

203127

公告本

申請日期	80.12.5
案號	80109592
類別	6102/60/10

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明
新型專利說明書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明名稱	中文	塑膠光纖
	英文	PLASTIC OPTICAL FIBERS
二、發明人	姓名	1. 大西宏明 2. 島田勝彦 3. 山本隆
	籍貫 (國籍)	1-3 皆屬日本
	住、居所	1. 廣島縣大竹市御幸町20番1號 三菱レイヨン株式會社中央研究所內 2-3 同上
三、申請人	姓名 (名稱)	三菱レイヨン株式會社 三菱麗陽股份有限公司
	籍貫 (國籍)	日本
	住、居所 (事務所)	東京都中央區京橋二丁目3番19號
	代表人 姓名	永井彌太郎

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

發明之背景

1. 發明之範圍

本發明係關係一種塑膠光纖。更具體而言，此發明係關係一種塑膠光纖而可用為光纖電碼 (codes) 及光纖電纜 (cables)。

2. 相關技術之描述

無機的玻璃光纖已被知曉於廣泛波長中具有優良的光傳遞性質。然而，由於所謂的玻璃光纖並不良於製程性及韌性，塑膠光纖即被發明且廣泛地用於光纖上。

這些塑膠光纖基本上由一種核心聚合物及具有良好之光傳遞性及高折射係數之聚合物 (所組成的)，如聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate) (即為後述成 PMMA)，聚碳酸鹽 (polycarbonate) (即為後述之 PC)，以及一種包層聚合物 (clad polymer) 加入一種透明的聚合物而具有比主聚合物低的折射係數，如含氟聚合物 (fluorine-containing)。

已知的塑膠光纖而屬於此類之例子為光纖撚線 (strands) 由功能性保護層覆蓋的光纖撚線製成的巨型纖維，由外套 (jacket) 覆蓋的光纖撚線製成的光纖電碼；由巨型纖維組合成的集束纖維 (bundle fibers)，由運用張力構件於巨型纖維所製成之光纖電纜。

然而這些塑膠光纖具有許多碳-氫 (C-H) 鍵，及基於碳

五、發明說明 (2)

- 氫鍵之張開振動 (stretching vibration), 出現於短波長區域之光吸收。五到八倍的諧和吸收也出現於近紅外線 (near infrared) 至可見光區, 即為波長不小於 400nm。使用此類傳統塑膠光纖於光傳遞時, 在此波長範圍內嚴重的光傳遞損失必須被消除。

舉例來說, 傳遞損失於具一個以 PMMA 為核心之光纖在 650nm 波長約為 100dB/Km, 在 780nm 波長約為 400dB/Km。為了防止於核心聚合物中, 基於碳-氫鍵之光傳遞損失, 一種含有 d_8 -PMMA, 即在 PMMA 中全部氫原子都被氘 (deuterium) 原子所取代之核心聚合物被提出了。這種包含 d_8 -PMMA 成為核心聚合物具有在 780nm 波長中有 50 dB/Km 之傳遞損失。然而氘化之 PMMA 具有高吸水性, 且 d_8 -PMMA 核心聚合物會吸水, 而且當時間推移時會增加傳遞損失。表現出如此傳遞損失之光纖並不能被使用, 由於一個光纖應具有於長時間後具有高度可靠性。

現在之發光二極體 (light-emitting diodes, LEDs) 可以放出近紅光區之光線, 且具高功率, 而可被用於高速資料傳遞, 已經被低價而大量地生產。然而當老式的塑膠光纖無法使用 LEDs 成為光學通訊之光源, 高於波傳導長過 100 m 之光傳遞不能由一條光纖所達成。如此, LAN 系統 (區域網路系統) 使用塑膠光纖並不廣泛。

近來, 塑膠光纖而可傳遞近紅外線區之光線已被發展出來。舉例而言, 一個光纖含有核心聚合物為 α -氟丙

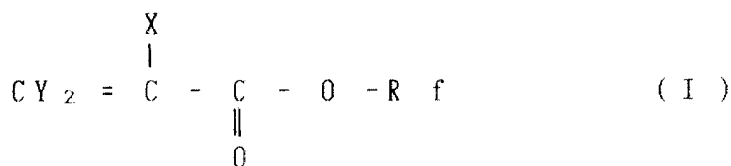
五、發明說明 (3)

烯酸氟烷基酯 (α -fluoro acrylic acid fluoroalkyl ester) 及包層聚合物為二氟亞乙烯 (vinylidene fluoride) 與四氟乙烯 (tetrafluoroethylene) 共聚物被提出於專利第 EP340557A2 及 EP340555A2 號。這種光纖可傳遞近紅外線區之光線，但其表現如光纖則不足，原因是在核心聚合物及包層聚合物間之反射係數差距不夠大而可製成光纖具有之大數字口徑，如此這種光纖無法滿足光纖之大量傳遞資料。甚而由於其小數字的口徑，其光纖難於阻止光線因彎曲而從旁邊側漏而出，如此無法滿足光纖之資料傳送。

更而甚者，二氟亞乙烯-四氟乙烯不是個完美的非晶性 (amorphous) 聚合物，而由此理由，就具有光吸收性或光散射性。如此，含有此合聚合物並無法滿足於光線傳遞性質。

當成一種透光包層共聚物而具低的折射係數，一個由全氟 [2,2,-二甲基-1,3-二噁戊烯] (perfluoro [2,2-dimethyl-1,3-dioxole]) 及至少另一種乙烯類未飽和單體所合成之共聚物已被提出。

此種包層材料是企圖被用在組合上與一種核心材料，以 α, β -未飽和碳酸酯，而以下列通式 (I) 表現，成為主要成份：



五、發明說明 (4)

(上述 X 為 甲基, 氫, 氖, 氟, 氯或三氯甲基, Y 為 氫或氖, 而 Rf 為 氟烷基且具有直鏈或分枝鏈)。

然而, 這種核心材料是玻璃性的且堅硬的, 而由於其強度則不能滿足於使用成為光纖。

要使用這種核心材料成光纖, 就必須伸縮而使其加強其強度。然而, 中由全氟 [2,2-二甲基-1,3-二噁戊烯] 之共聚物所製成的核心材料之玻璃轉移溫度 (transition temperature) (T_{g2} ($^{\circ}\text{C}$)) 及核心材料中之乙烯類未飽和單體之玻璃轉移溫度 (T_{g1} ($^{\circ}\text{C}$)) 二者差之絕對值太大, 光纖之伸縮溫度 (stretching temperature) 對一個要伸縮之包層材料會變得太高, 而且光纖的特性則會被損壞。

此問題的另一點, 主要含有全氟 [2,2-二甲基-1,3-二噁戊烯] 之包層共聚物無法對核心材料有良好黏接。這是含氟塑膠的特性。如果當成核心材料中含有此聚合物之核心一包層雙層結構光纖被彎曲時, 包層通常由核心層分離而出, 而使塑膠光纖之撓性 (flexibility) 降低。此種撓性是光纖中重要的優點。

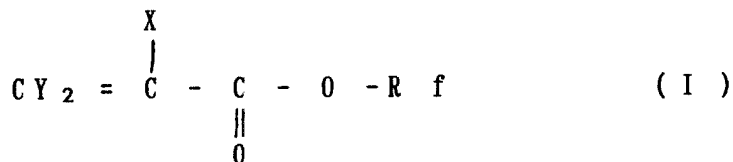
發明之概述

本發明之目的在於提供一種全塑膠光纖而在光傳遞中具絕佳之特性, 且合適於長距離光學傳導之光學纖維。

更具體而言, 依據此發明, 提供了一種全新之全塑膠光纖含有避免上述問題之核心及包層成份, 而上述核心

五、發明說明 (5)

成份是由一個單質聚合物或共聚物所組成的。此種共聚物之單體是由一個或多個由通式 (I) 所表示之單體所選出的，或至少一種由通式 (I) 表示之單體及其他可共聚之共單體 (comonomers)，而此核心成份具有一玻璃轉移溫度 Tg_1 ($^{\circ}C$)；及上述包層成份是由全氟 [2,2-二甲基-1,3-二噁戊烯] 之共聚合物及其他乙烯類未飽和單體所組成，此包層成份則具有一玻璃轉移溫度 Tg_2 ($^{\circ}C$)；且滿足 $Tg_1 - Tg_2 \leq 30^{\circ}C$ 之關係。

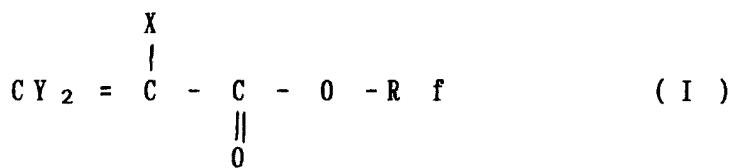


(上述 X 為 CH_3 ，H，D，F，Cl 或 CF_3 ；Y 為 H 或 D；而 Rf 為一種氟烷基而且有直鏈或分枝鏈)

較佳發明具體化之描述

此發明中所使用之核心聚合物為一同質聚合物，或由通式 (I) 所表示之一種或多種所組合而成之共聚物，或由通式 (I) 所表示之最少一種單體及其他可共聚之共聚單體所組成的共聚物。

五、發明說明 (6)



(其中 X, Y 及 R_f 表示著與上述相同之物質)

由通式 (I) 所表示之單體的例子包括了氟烷基丙烯酸酯 (fluoroalkyl acrylates), α-氟丙烯酸酯 (α-fluoroacrylates), α-氯丙烯酸酯 (α-chloroacrylates) 如 R_f 為甲丙烯酸酯 (methacrylates) 且包含一個氟烷基或全氟烷基。R_f 基之例子包括了直鏈氟烷基而以 -(CH₂)_m(CF₂)_nZ (此 m 為 0 至 2 之整數; n 為 1 至 12 之整數; Z 為 H 或 F) 來表示; 或 -CH₂C(CF₃)₂A [在此 A 表示 H, D, F, 一種脂族 (aliphatic) 烷基或環脂族 (alicyclic) 烷基, 或一種芳香族烷基], 或 -C(CF₃)₂A [在此 A 如上述所表示]。

如同上述, 於此發明中使用之核心聚合物為包含用通式 (I) 所表示之單體而當成主要單體構成的聚合物, 而且通式 (I) 表示之單體若至少佔 30% 所形成之聚合物就很完整了, 而若佔 75% 以上則更完美。若此種單體在聚合物內佔 30% 以下, 則 C-H 鍵的量在核心聚合物會很高, 導致高的水吸收量。如此在塑膠光纖的光傳遞性就無法達成。

與由通式 (I) 所表示的單體共聚的其他單體, 例如甲基丙烯酸脂類, 或由甲基酯 (methyl ester), 乙基酯 (ethyl

五、發明說明 (7)

ester), 正丁基酯 (n-butyl ester), t-丁基酯 (t-butyl ester), 環己基酯 (cyclohexyl ester), 苯基酯 (phenyl ester), 異坎基酯 (isobornyl ester), 順丁烯二醯亞胺 (maleimides), 苯基順丁烯二醯亞胺 (phenylmaleimides), 丙烯酸 (acrylic acid), 甲基丙烯酸 (methacrylic acid), 亞甲基丁二酸 (itaconic acid), 苯乙烯 (styrene), α -甲基苯乙烯 (α -methylstyrene), p-氯苯乙烯 (p-chlorostyrene), 丙烯腈 (acrylonitrile) 及乙酸乙烯酯代表的烯脂類。

於此發明中, 核心聚合物的折射係數 n_1 , 具有比較低的值, 在 1.33 到 1.46 之間。而於此發明中的光纖之包層聚合物的折射係數 n_2 , 其值應在 1.29 到 1.35 之間, 而使其差 ($n_1 - n_2$) 應不小於 0.01, 更好的則不小於 0.03。

於此發明中使用之完美的包層共聚物應為全氟 [2,2-二甲基-1,3-二噁戊烯] 以及至少一種其中可共聚之乙烯類未飽和單體之共聚物。舉例說明, 全氟 [2,2-二甲基-1,3-二噁戊烯] 可由 USP 第 3,865,845 所列之方法所備製。而其與未飽和單體之共聚物可由 USP 第 3,978,030 號專利中所列之方法製備。

可共聚之乙烯類未飽和單體之例包括: 乙烯 (ethylene), 丙烯 (propylene), 異丁烯 (isobutylene), 正丁烯 (1-butylene), 甲基乙烯基醚 (methyl vinyl ether),

五、發明說明 (8)

乙基乙烯基醚 (ethyl vinyl ether), 丙基乙烯基醚 (propyl vinyl ether), 丁基乙烯基醚 (butyl vinyl ether), $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CHF}=\text{CF}_2$, $\text{CH}_2=\text{CF}_2$, $\text{CH}_2=\text{CHF}$, $\text{CClF}=\text{CF}_2$, $\text{CHCl}=\text{CF}_2$, $\text{CCl}_2=\text{CF}_2$, $\text{CClF}=\text{CClF}$, $\text{CHF}=\text{CCl}_2$, $\text{CH}_2=\text{CClF}$, $\text{CCl}_2=\text{CClF}$, 氟丙烯 (fluoropropylene) 化合物如 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 及 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$, 具功能基之單體如全氟 (烷基乙烯基醚), 甲基-3-[1-[雙氟[(三氟乙基)氧]甲基]-1,1,2,2-四氟乙羧]-2,2,3,3-四氟丙脂 (methyl-3-[1-[difluoro[(trifluoroethylenyl)oxy]methyl]-1,1,2,2-tetrafluoroethoxy]-2,2,3,3-tetrafluoropropanate) 及 2-{1-雙氟[(三氟乙基)氧]甲基-1,1,2,2-四氟乙羧}-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸基氟 (2-{1-[difluoro[(trifluoroethylenyl)oxy]methyl]-tetrafluoroethanesulfonyl fluoride})。

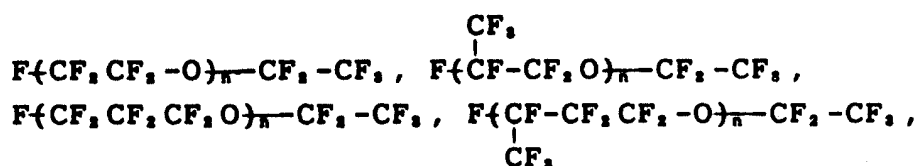
包層聚合應為非結晶的高度透光性而且具有 1.29 至 1.35 範圍的折射係數。為了滿足上述要求，製備包層聚合物中全氟 [2,2-二甲基-1,3-二噁戊烯] 之含量應為 20 莫耳百分比至 100 莫耳百分比之範圍，完美地應含 25.0 至 99.7 莫耳百分比。

包層共聚物之玻璃轉移溫度是多變的，由全氟 [2,2-二甲基-1,3-二噁戊烯] 之含量而定，以圖 1 來舉例說明。具有希望之玻璃轉移溫度之包層共聚物可由控制全氟二噁戊烯之含量而得到 $|T_{g1} - T_{g2}|$ 差之絕對值不會超

五、發明說明 (9)

過 30℃，而依核心聚合物之玻璃移轉溫度 T_{g1} (℃) 而定。

若一種具高的玻璃轉移溫度的聚合物用於當做包層聚合物，塑化劑 (plasticizers) 的加入使得減少包層共聚物之玻璃轉移溫度更加完美。塑化劑之一例為全氟烷基醚 (perfluoroalkyl ether) 且其 M_n 不超過 10,000，基於 100 重量百分比之全氟 [2,2-二甲基-1,3-二噁戊烯] 聚合物而其 M_n 不超過 15,000 之下，這種塑化劑可被加入 1 至 50 重量百分比，更好的是被加入 5 到 30 重量百分比。此一特殊塑化劑完美得被加於包層聚合物，是由於其具有小的發散趨勢。全氟烷基醚類之例子包括了：



以及可由市面售得，由 Daikin Kogyo 股份有限公司製造商標為 "Demnum" 或由杜邦 (DuPont) 股份有限公司製造商標為 "Krytox" 之商品。

全氟 [2,2-二甲基-1,3-二噁戊烯] 共聚物及塑化劑之混合物之玻璃移轉溫度是依塑化劑加入的量而有所改變。而經由控制塑化劑之量可以得到這種混合物之所需要的玻璃移轉溫度。

圖 2 表示了以全氟 [2,2-二甲基-1,3-二噁戊烯]/四氟乙烯 (60/40 mole%)，共聚物之混合物的玻璃轉移溫度及

五、發明說明 (10)

塑化劑加入之全氟乙醚(perfluoroether)量的關係。

於此發明中，塑膠光纖之製造中，核心-包層型共軛旋轉法(core-clad type conjugate spinning method)撞擊式擠出法(ram extrusion method)，為包層材料之軟化塗膜法(melt coating method)，使用一種包層材料溶液之溶劑塗膜法等都會被用到。在製造光纖時，無塵(dust-free)狀態是必須的。

在這些方法中，核心-包層型共軛旋轉法是最受歡迎的一種。在導入此法時，核心聚合物之軟化流率(melt flow rate)[MFR₁]及包層聚合物之軟化流率[MFR₂]必須符合 $MFR_1 \leq MFR_2$ 之關係。若一種光纖由不符此關係之核心聚合物及包層聚合物旋轉而得時，正常的核心-包層結構即無法得到，而此光纖之光傳遞性就不完美。

測量MFR值的方式是基於發表於1976年，JIS K-7210號中的A項方法。一如其名，填塞5g的聚合物於一具鑄模(die)中，此鑄模長為8mm且其內徑為2.0mm，於230℃又負重5kg下，測量聚合物從鑄模頂端壓擠10分鐘之量，此值即為MFR之值。

於此方法得到的塑膠光纖具好的光傳遞性，及可以在可見光至近紅外光區傳遞光線，是由於其包含的C-H鍵少且水吸收量小。於此發明中之塑膠光纖可以具長程之傳遞一公里，而可以用於光纖運用範圍上如LAN及FA。更而甚者，於此發明中之光纖可以提供具大量數據孔徑

五、發明說明 (11)

的光纖，是由於此光纖是合成於具反射係數 (n_1) 1.33 至 1.46 的核心聚合物及具反射係數 (n_2) 1.29 至 1.35 之包層聚合物且其差 ($n_1 - n_2$) 不小於 0.01。

塑膠光纖之強度及繞性是可接受的，但這些可被改良，經由共軛旋轉法，由 1.2 至 10 倍長度來伸展其強度，最佳的從 1.5 至 5 倍，而不影響其光傳遞性。其伸展溫度應在 5 到比 50°C 之範圍，更好的是 10 到 30°C，為高於核心聚合物之玻璃移轉溫度。

於此發明中之塑膠光纖具絕佳的同軸三層結構，其中在包層之上另外提供了一保護層，因為保護層能確保包層黏著至核心纖維，因此更增加了該光纖的可撓性。作為保護層之聚合物應具不小於 10% 的斷裂伸長度。

絕佳用於保護層之聚合物之例包括了：ABS (斷裂時之伸長度為 40%)，SBR (100%)，一種乙烯-氯乙烯之共聚物 (170%)，一種乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (ethylene-vinyl acetate copolymer, 800%)，一種離子交聯聚合物 (ionomer, 370%)，聚甲基戊烯 (polymethylpentene, 10%)，聚乙烯 (polyethylene, 600%)，聚丙烯 (polypropylene, 60%)，乙烯- α -烯烴共聚物 (ethylene- α -olefin copolymer, 500%)，聚碳酸酯 (polycarbonate, 100%)，聚醯胺 (polyamide, 100%)，聚氧亞甲基 (polyoxymethylene, 60%)，聚對醯酸二乙酯 (polyethylene terephthalate, 350%)，聚對醯酸丁酯 (polybutylene

五、發明說明 (12)

terephthalate, 350%), 聚烏拉坦 (polyurethane, 500%) , 高裝填之聚苯乙烯 (polystyrene, 60%), 聚二氯乙烯 (polyvinylidene chloride 60%), 聚伸苯基氧 (polyphenylene oxide, 60%), 聚丙烯酸酯 (polyacrylate, 50%), 聚醚磺 (polyethersulfone, 60%), 多種熱塑性彈性物 (thermo-plastic elastomers) (500-700%), 聚二氟乙烯 (polyfluorovinylidene) 及其共聚物 (200-400%), 長鏈狀甲基丙烯酸氟烷脂 (fluoroalkyl methacrylate) 之聚合物 (20%), 丙烯酸氟烷脂 (fluoroalkyl acrylate, 300%), α -丙烯酸氟烷脂 (20%) , 聚氯三氟乙烷 (polychlorotrifluoroethane) 其共聚物 (100-200%), 丙烯酸烷基酯之共聚物 (700%) 及長鏈狀甲基丙烯酸烷基酯 (50%)。

保護層之絕佳厚度應在 $1\mu m$ 到 $100\mu m$ 的範圍。若厚度小於 $1\mu m$ 時, 光纖之撓性則無效, 而當光纖彎曲時, 通常包層會從核心層分離。若厚度超過 $100\mu m$, 可進入光纖之光線量就會被限制, 這是由於核心纖維之表面積將比較於全部光纖表面積變小之故。

為了預防在包層之光增值 (包層模式), 包層之反射係數 n_2 及保護層之反射係數 n_3 之差最好不要超過 0.05。

製造具有同軸的核心-包層-保護層結構之塑膠光纖, 不同的方法可被運用 1) 用同軸三層共軛旋轉法來形成同軸之核心層-包層-保護層; 2) 在由二層共軛旋轉法形成

五、發明說明 (13)

同軸之核心-包層結構後，再用溶劑塗膜法或光交聯或熱交聯法來形成保護層；3)在用軟化旋轉法形成核心層後再以溶劑塗膜或塗膜上一層光交聯性或熱交聯性樹脂來形成包層及保護層。4)以共軛軟化旋轉法形成核心-包層結構後再用軟化塗膜法來形成保護層。上述方法中，第一項方法在以生產率的眼光中，以光纖製造之直徑變動之一致性及光傳遞性損失變動來說是最能被接受的。

由這樣產生的塑膠光纖應最好被拉長1.2到10倍更好是1.5至5倍於原長度，如此可以增加其抗彎曲性。如此伸長之光纖是很好處理的，是由於不會核心層及包層之分離，不破裂或損壞核心層等性質已被發現，甚至由於有保護層存在而可以重複彎曲。

此發明將由參考下列範例及比較範例而做更詳細的描述：

範例 1

全部的單體都經由傳統的方法純化，並在蒸餾後立即使用。單體混合物由加入18ppm的雙-第三丁基過氧化物(di-tertiarybutyl peroxide)及0.3重量百分比之正辛硫(n-octylmercaptane)於丙烯酸 α -氟-1,1,1,3,3,3-六氟酯(α -fluoro 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl acrylate)而得。此混合經過由孔徑 $0.02\mu\text{m}$ 之四氟乙烯膜濾器過濾，且在 N_2 壓力下 150°C 聚合三小時，得成具

五、發明說明 (14)

聚合轉比 54% 之糖漿 (syrup)。此糖漿即被倒入一通風的擠製機內而得其殘留單體不超過 0.5% 之聚合物。此聚合物被倒入旋轉機器中之核心聚合物供給區。而維持 180℃。此核心聚合物由差式掃描計熱器 (differential scanning calorimetry, DSC) 測出其 T_g 為 103℃ 且具 1.356 之折射係數。由 50% 之全氟 [2,2-二甲基-1,3-二噁戊烯] 及 50mole% 之四氟乙烯組成之包層共聚物 (T_g : 120℃, 反射係數 1.308) 被融化於一融化擠壓器內, 而被倒入旋轉機器之包層材料供給區。

被倒入之核心及包層聚合物由一共軛旋轉噴嘴中旋轉而得具核心-包層結構且外徑為 1.41mm ϕ 之光纖。此製備光纖於 135℃ 被伸長兩倍, 而光纖即具外徑 1mm ϕ 。光傳遞損失於此光纖為非常小 (87dB/Km 於 650nm 波長; 112dB/Km 於 770nm 波長; 223dB/Km 於 950nm 波長)。

為此光纖而運用之重覆彎曲測試是用編號 JIS C 6821-1989 (重 500g) 之方法。光纖經由重覆彎曲測試而具彎曲循環 (90 於左右兩方向相對於垂直方向), 其彎曲以半徑 10mm 之 R 來測試。光纖直到 12,000 次彎曲循環後才斷裂。

比較範例 1

一種光纖具外徑 1mm ϕ , 製造方法同範例 1。除了其核心形成聚合物是用 PMMA 外。

其光傳遞損失為 129dB/Km 於 650nm, 543dB/Km 於 770nm

五、發明說明 (15)

，及 2,900 dB/Km 之 950 nm 之波長。

範例 2

一種光纖具外徑 1 mm ϕ ，使用之聚合物如同範例 1，且共軛融化旋轉法也被用到。同範例 1 之重覆彎曲測試也被用於此光纖，而此光纖不被伸長。其光傳遞損失為 93 dB/Km 於 650 nm 波長，122 dB/Km 於 770 nm，217 dB/Km 於 950 nm。此光纖於 1,000 次彎曲循環後斷裂。

範例 3, 4 及 5

使用同樣之核心聚合物及包層聚合物如 Table 1 (圖表 1)，而製程之方法同範例 1，其光傳遞損失及重覆彎曲測試結果，亦如圖表 1。

範例 6

一種光纖具外徑 1.41 mm ϕ ，由共軛旋轉法及相同於範例 1 之核心材料而得，其包層形成聚合物部份 (反射係數 1.307; $T_g 100^\circ\text{C}$) 包含了 80 wt% 之全氟 [2,2-二甲基-1,3-二噁戊烷]/四氟乙烯 (60/40 mole%) 共聚物具 $T_g 145^\circ\text{C}$ 及 20 wt% 之 $\text{F}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ (Mn 8,000; 塑化劑 Demnum S-200)，此光纖於 135°C 被伸長至其原長度之兩倍)。與範例 1 相同之重覆彎曲測試，此光纖在 11,000 彎曲循環後破裂。

範例 7

全部的單體均經由傳統之方法純化，並在蒸餾後立即使用。

五、發明說明 (16)

每 100 份單體混合物之重量中，70mole%之甲基丙烯酸三氟乙酯及 30mole%之甲基丙烯酸甲酯組成之單體混合物中，加入 0.15wt%之正辛硫及 30ppm之雙-丁三基過氧化物。此法製備混合物用一孔徑 $0.02\mu\text{m}$ 之四氟乙烯膜濾器過濾即於 150°C ， N_2 壓力下聚合五小時，得一具聚合轉化比 47%之糖漿。此糖漿隨即被倒入通風之擠製機內而得其殘留單體不超過 0.5%之聚合物。此聚合物被倒入旋轉機器中之核心聚合物供給區且維持於 210°C ，此核心聚合物由 DSC 測出具 T_g 96°C 及一反射係數 1.424。

由全氟 [2,2-二甲基-1,3-二噁戊烯] 50mole%及四氟乙烯 50mole%組成具 T_g 為 120°C 之包層聚合物被融於一融化擠製機，而被倒入旋轉機器之包層材料供給區。

被倒入之核心及包層聚合物由一共軛旋轉噴嘴中旋轉而得一核心-包層結構且外徑為 $1.41\text{mm}\phi$ 之光纖。此光纖被於 135°C 時伸長兩倍，而得外徑 $1\text{mm}\phi$ 之光纖。此製之光纖具光傳遞損失為 95dB/Km 之 650nm，378dB/Km 於 770nm，及 820dB/Km 於波長 950nm。導入與範例 1 相同之彎曲測試，此一光纖於 8,000 次彎曲循環後斷裂。

範例 8

由同範例 7 之法得之核心形成聚合物具 T_g 為 96°C ，由 DSC 測得，及一反射係數 1.424。由 50mole%之全氟 [2,2-二甲基-1,3-二噁戊烯] 及 50mole%之四氟乙烯合成之包

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (17)

層形成聚合物被融於一融化擠製器，即被倒入旋轉機器之材料供給區。此得之包層形成聚合物具一玻璃移轉溫度 120°C 及反射係數 1.308。

由 80mole% 之二氟乙烯及 20% 之四氟乙烯合成之共聚物被融於一融化擠壓機，即被倒入旋轉機之保護層供給區。此聚合物具反射係數 1.403。此三種聚合物被倒入於旋轉機內且由一共軛旋轉噴嘴中紡出而形成具核心-包層-保護層結構之光纖具外徑 $1.41\text{mm}\phi$ 。於 135°C ，此光纖被伸長兩倍而此伸長之光纖具外徑 $1\text{mm}\phi$ ，核心直徑 $980\mu\text{m}$ ，包層厚度為 5μ ，及 $5\mu\text{m}$ 厚之保護層。此伸長光纖之傳遞損失為很小 (96dB/Km 於 650nm ； 417dB/Km 於 770nm ； 1014dB/Km 於 950nm)。由同範例 1 之重覆彎曲測試來測此伸長後之光纖，而其彎曲半徑為 5mmR 。此光纖經 8,000 次彎曲循環後斷裂，而無發現包層之分離。

範例 9

同範例 8 之核心及包層聚合物由同軸兩層共軛旋轉噴嘴中紡出得到具核心-包層結構之光纖，核心直徑 $990\mu\text{m}$ ，而厚度 $5\mu\text{m}$ 。此時光纖之傳遞損失很小 (101dB/Km 於 650nm ； 431dB/Km 於 770nm ； 923dB/Km 於 950nm)。同範例 8 之重覆彎曲測試來測此光纖，於彎曲中心在大約 10 次之彎曲循環觀察到包層之分離。

範例 10

同範例 8 中之形成核心，包層及保護層之聚合物被由

五、發明說明 (18)

三層共軛旋轉噴嘴紡出，得到其外徑為 $1\text{mm}\phi$ 。傳遞損失為 92dB/Km 於 650nm ， 420dB/Km 於 770nm 及 942dB/Km 於 950nm 。

此光纖被導於同範例8之重覆彎曲測試。無包層分離被觀察到，但光纖於500次彎曲循環後斷裂。

範例 11

同範例8製備之核心形成聚合物及包層形成聚合物被分別倒入旋轉機中之核心材料供給區及包層材料供給區。

一種雙酚基(bisphenol)A型之聚碳酸酯(黏度測定平均 M_w 19,000)被融於一融化擠製機，而被倒入保護層材料供給區。

此三種聚合物被以一共軸三層共軛旋轉噴嘴紡出一具核心-包層-保護層結構之光纖而具外徑 $1.41\text{mm}\phi$ 。於 150°C 此光纖被拉成兩倍於原長度，成一光纖具核心直徑 $970\mu\text{m}$ ，厚度 $5\mu\text{m}$ 及保護層厚度 $10\mu\text{m}$ ，總外徑為 $1\text{mm}\phi$ 。此光纖之傳遞損失很小(81dB/Km 於 650nm ； 98dB/Km 於 770nm ； 201dB/Km 於 950nm)。此光纖用相同之重覆彎曲測試法測定。表面無破壞，即無包層之從核心分離被發現。同範例8之彎曲測試被使用，光纖在9,000次彎曲循環後破壞。

範例 12及 13

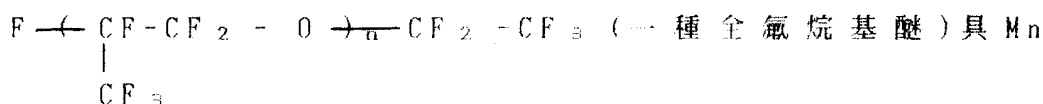
列於圖表2之核心，包層及保護層形成聚合物被使用

五、發明說明 (19)

，而光纖具核心直徑 $960\mu\text{m}$ ，包層厚度 $10\mu\text{m}$ 及保護層厚度 $10\mu\text{m}$ ，外徑 $1,000\mu\text{m}$ 是由同範例 8 之方法而得。其光傳遞損失及可撓性均列於圖表 2。

範例 14

丙烯酸 α -氟-1,1,1,3,3,3-六氟異丙酯當成核心形成聚合物。當包層形成聚合物為一具 T_g 為 118°C ，反射係數 1.304 之共聚物，由 90wt% 之全氟 [2,2-二甲基-1,3-二噁戊烯]/四氟乙烯 (60/40mole%) 及 10wt% 之



為 8,250 (Krytox 143 AD, 杜邦製) 所混合之共聚物。保護層形成聚合物為二氟乙烯/四氟乙烯 (80/20mole%) 之共聚物。由三層共軛旋轉噴嘴紡出而形成同軸之核心-包層-保護層，而此光纖被於 135°C 下拉長 2 倍而形成具核心直徑 $960\mu\text{m}$ ，包層厚度 $10\mu\text{m}$ 及外徑 $1,000\mu\text{m}$ 之光纖。傳遞損失為 76dB/Km 於 650nm 。同樣之重覆彎曲測試 ($R:5\text{mm}$) 被使用，無表面破壞如包層從核心分離之現象被發現。光纖在 11,000 次彎曲循環前並無斷裂，且具良好機械性質。

範例 15

同範例 14 之核心及包層形成聚合物被經由同軸核心-兩層共軛旋轉噴嘴中紡出而得一具核心直徑 $980\mu\text{m}$ ，厚度 $10\mu\text{m}$ 及外徑 $1,000\mu\text{m}$ 之光纖。此光纖之傳遞損失很

五、發明說明 (23)

圖形之簡述

圖 1 表示全氟〔2, 2, 二甲基-1, 3-二噁戊烯〕及四
氟乙烯之共聚物形成的合板聚合物之莫耳百分率 (mole
% ratio), 以及其玻璃轉移溫度之關係。圖 2 表示 60 莫
耳百分比之全氟〔2, 2-二甲基-1, 3-二噁戊烯〕及 40
莫耳百分比之四氟乙烯所形成的共聚物對應加入不同量
之塑化劑所形成之關係。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

.....裝.....訂.....線.....

表 2

範 例 號	核 心 形 成 聚 合 物 中 之 單 體 濃 度 [Tg ₁ °C] (反射係數)	包 層 形 成 聚 合 物 中 之 單 體 濃 度 [Tg ₂ °C] (反射係數)	保 護 層 之 形 成 聚 合 物 (反射係數)	光 傳 遞 損 失 (dB/Km)			測 徑 彎 曲 半 徑 之 重 試 (彎 曲 5 mm 斷 裂 時 數)
				650 nm	770 nm	950 nm	
12	丙 烯 酸 α - 三 氟 -2,2,2- 丙 烯 酸 α - 丙 甲 酯 [104°C] (1.403)	全 氟 [2,2-二 甲 基 -1,3-二 噁 戊 烷] 四 氟 乙 烯 50mole% 50mole%	聚 甲 基 丙 烯 酸 甲 酯 (1.531)	73	203	430	8000
13	丙 烯 酸 α - 三 氟 -2,2,2- 丙 烯 酸 α - 3,3-五 氟 丙 酯 [105°C] (1.385)	全 氟 [2,2-二 甲 基 -1,3-二 噁 戊 烯] 三 氟 乙 烯 50mole% 50mole%	聚 乙 烯 (1.518)	68	129	230	7000
16	丙 烯 酸 α - 三 氟 -1,1,1, 3,3,3-六 氟 異 丙 酯 甲 基 丙 烯 酸 α -三 氟 - 2,2,2-三 氟 乙 酯 [103°C] (1.375)	[60% mole 之 全 氟 [2,2-二 甲 基 -1,3-二 噁 戊 烯] 及 40% mole 之 四 氟 乙 烯 之 共 聚 物] Krytox 143 AD 10WT% [118°C] (1.304)	聚 二 氟 乙 烯 (1.420)	74	121	210	7000

五、發明說明 (22)

A 6
B 6

203127

五、發明說明 (21)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

表 1

節測 號碼	核心形成聚合物中 之單體濃度 [T _{g1} °C] (反射係數)	星包層形成聚合物中 之單體濃度 [T _{g2} °C] (反射係數)	光傳遞損失 (dB/Km)			重疊彎曲 試驗(彎曲 10 mm) 斷裂次數
			650 nm	770 nm	950 nm	
2	丙烯酸 α- 三氟乙酯 80mole% 丙烯酸 α- 氟甲酯 20mole% [104°C] (1.403)	全氟 [2,2-二 甲基-1,3-二 噁戊烷] 50mole% 四氟乙烯 50mole% [120°C] (1.308)	103	140	307	10000
3	丙烯酸 α- 三氟乙酯 70mole% 丙烯酸 α- 三氟乙酯 3,3-五氟 丙酯 30mole% [105°C] (1.385)	同 E	105	146	298	12000
4	丙烯酸 α- 三氟乙酯 70mole% 六氟異丙酯 甲基丙烯酸 α-氟- 2,2,2-三 氟乙酯 30mole% [103°C] (1.375)	同 上	94	131	232	9000

五、發明說明 (20)

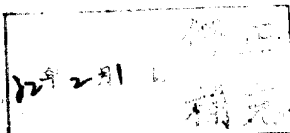
低 (65dB/Km 於 650nm)。同範例 8 之彎曲測試被使用，在 20 次彎曲循環中即發現包層之分離現象。

範例 16

於圖表 2 (Table 2) 中所列之核心及包層形成聚合物被經由一同軸共軛融化旋轉噴嘴中紡出，且即被於 135℃ 下拉長成原兩倍長得其外徑 990 μ m 之光纖。此光纖以塗膜顏料用二氟乙烯 (20wt% 之丙酮溶液) 塗膜，而使纖維乾燥。如此製備之光纖具外徑 1mm ϕ 。此光纖之物理性質在 Table 2 中表示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

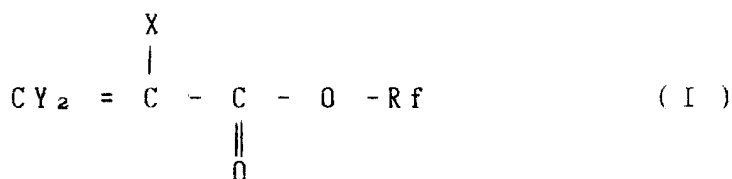
裝
訂
線



四、中文發明摘要(發明之名稱：

塑膠光纖

一種新的全塑膠光纖包含核心及包層成份而具堅硬，可彎曲性且具有低傳遞損失之特性。上述之核心成份是由通式(I)所代表之單體中選出之一種單體或多種單體之同質聚合物或共聚物所組成，或者是由通式(I)代表之單體之至少一種及其他可共聚之共單體所組成之共聚物且具有一玻璃轉移溫度 T_{g1} °C；而上述之包層成份是由全氟-[2,2-二甲基-1,3-二噁戊烯]及其他乙烯類不飽和單體所組成之共聚物，且具有一玻璃轉移溫度 T_{g2} °C；而且符合 $|T_{g1} - T_{g2}|$ 差之絕對值不大於 30°C。



(上述 X 為 CH_3 ，H，D，F，Cl 或 CF_3 ；Y 為 H 或 D； R_f 為具直鏈或分枝鏈之氟烷基)。

附註：本案已向 日本 國(地區)申請專利、申請日期：

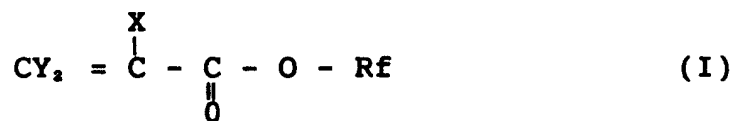
案號：

1.1990.11.30 特願平 2-330069

2.1990.11.30 特願平 2-330071

四、英文發明摘要(發明之名稱: PLASTIC OPTICAL FIBERS)

A novel all-plastic optical fiber comprising core and clad components which is tough, flexible, and which has a low transmission loss, wherein the core component is composed of a homopolymer or copolymer of a monomer selected from one or more monomers represented by the general formula (I), or a copolymer of the at least one monomer represented by the general formula (I) and other copolymerizable comonomers and which has a glass transition temperature $Tg_1^{\circ}\text{C}$; and wherein the clad component is composed of a copolymer of perfluoro[2,2-dimethyl-1,3-dioxole] and one other ethylenically unsaturated monomer, and which has a glass transition temperature $Tg_2^{\circ}\text{C}$; and which meets the relationship wherein that the absolute difference of $|Tg_1 - Tg_2|$ is not greater than 30°C .



(wherein X is CH_3 , H, D, F, Cl, or CF_3 ; Y is H or D; and Rf is a fluoroalkyl group having a linear or branched chain).

附註：本案已向

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

六、申請專利範圍

82年2月1日

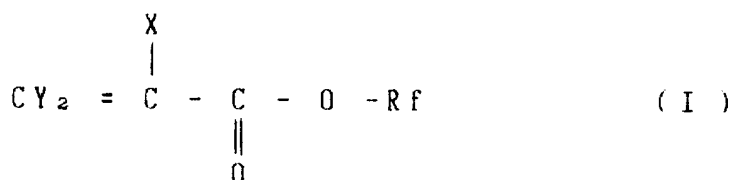
補充

第 80109598 號「塑膠光纖」專利案

(82年2月修正)

1. 一種塑膠光纖，包括：

a) 一具有玻璃轉移溫度 T_{g1} °C 之核心聚合物，其係由通式 (I) 所代表之單體中選出之一種單體或多種單體之同質聚合物或共聚物所構成，或者是由通式 (I) 代表之單體之至少一種及其他可共聚單體之共聚物所構成，



(上述 X 為 CH_3 ，H，D，F，Cl 或 CF_3 ；Y 為 H 或 D；
Rf 為具直鏈或分枝鏈之氟烷基)；

b) 一種具有玻璃轉移溫度 T_{g2} °C 之包層聚合物，其係由全氟 [2,2-二甲基-1,3-二噁戊烯] 及其他乙烯系不飽和單體所構成之共聚物；

而且符合 $|T_{g1} - T_{g2}|$ 差之絕對值不大於 30 °C 之條件。

2. 如申請專利範圍第 1 項之塑膠光纖，其中之包層聚合物是由 50 至 99 重量百分比之全氟 [2,2-二甲基-1,3-二噁戊烯] 之共聚物及 1 至 50 重量百分比之全氟烷基醚的摻合物所形成的。

六、申請專利範圍

3. 如申請專利範圍第1或2項之塑膠光纖，其中光纖是由伸長纖維1.2到10倍長度而得者，而纖維是用同軸共軛紡絲核心聚合物及包層聚合物而得者。
4. 如申請專利範圍第1或2項之塑膠光纖，其中光纖是由伸長纖維1.2到10倍長度而得，而纖維是用同軸共軛紡絲核心聚合物，包層聚合物及一保護層聚合物而得者。
5. 如申請專利範圍第1或2項之塑膠光纖，其中光纖具三層結構且該光纖之包層外有一保護層。
6. 如申請專利範圍第4項之塑膠光纖，其中該保護層具1到100 μ m之厚度。
7. 如申請專利範圍第5項之塑膠光纖，其中該保護層具1到100 μ m之厚度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

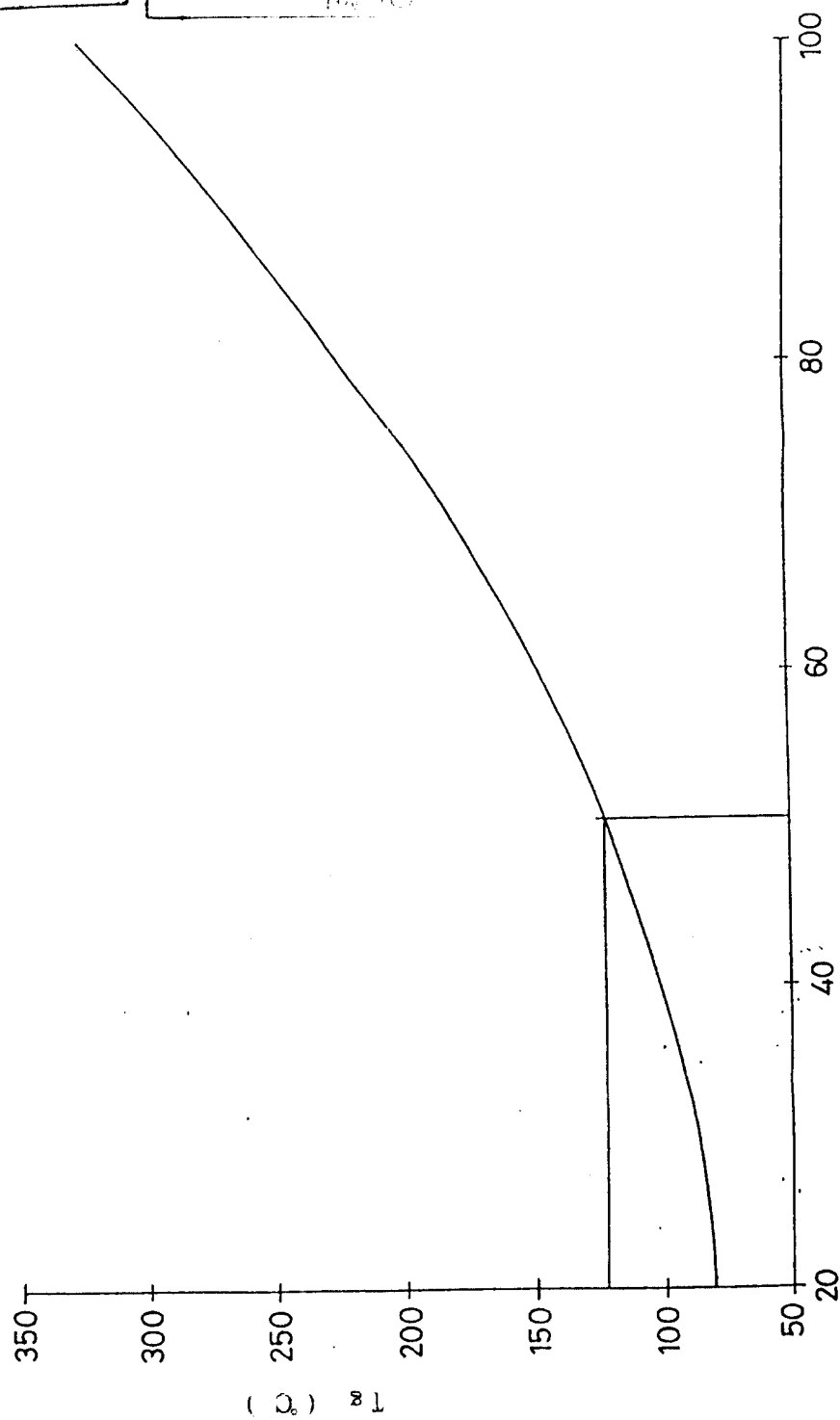
203127

公告本

82年2月1日

補充

第1圖



全氦[2,2-二甲基-1,3-二噁戊烯]之共聚合其耳%

第 2 圖

