

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-190717

(P2020-190717A)

(43) 公開日 令和2年11月26日(2020.11.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G 0 2 B 6/02 (2006.01)</b>	G 0 2 B 6/02 3 9 1	2 H 2 5 0
<b>G 0 2 B 6/036 (2006.01)</b>	G 0 2 B 6/02 3 6 6	4 C 1 6 1
<b>A 6 1 B 1/07 (2006.01)</b>	G 0 2 B 6/036	
<b>A 6 1 F 9/007 (2006.01)</b>	A 6 1 B 1/07 7 3 2	
	A 6 1 F 9/007 2 0 0 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 17 頁)		

(21) 出願番号 特願2020-57373 (P2020-57373)  
 (22) 出願日 令和2年3月27日(2020.3.27)  
 (31) 優先権主張番号 特願2019-93374 (P2019-93374)  
 (32) 優先日 令和1年5月17日(2019.5.17)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 日本国(JP)

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. ケブラー

(71) 出願人 000003159  
 東レ株式会社  
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号  
 (72) 発明者 松葉 聡  
 愛知県名古屋市西区堀越1丁目1番1号  
 東レ株式会社愛知工場内  
 (72) 発明者 平本 健二  
 愛知県名古屋市西区堀越1丁目1番1号  
 東レ株式会社愛知工場内  
 (72) 発明者 佐藤 優樹  
 愛知県名古屋市西区堀越1丁目1番1号  
 東レ株式会社愛知工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラスチック光ファイバおよびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】透光性、耐屈曲性および耐久性に優れたプラスチック光ファイバを提供すること。

【解決手段】少なくとも、コアと、第1のクラッドと、第2のクラッドとをこの順に有するプラスチック光ファイバであって、240 における、前記第1のクラッドの溶融粘度 1 と前記第2のクラッドの溶融粘度 2 が、 $200 \text{ Pa} \cdot \text{s} < 1 - 2 < 2000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  の関係を満たすプラスチック光ファイバ、及び該光ファイバの製造方法を提供する。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも、コアと、第 1 のクラッドと、第 2 のクラッドとをこの順に有するプラスチック光ファイバであって、240 における、前記第 1 のクラッドの溶融粘度 1 と前記第 2 のクラッドの溶融粘度 2 が、 $200 \text{ Pa} \cdot \text{s} < 1 - 2 < 2000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  の関係を満たすプラスチック光ファイバ。

## 【請求項 2】

前記第 1 のクラッドの融点  $T_{m1}$  が、前記第 2 のクラッドの融点  $T_{m2}$  よりも低い請求項 1 に記載のプラスチック光ファイバ。

## 【請求項 3】

前記第 1 のクラッドの融点  $T_{m1}$  と前記第 2 のクラッドの融点  $T_{m2}$  が、 $10 < T_2 - T_1 < 40$  の関係を満たす請求項 2 に記載のプラスチック光ファイバ。

## 【請求項 4】

前記第 1 のクラッドの屈折率  $N_1$  が、前記第 2 のクラッドの屈折率  $N_2$  よりも低い請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプラスチック光ファイバ。

## 【請求項 5】

前記第 1 のクラッドの曲げ弾性率  $P_1$  が、前記第 2 のクラッドの曲げ弾性率  $P_2$  よりも小さい請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のプラスチック光ファイバ。

## 【請求項 6】

前記第 1 のクラッドの曲げ弾性率  $P_1$  と前記第 2 のクラッドの曲げ弾性率  $P_2$  が、 $1000 < P_2 - P_1 < 1400 \text{ MPa}$  の関係を満たす請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のプラスチック光ファイバ。

## 【請求項 7】

前記第 1 のクラッドが、  
ヘキサフルオロプロピレン 10 ~ 30 重量%、  
テトラフルオロエチレン 45 ~ 75 重量%、  
弗化ビニリデン 10 ~ 35 重量%、および  
パーフルオロアルキルビニルエーテル類 1 ~ 10 重量%  
を共重合成分とする共重合体からなる請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のプラスチック光ファイバ。

## 【請求項 8】

前記第 2 のクラッドが、少なくとも、  
エチレン 10 ~ 35 重量%、  
テトラフルオロエチレン 45 ~ 69 重量%、および  
ヘキサフルオロプロピレン 20 ~ 45 重量%  
を共重合成分として含む共重合体からなり、  
且つ、前記共重合体がカーボネート基を含有する  
請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のプラスチック光ファイバ。

## 【請求項 9】

前記第 2 のクラッドが、  
エチレン 10 ~ 35 重量%、  
テトラフルオロエチレン 45 ~ 69 重量%  
ヘキサフルオロプロピレン 20 ~ 45 重量%および、下記一般式 (1)  
$$\text{CH}_2 = \text{C} \text{X}^1 (\text{CF}_2)_n \text{X}^2 \quad (1)$$
  
(上記一般式 (1) 中、 $\text{X}^1$  はフッ素原子又は水素原子を示し、 $\text{X}^2$  はフッ素原子、水素原子又は炭素原子を示し、 $n$  は 1 ~ 10 の整数である。)   
で示されるフルオロビニル化合物 0.01 ~ 10 重量%を共重合成分とする共重合体からなる請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のプラスチック光ファイバ。

## 【請求項 10】

前記一般式 (1) で示されるフルオロビニル化合物が、パーフルオロ (1, 1, 5 - トリ

10

20

30

40

50

ハイドロ - 1 - ペンテン) である請求項 9 記載のプラスチック光ファイバ。

【請求項 11】

理論開口数が  $NA = 0.61 \sim 0.65$  である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のプラスチック光ファイバ。

【請求項 12】

前記第 1 のクラッド厚み  $t_1$  と前記第 2 のクラッド厚み  $t_2$  が、 $0.5 < t_1 / t_2 < 2.5$  の関係を満たす請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載のプラスチック光ファイバ。

【請求項 13】

長さが  $0.5 \sim 5.0$  m である請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載のプラスチック光ファイバ。

10

【請求項 14】

クラッドの外層に少なくとも 1 層の被覆層を有する請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載のプラスチック光ファイバ。

【請求項 15】

少なくとも内視鏡と、請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載のプラスチック光ファイバからなる内視鏡用照明を有する内視鏡照明用機器。

【請求項 16】

少なくとも金属プローブと、請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載のプラスチック光ファイバからなる眼科手術用照明を有する眼科手術照明用プローブ。

20

【請求項 17】

少なくとも樹脂系のチューブと、請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載のプラスチック光ファイバからなるカテーテル用照明または光センサーを有する血管用カテーテル。

【請求項 18】

少なくとも、コア材と、第 1 のクラッド材と、第 2 のクラッド材とを用いて、コアと、第 1 のクラッドと、第 2 のクラッドとをこの順に有するプラスチック光ファイバを製造する方法であって、 $240 < \eta_1 < 2000$  Pa $\cdot$ s における、前記第 1 のクラッド材の溶融粘度  $\eta_1$  と前記第 2 のクラッド材の溶融粘度  $\eta_2$  が、 $200 \text{ Pa} \cdot \text{s} < \eta_1 - \eta_2 < 2000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  の関係を満たすである、プラスチック光ファイバの製造方法。

【請求項 19】

延伸倍率  $1.5 \sim 2.5$  倍で延伸する工程を有する請求項 18 に記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラスチック光ファイバおよびその製造方法と、それを用いた内視鏡照明用機器、眼科手術照明用プローブ、血管用カテーテルに関する。

【背景技術】

【0002】

プラスチック光ファイバは加工性、取り扱い性、製造コストなどの面でガラス系光ファイバに比べて優れているので、短距離の光信号伝送、ライトガイドなどに使用されている。

40

【0003】

特に、医療用途で使用される内視鏡照明用プラスチック光ファイバには、複雑な構造を持つ体内器官を通過させるために、可とう性や繰り返し屈曲に対する耐久性が要求される。また、ロボット用導光センサーや、工業機器用光電センサーにおいても、曲げ駆動部が大きいので、優れた屈曲性が要求される。

【0004】

プラスチック光ファイバは、通常コアとクラッドとの 2 層より構成されており、コアにはポリメチルメタクリレート (以下、PMMA と略す) に代表されるように、透明性に優れ耐候性の良好な重合体が一般に使用される。一方、クラッドとしては、コア内部に光を

50

閉じ込めておくために、コアよりも低屈折率であることが必要であり、弗素含有重合体が広く使用されている。

#### 【 0 0 0 5 】

プラスチック光ファイバが可とう性や繰り返し屈曲に対する耐久性を有するためには、このクラッドが柔軟性を有することが重要であり、これによりクラッドにひびが入ったり破断したりせず、コア／クラッド間の界面不整によって引き起こされる伝送損失の上昇も抑制される。

#### 【 0 0 0 6 】

弗素含有重合体を用いたプラスチック光ファイバとして、これまでに、コア、第 1 クラッド、第 2 クラッドの 3 層構造からなるプラスチック光ファイバであって、コアがメチルメタクリレートを主成分とする（共）重合体からなり、該第 1 クラッドは、エチレン 10 ~ 35 重量％、テトラフルオロエチレン 45 ~ 69 重量％、ヘキサフルオロプロピレン 20 ~ 45 重量％、及び、特定構造のフルオロビニル化合物 0 . 01 ~ 10 重量％を含有する共重合体からなるからなるプラスチック光ファイバ（例えば、特許文献 1 参照）、コアと、少なくとも 1 層のクラッドを有するプラスチック光ファイバであって、プラスチック光ファイバの最表層のクラッドが、エチレン 10 ~ 35 重量％、テトラフルオロエチレン 45 ~ 69 重量％、ヘキサフルオロプロピレン 20 ~ 45 重量％、および、特定構造のフルオロビニル化合物フルオロビニル化合物 0 . 01 ~ 10 重量％を共重合成分として含有する共重合体からなるプラスチック光ファイバ（例えば、特許文献 2 参照）、透明樹脂で形成された芯と、前記芯の周囲に形成された少なくとも 1 層の変性フッ素樹脂からなる鞘層と、を有するプラスチック光ファイバ素線であって、前記変性フッ素樹脂が、150 ~ 200 の範囲に融点を有し、屈折率が 1 . 37 ~ 1 . 41 であり、メルトフローインデックスが 5 ~ 100 g / 10 分であり、反応性官能基末端を有するエチレン - テトラフルオロエチレン系共重合体樹脂である、プラスチック光ファイバ素線（例えば、特許文献 3 参照）などが提案されている。

#### 【 先行技術文献 】

#### 【 特許文献 】

#### 【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 0 - 2 3 7 4 1 4 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 1 1 - 8 2 4 0 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 1 0 - 2 8 6 8 3 2 号公報

#### 【 発明の概要 】

#### 【 発明が解決しようとする課題 】

#### 【 0 0 0 8 】

これら従来のプラスチック光ファイバは、可とう性や繰り返し屈曲に対する耐久性が要求される用途では、強度特性が十分でなかったり、界面不整による伝送損失の低下が生じたりする課題が生じた。また、クラッドを 2 層化して耐屈曲性や耐久性向上を図った場合、透光性が損なわれてしまう課題が生じた。

#### 【 0 0 0 9 】

本発明の主な目的は、透光性、耐屈曲性および耐久性に優れたプラスチック光ファイバを提供することにある。

#### 【 課題を解決するための手段 】

#### 【 0 0 1 0 】

本発明は、少なくとも、コアと、第 1 のクラッドと、第 2 のクラッドとをこの順に有するプラスチック光ファイバであって、240 における、前記第 1 のクラッドの溶融粘度  $\eta_1$  と前記第 2 のクラッドの溶融粘度  $\eta_2$  が、 $200 \text{ Pa} \cdot \text{s} < \eta_1 - \eta_2 < 2000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  の関係を満たすプラスチック光ファイバである。

#### 【 発明の効果 】

#### 【 0 0 1 1 】

本発明によれば、透光性、耐屈曲性および耐久性に優れたプラスチック光ファイバが提

10

20

30

40

50

供可能となる。これにより、医療用途の照明や工業用センサー用途に好適な曲げ特性を有したプラスチック光ファイバを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明に係るプラスチック光ファイバおよびそれを用いた内視鏡照明用機器、眼科手術照明用プローブ、血管用カテーテルの好適な実施の形態を具体的に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、目的や用途に応じて種々に変更して実施することができる。

【0013】

本発明の実施の形態に係るプラスチック光ファイバは、少なくとも、コアと、第1のクラッドと、第2のクラッドとをこの順に有するプラスチック光ファイバであって、240における、前記第1のクラッドの溶融粘度  $\eta_1$  と前記第2のクラッドの溶融粘度  $\eta_2$  が、 $200 \text{ Pa} \cdot \text{s} < \eta_1 - \eta_2 < 2000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  である。

10

【0014】

(コア)

本発明の実施の形態に係るプラスチック光ファイバにおいて、コアをなす重合体（ポリマー）としては、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリスチレン、メチルメタクリレート主体の共重合体（例えば、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸、置換スチレン、N-置換マレイミドなどを共重合したもの）、あるいはそれらを高分子反応したグルタル酸無水物、グルタリミドなどの変性重合体などが挙げられる。好ましく用いられる重合体は、メチルメタクリレートを主成分とする重合体、すなわち、ポリマーを構成する繰り返し単位の50モル%以上、好ましく70モル%以上、より好ましく90モル%以上、がメチルメタクリレートに由来する重合体である。

20

【0015】

なお、（メタ）アクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ボルニルメタクリレート、アダマンチルメタクリレートなどが挙げられ、置換スチレンとしては、スチレン、メチルスチレン、-メチルスチレンなどが挙げられ、N-置換マレイミドとしては、N-イソプロピルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-o-メチルフェニルマレイミドなどが挙げられる。

30

【0016】

これら共重合成分は、複数で用いてもよく、これら以外の成分を少量使用してもよい。また、耐酸化防止剤などの安定剤が透光性に悪影響しない量だけ含まれていても構わない。これらの重合体の中で、メチルメタクリレートを主成分とする（共）重合体からなること、特に実質的にPMMAであることが、生産性、透光性、耐環境性などの点から最も好ましい。

【0017】

(クラッド)

本発明の実施の形態に係るプラスチック光ファイバは、コア側に第1のクラッド、その外側に第2のクラッドを有する。2層クラッドとすることにより、第1のクラッドと、第2のクラッドに、各々異なる特性を付与することができる。例えば、第1のクラッドにより、開口数（NA）を大きくし、第2のクラッドにより、耐傷性や耐溶剤性を向上させるなど、2つの特性を両立させることができる。

40

【0018】

本発明の実施の形態に係るプラスチック光ファイバにおいて、240における、第1のクラッドの溶融粘度  $\eta_1$ （ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ）と第2のクラッドの溶融粘度  $\eta_2$ （ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ）は、 $200 \text{ Pa} \cdot \text{s} < \eta_1 - \eta_2 < 2000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  の関係にある。ここで、240における溶融粘度は、クラッドを形成するときの、クラッドを構成する重合体の流動性の指標であり、一般的なプラスチック光ファイバの製造方法におけるクラッド形成方法としての

50

溶融紡糸において、一般的に用いられる紡糸温度の代表値として240 を選択し、240 における溶融粘度に着目した。なお、本発明において重合体の意味は、目的に応じて、重合体の混合物とする態様や他の成分を含有した態様（重合体組成物）とする意味を含む。1 - 2 が200 Pa・s 以下の場合、溶融紡糸の際に、内層クラッドの溶融粘度に比べて外層クラッドの溶融粘度が相対的に大きくなりすぎるため、内層のクラッドが外層のクラッドの応力による影響を受け、透光性が低下する。一方で、1 - 2 が2000 Pa・s 以上の場合、第1のクラッドの溶融粘度が高すぎて、第1のクラッド材を溶融紡糸することができないか、できたとしても、第1のクラッド材の粘度が高すぎて、溶融紡糸のクラッド押し出しポンプ等への負荷が非常に高くなり、ポンプが壊れる可能性が高くなる。

10

#### 【0019】

ファイバの曲げ状態での透光損失をより抑制する観点から、より好ましくは、240 において、 $400 \text{ Pa} \cdot \text{s} < 1 - 2 < 1500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  である。さらに好ましくは、240 において、 $400 \text{ Pa} \cdot \text{s} < 1 - 2 < 1200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  であり、さらに好ましくは、240 において、 $400 \text{ Pa} \cdot \text{s} < 1 - 2 < 1100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  である。

#### 【0020】

ここで、クラッドの溶融粘度は、クラッドを採取し、キャピラリーレオメータを用いて、ダイス径1.0 mm、長さ10 mm、温度200 ~ 270 で10 刻み、せん断速度  $100 \text{ Sec}^{-1}$  の条件で測定することができる。より詳細には、試料投入後、5 分間滞留させ、ピストン降下速度8.23 mm/分（せん断速度  $100 \text{ Sec}^{-1}$ ）にして、ピストン降下量10 mm毎にサンプリングした8点の平均値から算出する。ただし、クラッドを構成する重合体の組成が既知である場合、クラッドの採取が困難であれば、既知の組成の重合体を作製して測定してもよい。

20

#### 【0021】

本発明の実施の形態に係るプラスチック光ファイバにおいて、第1のクラッドの融点  $T_{m1}$  は、第2のクラッドの融点  $T_{m2}$  よりも低いことが好ましい。そうすることで、想定以上の温度に短時間さらされた場合でも、内層を保護することができ、透光性、耐屈曲性をより向上させ、曲げ状態の透光損失をより低減することができる。好ましくは、 $10 < T_{m2} - T_{m1} < 100$  である。 $T_{m2} - T_{m1}$  が10 より大きい、熱保護の効果が高まり、100 未満であると、紡糸条件で適切な粘度での生産が可能となる。より好ましくは、 $10 < T_{m2} - T_{m1} < 40$  である。

30

#### 【0022】

ここで、クラッドの融点は、クラッドを採取し、示差走査熱量計を用いて、ASTM D - 4591 に準拠して、昇温速度  $10 / \text{min}$  にて熱測定を行い、吸熱曲線のピークに当たる温度から求めることができる。ただし、クラッドを構成する重合体の組成が既知である場合、クラッドの採取が困難であれば、既知の組成の重合体を作製して測定してもよい。

#### 【0023】

本発明の実施の形態に係るプラスチック光ファイバにおいて、第1のクラッドの屈折率は、第2のクラッドの屈折率よりも低いことが好ましい。そうすることで、光ファイバの開口数 (NA) が大きくなり、光ファイバの光量や照射範囲を大きくすることができる。第1のクラッドの屈折率は、NA が0.60 以上となる屈折率であることが好ましい。コアが屈折率が1.492 のPMMA である場合、第1のクラッドの屈折率は、1.370 以下であることが好ましく、1.360 以下であることがより好ましい。そうすることで、光量を増やすことができ、また、ファイバの耐屈曲性がより良好になり、透光損失および曲げ状態の透光損失をより抑制することができる。

40

#### 【0024】

ここで、クラッドの屈折率は、クラッドから  $20 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  の試験片を採取し、測定装置としてアッペ屈折率計を使用して、室温25 雰囲気において測定することができる。ただし、クラッドを構成する重合体の組成が既知である場合、クラッドから試

50

験片の採取が困難であれば、既知の組成の重合体を作製し、20mm×8mm×5mmに成形したものを試験片として測定してもよい。

【0025】

本発明の実施の形態に係るプラスチック光ファイバにおいて、第1のクラッドの曲げ弾性率は、第2のクラッドの曲げ弾性率よりも小さいことが好ましい。そうすることで、ファイバの耐摩耗性をより向上させ、耐久性をより向上させることができる。

【0026】

第1のクラッドの曲げ弾性率は、20～70MPaであることが好ましい。一般に、医療用途で使用するプラスチック光ファイバは、体内の細部まで先端を精密に駆動させながら進むため、可とう性や繰り返し屈曲に対する耐久性を有することが好ましい。第1のクラッドの曲げ弾性率が20～70MPaの範囲にあることで、それらの特性をより向上させることができる。第1のクラッドの曲げ弾性率が20MPa以上であると、耐摩耗性を向上させ、耐屈曲性をより向上させることができ、70MPa以下であると、透光損失をより抑制することができる。クラッドの硬さが適切な範囲となり、耐摩耗性と曲げ状態の透光損失抑制の両立効果がより高まるからである。より好ましくは20～60MPaであり、さらに好ましくは、20～50MPaである。

10

【0027】

第2のクラッドの曲げ弾性率は、500～2000MPaであることが好ましい。より好ましくは700～1800MPaであり、さらに好ましくは、800～1600MPaである。500MPa以上であると、耐摩耗性および耐久性がより向上し、1層目クラッドの保護の効果がより大きくなる。2000MPa以下であると、曲げた際に生じる、1層目のクラッドへの応力を低減することができ、曲げ状態の透光損失がより抑制される。

20

【0028】

また、第1のクラッドの曲げ弾性率 $P_1$ と、第2のクラッドの曲げ弾性率 $P_2$ の関係が、 $1000\text{MPa} < P_2 - P_1 < 1400\text{MPa}$ であることが好ましい。 $P_2 - P_1$ が1000MPa以上であると、2層目のクラッドによる応力を1層目のクラッドが緩和させることができ、曲げ状態の透光損失がより抑制される。 $P_2 - P_1$ が1400MPa以下であると、2層目の耐摩耗性および耐久性をより向上させることができ、1層目クラッドの保護の効果がより大きくなる。

【0029】

ここで、「クラッドの曲げ弾性率」の意味は、当該クラッドを構成する重合体の曲げ弾性率の意味であり、後述する方法に拠って求められる。なお、曲げ弾性率は、ASTM D790により測定された値である。より具体的には、クラッドから27mm×13mm×3.1mmの試験片を採取し、応力-曲げ変位曲線において応力印加初期のもっとも傾斜が大きくなった箇所における傾き、すなわち当該箇所における接線から求めることができる。ただし、クラッドを構成する重合体の組成が既知である場合、クラッドから試験片の採取が困難であれば、既知の組成の重合体を作製し、127mm×13mm×3.1mmに成形したものを試験片として測定してもよい。

30

【0030】

一般に、弗化ビニリデン系共重合体は、PMAなどメチルメタクリレートを主成分とする重合体との相溶性が良いため、これらをクラッドに用いたPOF（プラスチックオプティカルファイバー）は、コアとの界面密着性が良く機械特性も良好である。一方、弗化ビニリデン系共重合体はいずれも結晶性の重合体であり、弗化ビニリデン組成が実質的に70～85mol%の範囲内にあると、無色透明性を示す。また、弗化ビニリデン系共重合体をクラッドに用いたPMA系のPOFの開口数は0.50前後である。そこで、開口数の高いPOFを得るためには、さらに屈折率の低い弗素含有率の高いモノマーを共重合することが好ましい。

40

【0031】

そこで、本発明の実施の形態に係るプラスチック光ファイバにおいて、最内層のクラッドは、少なくとも、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンおよび弗化ビニ

50

リデンの３種を共重合成分とする共重合体からなることが好ましい。弗化ビニリデンとテトラフルオロエチレンの共重合体は透明性が高く、さらにヘキサフルオロプロピレンを成分として含むことによって結晶性を抑えることができるので、可とう性を付与することができる。これにより、開口数が高く透光性に優れ、柔軟なプラスチック光ファイバを製造できる。

#### 【００３２】

本発明の実施の形態に係るプラスチック光ファイバの第１のクラッドの特性としては、  
２４０ における溶融粘度が、１０００～３０００Pa・sであり、１００～１８０ の範囲に融点を有し、屈折率が１．３３～１．３８であり、比重が１．６～２．２の範囲であり、曲げ弾性率が、２０～７０MPaであることが好ましい。かかる特性を有する第１

10

#### 【００３３】

第１のクラッドを構成する樹脂において弗化ビニリデンの含有率は、１０～３５重量%であることが好ましく、１４～３０重量%であることがより好ましく、１４～２５重量%であることがさらに好ましい。弗化ビニリデンが１０重量%以上であると、コアとの界面密着性が良くなり、透光性が向上する。また、３５重量%以下であると、弗素含有率の割合が増えるため、クラッドの屈折率が低くなり、高い開口数（高NAとも称する）が得られる。

#### 【００３４】

第１のクラッドは、上記３種の含フッ素モノマーを共重合成分とする共重合体からなることが好ましいが、さらにもう１種類の含フッ素モノマーを含めた、４種を共重合成分とする共重合体とすることで、透明性を維持しつつ、高NAで柔軟性を有したプラスチック光ファイバを得ることができる。

20

#### 【００３５】

本発明の実施の形態に係るプラスチック光ファイバの第１のクラッドは、第１のクラッドを構成する樹脂を得るモノマー成分の総量を１００重量%としたとき、

ヘキサフルオロプロピレン １０～３０重量%

テトラフルオロエチレン ４５～７５重量%

弗化ビニリデン １０～３５重量%

30

パーフルオロアルキルビニルエーテル類 １～１０重量%

から得られる共重合体からなることが好ましい。また、弗素組成重量率は７０～７４%であることがさらに好ましい。この範囲の組成とすることで、プラスチック光ファイバのNAを０．６０～０．６５とすることが簡便にでき、コア／クラッド界面での臨界角が大きいために、曲げによる光量損失を小さくすることができる。また、PMMMAを代表とするコア材料への密着性が良好であり、耐屈曲性などの機械特性、低粘着性、耐熱性を両立したバランス良いプラスチック光ファイバ特性が得られる。

#### 【００３６】

本発明の実施の形態に係るプラスチック光ファイバの第１のクラッドは、第１のクラッドを構成する樹脂を得るモノマー成分の総量を１００重量%としたとき、

40

ヘキサフルオロプロピレン １７～２５重量%

テトラフルオロエチレン ４９～７０重量%

弗化ビニリデン １４～３０重量%

パーフルオロアルキルビニルエーテル類 ２～７重量%

から得られる共重合体であることがより好ましい。またクラッドの弗素組成重量率が７１～７４%であることがより好ましい。

#### 【００３７】

また更に、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンの合計重量に対するヘキサフルオロプロピレンの重量の割合が、０．２５０～０．３６０であることが好ましい。ヘキサフルオロプロピレンは側鎖にトリフルオロメチル基を有しているため、共重合体においては

50



主鎖どうしの分子間力が弱める効果がある。このヘキサフルオロプロピレンの重量の割合を 0.250 以上にするにより、クラッドに柔軟性が付与されるため、コアとの密着性が良くなり、曲げに対して強くなることから、曲げ状態での透光損失をより抑制することができる。また、ヘキサフルオロプロピレンの割合を 0.360 以下とすることにより、クラッドの粘着性が増すことや、低融点化して耐熱性が低下することを抑制できる。

#### 【0038】

本発明の実施の形態に係るプラスチック光ファイバの第 1 のクラッドのメルトフローレート（以下、MFR と略記することがある。）値は、10 ~ 100 g / 10 分（条件：温度 265、荷重 5 kg）の範囲内であることが好ましい。特に好ましい MFR の範囲は、10 ~ 60 g / 10 分である。MFR を上記範囲内とすることで押出が容易となることから、紡糸が円滑に進む。また、コアとの密着性を適度に保つことができ、偏心することなく、プラスチック光ファイバとしての外径変動を抑制することができる。

10

#### 【0039】

本発明の実施の形態に係るプラスチック光ファイバの第 1 のクラッドの厚みは 2 ~ 20  $\mu\text{m}$  であることが好ましい。特に好ましいクラッドの厚みの範囲は、3 ~ 12  $\mu\text{m}$  である。クラッドの厚みを上記範囲内とすることで、プラスチック光ファイバとしての引張り強度が保たれ、可とう性も維持される。

#### 【0040】

本発明の実施の形態に係るプラスチック光ファイバの第 2 のクラッドの特性としては、240 における溶融粘度が、500 ~ 2000 Pa · s であり、150 ~ 200 の範囲に融点を有し、屈折率が 1.36 ~ 1.41 であり、比重が 1.6 ~ 2.2 の範囲であり、曲げ弾性率が 500 ~ 2000 MPa であることが好ましい。さらに好ましくは、800 ~ 1600 MPa である。かかる特性を有する第 2 クラッドは、例えば、後述する好ましい組成の共重合体を用いることにより得ることができる。そのような共重合体としては、カーボネート基を有する構造単位が共重合されたエチレン - テトラフルオロエチレン系共重合体樹脂が挙げられる。

20

#### 【0041】

また、第 2 のクラッドは、第 2 のクラッドを構成する樹脂を得るモノマー成分の総量を 100 重量%としたとき、  
エチレン 10 ~ 35 重量%、  
テトラフルオロエチレン 45 ~ 69 重量%、  
ヘキサフルオロプロピレン 20 ~ 45 重量%  
から得られる共重合体で、カーボネート基を有するものであることが好ましい。

30

#### 【0042】

さらに、  
エチレン 10 ~ 35 重量%、  
テトラフルオロエチレン 45 ~ 69 重量%、  
ヘキサフルオロプロピレン 20 ~ 45 重量%、および下記一般式 (1)  
$$\text{CH}_2 = \text{C} \text{X}^1 (\text{CF}_2)_n \text{X}^2 \quad (1)$$
  
(上記一般式 (1) 中、 $\text{X}^1$  はフッ素原子又は水素原子を示し、 $\text{X}^2$  はフッ素原子、水素原子又は炭素原子を示し、 $n$  は 1 ~ 10 の整数である。) で示されるフルオロビニル化合物 0.01 ~ 10 重量% から得られる共重合体であることが好ましい。第 2 のクラッドは好ましくは係る共重合体から実質的になることが好ましい。

40

#### 【0043】

上記の第 2 のクラッドにおいて、エチレンが 10 重量%以上の場合、成形安定性がより向上する。35 重量%以下の場合、結晶性を低くでき、透明性がより向上する。エチレンの割合は 11 ~ 30 重量%が好ましい。テトラフルオロエチレンが 45 重量%以上の場合、成形安定性がより向上する。69 重量%以下の場合、結晶性を低くでき、透明性がより向上する。ヘキサフルオロプロピレンが 20 重量%以上の場合、柔軟性が向上し、曲げ損

50

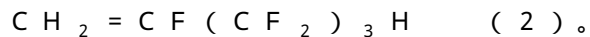
失がより向上する。45重量%以下の場合、粘着性が低下し、被覆層を被覆するときの加工性がより向上する。

【0044】

特に、コアのメチルメタクリレートを主成分とする(共)重合体への密着性や耐熱性に優れた特性を付与するために、上記一般式(1)で示されるフルオロビニル化合物を0.01重量%以上含有することが望ましい。一方、他の共重合成分の含有量との関係から、その含有量は10重量%以下であることが望ましい。

【0045】

上記式(1)で表されるフルオロビニル化合物としては、例えば、 $\text{CH}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{F}$ などが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。特に、パーフルオロ(1,1,5-トリハイドロ-1-ペンテン)である、下記構造式(2)で示されるフルオロビニル化合物が好ましく、プラスチック光ファイバの生産性、コスト、環境性および伝送特性において優れている。



【0046】

また、第2のクラッドの共重合体が、ポリマー鎖末端または側鎖にカルボニル基含有官能基を有する共重合体であると、被覆層との密着性が更に向上する。

【0047】

ここで、カルボニル基含有官能基とは、一般に $-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$ の結合を有するカーボネート基や $-\text{COY}$  [Yはハロゲン元素]の構造を有するカルボン酸ハライド基であり、特に含フッ素カーボネート基( $\text{RF}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{RF}'$ )、またはカルボン酸フルオライド基( $-\text{C}(=\text{O})\text{F}$ )が好ましい。 $\text{RF}$ や $\text{RF}'$ はフッ素基が含まれる官能基、例えばフッ化アルキル基やフッ化ビニリデン基などを表している。また、カルボニル基含有官能基を有することで、耐溶剤性が優れ、プロセス工程での工程適用性が向上する。

【0048】

本発明の実施の形態に係るプラスチック光ファイバは、コアと、第1のクラッドと、第2のクラッドとがこの順に積層された3層芯鞘構造であってもよいし、4層以上の芯鞘構造であってもよい。4層以上の場合、(1)コアと第1のクラッドとの間に追加のクラッドを有する場合、(2)第1のクラッドと第2のクラッドとの間に追加のクラッドを有する場合、(3)第2のクラッドの外側に追加のクラッドを有する場合、などがある。

【0049】

また、第1のクラッドの厚み $t_1$ と第2のクラッドの厚み $t_2$ とが、 $0.5 \leq t_1/t_2 \leq 2.5$ の関係を満たすことが好ましい。 $t_1/t_2$ が0.5以上であると、1層目のクラッド厚みが厚くなり、より光が閉じ込められ、透光損失をより低減することができる。一方、 $t_1/t_2$ が2.5以下であると、2層目のクラッドが厚くなり、より耐傷性に優れる。

【0050】

ここで、クラッドの厚みとは、各々のクラッドについて無作為に選択した4箇所の厚みの平均値を指し、プラスチックファイバの断面を研磨し、顕微鏡を用いて第1のクラッドまたは第2のクラッドの断面を含む領域を拡大観察し、無作為に選択した4点についてクラッドの厚みを測定し、その平均値から算出することができる。

【0051】

本発明の実施の形態に係るプラスチック光ファイバの長さは、0.5~5.0mであることが好ましい。0.5m以上であると、例えば医療機器用途において、体内に導入できる長さを確保することができる。一方、5.0m以内であると、光量を維持することができる。

【0052】

本発明の実施の形態に係るプラスチック光ファイバは、少なくとも、コアと、第1のク

10

20

30

40

50

ラッドと、第2のクラッドとをこの順に接するように有するプラスチック光ファイバであって、240における、前記第1のクラッドの溶融粘度 $\eta_1$ と前記第2のクラッドの溶融粘度 $\eta_2$ が、 $200\text{ Pa}\cdot\text{s} < \eta_1 - \eta_2 < 2000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であるプラスチック光ファイバであることが好ましい。4層以上の芯鞘構造である場合の好ましい構成は、上記(3)の場合である。

#### 【0053】

本発明の実施の形態に係るプラスチック光ファイバの理論開口数(NA)は、 $0.61 \sim 0.65$ であることが好ましく、 $0.62 \sim 0.65$ であることがより好ましい。ここで、理論開口数は、前述の方法により測定したコアとクラッドの屈折率から、下記式により算出することができる。

$$\text{理論開口数} = \left( (\text{コアの屈折率})^2 - (\text{クラッドの屈折率})^2 \right)^{1/2}$$

また、理論開口数は、コアとクラッドの屈折率の選択により、所望の範囲に調整することができる。

#### 【0054】

本発明の実施の形態に係るプラスチック光ファイバの外径は、通常 $0.1 \sim 3\text{ mm}$ 程度であり、目的に応じて適宜選択すればよいが、取扱性などの面から $0.1 \sim 1.5\text{ mm}$ のものが好ましい。

#### 【0055】

本発明の実施の形態に係るプラスチック光ファイバは、一般的な製造法と同様にして製造することができるが、コア材と、第1のクラッド材と、第2のクラッド材とを用いて、コアと、第1のクラッドと、第2のクラッドとをこの順に有するプラスチック光ファイバを製造する方法であって、240における、前記第1のクラッド材の溶融粘度 $\eta_1$ と前記第2のクラッド材の溶融粘度 $\eta_2$ が、 $200\text{ Pa}\cdot\text{s} < \eta_1 - \eta_2 < 2000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ である、プラスチック光ファイバの製造方法であることが好ましい。

#### 【0056】

プラスチック光ファイバの製造方法としては、例えば、コア材とクラッド材とを加熱溶融状態で、同心円状複合用の複合口金から吐出してコア/第1のクラッド/第2のクラッドの3層芯鞘構造を形成させる複合紡糸法が好ましく用いられる。続いて、機械特性を向上させる目的で $1.2 \sim 3$ 倍程度の延伸処理が一般的に行なわれプラスチック光ファイバとなる。延伸倍率が $1.2$ 倍以上であると、クラッドを形成する重合体が配向され、プラスチック光ファイバの強度が増すことから、耐久性をより向上させることができる。延伸倍率は $1.5$ 倍以上がより好ましい。一方、延伸倍率が $3$ 倍以下であると、透光損失をより低減することができる。延伸倍率は $2.5$ 倍以下がより好ましい。

#### 【0057】

本発明の実施の形態に係るプラスチック光ファイバは、更に、ポリエチレン、ポリプロピレンあるいはそれらの共重合体、ブレンド品、有機シラン基を含有するオレフィン系ポリマー、エチレン-酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリ弗化ビニリデン、ナイロン12などのポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ナイロンエラストマー、ポリエステルエラストマーあるいはウレタン樹脂、弗素樹脂、EPM、EPDMといったゴムにより被覆し、少なくとも1層の被覆層を設けたプラスチック光ファイバコードとすることができる。被覆層は1層でも多層でもよく、多層の場合は間にケブラーなどのテンションメンバーを入れてもよい。これらの被覆材には、難燃剤の他、耐酸化防止剤、耐老化剤、UV安定剤などの安定剤などを含んでもよい。なお、被覆層はクロスヘッダダイを使用した溶融押し出し成形法等の公知の方法によって形成することができる。

#### 【0058】

本発明のプラスチック光ファイバおよびプラスチック光ファイバコードは、自動車や航空機、船舶、電車等の移動体内の配線、AV機器、家庭内機器、オフィス機器等の短距離通信用配線、医療用内視鏡照明、眼科手術用照明、腹腔鏡手術用照明、カテーテル用照明、顕微鏡照明、ロボット用導光センサー、工業機器用光電センサー、自動車衝突センサー、壁面装飾用照明、室内照明等の用途に好適に用いることができる。特に、高い開口率と

10

20

30

40

50

適度な柔軟性、また、屈曲に対しても伝送損失を減じ難いという性質を有していることから、医療機器用途に好適であり、より具体的には、内視鏡照明用途、眼科手術用途、カテーテルの用途に好適である。

#### 【0059】

内視鏡照明用途としては、少なくとも内視鏡と、前述のプラスチック光ファイバからなる内視鏡用照明を有する内視鏡照明用機器などが挙げられる。内視鏡照明用機器は、プラスチックや金属の保持部材に、接着剤等によりプラスチック光ファイバを固定して使用することが一般的である。

#### 【0060】

外科手術用途としては、例えば、少なくとも金属プローブと、前述のプラスチック光ファイバからなる眼科手術用照明を有する眼科手術照明用プローブなどが挙げられる。眼科手術照明用プローブは、金属プローブ内にプラスチック光ファイバを挿入し、接着剤により固定することが一般的である。

10

#### 【0061】

カテーテル用途としては、例えば、少なくとも樹脂系のチューブと、前述のプラスチック光ファイバからなるカテーテル用照明および/または光センサーを有する血管用カテーテルなどが挙げられる。カテーテルは、プラスチック製のチューブにプラスチック光ファイバを挿入して使用することが一般的である。

#### 【実施例】

#### 【0062】

以下、本発明を実施例により、更に詳細に説明する。なお、クラッド材料および作製したプラスチック光ファイバの評価は以下の方法で行った。

20

#### 【0063】

組成比：固体<sup>19</sup>F-NMR（Bruker社製AVANCE-NEO-400）とFT-IR（Bio-Rad Digilab製FT-IR）を用いて、各実施例および比較例に用いたクラッド材の組成比を求めた。

#### 【0064】

クラッドの曲げ弾性率：ASTM D790の測定方法を用いた。各実施例および比較例に用いたクラッド材をそれぞれ127mm×13mm×3.1mmに成形し、試験片とした。ASTM D790の測定単位はkg/cm<sup>2</sup>とし、曲げ弾性率は、応力-曲げ変位曲線において応力印加初期のもっとも傾斜が大きくなった箇所での傾き、すなわち当該箇所での接線、から求めた。

30

#### 【0065】

クラッドの屈折率：測定装置としてアッペ屈折率計を使用して、室温25 雰囲気にて、屈折率を測定した。各実施例および比較例に用いたクラッド材をそれぞれ20mm×8mm×5mmに成形し、試験片とした。

#### 【0066】

クラッドの融点：示差走査熱量計RDC220（Seiko Instrument製）を用い、ASTMD-4591に準拠して、各実施例および比較例に記載のクラッド材について、昇温速度10 /minにて熱測定を行い、吸熱曲線のピークに当たる温度を求めた。

40

#### 【0067】

クラッドの熔融粘度：各実施例および比較例に用いたクラッド材を、減圧下で、50×18時間乾燥した。その後、キャピラリーレオメータを用いて、ダイス径1.0mm、長さ10mm、温度200~270 で10 刻み、せん断速度100Sec<sup>-1</sup>の条件で熔融粘度を測定した。試料投入後、5分間滞留させ、ピストン降下速度8.23mm/分（せん断速度100Sec<sup>-1</sup>）にして、ピストン降下量10mm毎にサンプリングし、8点の平均値を求めた。

#### 【0068】

クラッドの厚み：各実施例および比較例により得られたPOFの断面を研磨し、顕微鏡

50

にてクラッドの厚みを4点測定し、その平均値を求めた。

【0069】

ファイバの透光性：各実施例および比較例により得られたファイバについて、ハロゲン平行光（波長650nm、入射NA=0.25）を使用して、30/2mカットバック法により透光性を測定した。透光性は値が小さいほど好ましく、140dB/km以下が好ましい。

【0070】

プラスチック光ファイバの理論開口数：前述の方法により測定したクラッドの屈折率とコアの屈折率1.492から、下記式により理論開口数を算出した。

開口数 =  $\left( (\text{コアの屈折率})^2 - (\text{クラッドの屈折率})^2 \right)^{1/2}$ 。

10

【0071】

耐久性：各実施例および比較例により得られたファイバの一端に175gの荷重をかけ、直径10mmのマンドレルで支持し、その支持点を中心にファイバの他端を角度90°で連続的に屈曲させて、ファイバが切断するまでの回数（破断屈曲回数）を測定した。各々5個のサンプルについて測定し、その平均値を求めた。

【0072】

耐屈曲性：各実施例および比較例により得られたファイバについて、660nmLED（発光ダイオード）を使用して光量を測定した。また、各実施例および比較例により得られたファイバを金属製半径5mmの棒に360度巻きつけ、同様に光量を測定した。曲げ状態の光量から初期の光量を差し引いた値を求め、透光損失とした。透光損失の数値がマイナスであることは、初期の光量に対して曲げ状態の光量が低下したことを意味する。

20

【0073】

[実施例1]

第1のクラッド材として表1の共重合比の弗化ビニリデン（2F）/テトラフルオロエチレン（4F）/ヘキサフルオロプロピレン（6F）/ヘプタフルオロプロピルビニルエーテル共重合体（屈折率1.351）、第2のクラッド材として表1の共重合比のエチレン/テトラフルオロエチレン（4F）/ヘキサフルオロプロピレン（6F）/カルボニル基（カーボネート基）含有フルオロビニル化合物（屈折率1.385）を複合紡糸機に供給した。さらに、連続魂状重合によって製造したPMMMA（屈折率1.492）をコア材として複合紡糸機に供給して、240にてコア、クラッドを芯鞘複合溶融紡糸し、ファイバ径500μm（コア径480μm、第1のクラッド厚み5μm、第2のクラッド厚み4.0μm）のベアフाइバを得た。

30

【0074】

こうして得られたファイバを前記の評価方法により評価し、その結果を表3に示した。表1からわかるように、高開口数であり、透光性、耐久性、耐屈曲性が良好であり、プラスチック光ファイバとして好適なものであった。

【0075】

[実施例2～14、比較例1～5]

クラッド材、クラッド厚み比、延伸倍率を表1～2のとおりに変更した以外は実施例1と同様にしてPOFを得た。これらのPOFを使用して実施例1と同じ評価を行い、その結果を表3に示した。

40

【0076】

【表 1】

【表1】	第1クラッド						第2クラッド						クラッド 厚み比		延伸 倍率
	組成(共重合比) (wt%)	屈折率 N1	融点 Tm1 (°C)	曲げ 弾性率 (MPa)	240°C 溶融粘度 η1 (Pa·s)	組成(共重合比) (wt%)	屈折率 N2	融点 Tm2 (°C)	曲げ 弾性率 (MPa)	240°C 溶融粘度 η2 (Pa·s)	1層目/2層目 (μm)				
実施例 1	2F/4F/6F/ ハ <sup>○</sup> -フルオロプロピル <sup>○</sup> ビニルエーテル =19/56/21/4	1.351	135	35	1880	カーボネート基含有フルオロビニル化合物 =20/54.5/25/0.5	1.385	161	1250	1000	5/4.0		2.0		
実施例 2	2F/4F/6F/ ハ <sup>○</sup> -フルオロプロピル <sup>○</sup> ビニルエーテル =19/59/19/3	1.351	147	49	1550	カーボネート基含有フルオロビニル化合物 =20/54.5/25/0.5	1.385	161	1250	1000	5/4.0		2.0		
実施例 3	2F/4F/6F/ ハ <sup>○</sup> -フルオロプロピル <sup>○</sup> ビニルエーテル =19/56/21/4	1.351	135	35	1880	2F/4F/=74.5/25.5	1.405	135	770	930	5/4.0		2.0		
実施例 4	エチレン/4F/6F/ カーボネート基含有フルオロビニル化合物 =20/54.5/25/0.5	1.385	161	1250	1000	MMA/4FM/5FM = 34/16/50	1.419	無し	1500	710	5/4.0		2.0		
実施例 5	2F/4F/6F/ ハ <sup>○</sup> -フルオロプロピル <sup>○</sup> ビニルエーテル =19/56/21/4	1.351	135	35	1880	MMA/4FM/5FM = 34/16/50	1.419	無し	1500	710	5/4.0		2.0		
実施例 6	2F/4F/6F/ ハ <sup>○</sup> -フルオロプロピル <sup>○</sup> ビニルエーテル =19/56/21/4	1.351	135	35	1880	エチレン/4F/6F/ カーボネート基含有フルオロビニル化合物 =20/54.5/25/0.5	1.385	161	1250	1000	9/4.0		2.0		
実施例 7	2F/4F/6F/ ハ <sup>○</sup> -フルオロプロピル <sup>○</sup> ビニルエーテル =19/56/21/4	1.351	135	35	1880	エチレン/4F/6F/ カーボネート基含有フルオロビニル化合物 =20/54.5/25/0.5	1.385	161	1250	1000	3/4.0		2.0		
実施例 8	2F/4F/6F/ ハ <sup>○</sup> -フルオロプロピル <sup>○</sup> ビニルエーテル =19/56/21/4	1.351	135	35	1880	エチレン/4F/6F/ カーボネート基含有フルオロビニル化合物 =20/54.5/25/0.5	1.385	161	1250	1000	11/4.0		2.0		
実施例 9	2F/4F/6F/ ハ <sup>○</sup> -フルオロプロピル <sup>○</sup> ビニルエーテル =19/56/21/4	1.351	135	35	1880	エチレン/4F/6F/ カーボネート基含有フルオロビニル化合物 =20/54.5/25/0.5	1.385	161	1250	1000	1/4.0		2.0		
実施例 10	2F/4F/6F = 39/41/20	1.364	119	57	2200	エチレン/4F/6F/ カーボネート基含有フルオロビニル化合物 =20/54.5/25/0.5	1.385	161	1250	1000	5/4.0		2.0		
2F:フッ化ビニリデン 4F:テトラフルオロエチレン 6F:ヘキサフルオロエチレン															
MMA:メチルメタクリレート 4FM:テトラフルオロプロピルメタクリレート 5FM:ペンタフルオロプロピルメタクリレート															

2F: フッ化ビニリデン

4F: テトラフルオロエチレン

6F: ヘキサフルオロエチレン

MMA: メチルメタクリレート

4FM: テトラフルオロプロピルメタクリレート

5FM: ペンタフルオロプロピルメタクリレート

【表 2】

【表2】

	第1クラッド						第2クラッド						クラッド厚み比		延伸倍率
	組成(共重合比) (wt%)	屈折率 N1	融点 Tm1 (°C)	曲げ弾性率 (MPa)	240°C 溶融粘度 η1 (Pa・s)	組成(共重合比) (wt%)	屈折率 N2	融点 Tm2 (°C)	曲げ弾性率 (MPa)	240°C 溶融粘度 η2 (Pa・s)	1層目/2層目 (μm)				
											倍				
実施例11	2F/4F/6F=21/59/20	1.359	163	205	2400	カーボネート基含有フルオロビニル化合物 =20/54.5/25/0.5	1.385	161	1250	1000	5/4.0	2.0			
実施例12	エチレン/4F/6F/ カーボネート基含有フルオロビニル化合物 =20/54.5/25/0.5	1.385	161	1250	1000	MMA/4FM/5FM = 34/16/50	1.419	無し	1500	710	5/4.0	2.0			
実施例13	2F/4F/6F/ ハーフフルオロプロピルビニルエーテル =19/56/21/4	1.351	135	35	1880	エチレン/4F/6F/ カーボネート基含有フルオロビニル化合物 =20/54.5/25/0.5	1.385	161	1250	1000	5/4.0	1.0			
実施例14	2F/4F/6F/ ハーフフルオロプロピルビニルエーテル =19/56/21/4	1.351	135	35	1880	エチレン/4F/6F/ カーボネート基含有フルオロビニル化合物 =20/54.5/25/0.5	1.385	161	1250	1000	5/4.0	3.25			
比較例1	2F/4F/6F/ ハーフフルオロプロピルビニルエーテル =19/60/17/4	1.351	155	66	1150	エチレン/4F/6F/ カーボネート基含有フルオロビニル化合物 =20/54.5/25/0.5	1.385	161	1250	1000	5/4.0	2.0			
比較例2	2F/4F/6F/ ハーフフルオロプロピルビニルエーテル =18/61/16/4	1.351	165	80	910	エチレン/4F/6F/ カーボネート基含有フルオロビニル化合物 =20/54.5/25/0.5	1.385	161	1250	1000	5/4.0	2.0			
比較例3	2F/4F/6F/ ハーフフルオロプロピルビニルエーテル =18/61/16/4	1.351	165	80	910	2F/4F/6F/ ハーフフルオロプロピルビニルエーテル =18/61/16/4	1.351	165	80	910	5/4.0	2.0			
比較例4	2F/4F=74.5/25.5	1.405	135	770	930	エチレン/4F/6F/ カーボネート基含有フルオロビニル化合物 =20/54.5/25/0.5	1.385	161	1250	1000	5/4.0	2.0			
比較例5	エチレン/4F/6F/ カーボネート基含有フルオロビニル化合物 =20/54.5/25/0.5	1.385	161	1250	1000	2F/4F/6F/ ハーフフルオロプロピルビニルエーテル =18/61/16/4	1.351	165	80	910	5/4.0	2.0			

2F: フッ化ビニリデン  
4F: テトラフルオロエチレン  
6F: ヘキサフルオロエチレン

MMA: メチルメタクリレート  
4FM: テトラフルオロプロピルメタクリレート  
5FM: ペンタフルオロプロピルメタクリレート

10

20

30

40

50

【表 3】

【表3】

	溶融粘度差 $\eta_1 - \eta_2$ (Pa·s)	融点差 $T_{m2} - T_{m1}$ (°C)	曲げ弾性率差 $P_2 - P_1$ (MPa)	特性評価結果			
				理論 開口数	透光性 (dB/km)	耐久性	耐屈曲性
						破断屈曲 回数 (回)	曲げ状態 透光損失 (dB)
実施例 1	880	26	1215	0.63	133	34500	-0.40
実施例 2	550	14	1201	0.63	135	35000	-0.43
実施例 3	950	0	735	0.63	137	21000	-0.45
実施例 4	290	—	250	0.55	139	23000	-0.89
実施例 5	1170	—	1465	0.63	133	19000	-0.72
実施例 6	880	26	1215	0.63	134	36000	-0.41
実施例 7	880	26	1215	0.63	135	31000	-0.43
実施例 8	880	26	1215	0.63	143	37000	-0.40
実施例 9	880	26	1215	0.63	153	28500	-0.40
実施例 10	1200	42	1193	0.60	141	33000	-0.42
実施例 11	1400	-2	1045	0.62	137	34000	-0.42
実施例 12	290	—	250	0.55	145	13300	-0.55
実施例 13	880	26	1215	0.63	133	15000	-0.40
実施例 14	880	26	1215	0.63	144	34500	-0.40
比較例 1	150	6	1184	0.63	155	32500	-0.44
比較例 2	-90	-4	FALSE	0.63	155	33000	-0.46
比較例 3	0	0	0	0.63	152	26500	-0.45
比較例 4	-70	26	480	0.50	148	20000	-1.1
比較例 5	90	4	-1170	0.55	155	32000	-0.45

10

20

30

40



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H250 AA22 AA30 AA33 AB32 AB33 AB34 AB35 AB38 AB43 AB45  
AB70 AD08 AD14 AD32 AD33 AD35 AD36 AD37 AH04 AH07  
AH08 AH27 AH38 AH50  
4C161 FF46