノブチルエーテル (アクロビュート M B - 5 2) と T D I とを N C O / O H が 2 . 0 で反応させ、 N C O 末端プレポリマーを調製した以外は (A - 1) の合成と同様にして、ウレタンアクリレート (A - 2) を得た。

【 0 0 6 5 】

(A - 3)

M n 4 0 0 0 のポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノブチルエーテル (ユニループ 5 0 M B - 1 6 8) と T D I とを N C O / O H が 2 . 0 で反応させ、 N C O 末端プレポリマーを調製した以外は (A - 1) の合成と同様にして、ウレタンアクリレート (A - 3) を得た。

20

【 0 0 6 6 】

(A - 4)

M n 5 0 0 0 のポリオキシプロピレンモノブチルエーテル (アクロビュート M B - 9 0) と 2 - アクリロイルオキシエチルイソシアネートとを N C O / O H が 1 . 0 で、 6 0 で 1 時間反応させ、ウレタンアクリレート (A - 4) を得た。

【 0 0 6 7 】

(A - 5)

M n 2 3 0 0 のポリオキシプロピレンモノブチルエーテル (ユニループ M B - 3 7 0) と T D I とを N C O / O H が 2 . 0 で反応させ、 N C O 末端プレポリマーを調製した以外は (A - 1) の合成と同様にして、ウレタンアクリレート (A - 5) を得た。

30

【 0 0 6 8 】

[ウレタンアクリレートの合成]

(B - 1)

M n 4 0 0 のポリプロピレングリコール (P P G 4 0 0) とイソホロンジイソシアネート (I P D I) とを N C O / O H が 1 . 5 で反応させ、 N C O 末端プレポリマーを調製した以外は (A - 1) の合成と同様にして、 M n 1 9 0 0 のウレタンアクリレート (B - 1) を得た。

【 0 0 6 9 】

(B - 2)

M n 6 0 0 のポリプロピレングリコール (P P G 6 0 0) と T D I とを N C O / O H が 2 . 0 で反応させ、 N C O 末端プレポリマーを調製した以外は (A - 1) の合成と同様にして、 M n 2 2 0 0 のウレタンアクリレート (B - 2) を得た。

40

【 0 0 7 0 】

(B - 3)

M n 2 0 0 0 のポリプロピレングリコール (P P G 2 0 0 0) と T D I とを N C O / O H が 2 . 0 で反応させ、 N C O 末端プレポリマーを調製した以外は (A - 1) の合成と同様にして、 M n 5 4 0 0 のウレタンアクリレート (B - 3) を得た。

【 0 0 7 1 】

50

(Z - 1)

P P G 3 0 0 0 と I P D I とを N C O / O H が 1 . 5 で反応させ、N C O 末端プレポリマーを調製した以外は (B - 1) の合成と同様にして、M n 1 0 8 0 0 のウレタンアクリレート (Z - 1) を得た。

【 0 0 7 2 】

M n は、W a t e r s 製の A C Q U I T Y A P C R I システムを用い、サンプル濃度 : 0 . 2 質量 % T H F 溶液、注入量 : 2 0 μ L、サンプル温度 : 1 5 、移動相 : T H F、有機溶媒用 X T カラム : 粒子径 2 . 5 μ m、ポアサイズ 4 5 0、カラム内径 4 . 6 $\times$ カラム長 1 5 0 m m + 粒子径 2 . 5 μ m、ポアサイズ 1 2 5、カラム内径 4 . 6 $\times$ カラム長 1 5 0 m m + 粒子径 1 . 7 μ m、ポアサイズ 4 5、カラム内径 4 . 6 $\times$ カラム長 1 5 0 m m、カラム温度 : 4 0、流速 : 0 . 8 m L / 分の条件で測定した。

10

【 0 0 7 3 】

[セカンダリ被覆用の樹脂組成物]

表 1 又は表 2 に示す配合量 (質量部) で、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル化合物、ウレタンアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート (T P G D A)、ビスフェノール A の E O 付加物ジアクリレート (ビスコート # 7 0 0 H V)、エポキシアクリレート (ビスコート # 5 4 0)、及び 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 (O m n i r a d T P O) を混合して、各実施例及び比較例のセカンダリ被覆用の樹脂組成物を作製した。

【 0 0 7 4 】

20

(プライマリ被覆用の樹脂組成物)

ウレタンアクリレート (Z - 1) を 7 0 質量部、ノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレート (S a r t o m e r 製、商品名「 S R 5 0 4 」) を 1 9 質量部、イソボルニルアクリレートを 1 0 質量部、O m n i r a d T P O を 1 質量部混合して、プライマリ被覆用の樹脂組成物を得た。

【 0 0 7 5 】

[光ファイバの作製]

ガラスファイバ 1 3 の外周面に、プライマリ被覆用の樹脂組成物とセカンダリ被覆用の樹脂組成物とをそれぞれ塗布した。次いで、紫外線を照射することでそれぞれの樹脂組成物を硬化し、プライマリ樹脂層 1 4 及びセカンダリ樹脂層 1 5 を備える被覆樹脂層 1 6 を形成し、光ファイバ 1 0 を作製した。プライマリ樹脂層 1 4 の厚さを 3 5 μ m、セカンダリ樹脂層 1 5 の厚さを 2 5 μ m とした。

30

【 0 0 7 6 】

(セカンダリ樹脂層のヤング率)

光ファイバをアセトンとエタノールの混合溶剤に浸漬し、被覆樹脂層のみを筒状に抜き出した。次に、真空乾燥により溶剤を除いた後、2 3 の恒温室にて、引張試験 (引張速度は 1 m m / 分) を行い、2 . 5 % 歪の割線式により求めた応力をセカンダリ樹脂層の断面積で割ることで、セカンダリ樹脂層のヤング率を求めた。

【 0 0 7 7 】

(光ファイバの巻き異常頻度)

40

光ファイバの生産性を評価するため、巻き異常頻度を測定した。線速 1 0 0 0 m / 分で、光ファイバを 5 0 0 k m 巻き替え (5 0 k m $\times$ 1 0 ボビン)、O T D R (光パルス試験器) を用いて、各ボビンの長手の伝送損失を評価した。測定波長は 1 5 5 0 n m とした。P o i n t D i s c o n t i n u i t i e s が 0 . 0 5 d B を超える箇所 (巻き異常頻度) が 5 か所以下 / 5 0 0 k m の光ファイバを合格とした。

【 0 0 7 8 】

50

【表 1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
MB-90 (Mn5000)	2	—	—	—
MB-52 (Mn3000)	—	2	—	—
MB-370 (Mn2300)	—	—	—	2
B-2	35	35	35	35
ビスコート#540	20	20	20	20
TPGDA	32	32	34	32
ビスコート#700	10	10	10	10
Omnirad TPO	1	1	1	1
ヤング率(MPa)	1060	1060	1080	1060
巻き異常頻度	2	5	24	22

10

【 0 0 7 9 】

【表 2】

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 3
A-1	2	—	—	—	0. 1	0. 3	5	10	2	2	
A-2	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-3	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—
A-4	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—
A-5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2
B-1	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—
B-2	35	35	35	35	35	35	35	35	—	—	35
B-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—
ビスコート#540	20	20	20	20	20	20	20	20	10	40	20
TPGDA	32	32	32	32	33. 9	33. 7	29	24	19	38	32
ビスコート#700	10	10	10	10	10	10	10	10	18	—	10
Omnirad TPO	1	1	1	1	1	1	1	1	1	10	1
ヤング率(MPa)	1060	1060	1060	1060	1080	1080	900	710	1110	1000	1060
巻き異常頻度	0	1	2	0	5	2	0	4	0	0	19

20

30

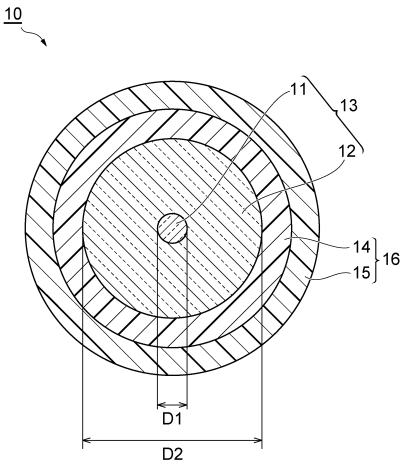
【符号の説明】

【 0 0 8 0 】

- 1 0 光ファイバ
- 1 1 コア
- 1 2 クラッド
- 1 3 ガラスファイバ
- 1 4 プライマリ樹脂層
- 1 5 セカンダリ樹脂層
- 1 6 被覆樹脂層

40

【図面】
【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 3 C 25/1065(2018.01)

F I
G 0 2 B 6/44 3 3 1
C 0 3 C 25/1065

審査官 三村 潤一郎

(56)参考文献

特開 2 0 0 6 - 0 1 0 7 1 7 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 2 3 5 8 1 4 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 4 7 9 8 1 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 7 / 1 0 3 6 5 5 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 3 C 2 5 / 0 0 - 2 5 / 7 0
C 0 8 F 2 9 0 / 0 6
G 0 2 B 6 / 4 4