



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년01월21일
(11) 등록번호 10-2757673
(24) 등록일자 2025년01월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 6/02 (2022.01) A61B 1/07 (2006.01)
A61F 9/008 (2006.01) C08F 214/26 (2006.01)
C08L 27/18 (2006.01) C08L 33/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류
G02B 6/02033 (2013.01)
A61B 1/07 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7024568

(22) 출원일자(국제) 2019년02월13일

심사청구일자 2022년01월03일

(85) 번역문제출일자 2020년08월26일

(65) 공개번호 10-2020-0128006

(43) 공개일자 2020년11월11일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/005070

(87) 국제공개번호 WO 2019/171894

국제공개일자 2019년09월12일

(30) 우선권주장

JP-P-2018-038198 2018년03월05일 일본(JP)

JP-P-2018-137363 2018년07월23일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP08136744 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 10 항

(73) 특허권자

도레이 카부시카가이샤

일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2쵸메 1-1

(72) 발명자

마츠바 사토시

일본국 아이치켄 나고야시 니시쿠 호리코시 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시카가이샤 아이치 코쵸 나이

우메하라 마사아키

일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시카가이샤 시가 지교쵸 나이

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

하영옥

심사관 : 송병준

(54) 발명의 명칭 **플라스틱 광파이버 및 플라스틱 광파이버 코드**

(57) 요약

본 발명은 투광성, 내열성, 내환경성 등이 우수하고, 또한 내굴곡성이 매우 우수한 플라스틱 광파이버를 제공하는 것을 과제로 하는 것이며, 그 해결 수단으로서 코어와, 적어도 1층의 클래드로 이루어지는 플라스틱 광파이버로서, 최내층의 클래드의 굽힘 탄성률이 20~70MPa이며, 또는 최내층의 클래드의 유리 전이 온도가 10℃ 이하이며, 또한 최내층의 클래드의 30℃에 있어서의 저장 탄성률이 $1 \times 10^6 \text{Pa} \sim 4 \times 10^7 \text{Pa}$ 인 것을 특징으로 하는 플라스틱 광파이버라고 하는 것을 제안한다.

(52) CPC특허분류

A61F 9/008 (2013.01)
C08F 214/26 (2013.01)
C08L 27/18 (2013.01)
C08L 33/10 (2013.01)

(72) 발명자

사토 신지

일본국 아이치켄 나고야시 니시쿠 호리코시 1쵸메
1반 1고 도레이 카부시카가이샤 아이치 코쥬 나이
코지마 히데키

일본국 아이치켄 나고야시 니시쿠 호리코시 1쵸메
1반 1고 도레이 카부시카가이샤 아이치 코쥬 나이
사와무라 야스시

일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도
레이 카부시카가이샤 시가 지교쥬 나이

(56) 선행기술조사문헌

JP11153718 A*
JP2006195078 A*
JP2011209487 A*
JP2011221450 A*
KR1020120005434 A
JP2013041060 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

코어와, 적어도 1층의 클래드로 이루어지는 플라스틱 광파이버로서,
 최내층의 클래드의 굽힘 탄성률이 20~70MPa이고,
 최내층의 클래드가
 헥사플루오로프로필렌 17~25중량%,
 테트라플루오로에틸렌 49~70중량%,
 불화비닐리덴 14~30중량%,
 퍼플루오로알킬비닐에테르 2~7중량%를 공중합 성분으로 하는 공중합체로 이루어지고,
 최내층의 클래드에 있어서 테트라플루오로에틸렌과 불화비닐리덴의 합계 중량에 대한 헥사플루오로프로필렌의 중량의 비율이 0.250~0.360이고, 또한 최내층의 클래드의 유리 전이 온도가 -50℃~20℃이며, 또한 최내층의 클래드의 30℃에 있어서의 저장 탄성률이 $1 \times 10^6 \text{ Pa} \sim 4 \times 10^7 \text{ Pa}$ 인 것을 특징으로 하는 플라스틱 광파이버.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 30℃에 있어서의 코어와 최내층의 클래드의 선팽창계수의 차가 $0.1 \times 10^{-4} \sim 3.0 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ 인 플라스틱 광파이버.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
 최내층의 클래드의 굽힘 탄성률이 20~50MPa인 플라스틱 광파이버.

청구항 4

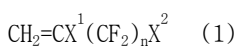
제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 클래드가 불소 조성 중량률이 70~74%인 공중합체로 이루어지며, 개구수(NA)가 0.60~0.65인 플라스틱 광파이버.

청구항 5

제 4 항에 있어서,
 상기 개구수(NA)가 0.62~0.65인 플라스틱 광파이버.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 클래드의 외층에 1층 이상의 클래드를 더 갖고, 최표층의 클래드가,
 에틸렌 10~35중량%,
 테트라플루오로에틸렌 45~69중량%,
 헥사플루오로프로필렌 20~45중량%, 및 식 (1)



(식 중, X^1 은 불소 원자 또는 수소 원자를 나타내고, X^2 는 불소 원자, 수소 원자 또는 탄소 원자를 나타내고, n

은 1~10의 정수이다)

로 나타내어지는 플루오로비닐 화합물 0.01~10중량%를 공중합 성분으로 하는 공중합체로 이루어지는 플라스틱 광파이버.

청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

코어가 폴리머를 구성하는 반복 단위의 50몰% 이상이 메틸메타크릴레이트로부터 유래되는 중합체인 플라스틱 광파이버.

청구항 8

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 플라스틱 광파이버가 내시경 용도, 안과 수술 용도, 또는 카테터 용도인 것을 특징으로 하는 의료 기기 조명용 플라스틱 광파이버.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 내시경이 그 관찰 프로브를 담관 또는 췌관에 삽입할 수 있는 내시경인 의료 기기 조명용 플라스틱 광파이버.

청구항 10

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 플라스틱 광파이버의 외층에 적어도 1층의 피복층을 형성한 플라스틱 광파이버 코드.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 투광성, 내열성, 내환경성 등이 우수하고, 또한 내굴곡성이 매우 우수한 플라스틱 광파이버에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 플라스틱 광파이버는 가공성, 취급성, 제조 비용 등의 면에서 유리계 광파이버에 비해 우수하므로 단거리의 광 신호 전송, 라이트 가이드 등에 사용되어 있다.

[0003] 특히, 의료 용도에서 사용되는 내시경 조명용 플라스틱 광파이버에서는 복잡한 구조를 갖는 체내 기관을 통과시키기 위해서 가요성이나 반복 굴곡에 대한 내구성이 요구된다. 또한, 로봇용 도광 센서나, 공업 기기용 광전 센서에 있어서도 곱힘 구동부가 크므로 우수한 굴곡성이 요구된다.

[0004] 플라스틱 광파이버는 통상 코어와 클래드의 2층으로 구성되어 있으며, 코어에는 폴리메틸메타크릴레이트(이하, PMMA로 약기한다)로 대표되는 바와 같이 투명성이 우수하고, 내후성이 양호한 중합체가 일반적으로 사용된다. 한편, 클래드로서는 코어 내부에 광을 가두어 두기 위해서 코어보다 저굴절률인 것이 필요하며, 불소 함유 중합체가 널리 사용되어 있다.

- [0005] 플라스틱 광파이버가 가요성이나 반복 굴곡에 대한 내구성을 갖기 위해서는 이 클래드가 유연성을 갖고 있는 것이 중요하며, 이에 따라 클래드에 금이 가거나 파단되거나 하지 않고, 코어/클래드 간의 계면 부정에 의해 야기되는 전송 손실의 상승도 억제된다.
- [0006] 불소 함유 중합체로서 대표적인 재료인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)은 가요성을 가진 재료이며, 내약품성이나 내열성을 갖고 있지만 플라스틱 광파이버에 적용하기 위해서는 그 결정성에 의해 불투명해지는 것이 문제가 된다. 그 때문에 통상은 투명성을 확보하기 위해서 2종류 이상의 불소계 재료를 사용한 공중합체가 사용된다.
- [0007] 클래드용의 불소 함유 중합체로서는 일반적으로 하기의 것이 많이 사용되어 있다.
- [0008] (1) 불화비닐리덴/테트라플루오로에틸렌 공중합체(특허문헌 1), 불화비닐리덴/헥사플루오로아세톤 공중합체(특허문헌 2) 등의 불화비닐리덴계 공중합체를 클래드에 사용한 플라스틱 광파이버.
- [0009] (2) 플루오로알킬메타크릴레이트와 메틸메타크릴레이트의 공중합체(특허문헌 3)를 클래드에 사용한 플라스틱 광파이버.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 일본 특허공고 소 63-67164호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 소 61-22305호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허공고 소 43-8978호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 이들 종래의 불소 함유 중합체를 사용하여 플라스틱 광파이버를 제조했을 경우, 가요성이나 반복 굴곡에 대한 내구성이 요구되는 용도에서는 강도 특성이 충분하지 않거나, 계면 부정에 의한 전송 손실의 저하가 발생하거나 하는 문제가 발생했다.
- [0012] 본 발명의 주된 목적은 투광성, 내열성, 내환경성 등이 우수하고, 또한 내굴곡성이 매우 우수한 플라스틱 광파이버를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은 코어와, 적어도 1층의 클래드로 이루어지는 플라스틱 광파이버로서, 최내층의 클래드의 굽힘 탄성률이 20~70MPa인 것을 특징으로 하는 플라스틱 광파이버이다. 또한, 본 발명은 코어와, 적어도 1층의 클래드로 이루어지는 플라스틱 광파이버로서, 최내층의 클래드의 유리 전이 온도가 -50℃~10℃이며, 또한 최내층의 클래드의 30℃에 있어서의 저장 탄성률이 $1 \times 10^6 \text{Pa} \sim 4 \times 10^7 \text{Pa}$ 인 것을 특징으로 하는 플라스틱 광파이버이다.
- [0014] (발명의 효과)
- [0015] 본 발명에 의하면 투광성, 내열성, 내환경성 등이 우수하고, 또한 내굴곡성이 매우 우수한 플라스틱 광파이버가 제공 가능해진다. 이에 따라 의료 용도의 조명이나 공업용 센서 용도에 적합한 굽힘 특성을 가진 플라스틱 광파이버를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하, 본 발명에 의한 플라스틱 광파이버 및 그것을 포함하는 플라스틱 광파이버 코드의 적합한 실시형태를 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시형태에 한정되는 것은 아니고, 목적이나 용도에 따라 여러 가지로 변경해서 실시할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 실시형태에 의한 플라스틱 광파이버는 코어와, 적어도 1층의 클래드로 이루어지는 플라스틱 광파이버이며, 최내층의 클래드의 굽힘 탄성률이 20~70MPa인 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명의 실시형태에 의한 플라

스틱 광파이버는 코어와, 적어도 1층의 클래드로 이루어지는 플라스틱 광파이버이며, 최내층의 클래드의 유리 전이 온도가 $-50^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$ 이며, 또한 최내층의 클래드의 30°C 에 있어서의 저장 탄성률이 $1\times 10^6\text{Pa}\sim 4\times 10^7\text{Pa}$ 이다.

- [0018] (코어)
- [0019] 본 발명의 실시형태에 의한 플라스틱 광파이버에 있어서 코어를 이루는 중합체(폴리머)로서는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 메틸메타크릴레이트 주체의 공중합체(예를 들면, (메타)아크릴산 에스테르, (메타)아크릴산, 치환 스티렌, N-치환 말레이미드 등을 공중합한 것) 또는 그들을 고분자 반응한 글루타르산 무수물, 글루타르이미드 등의 변성중합체 등을 들 수 있다. 바람직하게 사용되는 중합체는 메틸메타크릴레이트를 주성분으로 하는 중합체, 즉 폴리머를 구성하는 반복 단위의 50몰% 이상, 바람직하게 70몰% 이상, 보다 바람직하게 90몰% 이상이 메틸메타크릴레이트로부터 유래되는 중합체이다.
- [0020] 또한, (메타)아크릴산 에스테르로서는 메틸아크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 보르닐메타크릴레이트, 아다만틸메타크릴레이트 등을 들 수 있고, 치환 스티렌으로서 스티렌, 메틸스티렌, α -메틸스티렌 등을 들 수 있고, N-치환 말레이미드로서는 N-이소프로필말레이미드, N-시클로헥실말레이미드, N-메틸말레이미드, N-에틸말레이미드, N-o-메틸페닐말레이미드 등을 들 수 있다.
- [0021] 이들 공중합 성분은 복수로 사용해도 좋고, 이들 이외의 성분을 소량 사용해도 좋다. 또한, 내산화방지제 등의 안정제가 투광성에 악영향을 끼치지 않을 양만큼 포함되어 있어도 상관없다. 이들 중합체 중에서 실질적으로 PMMA인 것이 생산성, 투광성, 내환경성 등의 점으로부터 가장 바람직하다.
- [0022] (클래드)
- [0023] 본 발명의 실시형태에 의한 플라스틱 광파이버에 있어서 최내층의 클래드는 그 굽힘 탄성률이 $20\sim 70\text{MPa}$ 이며, 또는 최내층의 클래드는 그 유리 전이 온도가 $-50^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$ 이며, 또한 30°C 에 있어서의 저장 탄성률이 $1\times 10^6\text{Pa}\sim 4\times 10^7\text{Pa}$ 이다. 여기에서 최내층의 클래드란 클래드를 1층 가질 경우에는 상기 클래드를 가리키고, 클래드가 복수층으로 형성될 경우에는 그 중에서 가장 내측에 위치하는 클래드를 가리킨다.
- [0024] 또한, 여기에서 「클래드의 굽힘 탄성률」의 의미는 상기 클래드를 구성하는 중합체의 굽힘 탄성률의 의미이며, 후술하는 방법에 의해 구해진다. 또한, 「클래드의 유리 전이 온도」의 의미는 상기 클래드를 구성하는 중합체의 유리 전이 온도의 의미이며, 「클래드의 30°C 에 있어서의 저장 탄성률」의 의미는 상기 클래드를 구성하는 중합체의 30°C 에 있어서의 저장 탄성률의 의미이며, 후술하는 방법에 의해 구해진다. 또한, 본 발명에 있어서 중합체의 의미는 목적에 따라 중합체의 혼합물로 하는 실시형태나 다른 성분을 함유한 실시형태(중합체 조성물)로 하는 의미를 포함한다.
- [0025] 최내층의 클래드의 굽힘 탄성률은 $20\sim 70\text{MPa}$ 의 범위이며, 바람직하게는 $20\sim 50\text{MPa}$ 이다. 20MPa 미만이면 클래드가 지나치게 유연해져서 클래드가 스크래치가 생기기 쉬워진다. 또한, 70MPa 보다 크면 클래드가 단단해져서 굽힘 상태의 투광 손실이 악화된다.
- [0026] 일반적으로 의료 용도에서 사용되는 플라스틱 광파이버는 체내의 세부까지 선단을 정밀하게 구동시키면서 진행하기 때문에 가요성이나 반복 굴곡에 대한 내구성을 갖는 것이 매우 중요하다. 최내층의 클래드의 굽힘 탄성률이 $20\sim 70\text{MPa}$ 의 범위에 있음으로써 그들의 특성을 만족할 수 있다. 또한, 굽힘 탄성률은 ASTM D790에 의해 측정된 값이다. ASTM D790의 대표적인 시험편으로서의 사이즈가 $127\text{mm}\times 13\text{mm}\times 3.1\text{mm}$ 인 것을 사용한다. ASTM D790의 측정 단위는 kg/cm^2 로 하고, 굽힘 탄성률은 응력-굽힘 변위 곡선에 있어서 응력 인가 초기의 가장 경사가 커진 개소에서의 기울기, 즉 상기 개소에서의 접선으로부터 구한다.
- [0027] 또한, 의료 용도에서 사용되는 플라스틱 광파이버는 체내에 투입했을 경우에 인간의 체온보다 약간 낮은 30°C 부근의 온도가 된다. 그 때문에 특히 이 온도 부근에 있어서 가요성이나 반복 굴곡에 대한 내구성을 갖는 것이 중요하다. 그때 클래드와 코어 재료의 밀착성을 확보하기 위해서는 클래드에 고무 탄성을 갖고 있는 것이 중요하며, 그 때문에 최내층의 클래드의 유리 전이 온도는 30°C 이하인 것이 바람직하고, 20°C 이하인 것이 특히 바람직하다. 또한, 클래드의 저융점화를 억제하기 위해서 -50°C 이상인 것이 바람직하다. 또한, 유리 전이 온도는 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 JIS K 7121-1987에 기재된 방법으로 승온 레이트를 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에 의해 측정함으로써 얻어진다.
- [0028] 또한, 최내층의 클래드의 30°C 에 있어서의 저장 탄성률은 $1\times 10^6\text{Pa}\sim 4\times 10^7\text{Pa}$ 인 것이 가요성을 갖는 점에서 바람

직하고, $1 \times 10^7 \text{Pa} \sim 4 \times 10^7 \text{Pa}$ 인 것이 더 바람직하다. 30℃에 있어서의 저장 탄성률을 $1 \times 10^6 \text{Pa}$ 이상으로 함으로써 클래드의 접착성이 증가해서 파이버끼리가 접착하는 것을 방지하고, 피복층을 피복할 때의 가공성도 향상시킬 수 있다. 30℃에 있어서의 저장 탄성률을 $4 \times 10^7 \text{Pa}$ 이하로 함으로써 클래드의 유연성이 향상되고, 구부렸을 때에 클래드에 금이 가거나 파단이 일어나기 쉬워지는 것을 방지한다. 또한, 코어와 클래드 사이의 계면 부정도 발생하기 어려워 플라스틱 광파이버를 구부렸을 때의 전송 손실이 상승하는 것도 방지한다.

[0029] 또한, 플라스틱 광파이버의 주위 온도 변화의 영향을 받지 않게 하기 위해서도 최내층의 클래드의 25℃~40℃에 있어서의 저장 탄성률이 $1 \times 10^6 \text{Pa} \sim 4 \times 10^7 \text{Pa}$ 인 것이 바람직하고, 15℃~70℃에 있어서의 저장 탄성률이 $1 \times 10^6 \text{Pa} \sim 4 \times 10^7 \text{Pa}$ 인 것이 더 바람직하다.

[0030] 또한, 최내층 이외의 클래드에 있어서도 상술한 범위의 저장 탄성률을 갖고 있는 것이 바람직하다. 즉, 최내층 이외의 층의 임의의 층인 클래드의 30℃에 있어서의 저장 탄성률은 $1 \times 10^6 \text{Pa} \sim 4 \times 10^7 \text{Pa}$ 인 것이 바람직하고, $1 \times 10^7 \text{Pa} \sim 4 \times 10^7 \text{Pa}$ 인 것이 더 바람직하다. 또한, 25℃~40℃에 있어서의 저장 탄성률이 $1 \times 10^6 \text{Pa} \sim 4 \times 10^7 \text{Pa}$ 인 것이 바람직하고, 15℃~70℃에 있어서의 저장 탄성률이 $1 \times 10^6 \text{Pa} \sim 4 \times 10^7 \text{Pa}$ 인 것이 더 바람직하다.

[0031] 또한, 저장 탄성률은 측정 대상의 클래드의 층을 구성하는 중합체의 시료를 사용하여 프레스 성형기에 의해 210℃에서 5분 가열한 후 실온으로 냉각하고, 사이즈 2.5cm×0.4cm, 두께 1.4mm의 시험편으로 성형한 후 동적 점탄성 측정 장치(DMA)를 사용하여 JIS K 7161-1994에 기재된 인장력 시험법에 의해 측정된 값이다.

[0032] 본 발명의 실시형태에 의한 플라스틱 광파이버는 또한 30℃에 있어서의 코어와 최내층의 클래드의 선펡창계수의 차가 $0.1 \times 10^{-4} \sim 3.0 \times 10^{-4} / \text{℃}$ 인 것이 바람직하다. 이에 따라 미소한 온도 변화에 의한 코어와 클래드의 계면 변형이 억제되어 코어와 클래드의 밀착성도 유지된다. 또한, 선펡창계수는 측정 대상의 클래드의 층을 구성하는 중합체의 시료를 사용하여 프레스 성형기에 의해 210℃에서 5분 가열한 후 실온으로 냉각하고, 사이즈 2.5cm×0.4cm, 두께 5mm의 시험편으로 성형한 후 열분석 장치(TMA)를 사용하여 JIS K 7197-1991에 기재된 압축 모드에서의 측정 방법에 의해 측정된 값이다.

[0033] 일반적으로 불화비닐리덴계 공중합체는 PMMA 등 메틸메타크릴레이트를 주성분으로 하는 중합체와의 상용성이 좋기 때문에 이들을 클래드에 사용한 POF(플라스틱 옵티컬 파이버)는 코어와의 계면 밀착성이 좋아 기계 특성도 양호하다. 그러나 그들 불화비닐리덴계 공중합체는 모두 결정성의 중합체이기 때문에 불화비닐리덴 조성이 실질적으로 70~85몰%로 한정된 범위 내에서 밖에 무색 투명성을 나타내지 않는다. 또한, 불화비닐리덴계 공중합체를 클래드에 사용한 PMMA계의 POF의 개구수는 0.50 전후이며, 개구수 업은 요망할 수 없다. 그래서 개구수가 높은 POF를 얻기 위해서는 추가로 굴절률이 낮은 불소 함유율이 높은 모노머를 공중합할 필요가 있다.

[0034] 그래서 본 발명의 실시형태에 의한 플라스틱 광파이버에 있어서 최내층의 클래드는 적어도 헥사플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸렌, 및 불화비닐리덴의 3종을 공중합 성분으로 하는 공중합체로 이루어지는 것이 바람직하다. 불화비닐리덴과 테트라플루오로에틸렌의 공중합체는 투명성이 높고, 또한 헥사플루오로프로필렌을 성분으로서 포함함으로써 결정성을 억제할 수 있으므로 가요성을 부여할 수 있다. 이에 따라 개구수가 높아 투광성이 우수하고, 유연한 플라스틱 광파이버를 제조할 수 있다.

[0035] 최내층의 클래드를 구성하는 수지에 있어서 불화비닐리덴의 함유율은 10~35중량%인 것이 바람직하고, 14~30중량%인 것이 보다 바람직하고, 14~25중량%인 것이 더 바람직하다. 불화비닐리덴이 10중량% 이상이면 코어와의 계면 밀착성이 좋아져 투광성이 향상된다. 또한, 35중량% 이하이면 불소 함유율의 비율이 증가되기 때문에 클래드의 굴절률이 낮아져 높은 개구수(고NA라고도 칭한다)가 얻어진다.

[0036] 최내층의 클래드는 상기 3종의 함불소 모노머를 공중합 성분으로 하는 공중합체로 이루어지는 것이 바람직하지만, 또한 벌써 1종류의 함불소 모노머를 포함시킨 4종을 공중합 성분으로 하는 공중합체로 함으로써 투명성을 유지하면서 고NA이며, 유연성을 가진 플라스틱 광파이버를 얻을 수 있다.

[0037] 본 발명의 실시형태에 의한 플라스틱 광파이버 최내층의 클래드는 최내층의 클래드를 구성하는 수지를 얻는 모노머 성분의 총량을 100중량%로 했을 때,

[0038] 헥사플루오로프로필렌 10~30중량%

[0039] 테트라플루오로에틸렌 45~75중량%

- [0040] 불화비닐리덴 10~35중량%
- [0041] 퍼플루오로알킬비닐에테르류 1~10중량%
- [0042] 로부터 얻어지는 공중합체로 이루어지는 것이 바람직하다. 또한, 불소 조성 중량률은 70~74%인 것이 더 바람직하다. 이 범위의 조성으로 함으로써 플라스틱 광파이버의 개구수(NA)를 0.60~0.65로 하는 것을 간편하게 할 수 있고, 코어/클래드 계면에서의 임계각이 크기 때문에 굽힘에 의한 광량 손실을 작게 할 수 있다. 또한, PMMA를 대표로 하는 코어 재료로의 밀착성이 양호하며, 내굴곡성 등의 기계 특성, 저점착성, 내열성을 양립한 밸런스 좋은 플라스틱 광파이버 특성이 얻어진다.
- [0043] 본 발명의 실시형태에 의한 플라스틱 광파이버 최내층의 클래드는 최내층의 클래드를 구성하는 수지를 얻는 모노머 성분의 총량을 100중량%로 했을 때,
- [0044] 헥사플루오로프로필렌 17~25중량%
- [0045] 테트라플루오로에틸렌 49~70중량%
- [0046] 불화비닐리덴 14~30중량%
- [0047] 퍼플루오로알킬비닐에테르류 2~7중량%
- [0048] 로부터 얻어지는 공중합체인 것이 보다 바람직하다. 또한, 클래드의 불소 조성 중량률이 71~74%인 것이 보다 바람직하고, 플라스틱 광파이버의 개구수(NA)가 0.61~0.65인 것이 보다 바람직하다. 더 바람직한 NA는 0.62~0.65이다. 더 바람직하게는 0.62 이상이다.
- [0049] 또한, 테트라플루오로에틸렌과 불화비닐리덴의 합계 중량에 대한 헥사플루오로프로필렌의 중량의 비율이 0.250~0.360인 것이 바람직하다. 헥사플루오로프로필렌은 측쇄에 트리플루오로메틸기를 갖고 있기 때문에 공중합체에 있어서는 주쇄끼리의 분자력을 약화시키는 효과가 있다. 이 헥사플루오로프로필렌의 중량의 비율을 0.250 이상으로 함으로써 클래드에 유연성이 부여되기 때문에 코어와의 밀착성이 좋아져 굽힘에 대해서 강해진다. 또한, 헥사플루오로프로필렌의 비율을 0.360 이하로 함으로써 클래드의 점착성이 증가하는 것이나, 저융점 화되어 내열성이 저하되는 것을 억제할 수 있다. 테트라플루오로에틸렌과 불화비닐리덴의 합계 중량에 대한 헥사플루오로프로필렌의 중량의 비율로서 보다 바람직한 범위는 0.260~0.300이며, 또한 바람직한 범위는 0.270~0.290이다. 상기와 같이 최내층의 클래드를 구성하는 수지의 조성을 바람직하게 조정함으로써 최내층의 클래드의 유리 전이 온도가 10℃ 이하이며, 30℃에 있어서의 저장 탄성률이 $1 \times 10^6 \text{ Pa} \sim 4 \times 10^7 \text{ Pa}$ 인 범위로 하는 것이 용이해진다.
- [0050] 본 발명의 실시형태에 의한 플라스틱 광파이버의 최내층의 클래드의 멜트 플로우 레이트(이하, MFR이라고 약기 하는 경우가 있다)값은 10~100g/10분(조건: 온도 265℃, 하중 5kg, 오리피스 지름 2mm, 길이 8mm)의 범위 내인 것이 바람직하다. 특히 바람직한 MFR의 범위는 20~60g/10분이다. MFR을 상기 범위 내로 함으로써 압출이 용이해지는 점에서 방사가 원활하게 진행된다. 또한, 코어와의 밀착성을 적절하게 유지할 수 있어 편심되는 일 없이 플라스틱 광파이버로서의 외경 변동을 억제할 수 있다.
- [0051] 본 발명의 실시형태에 의한 플라스틱 광파이버의 최내층의 클래드의 두께는 2~20 μm 인 것이 바람직하다. 특히 바람직한 클래드의 두께의 범위는 5~12 μm 이다. 클래드의 두께를 상기 범위 내로 함으로써 플라스틱 광파이버로서의 인장 강도가 유지되고, 가요성도 유지된다.
- [0052] 또한, 상기 클래드의 외측에 추가로 1층 이상의 클래드를 가져도 좋다. 최표층의 클래드의 특성으로서는 150~200℃의 범위에 용점을 갖고, 굴절률이 1.37~1.41이며, 비중이 1.6~1.9의 범위이며, 굽힘 탄성률이 1000~1500MPa이며, 시어 D 경도가 50~90인 것이 바람직하다. 그러한 중합체로서는 카보네이트기를 갖는 구조 단위가 공중합된 에틸렌-테트라플루오로에틸렌계 공중합체 수지를 들 수 있다. 또한, 최표층의 클래드는 최표층의 클래드를 구성하는 수지를 얻는 모노머 성분의 총량을 100중량%로 했을 때,
- [0053] 에틸렌 10~35중량%,
- [0054] 테트라플루오로에틸렌 45~69중량%,
- [0055] 헥사플루오로프로필렌 20~45중량%, 및 식 (1)
- [0056] $\text{CH}_2=\text{CX}^1(\text{CF}_2)_n\text{X}^2$ (1)

- [0057] (식 중, X^1 은 불소 원자 또는 수소 원자를 나타내고, X^2 는 불소 원자, 수소 원자 또는 탄소 원자를 나타내고, n은 1~10의 정수이다)
- [0058] 로 나타내어지는 플루오로비닐 화합물 0.01~10중량%
- [0059] 로부터 얻어지는 공중합체인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는
- [0060] $CH_2=CF(CF_2)_3H$
- [0061] 로 나타내어지는 플루오로비닐 화합물 0.01~10중량%를 공중합 성분으로 하는 공중합체를 함유하는 것이다. 최표층의 클래드는 바람직하게는 이러한 공중합체로부터 실질적으로 이루어지는 것이 바람직하다. 또한, 최표층의 클래드란 클래드를 1층 가질 경우에는 상기 클래드를 가리키고, 클래드를 2층 이상 가질 경우에는 그중에서 가장 외측에 위치하는 클래드를 가리킨다.
- [0062] 상기 최표층의 클래드에 있어서 에틸렌이 10중량% 미만일 경우 성형 안정성이 저하될 경우가 있다. 35중량%를 초과할 경우 결정성이 높아지며, 투명성이 저하되고, 전송 특성이 저하될 경우가 있다. 에틸렌의 비율은 11~30중량%가 바람직하다. 테트라플루오로에틸렌이 45중량% 미만일 경우 성형 안정성이 저하될 경우가 있다. 69중량%를 초과할 경우 결정성이 높아지며, 투명성이 저하되고, 전송 특성이 저하될 경우가 있다. 또한, 용점이 높아지며, 광파이버의 방사 온도 부근에서의 유동성이 저하될 경우가 있다. 헥사플루오로프로필렌이 20중량% 미만일 경우 유연성이 저하되고, 굽힘 손실이 저하될 경우가 있다. 45중량%를 초과할 경우 점착성이 증가하기 때문에 피복층을 피복할 때의 가공성이 저하될 경우가 있다.
- [0063] 특히, 코어의 메틸메타크릴레이트를 주성분으로 하는 (공)중합체로의 밀착성이나 내열성이 우수한 특성을 부여하기 위해서 상기 식 (1)로 나타내어지는 플루오로비닐 화합물을 0.01~10중량% 함유하는 것이 바람직하다. 한편, 다른 공중합 성분의 함유량과의 관계로부터 그 함유량은 10중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0064] 또한, 최표층의 클래드의 공중합체가 폴리머쇄 말단 또는 측쇄에 카르보닐기 함유 관능기를 갖는 공중합체이면 클래드가 1층일 경우에는 코어의 메틸메타크릴레이트를 주성분으로 하는 (공)중합체나 피복층과의 밀착성이 더 향상되고, 또한 2층 이상의 클래드에 있어서의 최표층인 경우에는 피복층과의 밀착성이 더 향상된다.
- [0065] 여기에서 카르보닐기 함유 관능기란 일반적으로 $-OC(=O)O-$ 의 결합을 갖는 카보네이트기나 $-COY$ [Y는 할로젠 원소]의 구조를 갖는 카르복실산 할라이드기이며, 특히 할불소 카보네이트기($RF-O-C(=O)-RF'$), 또는 카르복실산 플루오라이드기($-C(=O)F$)가 바람직하다. RF나 RF'는 불소기가 포함되는 관능기, 예를 들면 불화알킬기나 불화비닐리덴기 등을 나타내고 있다.
- [0066] 또한, 보호층으로서 불화비닐리덴/테트라플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴/헥사플루오로아세톤 공중합체, 불화비닐리덴호모폴리머 등의 불화비닐리덴계 (공)중합체, 또는 코어와 마찬가지로 메틸메타크릴레이트 주체의 (공)중합체, 나일론 12 등의 중합체를 2~100 μ m 정도 씩운 구조로 해도 상관없다. 이 보호층은, 예를 들면 카본 블랙 등의 안료를 넣어서 착색하는 것도 가능하다.
- [0067] 본 발명의 실시형태에 의한 플라스틱 광파이버는 일반적인 제조법과 마찬가지로 해서 제조할 수 있다. 예를 들면, 코어재와 클래드재를 가열 용융 상태하에서 동심원형상 복합용의 복합 꼭지쇠로부터 도출해서 코어/클래드의 2층 심초 구조를 형성시키는 복합 방사법이 바람직하게 사용된다. 계속해서, 기계 특성을 향상시키는 목적으로 1.2~3배 정도의 연신 처리가 일반적으로 행해져서 플라스틱 광파이버가 된다. 이 플라스틱 광파이버의 외경은 통상 0.1~3mm 정도이며, 목적에 따라서 적당히 선택하면 좋지만 취급성 등의 면으로부터 0.5~1.5mm인 것이 바람직하다. 또한, 보호층을 형성할 경우에도 공지의 방법에 의해 제조할 수 있지만 3층 동시의 복합 방사법이 바람직하게 사용된다.
- [0068] 본 발명의 실시형태에 의한 플라스틱 광파이버에는 또한 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 그들의 공중합체, 블렌드품, 유기 실란기를 함유하는 올레핀계 폴리머, 에틸렌-아세트산 비닐, 폴리염화비닐, 폴리불화비닐리덴, 나일론 12 등의 폴리아미드 수지, 폴리에스테르 수지, 나일론엘라스토머, 폴리에스테르엘라스토머 또는 우레탄 수지, 불소 수지라는 수지에 의해 피복되고, 코드로 할 수 있다. 피복층은 1층이어도 다층이어도 좋고, 다층일 경우에는 사이에 케블러 등의 텐션 멤버를 넣어도 좋다. 이들 피복재에는 난연제 외 내산화방지제, 내노화제, UV 안정제 등의 안정제 등을 포함해도 좋다. 또한, 피복층은 크로스 헤더 다이를 사용한 용융 압출 성형법 등의 공지의 방법에 의해 형성할 수 있다.
- [0069] 본 발명의 플라스틱 광파이버 및 플라스틱 광파이버 코드는 자동차나 항공기, 선박, 전차 등의 이동체 내의 배

선, AV 기기, 가정 내 기기, 오피스 기기 등의 단거리 통신용 배선, 의료용 내시경 조명, 카테터용 조명, 현미경 조명, 로봇용 도광 센서, 공업 기기용 광전 센서, 자동차 충돌 센서, 벽면 장식용 조명, 실내 조명 등의 용도에 적합하게 사용할 수 있다. 특히, 높은 개구율과 적당한 유연성, 또한 굴곡에 대해서도 전송 손실을 감소하기 어렵다고 하는 성질을 갖고 있는 점에서 내시경 용도, 안과 수술 용도, 카테터의 용도에 적합하며, 특히 담관이나 췌관이라는 미세한 조직에 사용하는 내시경의 용도에 적합하다.

- [0070] (실시예)
- [0071] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더 상세하게 설명한다. 또한, 클래드 재료 및 제작한 플라스틱 광파이버의 평가는 이하의 방법으로 행했다.
- [0072] 조성비: 고체 ¹⁹F NMR(Bruker Japan K.K.제 AVANCE NEO 400)을 사용해서 구했다.
- [0073] 비중: ASTM D792의 측정 방법을 사용했다.
- [0074] 시어 D 경도: ASTM D2240의 측정 방법을 사용했다.
- [0075] 굽힘 탄성률: ASTM D790의 측정 방법을 사용했다. 시험편의 사이즈는 127mm×13mm×3.1mm로 했다. ASTM D790의 측정 단위는 kg/cm²로 하고, 굽힘 탄성률은 응력-굽힘 변위 곡선에 있어서 응력 인가 초기의 가장 경사가 커진 개소에서의 경사, 즉 상기 개소에서의 접선으로부터 구했다.
- [0076] 굴절률: 측정 장치로서 아베 굴절률계를 사용하여 실온 25℃ 분위기에서 측정했다.
- [0077] 투광성: 할로겐 평행광(파장 650nm, 입사 NA=0.25)을 사용해서 30/2m 컷백법에 의해 측정했다.
- [0078] 연속 굴곡 파단 횟수: 파이버의 일단에 500g의 하중을 가하고, 직경 30mmφ의 맨드릴에 의해 지지하고, 그 지지점을 중심으로 파이버의 타단을 각도 90° 로 연속적으로 굴곡시켜서 파이버가 절단될 때까지의 횟수를 측정했다(n=5의 평균값).
- [0079] 굽힘 상태의 투광 손실: 발광 파장 660nm의 LED(발광 다이오드)를 사용하고, 금속제 반경 5mm의 봉에 360℃ 권취했을 때의 광량을 측정하고, 그 전후에서의 감소량을 지표로 했다.
- [0080] 염회 후의 투광 손실: 발광 파장 660nm의 LED(발광 다이오드)를 사용하고, 시험 길이 200mm의 파이버의 양단을 클램프에 의해 유지해서 시계 방향, 반 시계 방향으로 180° 씩 500,000회 비틀어 주고, 그 전후에서의 광량의 감소량을 지표로 했다.
- [0081] 내열성: 고온 오븐(TABAI Espec Corp.제 PHH-200) 내에 시험 길이 28m의 파이버(양 말단 각 1m는 오븐 외)를 85℃, 500시간 투입하고, 시험 전후의 광량을 측정해서 그 변화량을 지표로 했다(n=3의 평균값. 마이너스는 광량 다운을 나타낸다).
- [0082] 저장 탄성률: 시료를 프레스 성형기(Imoto machinery Co., LTD.제 IMC-1AE4)를 사용해서 210℃에서 5분 가열한 후 실온으로 냉각하고, 사이즈 2.5cm×0.4cm, 두께 1.4mm로 성형하고, 동적 점탄성 측정 장치(IT Measurement Control Co., Ltd.제 DVA-200)에 의해 JIS K 7161-1994에 준거하여 30℃의 저장 탄성률을 측정했다.
- [0083] 유리 전이 온도(Tg): 시차 주사 열량 측정 장치(DSC)를 사용해서 측정했다. 승온 속도는 10℃/분으로 행했다. 또한, 유리 전이 온도는 저온측의 베이스라인을 고온측으로 연장한 직선과 유리 전이의 계단형상 변화 부분의 곡선의 구배가 최대가 되는 것 같은 점에서 그은 접선과의 교점으로 했다.
- [0084] 선팽창계수: 시료를 프레스 성형기(Imoto machinery Co., LTD.제 IMC-1AE4)를 사용해서 210℃에서 5분 가열한 후 실온으로 냉각하고, 사이즈 2.5cm×0.4cm, 두께 5mm로 성형하고, 열분석 장치(Hitachi High-Tech Science Corporation제 EXSTAR TMA/SS6100)에 의해 JIS K 7197-1991에 준거하여 선팽창계수를 측정했다.
- [0085] [실시예 1]
- [0086] 클래드재료로서 표 1의 공중합비의 불화비닐리덴(2F)/테트라플루오로에틸렌(4F)/헥사플루오로프로필렌(6F)/헵타플루오로프로필비닐에테르 공중합체(굴절률 1.360, 불소 함유율 71.7%)를 복합 방사기에 공급했다. 또한, 연속 피상 중합에 의해 제조한 PMMA(굴절률 1.492)를 코어재료로서 복합 방사기에 공급하고, 240℃에서 코어, 클래드를 심초 복합 용융 방사하여 파이버 지름 1000μm(코어 지름 980μm, 클래드 두께 10.0μm)의 베어 파이버를 얻었다.
- [0087] 이렇게 해서 얻어진 POF를 상기 평가 방법에 의해 평가하고, 그 결과를 표 1에 나타냈다. 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이 고개구수이며, 투광성, 반복 굴곡성, 굽힘 특성, 염회 특성, 내열성이 양호하며, 플라스틱 광파이

버로서 적합한 것이었다.

- [0088] [실시예 2~4, 비교예 1~7]
- [0089] 클래드재를 표 1과 같이 변경한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 POF를 얻었다. 이들 POF를 사용해서 실시예 1과 동일한 평가를 행하고, 그 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0090] 실시예 2~4는 반복 굴곡성, 굽힘에 대한 투광 손실, 염회에 대한 투광 손실이 우수했다.
- [0091] 즉, 테트라플루오로에틸렌과 불화비닐리덴의 합계 중량에 대한 헥사플루오로프로필렌의 중량의 비율이 낮은 비교예 1~6에 비해 실시예 1~4는 기계 특성이 우수하고, 특히 굽힘에 대한 투광 손실이 우수하다. 또한, 2종류의 불소계 재료의 공중합체인 비교예 7은 저개구수가 되며, 기계 특성이나 내열성도 뒤떨어지는 것이 되었다.
- [0092] [실시예 5]
- [0093] 클래드재를 표 1과 같이 변경하고, 3층 적층형의 복합 방사기를 사용하여 코어/클래드 내층/클래드 외층을 동심원형상으로 배치한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 POF를 얻었다. 얻어진 POF를 사용해서 실시예 1과 동일한 평가를 행하고, 그 결과를 표 1에 나타냈다. 실시예 1과 비교해서 연속 굴곡 횟수와 내열성이 향상했다.
- [0094] 또한, 표 1 중 플루오로비닐 화합물은 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 이다.

표 1

코어	조성 (g/정물)	조성 (wt%)	규정물 (개구수)	내중클래드 특성					특성 평가 결과					
				균형 탄성률 (MPa)	물소조정 중량 (wt%)	6F/(9F-4F) (중량 비율)	저장 탄성률 (Pa)	T _g (°C)	선행장개수 (×10 ⁵ /°C)	투광성 (dB/cm)	연속 굴곡 횟수	균형 상태의 투광 손실 (dB)	영회 후의 투광 손실 (dB)	내열성 (dB)
실시예 1 (1,492)	PMMA	2F/4F/6F/헬터플루오로프로필렌비닐에테르 =19/56/21/4	1,351 (0.63)	31	73.1	0.280	3.5 × 10 ⁷	7	18.4	130	4900	-0.41	-0.1	-0.2
실시예 2 (1,492)	PMMA	2F/4F/6F/헬터플루오로프로필렌비닐에테르 =19/52/25/4	1,351 (0.63)	44	73.1	0.352	8.9 × 10 ⁸	0	20.3	138	5200	-0.39	-0.1	-0.4
실시예 3 (1,492)	PMMA	2F/4F/6F/헬터플루오로프로필렌비닐에테르 =20/55/20/5	1,364 (0.60)	68	72.7	0.267	3.7 × 10 ⁷	6	18.2	135	5100	-0.46	-0.1	-0.4
실시예 4 (1,492)	PMMA	2F/4F/6F =40/40/20	1,364 (0.60)	57	71.5	0.250	3.8 × 10 ⁷	5	18.4	128	4600	-0.46	-0.3	-1.0
실시예 5 (1,492)	PMMA	클래드 내용 : 2F/4F/6F/헬터플루오로 프로필렌비닐에테르 =19/56/21/4 비중물=20/54.5/25/0.5	1,351 (0.63)	31	73.1	0.280	3.5 × 10 ⁷	7	18.4	130	5100	-0.39	-0.1	-0.1
비교예 1 (1,492)	PMMA	2F/4F/6F/헬터플루오로프로필렌비닐에테르 =19/58/19/4	1,351 (0.63)	81	72.8	0.247	7.6 × 10 ⁷	17	17.7	128	5100	-0.68	-0.1	-0.2
비교예 2 (1,492)	PMMA	2F/4F/6F/헬터플루오로프로필렌비닐에테르 =16/66/16/2	1,348 (0.64)	200	73.8	0.195	8.0 × 10 ⁷	17	17.6	151	4300	-0.63	-0.4	-0.2
비교예 3 (1,492)	PMMA	2F/4F/6F/헬터플루오로프로필렌비닐에테르 =24/53/19/4	1,380 (0.61)	110	72.5	0.247	4.2 × 10 ⁷	8	17.8	131	4800	-0.67	-0.1	-0.3
비교예 4 (1,492)	PMMA	2F/4F/6F/헬터플루오로프로필렌비닐에테르 =19/59/19/3	1,351 (0.63)	160	73.3	0.244	4.2 × 10 ⁷	8	17.9	128	5100	-0.68	-0.1	-0.2
비교예 5 (1,492)	PMMA	2F/4F/6F/트리카플루오로에틸렌 =19/59/19/3	1,358 (0.62)	100	74.0	0.244	4.4 × 10 ⁷	9	18.1	132	4800	-0.66	-0.2	-0.5
비교예 6 (1,492)	PMMA	2F/4F/6F =25/60/15	1,362 (0.61)	150	73.3	0.176	6.2 × 10 ⁷	23	17.4	695	3800	-1.22	-0.5	-1.0
비교예 7 (1,492)	PMMA	2F/4F =82/18	1,405 (0.50)	740	63.6	0.000	8.6 × 10 ⁷	-35	17.0	128	3300	-1.50	-0.4	-1.4

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 8

【변경전】

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 플라스틱 광파이버가 내시경 용도, 안과 수술 용도, 또는 카테터 용도인 것을 특징으로 하는 의료 기
기 조명용 플라스틱 광파이버.

【변경후】

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 플라스틱 광파이버가 내시경 용도, 안과 수술 용도, 또는

카테터 용도인 것을 특징으로 하는 의료 기기 조명용 플라스틱 광파이버.