

(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2006-89624

(P2006-89624A)

(43) 公開日 平成18年4月6日(2006.4.6)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8F 20/14 (2006.01)</b>	CO8F 20/14	2H050
<b>GO2B 6/00 (2006.01)</b>	GO2B 6/00 366	4J100

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 23 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-277429 (P2004-277429)</p> <p>(22) 出願日 平成16年9月24日 (2004.9.24)</p>	<p>(71) 出願人 000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地</p> <p>(74) 代理人 100075281 弁理士 小林 和憲</p> <p>(72) 発明者 白倉 幸夫 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内</p> <p>(72) 発明者 八牧 孝介 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内</p> <p>Fターム(参考) 2H050 AA19 AB43X AC05 AC28 BA34 4J100 AL03P CA01 DA61 DA62 FA00 JA35</p>
--	---

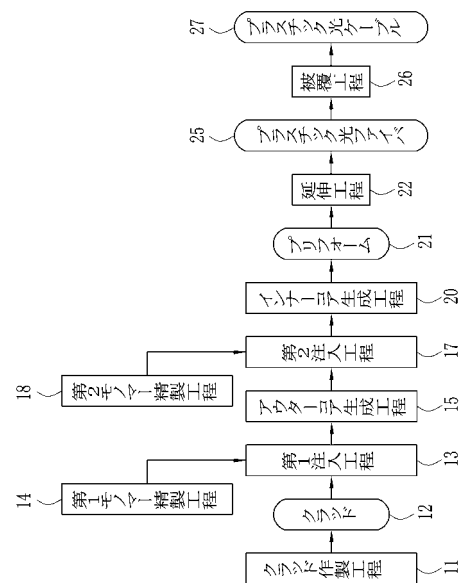
(54) 【発明の名称】 光学部材用重合体及びプラスチック光ファイバプリフォームの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 プリフォームにおける気泡、クラックの発生を抑制する。

【解決手段】 円管状のクラッド12の中空部にアウターコア用モノマーを注入して重合させてアウターコアをクラッド12の内面に形成する。この後、アウターコアの中空部にインナーコア用モノマーを注入して重合させてインナーコアを形成する。アウターコア用モノマーとインナーコア用モノマーとは、第1モノマー注入工程14と第2モノマー注入工程18とで精製されて、予め含有されていた重合禁止剤を3.0ppm未満とされる。得られたプラスチック光ファイバプリフォームは気泡やクラックがなく、これを延伸したPOFにも気泡やクラックの発生はない。したがって、得られるPOFの伝送特性は良好な値を示す。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

重合性モノマーに含まれる重合禁止剤の濃度が 3 . 0 p p m 未満となるように前記重合性モノマーを精製し、精製された前記重合性モノマーを重合させることを特徴とする光学部材用重合体の製造方法。

**【請求項 2】**

前記重合禁止剤を含む前記重合性モノマーは、蒸留により前記精製されることを特徴とする請求項 1 記載の光学部材用重合体の製造方法。

**【請求項 3】**

前記重合禁止剤が、前記重合性モノマーの沸点において非揮発性であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の光学部材用重合体の製造方法。

10

**【請求項 4】**

前記重合禁止剤がアルミニウム p - ニトロフェニルヒドロキシルアミンであることを特徴とする請求項 1 ないし 3 いずれかひとつ記載の光学部材用重合体の製造方法。

**【請求項 5】**

前記重合性モノマーはメタクリル酸エステル系化合物であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 いずれかひとつ記載の光学部材用重合体の製造方法。

**【請求項 6】**

重合性モノマーに含まれる重合禁止剤の濃度が 3 . 0 p p m 未満となるように前記重合性モノマーを精製し、

20

前記精製された重合性モノマーを重合させてプラスチック光ファイバプリフォームを形成することを特徴とするプラスチック光ファイバプリフォームの製造方法。

**【請求項 7】**

前記精製された重合性モノマーを円管状の第 1 部材の中空部内に注入した後に重合させて重合体を生成させることにより、前記第 1 部材よりも高い屈折率である第 2 部材を前記第 1 部材の内面に形成することを特徴とする請求項 6 記載のプラスチック光ファイバプリフォームの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】**

30

**【0001】**

本発明は、光学部材用重合体及び光ファイバプリフォームの製造方法に関し、特に詳しくはプラスチック光ファイバに用いることができる光学部材用重合体及びプラスチック光ファイバプリフォームの製造方法に関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

光伝送体等の光学用途においては、プラスチック系材料は、石英系材料に比べて、一般には成型加工性、部材の軽量化、低コスト化、可撓性、耐衝撃性等における優位性を有している。例えばプラスチック光ファイバ ( P O F ) は、石英系光ファイバと較べると、光の伝送損失が大きいために長距離の光伝送には向いていないが、上記のプラスチックの性質により、光ファイバのコア部を数 1 0 0 μ m 以上とするようないわゆる大口径化を図ることができる。この大口径化により、光ファイバの分岐や接続に用いる各種周辺部品や機器の、光ファイバとの接続精度を上げる必要がなくなる。そのため、P O F は、周辺部品や機器との接続容易性、端末加工容易性、高精度の調芯が不要になるメリットを有する。その他にも P O F は、上記のようなコネクタ部分の低コスト化の他に、上記のプラスチックの性質により、人体への突き刺し災害等の危険性の低さ、高い柔軟性による易加工性や易敷設性や耐振動性、そして低価格等のメリットがある。これにより、P O F は、家庭や、車載用途に注目されているだけでなく、高速データ処理装置の内部配線や、D V I ( d i g i t a l V i d e o I n t e r f a c e ) リンクなどの極短距離かつ大容量のケーブルとしても、利用が検討されている。

40

50

## 【0003】

POFは、コア部とクラッド部とから構成され、クラッド部は外殻部分であり、コア部はクラッドの中を満たす芯部分であってクラッド部よりも屈折率が高いものとなっている。そして、高い伝送容量を有する光ファイバとして、中心から外側に向かって屈折率の高低分布を有するコア部を備えた屈折率分布型POFが最近注目されている。この屈折率分布型POFの製法の一つに、まず光ファイバ母材（プリフォーム）を作製し、その後、このプリフォームを溶融延伸する方法が知られている。

## 【0004】

このプリフォームの作製においては、クラッド用パイプの中にコア部を生成するための重合性化合物を重合禁止剤とともに入れて、このクラッド用パイプを管状容器に入れ、この管状容器を回転させながらコア部を生成させる。このコア部生成においては、コア部をクラッド用パイプ側から中央部に向かって管状に順次形成していくとともに、屈折率調整用の化合物の含有量を中央に向かうにつれて変化させて重合性化合物を重合させる。この重合方法により形成されたコア部には、含有される屈折率調整剤等の濃度分布があり、これにより、コア部には屈折率の分布が生じる。このようにして得られたプリフォームを、所定の温度で延伸することにより、屈折率分布型プラスチック光ファイバが得られる（例えば、特許文献1参照。）。 10

## 【0005】

このようなプリフォームを製造するためには、例えばコア部を、メタクリル酸エステル系化合物の重合により形成すると、優れた光伝送特性を示すようになることが知られている。 20

【特許文献1】特開平5-173025号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかしながら、特許文献1等に提案される製造方法により得られたプリフォームでは、その長手方向において中空状に重合して形成されたコア部の厚みが不均一になることがあり、このようなプリフォームを延伸したプラスチック光ファイバ（POF）はその外径が不均一と傾向がある。そして、メタクリル酸エステル系化合物は、その重合物が優れた伝送特性を発現する点では好ましい原料といえるが、上記のようなプリフォームのコア部における長手方向での厚み不均一性やこれから得られるPOFの外径の不均一性の発生頻度は必ずしも低いとはいえず、特許文献1等の従来の製造方法はこの問題に言及していない。このように線径変動が大きなPOFは、その後の被覆工程において均一な被覆層を形成することが困難となる。このため、得られる製品の品質が著しく損ねられたり、またコネクタとの接続においては固定不良や接続不良による接合損失の増大、さらにはコネクタに被覆済みのPOF挿入できないといった問題を生じる。 30

## 【0007】

そこで、本発明は、重合性モノマー、特にメタクリル酸エステル系化合物を重合させて所定の形状に精度よく重合体を形成するための光学部材用重合体の製造方法を提供することを目的とするとともに、長手方向に厚みが均一なコア部を形成して中空状とし、延伸したときに外径が均一なPOFとすることができるプラスチック光ファイバプリフォームを製造する方法を提供することを目的とする。 40

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

上記課題を解決するために、本発明の光学部材用重合体の製造方法では、重合性モノマーに含まれる重合禁止剤の濃度が3.0ppm未満となるように前記重合性モノマーを精製し、精製された前記重合性モノマーを重合させることを特徴として構成されている。

## 【0009】

そして、前記重合禁止剤を含む前記重合性モノマーは、蒸留により前記精製されることが好ましく、前記重合禁止剤が重合性モノマーの沸点において非揮発性であることが好ま 50

しい。そして、前記重合禁止剤がアルミニウム p - ニトロソフェニルヒドロキシルアミンであることが好ましい。前記重合性モノマーは、メタクリル酸エステル系化合物であることが好ましい。

【0010】

また、本発明のプラスチック光ファイバプリフォームの製造方法は、重合性モノマーに含まれる重合禁止剤の濃度が 3 . 0 p p m 未満となるように前記重合性モノマーを精製し、精製された前記重合性モノマーを重合させてプラスチック光ファイバプリフォームを形成することを特徴として構成されている。

【0011】

そして、前記精製された重合性モノマーを円管状の第 1 部材の中空部内に注入した後に重合させて重合体を生成させることにより、第 1 部材よりも高い屈折率である第 2 部材を前記第 1 部材の内面に形成することが好ましい。

10

【発明の効果】

【0012】

本発明により、重合性モノマー、特にメタクリル酸エステル系化合物を重合させて所定の形状に精度よく重合体を形成して光学部材用重合体を得ることができるとともに、長手方向に厚みが均一なコア部を形成して中空状とし、延伸したときに外径が均一な P O F とすることができるプリフォームを製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の実施の形態について図を引用しながら説明するが、本発明は下記実施形態に限定されるものではない。図 1 は、プラスチック光ケーブルの製造工程図である。それぞれの工程については後で詳細に説明するものとし、ここでは工程の流れについてのみ説明する。まず、クラッド作製工程 1 1 により、管形状のクラッド 1 2 を作製する。クラッド 1 2 は、後で生成するプリフォーム 2 1 の外殻部分をなす部分である。

20

【0014】

次に、クラッド 1 2 の中にコアを生成させる。本実施形態では 2 重構造のコアを生成させ、以降の説明においては、外側、つまりクラッド 1 2 の内面と接して生成される部分をアウターコアと称し、内側、つまりアウターコアの中に生成される部分をインナーコアと称する。まず、アウターコアを生成させるための重合性化合物（以降、アウターコア用モノマーと称する。）をクラッド 1 2 の中に注入する第 1 注入工程 1 3 と、アウターコア用モノマーを注入する前に予め精製するための第 1 モノマー精製工程 1 4 と、注入されたアウターコア用モノマーを重合させて、断面円形の中央が空洞となるようにアウターコアを生成するためのアウターコア生成工程 1 5 がある。ところで、重合体へ重合性化合物が接触し、しみ込む等して重合体が膨潤、溶解することにより所定の反応が進む塊状重合の一種である界面ゲル重合反応が起こる場合には、この重合反応の進行により先に形成されていた重合体が溶解する。したがって、例えば後に述べるインナーコアの生成反応により、先に形成されたアウターコアがインナーコアと一体となって、アウターコアが認められなくなる場合がある。

30

【0015】

そして、インナーコアを生成させるための重合性化合物（以降、インナーコア用モノマーと称する。）をアウターコアの中に入れる第 2 注入工程 1 7 と、インナーコア用モノマーを注入する前に予め精製するための第 2 モノマー精製工程 1 8 と、インナーコアを生成するためのインナーコア生成工程 2 0 がある。このようにして P O F のプリフォーム 2 1 が得られる。なお本実施形態では、アウターコアとインナーコアとをそれぞれ形成する重合性化合物は、アウターコア用モノマー、インナーコア用モノマーとして説明をするが、本発明では単量体に限定されるものではなく、2 量体や 3 量体等の他、後述する各種の重合体を形成するための重合性化合物を含んでいる。

40

【0016】

プリフォーム 2 1 は、延伸工程 2 2 により延伸されて、P O F ( p l a s t i c o p

50

t i c a l f i b e r ) 2 5 となる。この延伸工程 1 6 では、円柱状のプリフォーム 2 1 が、加熱されて、長手方向に延伸される。なお、プリフォーム 2 1 は、P O F 2 5 とされなくとも、この状態のままでも光伝送体としての機能を発現する。そして、P O F 2 5 は、その外周を被覆材により被覆される被覆工程 2 6 を経る。なお、後で詳細に述べるが、被覆工程 2 6 では、通常は、先に一次被覆が実施され、この一次被覆の後に二次被覆が実施される。ただし、被覆層の数については 1 層または 2 層に限定されるものではない。被覆工程 2 6 を経た P O F 2 5 はプラスチック光ファイバ心線またはプラスチック光ファイバコード(ともに、p l a s t i c o p t i c a l c o d e ) と称される。本発明においては、このファイバ心線が 1 本のままであって必要に応じてさらに被覆を施されたものをシングルファイバケーブルと称し、一方、ファイバ心線がテンションメンバ等とともに複数本組み合わせられてさらなる被覆材を被覆されたものをマルチファイバケーブルと称することとし、プラスチック光ケーブル 2 7 ( p l a s t i c o p t i c a l c a b l e ) とは、これらのシングルファイバケーブルとマルチファイバケーブルとの両方を含む。

10

#### 【 0 0 1 7 】

次に、本実施形態としての P O F 2 5 及びその製造方法を説明する。図 2 は、本発明により製造されたプリフォーム 2 1 の一例の断面図であり、図 3 の ( a ) はプリフォーム 2 1 の断面円形の径方向における屈折率、( b ) はプリフォーム 2 1 の断面円形の径方向における屈折率調整剤の含有率を示す図である。図 2 に示すプリフォーム 2 1 は、外殻部であるクラッド 1 2 と、コア 3 1 を有し、コア 3 1 は上記のように、クラッド 1 2 の内面に接するアウターコア 3 2 と、アウターコア 3 2 の内部のインナーコア 3 3 とを有している。そして、インナーコア 3 3 の中央部は空洞部 3 4 となっている。クラッド 1 2 は、外径及び内径が長手方向に一定で、厚みが均一の管形状となっている。クラッド 1 2 は、ポリマーの中でも屈折率が低いもので形成されており、本実施形態として例示するものはポリフッ化ビニリデン(以降、P V D F と称する。)を溶融押出成型により成型したものである。この溶融押出成型は、市販の溶融押出成型機を用いて実施している。ただし、クラッド 1 2 は、例えば回転重合により得られる P M M A であってもよいし、後に詳細に述べるような他の材料であってもよい。

20

#### 【 0 0 1 8 】

アウターコア 3 2 は、クラッド 1 2 と同様に外径及び内径が長手方向に一定で、厚みが均一の管形状となっている。アウターコア 3 2 の材料は、クラッド 1 2 とインナーコア 3 3 との少なくとも一方との関係を考慮して選択され、メタクリル酸エステル系化合物である。本実施形態におけるアウターコア用モノマーのメタクリル酸エステル系化合物は、メチルメタクリレート(M M A ) または重水素化メチルメタクリレート(M M A - d ) であり、したがって、これによって生成されたアウターコア 3 2 の材料は P M M A または重水素化ポリメチルメタクリレート(P M M A - d ) となる。そして、本実施形態においては、インナーコア用モノマーもアウターコア用モノマーと同じものを用いているが、メタクリル酸エステル系化合物であればこれに限定されるものではない。

30

#### 【 0 0 1 9 】

なお、図 2 に示したプリフォーム 2 1 の中央部には空洞部 3 4 が形成されているが、この空洞部の断面円形の径と、この径のプリフォームの外径に対する比率とは、図 2 に示す状態に限定されるものではなく、製造条件に応じて変動する。

40

#### 【 0 0 2 0 】

図 3 の ( a ) において、横軸はプリフォーム 2 1 の断面径方向を示し、縦軸は屈折率を示す。屈折率は、上方向が高い値であることを意味している。また、図 3 の ( b ) においては、横軸は ( a ) と同じであり、縦軸は屈折率調整剤の含有率を示している。( b ) の縦軸では、上方向が高い値であることを意味しており、最も低い値はゼロである。( a ) 、( b ) とともに、横軸の符号 ( A ) で示される範囲は、図 2 におけるクラッド 1 2 に対応しており、符号 ( B ) で示される範囲は図 2 におけるアウターコア 3 2 に対応しており、また、符号 ( C ) で示される範囲は図 2 におけるインナーコア 3 3 に対応している。そし

50

て、符号(D)で示される範囲は、図2における空洞部34に対応する範囲であるので、値がないあるいはゼロとして示している。

【0021】

インナーコア33は、図3の(a)に示されるように、アウターコア32との境界から空洞部34に向けて屈折率が連続的に高くなっている。クラッド12はアウターコア32よりも屈折率が低く、アウターコア32はインナーコア33よりも屈折率が低い。そして、本発明の実施形態として例示するものにおいては、製造されたプリフォーム21のインナーコア33の屈折率が、図3の(a)に示すように、断面円形の径の外側から空洞部34に向けて連続的に屈折率が高くなるように、インナーコア33の生成方法として後述のような回転ゲル重合法を適用している。なお、断面円形の径方向において、屈折率の最大値と最小値との差が0.001以上0.3以下であることが好ましい。本発明の実施形態として例示するもののインナーコア用モノマーはMMAまたは重水素化メチルメタクリレート(MMA-d)であり、重合後のアウターコア32とインナーコア33とは主成分がPMAまたは重水素化ポリメチルメタクリレート(PMA-d)となる。したがって、図2では両者の境界は、説明の便宜上示されてはいるが、得られたプリフォーム21では、例えば界面ゲル重合反応等が生起進行する場合には図2のように明確でない場合や上記のように界面が消失する場合がある。

10

【0022】

また、図3の(b)に示すように、本発明により得られるプリフォームは断面円形の径方向において、屈折率調整剤の含有率が中心に向かうほど高くなっている。具体的には、クラッド及びアウターコアには屈折率調整剤は含まれておらず、一方、インナーコアではその径方向の中央に向かうほど含有率が高くなるように含まれている。この屈折率調整剤の濃度分布により、図3(a)の範囲(B)及び(C)で示されるコアの屈折率が発現する。そして、屈折率調整剤のこの濃度分布は、後述する回転ゲル重合法により制御される。

20

【0023】

ところで、プリフォーム21ならびにPOF25の屈折率分布係数は、以下の式(1)におけるgの値として知られている。以下の式(1)においては、Rはプリフォーム21またはPOF25の外径、rは断面円形の中心から測定位置までの距離、n1は断面径方向における屈折率の最大値、n2は断面径方向における屈折率の最小値、 $\frac{1}{g}$ は(n1 - n2) / n1で表される値である。プリフォーム21ならびにPOF25の屈折率分布係数は0.5 ~ 4であり、より好ましくは1.5 ~ 3であり、理想的には2である。

30

$$n(r) = n_1 \left\{ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^g \times \frac{1}{g} \right\}^{1/2} \\ = n_1 \left( 1 - \frac{1}{g} \left( \frac{r}{R} \right)^g \right)^{1/2} \quad \dots (1)$$

【0024】

次にPOFについて説明する。図4は、上記のプリフォーム21を加熱延伸することにより得られるPOF25の断面図であり、図5の(a)は、POFの断面径方向における屈折率、(b)は断面径方向における屈折率調整剤の含有率を示す概略図である。図4に示すように、POFは、クラッド112と、クラッド112の内面にコア131とを有し、コア131はアウターコア132とインナーコア133とを有する。ただし、POF25は、プリフォーム21(図2参照)を加熱溶融して長手方向に延伸されるために空洞部がなくなっている。

40

【0025】

図5の(a)及び(b)の縦軸及び横軸は、図3の(a)及び(b)とそれぞれ同様に示しているので説明を略す。そして、図5の(a)及び(b)においては、横軸の符号(E)で示される範囲は、図4におけるクラッド112に対応しており、符号(F)で示される範囲は図4におけるアウターコア32に対応し、符号(G)で示される範囲は図4におけるインナーコア133に対応している。このように、POFの断面径方向における屈折率はプリフォームと同様に、クラッド112が最も低く、アウターコア132、インナーコア133の順に高くなっている。そしてインナーコア133の屈折率はPOFの断面

50

中心に向かうほど連続的に高くなっている。また、このようにして得られる P O F 2 5 の屈折率分布係数は、上記で得られたプリフォーム 2 1 ( 図 2 参照 ) とほぼ同じ値を示すようになり、先に述べた通りである。

【 0 0 2 6 】

図 5 の ( b ) に示すように、本発明により得られるプリフォームを用いて得られる P O F は、断面円形の径方向において、屈折率調整剤の含有率が中心に向かうほど高くなっている。具体的には、クラッド及びアウターコアには屈折率調整剤は含まれておらず、一方、インナーコアではその径方向の中央に向かうほど含有率が高くなるように含まれている。この屈折率調整剤の濃度分布により、図 5 ( a ) の ( B ) 及び ( C ) の範囲で示されるコアの屈折率が発現しており、この屈折率調整剤の濃度分布は、プリフォームの製造段階に概ね依存する。

10

【 0 0 2 7 】

次に、プリフォームの製造方法について図 6 ~ 図 8 を参照しながら詳細に説明する。図 6 は重合容器の断面図であり、図 7 は、回転重合装置の概略斜視図であり、図 8 は重合装置による重合反応についての説明図である。ただし、本発明は図 6 ~ 図 8 に示す重合装置及び重合容器に依存するものではなく、また、本実施形態は、本発明の一例としての例示であり、本発明はこれに限定されるものではない。

【 0 0 2 8 】

所定の材料からなる栓 3 7 によりクラッド 1 2 の片端部を塞ぐ。この栓はコア 3 1 を形成する重合性化合物に溶解しない素材からなり、可塑剤等を溶出させるような化合物も含まないものとする。このような素材としてはポリテトラフルオロエチレン ( P T F E ) 等があげられる。片端部を栓 3 7 で塞いだあとに、アウターコア用モノマーをはじめとするアウターコア用原料 3 2 a をクラッド 1 2 の中に注入する。そして、他方の端部も栓 3 7 で塞いだ後、回転させながらアウターコア用モノマーを重合させてアウターコア 3 2 ( 図 2 参照 ) を生成する。このアウターコア生成時においては、クラッド 1 2 は、図 6 に示されるような重合容器 3 8 の中に収容される。重合容器 3 8 は、円筒状の容器本体 3 8 a とこの容器本体 3 8 a の両端をそれぞれ塞ぐ蓋 3 8 b とを有し、本実施形態においては S U S 製とされている。重合容器 3 8 は、図 6 に示すように、その内径がクラッド 1 2 の外径よりもわずかに大きいものであり、後に述べるような重合容器 3 8 の回転に同期してクラッド 1 2 が回転することができるようにされている。なお、クラッド 1 2 が重合容器 3 8 の回転に上記のように応じることができるように、重合容器 3 8 の内面等にクラッド 1 2 を支持する支持部材等を設けてもよい。

20

30

【 0 0 2 9 】

アウターコア生成工程 1 5 ( 図 1 参照 ) は、上記のような重合容器 3 8 が回転重合装置 4 1 にセットされて実施される。回転重合装置 4 1 は、図 7 に示すように、装置本体 4 2 の中に複数の回転部材 4 3 と、装置本体 4 2 の外側に駆動部 4 6 と、装置本体 4 2 内の温度を検知してその検知結果に応じて内部温度を制御するための温度コントローラ 4 7 とを有している。

【 0 0 3 0 】

回転部材 4 3 は、円柱形状であり、2本の周面で少なくともひとつの重合容器 3 8 を支持することができるように、長手方向が互いに概ね平行かつ略水平となっている。各回転部材 4 3 は、その一端が装置本体 4 2 の側面に回動自在に取り付けられており、駆動部 4 6 によりそれぞれ独立した条件で回転駆動される。駆動部 4 6 にはコントローラ ( 図示なし ) が備えられており、このコントローラにより駆動部 4 6 の駆動が制御される。そして、所定の重合反応時においては、図 8 に示すように、隣り合う回転部材 4 3 の周面により形成される谷部に重合容器 3 8 は載せられて回転部材 4 3 の回転に応じて回転する。図 8 においては、回転部材 4 3 の回転軸を符号 4 3 a で示している。このように、ここに例示される本実施形態においては、重合容器 3 8 の回転はサーフェスドライブ式としているが、この回転方式については限定されるものではない。

40

【 0 0 3 1 】

50

なお、図8に示すように、重合容器38の両端の蓋38bには磁石38cがそれぞれ備えられているとともに、隣り合う2本の回転部材43の間の下方にも磁石45が備えられている。これにより、回転時において重合容器38が回転部材43から浮くことを防止している。重合容器38の回転部材43からの浮きを防止する方法としては磁石を用いる上記方法に加えて、回転部材43と同様な回転手段を、セットされた重合容器38の上部に接するようにさらに設けて、同様に回転させ、これにより重合容器38の浮きを防止することもある。またこの方法の他に、例えば重合容器38に上方に押さえ手段等を設けて、重合容器38に所定の荷重をかける方法等もあるが、本発明は浮き防止方法に依存するものではない。

#### 【0032】

続いて、アウターコアの生成方法について説明する。アウターコア用モノマーを始めとするアウターコア用原料32aについては、それぞれ後で詳細に述べる。アウターコアは、クラッドとインナーコアとの間に存在し、インナーコア用モノマーの重合反応にも関与する。ただし、アウターコアは、インナーコアの生成条件によっては不要である場合もあるし、また、前述のようにインナーコアの生成過程においてインナーコアと一体化して消失する場合もある。

#### 【0033】

本実施形態におけるアウターコア用モノマーは、重合禁止剤が予め共存している混合物（例えば、アルミニウムN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンを重合禁止剤として100ppm含有する全重水素化メタクリル酸メチル(MMA-d8)；和光純薬工業(株)社製)であり、これに所定の処理を施した後、処理済みのものをアウターコア用原料32aの組成成分として用いている。重合禁止剤は、メタクリル酸エステル系化合物のメーカーにおいて、ユーザーが使用するまでに化合物が重合してしまわないことを主たる目的に添加されている。そして、重合禁止剤の含有濃度は、通常は、ユーザーがメタクリル酸エステル系化合物を重合させるときに、その重合反応を阻害しない程度を基準に定められる。したがって、この含有濃度はユーザーにおける使用までの保存性の観点から、従来の市販品においては、その含有濃度の最も低いものであっても3.0ppmとなっていた。これに対し、本発明者らは、重合禁止剤の含有濃度の高さがプリフォームにおけるコア層の長手方向の厚みの不均一性の原因となることを見だし、均一厚みのコア層を安定的に得るために重合禁止剤の含有濃度を定めたものである。

#### 【0034】

本発明は、第1注入工程の前に、前記混合物における重合禁止剤の含有濃度を3.0ppm未満とした。これにより、メタクリル酸エステル系化合物の重合反応が、円筒状の反応容器の長手方向で均一に進行し、回転振動などによる定在波の影響を受けにくくなるので、長手方向の厚み変動が極めて小さいプリフォームを得ることができる。また、プリフォーム中に残留する重合禁止剤が後のプリフォーム加熱時や溶融延伸時で発泡の起因となることもない。そして、重合禁止剤の濃度を上記とすることにより、プリフォーム以外の光学部材であっても、重合中における外乱による影響が発現しないようにして、寸法精度良く所定の形状に重合体を形成させることができる。

#### 【0035】

重合禁止剤の含有濃度は小さいほど好ましく、3.0ppm以上の場合には、回転重合によって得られた中空状のコアは長手方向に不規則または規則的な厚みむらを生じ、中空部を形成する内面が波うっていることが多い。この状態のプリフォームを延伸しても、得られたPOFの外径はプリフォームのコアの厚みむら対応して大きく変動してしまうため、一定の外径のPOFは得られない。なお、重合禁止剤の含有濃度については、1.0ppm以下とすることがより好ましく、0.5ppm以下とすることがさらに好ましい。

#### 【0036】

重合禁止剤を上記含有濃度とする方法としては、メタクリル酸エステル系化合物の公知の各種精製方法を適用することができ、メタクリル酸エステル系化合物と重合禁止剤との両方の種類に応じて、例えば、蒸留による精製法や、モレキュラーシーブス、活性アルミ

10

20

30

40

50

ナなどの吸着剤による吸着法や、これらの吸着剤をカラムに詰めて通液するカラム分離法、クロマトグラフ法、抽出法、またはアルカリ水溶液での洗浄法等の各種方法がある。本実施形態では、MMAまたはMMA-dに対する重合開始剤の含有濃度を3ppm未満とするために、重合禁止剤が含まれた状態のMMAまたはMMA-dを蒸留または活性アルミナを円筒状に充填したカラムに通液するカラム分離法にて処理した。アウターコア用モノマーと重合開始剤との混合物が液体状態であるときには、蒸留が最も簡易的、かつ重合禁止剤の除去の確実性の点で特に好ましいものとして挙げられる。

**【0037】**

MMA中に含まれる重合禁止剤がMMAの沸点において揮発性を示さないもの、または、高沸点でかつMMAとの共沸による沸点の降下を起こさないようなものであるとき、例えば、アルミニウムN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンであるときは、他の化合物が重合禁止剤であるときに比べて、蒸留によるMMA留分への同伴が極めて起こりにくい。そのため製品中への混入が少なく、よって炊き残りが少なくなるために蒸留ロス量を少なくできることから好ましい。したがって、プリフォームの原料としてMMAやMMA-dをはじめとするメタクリル酸エステル系化合物を用いるときには、重合禁止剤として含まれている化合物がアルミニウムN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンであることが最も好ましい。なお、p-メトキシフェノールが重合禁止剤として含まれている場合には、カラム分離処理が濃度を低くする効果の点で好適である。

10

**【0038】**

なお、蒸留やカラム分離する前後の少なくともいずれか一方でエステル系化合物をろ過する等により、蒸留やカラム分離により除去できなかった不純物等を予め十分に除去しておくことが好ましい。さらにモノマーや重合開始剤を混合した後で、この混合物を超音波処理して、溶存気体や揮発成分が除去されることが好ましい。なお、第1注入工程13(図1参照)の前後では、必要に応じて、公知の減圧装置により、クラッド12や注入物を減圧処理してもよい。

20

**【0039】**

その後クラッド12を装填した重合容器38を、その長手方向を略水平状態にして回転(水平回転)させながら重合を生起進行させるとアウターコアが生成する。このように、アウターコアは、クラッドの円管軸を回転中心にしながら重合する回転重合により生成される。なお、回転重合の前には、クラッドを立てた状態で予備重合をしてもよく、この予備重合の際には必要に応じて所定の回転機構により、クラッドの円管軸を回転中心として回転させる。このような回転重合においては、クラッド12の長手方向を概ね水平に保ちながら回転させるために、クラッド12の内面全体にアウターコアが生成しやすくなる。なお、本発明では、アウターコアの重合時においては、クラッド12の長手方向を水平とすることが、クラッド12の内面全体にアウターコアを形成する上で最も好ましいが、略水平であれば好適であり、回転軸の許容される角度は水平に対して概ね5°以内である。

30

**【0040】**

アウターコアの原料について説明する。本発明においては、アウターコア用モノマーと、所定の重合開始剤(反応開始剤)とをアウターコアの原料として用いている。なお、アウターコア用モノマーとしては、前述のようにメタクリル酸エステル系化合物を用いている。これにより、光伝送特性の優れたコア部を形成することができる。また、連鎖移動剤(分子量調整剤)をアウターコアの原料中に添加してもよい。

40

**【0041】**

メタクリル酸エステル系化合物として用いたMMAまたは重水素化MMA-dは、ラジカル重合により重合反応することができる化合物である。また、アウターコアを生成するための重合開始剤は、アウターコア用モノマーに対して0.001~5モル%となるように使用しており、この添加率を0.01~0.1モル%とすることがより好ましい。

**【0042】**

本実施形態では、重合開始剤としてジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート(V-601))を用いているが、本発明はこれに限定されるものではなく、使用す

50

るアウターコア用モノマーの種類に応じて、適宜重合開始剤を決定することができる。特に好ましい重合開始剤は、重合開始剤として市販されているもののうち、中低温用重合開始剤と分類されているものである。この中低温用重合開始剤とは、一般に、10時間半減期温度が40～90であるような重合開始剤を指す。このような重合開始剤を用いることにより、例えば高温用重合開始剤を用いた時の反応最適温度が90～130であった反応を概ね50～80で実施できるとともに、所定時間における転化率を好適に制御して所定の重合反応速度とすることができるので、従来法に比べてアウターコアの生成時間を短縮することができる。また、反応温度を低くするとともに反応時間を短縮することができるために、クラッドの劣化を防止することができる。なお重合開始剤の具体的例示については、インナーコア重合工程における重合開始剤とともにまとめて後述するものとする。 10

【0043】

また、前記連鎖移動剤は、アウターコア用モノマーに対して0.05～0.8モル%となるように使用されており、この添加率を0.05～0.4モル%とすることがより好ましい。

【0044】

連鎖移動剤は特に限定されるものではなく、使用するアウターコア用モノマーの種類に応じて決定される。具体的例示については、インナーコア重合工程における連鎖移動剤とともにまとめて後述するものとする。

【0045】

ただし、本発明は、上記の実施形態以外の方法にも適用することができる。例えば、クラッドの代わりに所定の内径を有するガラス製等の管状部材を用い、この中空部に、蒸留処理等を予め施されたメタクリル酸エステル系化合物を注入して重合させてアウターコアを形成し、その後、このガラス製管状部材をはずして、このアウターコアに対して別途作製された管状のクラッドを取り付けたり、あるいはこのアウターコアの外周面に所定の方法によりクラッドを生成させてもよい。 20

【0046】

以上のようにしてアウターコアが形成されたクラッドを、回転重合装置35から取り出した後、本実施形態では、所定温度に設定された恒温槽等の加熱手段により所定時間の加熱処理をしている。 30

【0047】

次に、インナーコアを生成させる。図9には、インナーコア生成開始時における重合容器の断面図であり、この重合容器はアウターコア生成時に用いたものと同様である。図9に示すように、インナーコア用モノマーをはじめとするインナーコア用原料33aをアウターコア32の中空部中に注入する。その後、注入口37に栓37をして塞ぎ、アウターコアが形成されたクラッドの長手方向を略水平状態とし、クラッド12の断面円形の中心が回転軸となるように回転させながら反応を開始し重合を進めるとインナーコアが生成する。

【0048】

そして、インナーコア用モノマーの注入の前後では、必要に応じて、公知の減圧装置により、アウターコアが形成されたクラッドや注入物を減圧処理してもよい。 40

【0049】

インナーコア用モノマーの重合は、アウターコア生成工程で用いた回転重合装置41(図7参照)を用い、アウターコア生成時と同様にクラッド12の長手方向が略水平で回転する状態となるように重合容器38を回転させて実施する。

【0050】

インナーコア用モノマーが重合を開始すると、アウターコアの内壁がインナーコア用モノマーにより膨潤し、重合初期段階では膨潤層を形成する。この膨潤層は、ゲル状態となっており、そのため、重合速度が加速(ゲル効果と称する)する。このような現象から、本明細書中では、予め作製された管状部材を回転させながら、この管状部材と注入された 50

重合性化合物との反応により膨潤層を形成して、この重合性化合物を重合する反応を回転ゲル重合法を称するものとする。この重合反応は、本実施形態のように、管状部材の長手方向が水平とされることがより好ましい。そして、重合は、アウターコアの内面から開始し、クラッド12の断面円形の中心に向かって進行する。このとき、膨潤層の内部へは、分子体積の小さい化合物ほど優先的に入り込むため、重合の進行と共に、共存する他の化合物と比べて分子体積の大きなドーパントが膨潤層から前記中心方向へと押し出される。この結果、形成されたインナーコアの中心部は、高屈折率のドーパントの濃度が高くなり、図3に示したように、断面円形の径方向における中心に向かって屈折率が徐々に高くなったプリフォームを得ることができる。

【0051】

なお、上記膨潤層形成は、本実施形態においては、クラッドとアウターコアとの界面及びその周辺でも確認されている。したがって、例えばP V D FのクラッドとM M Aのコアとを有するプリフォームを製造するときには、アウターとインナーとの両コアを段階的に生成させるような上記実施形態の製造方法でなくともよく、本発明は、例えば、クラッドの中に屈折率調整剤を混合させたコア用モノマーを注入して水平回転させながら重合し、一度にコアを生成する方法も含まれる。

【0052】

なお、本実施形態においては、アウターコアとインナーコアとは、膨潤層を形成しながらプリフォームが作製されることから、アウターコアとインナーコアとは明確な境界を有するものではない。つまり、図2では説明の便宜上クラッドとコアとの境界を示しているが、このように、アウターコアとインナーコアとの材料の互いの親和性、または膨潤層形成の有無等の製造条件に応じて、得られたプリフォームにおけるアウターコアとインナーコアとの境界の明確度は異なったものとなる。また、本発明の回転ゲル重合法においては、ゲル層の形成により上記のようにアウターコアが消失する場合の他、アウターコアがインナーコアの生成前よりも小さな厚みとなる場合もある。

【0053】

また、アウターコアの中空部でインナーコア用モノマーが重合しない状態としたまま、回転または水平回転させても良い。これにより、アウターコアの内壁が膨潤して、インナーコア用モノマーに溶解する。その結果、アウターコアの内面に存在する微細な凹凸部が積極的に削られ、この内面の平滑性が向上し、より良いインナーコア領域を形成させることができることがある。

【0054】

以上のように、本発明では回転ゲル重合法を実施することにより、従来の製造方法、例えば、重合性化合物等の組成物の注入と重合とを繰り返し実施し、外側から順次円筒状に重合物を生成させる方法において発生していたような、アウターコアとインナーコアとの界面やインナーコア内における気泡の発生が抑制される。そして、本発明では、クラッドの長手方向を水平にして回転させながら、アウターコア及びインナーコアの重合生成を実施するので、各モノマーの重合生成における体積収縮に影響を抑制してクラッドの内面全体にコアを生成することができ、クラッド全体をP O Fプリフォームとして利用することが可能になる。さらに、この回転ゲル重合法によると、加圧が不要であるので、反応操作が容易である。なお、本発明では、インナーコアの重合時においては、クラッドの長手方向が水平とすることが、アウターコアの内面全体にインナーコアを形成する上で最も好ましいが、略水平であれば十分に好適であり、回転軸の許容される角度は水平に対して概ね5°以内である。

【0055】

本実施形態ではインナーコア用モノマーの重合反応とともに、アウターコアとインナーコア用モノマーとを反応させており、これらの反応はいずれも塊状重合反応とみなされる。なお、上記に示した実施形態では、クラッドとアウターコアとの反応及びアウターコアの重合も塊状重合反応とみなされる。これにより、コアでは、気泡の発生が抑制される。

【0056】

10

20

30

40

50

上記のような回転ゲル重合法において、反応温度は用いる重合性化合物の沸点以下とすることが好ましい。本実施形態のように、重合性化合物としてメタクリル酸エステル系化合物を用いた場合には、反応温度は、30～100 とすることが好ましく、40～80 とすることがより好ましい。また、反応時間は、0.5～30時間とすることが好ましく、1.5～20時間とすることがより好ましい。回転速度については、500～4000 rpm とすることが好ましく、1500～3500 rpm とすることがより好ましい。

**【0057】**

インナーコアの原料について説明する。本発明においては、インナーコア用モノマーと、所定の重合開始剤（反応開始剤）と、屈折率調整剤（ドーパント）とをインナーコアの原料として用いており、屈折率調整剤以外の原料についてはアウターコアと同じものとした。しかし、必ずしもアウターコア用原料と同一のものを用いなくてもよい。そして、メタクリル酸エステル系化合物としては、アウターコア用のものと同じように選択することができるので詳細は略す。

10

**【0058】**

インナーコアを生成するための重合開始剤は、インナーコア用モノマーに対して0.001～5質量%となるように使用しており、この添加率を0.010～0.1質量%とすることがより好ましい。

**【0059】**

本実施形態では、重合開始剤としてジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート(V-601))を用いているが、本発明はこれに限定されるものではなく、使用するメタクリル酸エステル系化合物の種類に応じて、適宜重合開始剤または触媒を決定することができる。特に好ましい重合開始剤は、重合開始剤として市販されているもののうち、アウターコア重合方法において説明した中低温用重合開始剤である。このような重合開始剤を用いることにより、例えば高温用重合開始剤を用いた時の反応最適温度が80～110 あった反応を概ね40～80 で実施することができるとともに、好適反応進行範囲を満たすように反応速度と転化率とを制御することが容易となるので、従来法に比べてインナーコアの生成時間を短縮することができる。また、反応温度を低くしても反応時間を延長する必要がないために、クラッドの劣化を防止することができる。なお具体的な好ましい重合開始剤または触媒としては、以下のものを例示することができる。具体的例示については、アウターコア重合工程における重合開始剤とともにまとめて後述するものとする。

20

30

**【0060】**

また、反応時間を短くするためには、ラジカル重合開始剤等を用いて、このラジカル重合開始剤を40～90 の範囲で2時間以内の半減期を有するものとするると特に効果がある。このラジカル重合開始剤として、重合させる化合物の沸点近傍における半減期が2時間よりも長いものを用いると、重合性化合物の沸騰を抑制するために加圧させる必要性が生じる場合がある。

**【0061】**

また、前記連鎖移動剤は、インナーコア用モノマーに対して0.05～0.80モル%となるように使用されており、この添加率を0.15～0.4モル%とすることがより好ましい。

40

**【0062】**

連鎖移動剤は特に限定されるものではなく、使用するインナーコア用モノマーの種類に応じて決定される。具体的例示については、アウターコア重合工程における連鎖移動剤とともにまとめて後述するものとする。

**【0063】**

ドーパントの添加率は、インナーコア用モノマーに対して、0.01重量%以上25重量%以下とすることが好ましく、1重量%以上20重量%以下とすることがより好ましい。

**【0064】**

50

上記に例示した実施形態においては、ドーパントとしては高屈折率で分子体積が大きく、重合に関与しない低分子化合物としての硫化ジフェニルを用い、これを添加することによりコアの径方向における屈折率を変化させている。なお、ドーパントを用いずに、例えばインナーコア用モノマーを2種以上用いる等によっても、コア31(図2参照)の断面の径方向における屈折率を変化させることもできる。この場合の方法としては、例えば、共重合性である第1及び第2の化合物を用い、第2の化合物が第1の化合物よりも大きな屈折率のものとし、そして、第1化合物間の反応性と、第1と第2との化合物間の反応性との、両者の違いを利用して重合させる方法が挙げられる。なおドーパントの具体的例示については、重合開始剤や連鎖移動剤とともにまとめて後述するものとする。

【0065】

また、本実施形態では、上記のような条件下で重合反応した後、さらに、所定条件での熱処理をして重合を進め、さらに、この重合完了後には所定の冷却速度で冷却する。

【0066】

このようにして、コアおよびクラッドがプラスチックからなり、かつコアがアウターコアとインナーコアとの2重構造である、円柱状の光伝送体であるプリフォームを作製することができ、得られたプリフォームは延伸工程に供される。なお、得られるプリフォームは、断面円形の中央部に中空部を有するものとなる場合があるが、延伸工程における延伸によりこの中空部はなくなり、良好な伝送損失を有するPOFとなる。

【0067】

プリフォームの延伸方法としては、特開平07-234322号公報等に記載される各種延伸方法を適用することができ、これにより、所望の直径、例えば200 $\mu$ m以上1000 $\mu$ m以下のPOFが得られる。

【0068】

本発明においては、プリフォーム及びPOFを構成するクラッド及びコアの材料として特に好ましく用いられるものは、有機材料として光透過性が高いものである。ただし、コアを伝送する光がコアとクラッドとの界面で全反射するように、クラッドの材料は、コアの屈折よりも低い屈折率を有するようなポリマーとする。また、光学的異方性を生じないポリマーとすることが好ましい。さらに、コアとクラッドとは、互いに密着性に優れたポリマーとし、これらがタフネス等に示される機械的特性に優れ、耐湿熱性にも優れていることがより好ましい。

【0069】

例としては、(メタ)アクリル酸エステル類(フッ素不含(メタ)アクリル酸エステル(a)、含フッ素(メタ)アクリル酸エステル(b))等を重合性化合物として用いて重合させたものとすることができる。そして、クラッド形成ポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)も好ましい。これらを原料として、各々を重合させたホモポリマー、あるいはこれらのうち2種以上を組み合わせる重合させた共重合体、および上記のホモポリマーや共重合体の各種組み合わせによる混合物も例として挙げるることができる。そして、これらのうち、(メタ)アクリル酸エステル類を成分として含むものが光伝送体を構成する上でより好ましい。次に、上記の例について、より詳細に示す。

【0070】

上記の(a)フッ素不含メタクリル酸エステルおよびフッ素不含アクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-tert-ブチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ジフェニルメチル、トリシクロ[5・2・1・02,6]デカニルメタクリレート、アダマンチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、ノルボニルメタクリレート等が挙げられ、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-tert-ブチル、アクリル酸フェニル等が挙げられる。

【0071】

また、(b)含フッ素アクリル酸エステルおよび含フッ素メタクリル酸エステルとしては、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロ

10

20

30

40

50

プロピルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルメタクリレート、1 - トリフルオロメチル - 2, 2, 2 - トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオロブチルメタクリレート等が挙げられる。

【0072】

また、クラッドを形成する好ましいポリマーとしては、コアよりも低い屈折率を示す限りにおいて特に限定されず、上記の各種化合物や、その他に以下のものを例示することができる。例えば、メチルメタクリレート (MMA) とトリフルオロエチルメタクリレート (FMA) やヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート等のフッ化 (メタ) アクリレートとの共重合体を挙げることができる。また、MMA と、tert - ブチルメタクリレートなどの分岐を有する (メタ) アクリレート、イソボルニルメタクリレート、ノルボルニルメタクリレート、トリシクロデカニルメタクリレートなどの脂環式 (メタ) アクリレートなどとの共重合体がある。さらにはポリカーボネート (PC)、ノルボルネン系樹脂 (例えば、Z E O N E X (登録商標: 日本ゼオン (株) 製)、ファンクショナルノルボルネン系樹脂 (例えば、ARTON (登録商標: JSR 製) など)、フッ素樹脂 (例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) など) を用いることもできる。また、フッ素樹脂の共重合体 (例えば、PVDF 系共重合体) や、テトラフルオロエチレンパーフルオロ (アルキルビニルエーテル (PFA) ランダム共重合体、クロロトリフルオロエチレン (CTFE) 共重合体などを用いることもできる。また、これらのポリマーの水素原子 (H) を重水素原子 (D) に置換して伝送損失の低減を図ることもできる。

10

20

【0073】

さらに、光学部材を近赤外光用途に用いる場合は、光が通るコアを構成する C - H 結合に起因した吸収損失が起こるために、特許 3332922 号公報や特開 2003 - 192708 号公報などに記載されているような、C - H 結合の水素原子を重水素原子やフッ素などで置換したポリマーを用いることで、この伝送損失を生じる波長域を長波長化することができ、伝送信号光の損失を軽減することができる。このようなポリマーとしては、例えば、重水素化ポリメチルメタクリレート (PMMA - d8)、ポリトリフルオロエチルメタクリレート (P3FMA)、ポリヘキサフルオロイソプロピル 2 - フルオロアクリレート (HFIP - 2 - FA) などを例示することができる。なお、原料となる化合物は、重合後の透明性を損なわないためにも、不純物や散乱源となる異物は重合前に十分に除去されることが望ましい。

30

【0074】

ラジカルを生成する重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル (BPO)、tert - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサネート (PBO)、ジ - tert - ブチルパーオキシド (PBD)、tert - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート (PBI)、n - ブチル - 4, 4 - ビス (tert - ブチルパーオキシ) パラレート (PHV) などのパーオキサイド系化合物が挙げられる。また、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル)、1, 1' - アゾビス (シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル)、2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロパン)、2, 2' - アゾビス (2 - メチルブタン)、2, 2' - アゾビス (2 - メチルペンタン)、2, 2' - アゾビス (2, 3 - ジメチルブタン)、2, 2' - アゾビス (2 - メチルヘキサン)、2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルペンタン)、2, 2' - アゾビス (2, 3, 3 - トリメチルブタン)、2, 2' - アゾビス (2, 4, 4 - トリメチルペンタン)、3, 3' - アゾビス (3 - メチルペンタン)、3, 3' - アゾビス (3 - メチルヘキサン)、3, 3' - アゾビス (3, 4 - ジメチルペンタン)、3, 3' - アゾビス (3 - エチルペンタン)、ジメチル - 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート)、ジエチル - 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート)、ジ - tert - ブチル - 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート) などのアゾ系化合物が挙げられる。なお、重合開始剤は、これらに限定されるものではなく、また、2 種類以上を併用してもよい。

40

50

## 【0075】

ポリマーとしたときの機械特性や熱物性などの各種物性値を全体にわたって均一に保つために、重合度の調整を行うことが好ましい。重合度の調整のためには、連鎖移動剤を使うことができる。連鎖移動剤については、併用する重合性モノマーの種類に応じて、適宜、種類および添加量を選択できる。各モノマーに対する連鎖移動剤の連鎖移動定数は、例えば、ポリマーハンドブック第3版（J・BRANDRUPおよびE・H・IMMERGUT編、JOHN WILEY & SON発行）を参照することができる。また、該連鎖移動定数は大津隆行、木下雅悦共著「高分子合成の実験法」化学同人、昭和47年刊を参考にし、実験によっても求めることができる。

## 【0076】

連鎖移動剤としては、アルキルメルカプタン類（例えば、n-ブチルメルカプタン、n-ペンチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ラウリルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン等）、チオフェノール類（チオフェノール、m-プロモチオフェノール、p-プロモチオフェノール、m-トルエンチオール、p-トルエンチオール等）などを用いることが好ましい。特に、n-オクチルメルカプタン、n-ラウリルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタンのアルキルメルカプタンを用いるのが好ましい。また、C-H結合の水素原子が重水素原子やフッ素原子で置換された連鎖移動剤を用いることもできる。なお、連鎖移動剤は勿論これらに限定されるものではなく、これら連鎖移動剤は2種類以上を併用してもよい。

## 【0077】

GI型POFは、伝送性能に優れているため、他の型のPOFよりも広帯域の光通信を行うことができ、高性能通信用途に好ましく用いることができる。屈折率の分布を付与する方法としては、コアとなるポリマーに、複数の重合単位を組み入れたり、それらのポリマーをさらに組合わせた共重合体を用いたり、または、ドーパントを添加する必要がある。

## 【0078】

ドーパントは、上記のような重合性化合物とは異なる屈折率を有する化合物である。その屈折率差は0.005以上であることが好ましい。ドーパントは、これを含有するポリマーが無添加のポリマーと比較して、屈折率が高くなる性質を有する。これらは、特許3332922号公報や特開平5-173026号公報に記載されているような、モノマーの合成によって生成されるポリマーとの比較において、溶解性パラメータとの差が $5.4 \times 10^3$  (J/m<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>以内であると共に、屈折率の差が0.001以上であり、これを含有する重合体が無添加の重合体と比較して屈折率が変化する性質を有し、重合体と安定して共存可能で、且つ前述の原料である重合性モノマーの重合条件（加熱および加圧等の重合条件）下において安定であるものを、いずれも用いることができる。

## 【0079】

また、ドーパントは重合性化合物であってもよい。重合性化合物のドーパントを用いた場合には、これを共重合成分として含む共重合体が、これを含まない重合体と比較して、屈折率が上昇する性質を有するものを用いることが好ましい。上記性質を有し、重合体と安定した共存が可能で、かつ、前述のコアあるいはクラッドの原料である重合性化合物の各種重合条件（加熱および加圧等の重合条件）下において安定であるものを、ドーパントとして用いることができる。本実施の形態では、インナーコア用モノマーあるいはコア用モノマーにドーパントを含有させ、その重合工程において界面ゲル重合法により重合の進行方向を制御し、屈折率調整剤の濃度に傾斜を持たせ、コアに屈折率調整剤の濃度分布に基づく屈折率分布構造を形成する方法を例示しているが、それ以外にもプリフォーム形成後に屈折率調整剤を拡散させる方法も知られている（以下、屈折率の分布を有するコアを「屈折率分布型コア」と称する）。屈折率分布型コアを形成することにより、得られる光学部材は、広い伝送帯域を有する屈折率分布型プラスチック光学部材となる。

## 【0080】

前記ドーパントとしては、例えば、安息香酸ベンジル（BEN）、硫化ジフェニル（D

10

20

30

40

50

P S )、リン酸トリフェニル ( T P P )、フタル酸ベンジル - n - ブチル ( B B P )、フタル酸ジフェニル ( D P P )、ジフェニル ( D P )、ジフェニルメタン ( D P M )、リン酸トリクレジル ( T C P )、ジフェニルスルホキシド ( D P S O ) などが挙げられ、中でも、B E N、D P S、T P P、D P S O が好ましい。また、ドーパントは、例えばトリプロモフェニルメタクリレートのように重合性化合物でもよく、その場合、ポリマーマトリックスを形成する際に、重合性モノマーと重合性ドーパントとを共重合させるので、種々の特性 (特に光学特性) の制御がより困難となるが、耐熱性の面では有利となる可能性がある。ドーパントの、コア部における濃度および分布を調整することによって、プラスチック光ファイバの屈折率を所望の値に変化させることができる。

#### 【 0 0 8 1 】

その他、コア、クラッドもしくはそれらの一部には、光伝送性能を低下させない範囲で、その他の添加剤を添加することができる。例えば、コアもしくはその一部に耐候性や耐久性などを向上させる目的で、安定剤を添加することができる。また、光伝送性能の向上を目的として、光信号増幅用の誘導放出機能化合物を添加することもできる。該化合物を添加することにより、減衰した信号光を励起光により増幅することができ、伝送距離が向上するので、例えば、光伝送リンクの一部にファイバ増幅器として使用することができる。これらの添加剤も、前記原料となる各種重合性化合物に添加した後、重合することによって、コア、クラッドもしくはそれらの一部に含有させることができる。

#### 【 0 0 8 2 】

G I 型 P O F のプリフォームの製造方法は、特許 3 3 3 2 9 2 2 号公報に記載されているように、クラッドとなる樹脂の中空管を作製し、その管内にコアを形成する樹脂組成物を注入し、塊状重合法の一種である界面ゲル重合法によりポリマーを重合することによりコアを形成する方法を例示することができる。この場合の重合条件、つまり重合温度や重合時間は、用いるモノマーや重合開始剤により異なるが、一般的に好ましい条件がある。その条件とは、例えば重合温度は、6 0 以上で、かつ生成するポリマーのガラス転移点以下であることが好ましく、6 0 以上 1 5 0 以下であることが好ましい。また例えば重合時間は、5 ~ 7 2 時間であることが好ましく、5 ~ 4 8 時間であることがより好ましい。不活性ガス雰囲気中で重合反応を行うことが好ましく、必要に応じて、加圧や減圧を実施してもよい。この他にも、国際公開第 0 3 / 1 9 2 5 2 号パンフレット記載の重合条件を適用することにより、密度のばらつきがないコアを形成することができる。また、その他には、重合後の屈折率が異なる重合性組成物を逐次添加するコアの形成法も知られている。また、樹脂組成物は前述のように、単一の屈折率を持つ樹脂組成物に屈折率調整剤を添加するものや、屈折率の異なる樹脂を混合するもの、共重合などが用いられる。

#### 【 0 0 8 3 】

P O F は、曲げ、耐候性の向上、吸湿による性能低下抑制、引張強度の向上、耐踏付け性付与、難燃性付与、薬品による損傷からの保護、外部光線によるノイズ防止、着色などによる商品価値の向上などを目的として、通常、その表面に 1 層以上の保護層を被覆して使用される。

#### 【 0 0 8 4 】

上述のように、本発明により得られるプリフォームを延伸して P O F とし、この P O F は第 1 の被覆工程を経て光ファイバ心線となり、1 本の心線または複数本の心線を束ねた形態で第 2 の被覆工程により被覆をされて光ケーブルとなる。ただし、光ケーブルの中でもシングルファイバケーブルとする場合には、第 2 の被覆工程を経ることなく、第 1 被覆工程における被覆層を外表としたままで光ケーブルとして用いることもある。光ケーブルとされるときに被覆の形態としては、一本の前記心線と被覆材との界面、あるいは複数本束ねた状態の光ファイバ心線の外周と被覆材との界面が、すべて接するように被覆されている密着型の被覆と、被覆材と光ファイバ心線との界面に空隙を有するルース型被覆とがある。ルース型被覆では、たとえばコネクタとの接続部において被覆層を剥離した場合、その端面の空隙から水分が浸入して長手方向に拡散されるおそれがあるため、通常は密着型が好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0085】

しかし、被覆材と光ファイバ心線とが密着していないので、光ケーブルにかかる応力や熱等のダメージの多くを、被覆層により緩和させることができるという利点を有する。そのため、ルース型の被覆は、使用目的によっては好ましく用いることができる。ルース型被覆の場合のコネクタ接続部からの水分の伝播については、光ファイバ心線と被覆材との界面の空隙部に流動性を有するゲル状の半固体や粉粒体を充填することにより、防止することができる。さらに、これらの半固体や粉粒体に対して耐熱や機械的機能の向上などの他の異なる機能を付与させることにより、多機能な被覆層を形成した光ファイバケーブルを製造することができる。なお、ルース型の被覆とする際には、クロスヘッドダイのニップルを通線方向の適当な位置に調整することと、通線部を減圧装置で適当な圧力に減圧することとの少なくともいずれか一方により、前記空隙を有する層を形成することができる。この空隙層の厚みは、前述のニップル位置と、空隙層及び被覆材の吐出量の調整とにより決定することができる。

10

## 【0086】

第1、第2の被覆工程で設けられる被覆材には、難燃剤や、紫外線吸収剤、酸化防止剤、滑材等を、光伝送特性に影響を及ぼさない条件範囲で添加してもよい。

## 【0087】

なお、前記難燃剤としては、臭素を始めとするハロゲン含有の樹脂や添加剤、リン含有のものがあるが、燃焼時における毒性ガス低減等の安全性の観点では、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウムなどの金属水酸化物が主流となりつつある。

20

## 【0088】

また、光ケーブルに複数の他の機能を付与させるために、適宜機能性層としての被覆層をさらに積層させてもよい。例えば、前述の難燃化層以外に、POFの吸湿を抑制するためのバリア層や、POFに含有された水分を除去するための吸湿材料層等がある。このような吸湿材料層の付与方法としては、例えば、吸湿テープや吸湿ジェルを、所定の被覆層内や被覆層間に設ける方法がある。他の機能性層としては、可撓時の応力緩和のための柔軟性素材層、外部からの応力を緩衝するための緩衝材としての発泡材料層、剛性を向上させるための強化層などがある。樹脂以外にも光ケーブルの耐引っ張り性向上のための構造材として、高い弾性率を有する繊維（いわゆる抗張力繊維）および/または剛性の高い金属線等の線材を被覆層またはケーブル化層をなす熱可塑性樹脂に含有すると、得られるケーブルの力学的強度を補強することができることから好ましい。

30

## 【0089】

前記抗張力繊維としては、例えば、アラミド繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維が挙げられる。また、前記金属線としてはステンレス線、亜鉛合金線、銅線などが挙げられる。いずれのものも前述したものに限定されるものではない。その他に、保護のための金属管の外装、架空用の支持線や、配線時の作業性を向上させるための機構を、光ファイバケーブルの施工の際には使用することができる。

## 【0090】

また、光ケーブルの形状は使用形態によって、光ファイバ心線を同心円上にまとめた集合型のものや、一列に並べたテープ型のもの、さらにそれらを押え巻やラップシースなどでまとめたものなど用途に応じてその形態が選ばれる。

40

## 【0091】

本発明のプリフォームから得られた光ケーブルは、従来の光ケーブルに比べて、軸ずれに対する許容度が高いために、突き合せにより接合しても用いることができるが、より好ましくは、光ケーブルの端部に接続用光コネクタを備えて、互いの接続部を確実に固定することが好ましい。コネクタとしては一般に知られている、PN型、SMA型、SMI型などの市販の各種コネクタを利用することが可能である。

## 【0092】

本発明のプリフォームから得られた光ケーブルは、種々の発光素子や受光素子、光スイッチ、光アイソレータ、光集積回路、光送受信モジュールなどの光部品を含む光信号処理

50

装置等が組み合わされて好適に用いられる。この際には、必要に応じて他の光ファイバ等と組み合わせてもよい。それらに関連する技術としてはいかなる公知の技術も適用でき、例えば、プラスチックオプティカルファイバの基礎と実際（エヌ・ティー・エス社発行）、日経エレクトロニクス2001.12.3号110頁～127頁「プリント配線基板に光部品が載る、今度こそ」などを参考にすることができる。前記文献に記載の種々の技術と組み合わせることによって、コンピュータや各種デジタル機器内の装置内配線、車両や船舶などの内部配線、光端末とデジタル機器、デジタル機器同士の光リンクや一般家庭や集合住宅・工場・オフィス・病院・学校などの屋内や域内の光LAN等をはじめとする、高速大容量のデータ通信や電磁波の影響を受けない制御用途などの短距離に適した光伝送システムに好適に用いることができる。

10

#### 【0093】

さらに、IEICE TRANS. ELECTRON., VOL. E84-C, No. 3, MARCH 2001, p. 339-344 「High-Uniformity Star Coupler Using Diffused Light Transmission」、エレクトロニクス実装学会誌 Vol. 3, No. 6, 2000 476頁～480頁「光シートバス技術によるインタコネクション」の記載されているものや、特開2003-152284号公報に記載の導波路面に対する発光素子の配置；特開平10-123350号、特開2002-90571号、特開2001-290055号等の各公報に記載の光バス；特開2001-74971号、特開2000-329962号、特開2001-74966号、特開2001-74968号、特開2001-318263号、特開2001-311840号等の各公報に記載の光分岐結合装置；特開2000-241655号等の公報に記載の光スターカプラ；特開2002-62457号、特開2002-101044号、特開2001-305395号等の各公報に記載の光信号伝達装置や光データバスシステム；特開2002-23011号等に記載の光信号処理装置；特開2001-86537号等に記載の光信号クロスコネクトシステム；特開2002-26815号等に記載の光伝送システム；特開2001-339554号、特開2001-339555号等の各公報に記載のマルチファンクションシステム；や各種の光導波路、光分岐器、光結合器、光合波器、光分波器などと組み合わせることで、多重化した送受信などを使用した、より高度な光伝送システムを構築することができる。以上の光伝送用途以外にも照明（導光）、エネルギー伝送、イルミネーション、センサ分野にも用

20

30

#### 【0094】

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下の実施例において、実施例3は、実施例1及び2に対する比較実験として行ったものである。

#### 【実施例1】

#### 【0095】

溶融押出成形により作製した内径18.7mm、長さ90cmのPVDfの中空管をクラッド12とし、この中空部に、アウターコア用の原料を注入した。アウターコア用の原料は、蒸留処理によって水分を100ppm以下に除去したMMA-d8（全重水素化メチルメタクリレート）204.1gと、重合開始剤としてのジメチル-2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）（商品名；V-601、和光純薬（株）製）（70での半減期時間：5時間）と、連鎖移動剤としてのn-ラウリルメルカプタンとの混合物であり、この混合物は所定温度に調整してから注入された。なお、MMA-d8は重合禁止剤としてのアルミニウムN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンを100ppm含んでいたため、これを蒸留して、重合禁止剤の含有濃度を0.1ppm未満とした。ジメチル-2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）とn-ラウリルメルカプタンとのMMA-d8に対する添加率は、それぞれ0.012mol%と0.2mol%とした。アウターコア用の原料を注入されたクラッド12を、回転重合装置35の重合器本体44aに長手方向が水平となるようにセットし、3000rpmで回転しながら60の雰囲気下で2

40

50

2時間加熱重合を行った。このとき、回転する重合容器38の近傍、具体的には1~2cm離れたところに非接地型熱電対を設け、この熱電対による測定温度を、重合反応による温度としてみなした。そしてこの方法により測定された重合反応の発熱における温度ピーク(以降、発熱ピークと称する。)を求めた。本実施例1においては、重合開始から約15時間経過したときに60.8の発熱ピークが認められた。そして、これによりクラッド12の内面にPMMA-d8からなる層を形成してこの層をアウターコア32とした。

#### 【0096】

アウターコア32の中空部に、インナーコア用の原料を常温常圧下で注入した。インナーコア用の原料は、MMA-d8が81.7gと、重合開始剤としてのジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)と、連鎖移動剤としてのn-ラウリルメルカプタンと、ドーパントとしてのジフェニルスルフィド(DPS)との混合物である。なお、MMA-d8はアウターコア用モノマーと同様に、重合禁止剤としてのアルミニウムN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンを100ppm含んでいたものを蒸留して、重合禁止剤の含有濃度を0.1ppm未満とした。なお、DPSは非重合性化合物である。ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)とn-ラウリルメルカプタンとDPSとのMMAに対する添加率は、それぞれ0.04モル%、0.2モル%、7重量%とした。

#### 【0097】

このクラッド12は、長手方向が水平となるように、回転重合装置35の重合器本体44aに再びセットされ、3000rpmで回転されながら70の雰囲気下で2時間加熱重合された。そして、90に雰囲気温度を上げて5時間、さらに回転速度を500rpmとして回転を継続しつつ120で24時間継続した。その後、回転をしながら自然冷却し、プリフォーム21を得た。そして、このプリフォーム21を延伸してPOF25を得た。

#### 【0098】

本実施例1の結果得られたプリフォーム21は、インナーコア33の断面円形の中央部に中空部を有しており、気泡もクラックも確認されず、また、アウターコアおよびインナーコアとも均一な厚みを有していた。そして、延伸して得られたPOFは、平均外径が316 $\mu$ m、外径の最大値は320 $\mu$ m、最小値は310 $\mu$ mであり、極めて安定した形状の長さ2800mmのものであった。また、POFには気泡もクラックも確認されなかった。さらに、得られたPOFの伝送損失値を測定したところ、光源波長650nmにて70dB/kmであった。

#### 【実施例2】

#### 【0099】

アウターコア用モノマー及びインナーコア用モノマーとしてメチルメタクリレート(MMA)とイソボニルメタクリレート(IBXMA)とをともに用いた。MMAは、重合禁止剤としてp-メトキシフェノールを5ppm含むものを蒸留して重合禁止剤の含有濃度を0.6ppmとしてから用いた。また、IBXMAは、p-メトキシフェノールを100ppm含有するものであったので、これをカラム分離により0.6ppmとした。このときのカラムには、アルミナ粉を分離媒体として充填したものをを用いた。そして、アウターコア形成時、インナーコア形成時ともに、MMAとIBXMAとを85:15の重量比で混合して共重合させた。これ以外の条件は実施例1と同様にして実施した。そして、このプリフォーム21を延伸してPOF25を得た。

#### 【0100】

本実施例2の結果得られたプリフォーム21は、インナーコア33の断面円形の中央部に中空部を有しており、気泡もクラックも確認されず、また、アウターコアおよびインナーコアとも均一な厚みを有していた。そして、延伸して得られたPOFは、平均外径が750 $\mu$ m、外径の最大値は765 $\mu$ m、最小値は730 $\mu$ mであり、安定した形状の長さ500mmのものであった。また、POFには気泡もクラックも確認されなかった。さらに、得られたPOFの伝送損失値を測定したところ、波長650nmにて165dB/k

mであった。

【実施例 3】

【0101】

アウターコア及びインナーコアを形成するために用いたモノマーはMMA-d8であり、これは重合禁止剤としてp-メトキシフェノールを100ppm含有するものであったので、蒸留により5ppmとした。これ以外の条件については実施例1と同様に実施した。そして、このプリフォーム21を延伸してPOF25を得た。

【0102】

本実施例3の結果得られたプリフォーム21は、インナーコア33の断面円形の中央部に中空部を有しており、また、アウターコアには長手方向全長域にわたって厚みの変動が確認され、その長手方向における変動周期は1~3cmであった。そして、得られたプリフォームには、直径が0.5~1mmの気泡と、クラックとが確認された。また、延伸して得られたPOFは、平均外径が316μm、外径の最大値は355μm、最小値は280μmであった。延伸途中で1回POFは切断され、1000mおよび1350mのPOFが得られた。さらに、得られたPOFの伝送損失値を測定したところ、650nmにて105B/kmであった。

【0103】

以上の実施例1~3,により、モノマー中の重合禁止剤を0.1ppm未満および0.6ppmにまで減じた場合には、プリフォームのアウターコア、インナーコアはそれぞれ均一な厚みとなり、これを延伸して得たPOFは、外径安定性に優れるとともに、光学性能にも優れていることがわかる。一方、重合禁止剤を5ppm含有するモノマーを使用した場合、回転下で重合して得られた中空状のアウターコアは長手方向における厚み均一性に劣り、これを延伸して得たPOFは一定外径ではない。また、プリフォームに気泡やクラックが入り易いため、得られるPOFの光学性能も十分なものとは言えない。これにより、本発明によると、重合性モノマーであるメタクリル酸エステル系化合物を重合させて所定の形状に精度よく重合体を形成して光学部材用重合体を得ることができるとともに、長手方向に厚みが均一なコア部を形成して中空状とし、延伸したときに外径が均一なPOFとすることができるプリフォームを製造することができることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0104】

【図1】本発明の実施形態としてのプラスチック光ファイバの製造工程を示す概略図である。

【図2】本発明の実施形態であるプリフォームの断面図である。

【図3】図3のプリフォームの断面径方向における屈折率を示す図である。

【図4】POFの断面図である。

【図5】図4のPOFの断面径方向における屈折率を示す図である。

【図6】重合容器の断面図である。

【図7】回転重合装置の概略図である。

【図8】重合容器の回転方法についての説明図である。

【図9】重合容器の断面図である。

【符号の説明】

【0105】

- 13 第1注入工程
- 14 第1モノマー精製工程
- 17 第2注入工程
- 18 第2モノマー精製工程
- 20 インナーコア重合工程
- 31 プリフォームのコア
- 32 プリフォームのアウターコア
- 33 プリフォームのインナーコア

10

20

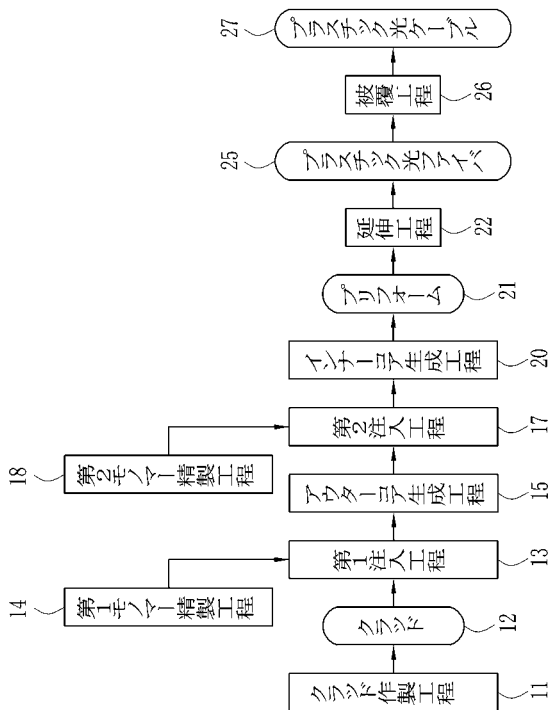
30

40

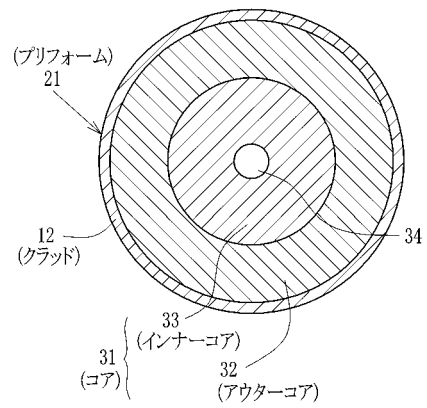
50

- 3 8 重合容器
- 4 1 回転重合装置
- 1 3 1 POFのコア
- 1 3 2 POFのアウトーコア
- 1 3 3 POFのインナーコア

【 図 1 】

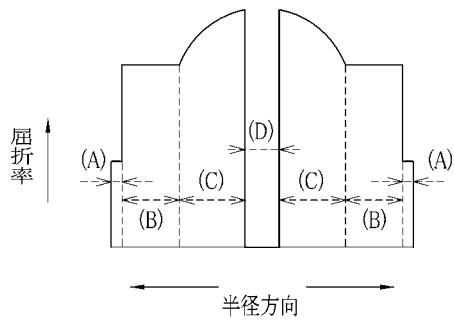


【 図 2 】

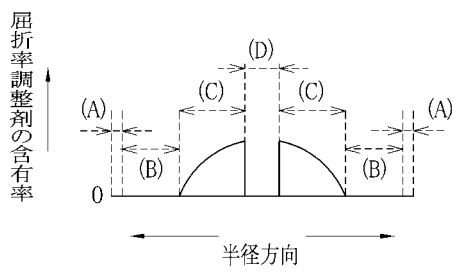


【 図 3 】

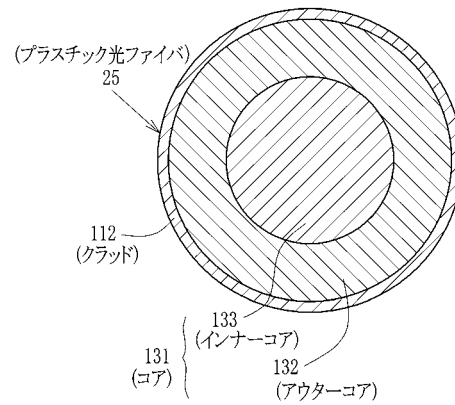
(a)



(b)

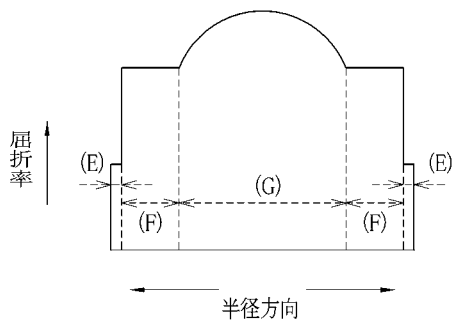


【 図 4 】

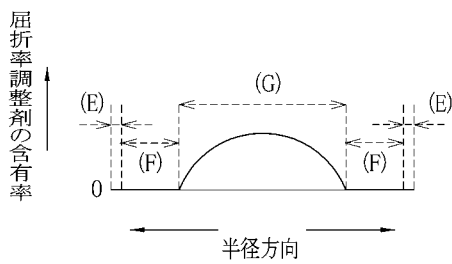


【 図 5 】

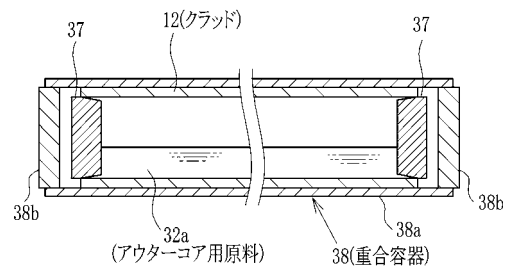
(a)



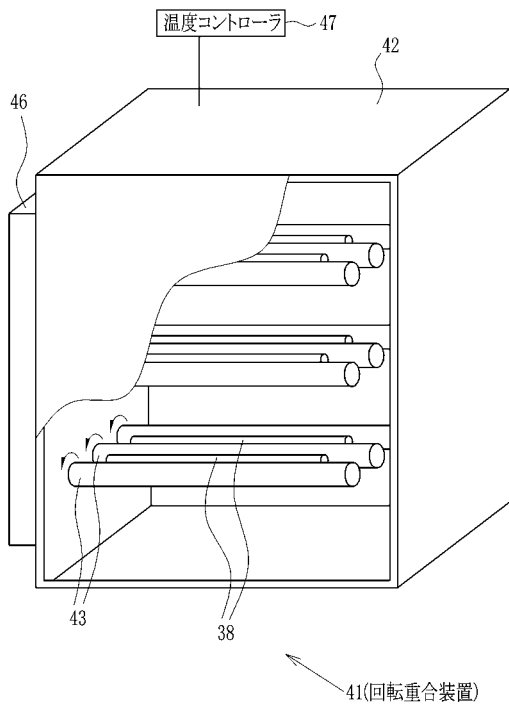
(b)



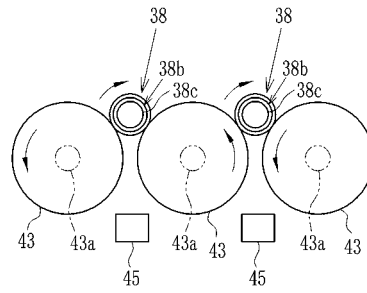
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】

