

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年3月10日(10.03.2022)



(10) 国際公開番号

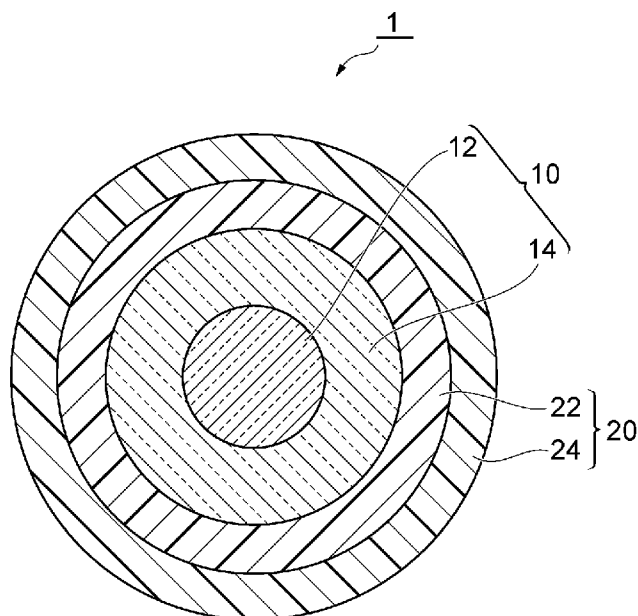
WO 2022/050257 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 20/30 (2006.01) G02B 6/44 (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/031878
- (22) 国際出願日: 2021年8月31日(31.08.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-148903 2020年9月4日(04.09.2020) JP
- (71) 出願人: 住友電気工業株式会社
(SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.)
- [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 野村 卓弘 (NOMURA Takahiro); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP). 相馬 一之(SOHMA Kazuyuki); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(54) Title: OPTICAL FIBER AND PRODUCTION METHOD FOR OPTICAL FIBER

(54) 発明の名称: 光ファイバ及び光ファイバの製造方法

[図1]



(57) Abstract: An optical fiber comprising: a glass fiber including a core and a cladding; and a covering resin layer that is in contact with the glass fiber and covers the glass fiber, wherein the covering resin layer has a primary resin layer that is in contact with the glass fiber and covers the glass fiber, and a secondary layer that covers the primary resin layer, the primary resin layer contains a cured product of a first resin composition containing a photopolymerizable compound and a phosphine oxide-based photopolymerization initiator, the secondary resin layer contains a cured product of a second resin composition containing a photopolymerizable compound and a phosphine oxide-based photopolymerization initiator, and



WO 2022/050257 A1

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

the amount of the unreacted phosphine oxide-based photopolymerization initiator in the covering resin layer is at most 0.5 mass%.

(57) 要約 : 光ファイバは、コア及びクラッドを含むガラスファイバと、ガラスファイバに接して該ガラスファイバを被覆する被覆樹脂層とを備え、被覆樹脂層は、ガラスファイバに接して該ガラスファイバを被覆するプライマリ樹脂層と、プライマリ樹脂層を被覆するセカンダリ樹脂層とを有し、プライマリ樹脂層が、光重合性化合物と、ホスフィンオキシド系光重合開始剤を含有する第1の樹脂組成物の硬化物を含み、セカンダリ樹脂層が、光重合性化合物と、ホスフィンオキシド系光重合開始剤を含有する第2の樹脂組成物の硬化物を含み、被覆樹脂層中の未反応のホスフィンオキシド系光重合開始剤の量が、0.5質量%以下である。

明 細 書

発明の名称：光ファイバ及び光ファイバの製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、光ファイバ及び光ファイバの製造方法に関する。

本出願は、2020年9月4日出願の日本出願第2020-148903号に基づく優先権を主張し、前記日本出願に記載された全ての記載内容を援用するものである。

背景技術

[0002] 一般的に、光ファイバは、光伝送体であるガラスファイバを保護するための被覆樹脂層を備えている。被覆樹脂層は、例えば、ガラスファイバと接するプライマリ樹脂層と、プライマリ樹脂層の外層に形成されるセカンダリ樹脂層の2層から構成される。

[0003] 光ファイバを接続する場合、ガラスファイバから被覆樹脂層の一部を除去する必要がある。特許文献1では、プライマリ樹脂層に対するミネラルオイルの接着角及びセカンダリ樹脂層の弾性率に着目して、被覆樹脂層の除去性を調整することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2019-61157号公報

発明の概要

[0005] 本開示の一態様に係る光ファイバは、コア及びクラッドを含むガラスファイバと、ガラスファイバに接して該ガラスファイバを被覆する被覆樹脂層とを備え、被覆樹脂層は、ガラスファイバに接して該ガラスファイバを被覆するプライマリ樹脂層と、プライマリ樹脂層を被覆するセカンダリ樹脂層とを有し、プライマリ樹脂層が、光重合性化合物と、ホスフィンオキシド系光重合開始剤を含有する第1の樹脂組成物の硬化物を含み、セカンダリ樹脂層が、光重合性化合物と、ホスフィンオキシド系光重合開始剤を含有する第2の

樹脂組成物の硬化物を含み、被覆樹脂層中の未反応のホスフィンオキシド系光重合開始剤の量が、0.5質量%以下である。

図面の簡単な説明

[0006] [図1]図1は、本実施形態に係る光ファイバの一例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0007] [本開示が解決しようとする課題]

光ファイバが蛍光灯等の光に暴露されると、被覆樹脂層の硬化反応が経時的に進行して、ガラスファイバに対する被覆樹脂層の密着力が高くなりすぎることがある。被覆樹脂層のガラスファイバに対する密着性が高すぎると、ガラスファイバから被覆樹脂層を除去するときに、ガラスファイバの外周に被覆樹脂層の一部が残ってしまうことがある。

[0008] 本開示は、被覆除去性の経時変化を低減した光ファイバ及び光ファイバの製造方法を提供することを目的とする。

[0009] [本開示の効果]

本開示によれば、被覆除去性の経時変化を低減した光ファイバ及び光ファイバの製造方法を提供することができる。

[0010] [本開示の実施形態の説明]

最初に、本開示の実施形態の内容を列記して説明する。本開示の一態様に係る光ファイバは、コア及びクラッドを含むガラスファイバと、ガラスファイバに接して該ガラスファイバを被覆する被覆樹脂層とを備える。被覆樹脂層は、ガラスファイバに接して該ガラスファイバを被覆するプライマリ樹脂層と、プライマリ樹脂層を被覆するセカンダリ樹脂層とを有する。プライマリ樹脂層は、光重合性化合物と、ホスフィンオキシド系光重合開始剤を含有する第1の樹脂組成物の硬化物を含み、セカンダリ樹脂層は、光重合性化合物と、ホスフィンオキシド系光重合開始剤を含有する第2の樹脂組成物の硬化物を含む。被覆樹脂層中の未反応のホスフィンオキシド系光重合開始剤の量は、0.5質量%以下である。

[0011] 光ファイバが蛍光灯等の光に暴露にされた場合、被覆樹脂層中に含まれる

未反応の光重合開始剤が開裂して被覆樹脂層の硬化が進行してしまい、ガラスファイバから被覆樹脂層を除去し難くなることがある。特にホスフィンオキシド系光重合開始剤は、反応性が高いため、被覆樹脂層中のホスフィンオキシド系光重合開始剤の未反応量を減らすことが重要である。本実施形態に係る光ファイバは、被覆除去性の経時変化を低減することができる。

[0012] 第2の樹脂組成物は、表面硬化性を向上させる観点から、アセトフェノン系光重合開始剤を更に含有してもよい。第1の樹脂組成物及び第2の樹脂組成物は、樹脂組成物のコストを削減する観点から、ホスフィンオキシド系光重合開始剤以外の光重合開始剤を含有しなくてもよい。

[0013] 被覆除去性の経時変化をより低減する観点から、第1の樹脂組成物又は第2の樹脂組成物の少なくとも一方は、光重合性化合物としてノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレートを含むし、被覆樹脂層中の未反応のノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレートの量が、1.0質量%未満であってもよい。

[0014] 本実施形態に係る光ファイバの製造方法は、温度が80℃以下であるガラスファイバに、第1の樹脂組成物及び第2の樹脂組成物をこの順に前記ガラスファイバから遠くなるように塗布する塗布工程と、塗布工程の後に紫外線を照射することにより樹脂組成物を硬化させる硬化工程とを含む。樹脂組成物をガラスファイバに塗布する直前のガラスファイバの温度が80℃以下とすることで、ホスフィンオキシド系光重合開始剤の未反応割合を低減し易くなり、被覆樹脂層の硬化が経時的に進行することを抑制することができる。

[0015] 硬化工程において、紫外線発光ダイオード（紫外線LED）が発光する紫外線を照射してもよい。これにより、ホスフィンオキシド系光重合開始剤の未反応割合をより低減することができる。

[0016] 紫外線の波長は、硬化工程で被覆樹脂層を内部まで硬化する観点から、350nmから405nmの領域に含まれてもよい。

[0017] [本開示の実施形態の詳細]

本実施形態に係る光ファイバ及びその製造方法の具体例を、必要により図

面を参照しつつ説明する。なお、本開示はこれらの例示に限定されず、請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味及び範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。以下の説明では、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。

[0018] (光ファイバ)

図1は、一実施形態に係る光ファイバの構成を示す断面図である。図1では、光ファイバ1の中心軸方向（光軸方向）に対して垂直な断面が示されている。図1に示されるように、本実施形態の光ファイバ1は、光伝送体であるガラスファイバ10と、ガラスファイバ10に接してガラスファイバ10を被覆する被覆樹脂層20とを備えている。

[0019] ガラスファイバ10は、コア12と、コア12を覆うクラッド14とを備えている。ガラスファイバ10は、ガラス製の部材であって、例えば、シリカ（ SiO_2 ）ガラスからなっている。ガラスファイバ10は、光ファイバ1に導入された光を伝送する。コア12は、例えば、ガラスファイバ10の中心軸線を含む領域に設けられている。コア12は、例えば、純 SiO_2 ガラス、又は、 SiO_2 ガラスに GeO_2 及び／又はフッ素元素等が含まれたものからなっている。クラッド14は、コア12を囲む領域に設けられている。クラッド14は、コア12の屈折率より低い屈折率を有している。クラッド14は、例えば、純 SiO_2 ガラス、又はフッ素元素が添加された SiO_2 ガラスからなっている。

[0020] 被覆樹脂層20は、クラッド14を覆う紫外線硬化型の樹脂層である。被覆樹脂層20は、ガラスファイバ10の外周を被覆するプライマリ樹脂層22と、プライマリ樹脂層22の外周を被覆するセカンダリ樹脂層24と、を備えている。プライマリ樹脂層22は、クラッド14の外周面に接しており、クラッド14の全体を被覆している。セカンダリ樹脂層24は、プライマリ樹脂層22の外周面に接しており、プライマリ樹脂層22の全体を被覆している。プライマリ樹脂層22の厚さは、例えば、 $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下である。セカンダリ樹脂層24の厚さは、例えば、 $10\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$

以下である。被覆樹脂層 20 は、セカンダリ樹脂層 24 の外周を被覆する着色樹脂層を更に備えていてもよい。

[0021] プライマリ樹脂層 22 は、光重合性化合物と、ホスフィンオキシド系光重合開始剤を含有する第 1 の樹脂組成物の硬化物を含む。セカンダリ樹脂層 24 は、光重合性化合物と、ホスフィンオキシド系光重合開始剤を含有する第 2 の樹脂組成物の硬化物を含む。被覆樹脂層 20 中の未反応のホスフィンオキシド系光重合開始剤の量は、0.5 質量%以下である。これにより、光ファイバにおける被覆除去性の経時変化を低減することができる。未反応のホスフィンオキシド系光重合開始剤の量は、0.49 質量%以下であることが好ましく、0.48 質量%以下であることがより好ましく、0.45 質量%以下であることが更に好ましい。未反応のホスフィンオキシド系光重合開始剤の量の下限値は特に限定されず、0.01 質量%以上、0.03 質量%以上、又は 0.05 質量%以上であってもよい。

[0022] ホスフィンオキシド系光重合開始剤として、例えば、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド (Omni rad TPO、IGM Resins 社製)、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド (Omni rad 819、IGM Resins 社製)、及びビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイドが挙げられる。

[0023] 第 1 の樹脂組成物は、光重合開始剤としてホスフィンオキシド系光重合開始剤のみを含有する。樹脂組成物のコストを削減する観点から、第 1 の樹脂組成物及び第 2 の樹脂組成物が、光重合開始剤としてホスフィンオキシド系光重合開始剤のみを含有してよい。

[0024] 第 2 の樹脂組成物は、表面硬化性を向上させる観点から、アセトフェノン系光重合開始剤を更に含有してもよい。

[0025] アセトフェノン系光重合開始剤として、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (Omni rad 184、IGM Resins 社製)、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (Omni rad

651、IGM Resins社製)、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、及び2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン(Omnirad 907、IGM Resins社製)が挙げられる。

[0026] 本実施形態に係る光重合性化合物は、オリゴマー及びモノマーを含んでよい。オリゴマーとしては、例えば、ウレタン(メタ)アクリレート及びエポキシ(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0027] ウレタン(メタ)アクリレートは、ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物及び水酸基含有(メタ)アクリレート化合物を反応させて得られる化合物であってもよい。

[0028] ポリオール化合物としては、例えば、ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコール、及びビスフェノールA・エチレンオキサイド付加ジオールが挙げられる。ポリオール化合物の数平均分子量(Mn)は、被覆樹脂層のヤング率を調整する観点から、300以上8000以下であってもよい。第1の樹脂組成物が含有するウレタン(メタ)アクリレートを構成するポリオール化合物のMnは、プライマリ樹脂層のヤング率を低くする観点から、1200以上8000以下、2000以上7000以下、又は3000以上6000以下であってもよい。第2の樹脂組成物が含有するウレタン(メタ)アクリレートを構成するポリオール化合物のMnは、セカンダリ樹脂層のヤング率を高くする観点から、300以上1200未満、400以上1100以下、又は500以上1000以下であってもよい。

[0029] ポリイソシアネート化合物としては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、及びジシクロヘキシルメタン4,4'-ジイソシアネートが挙げられる。水酸基含有(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリ

レート、及びトリプロピレングリコール（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0030] ウレタン（メタ）アクリレートを合成する際の触媒として、一般に有機スズ化合物が使用される。有機スズ化合物としては、例えば、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズマレート、ジブチルスズビス（メルカプト酢酸2-エチルヘキシル）、ジブチルスズビス（メルカプト酢酸イソオクチル）、及びジブチルスズオキシドが挙げられる。易入手性又は触媒性能の点から、触媒としてジブチルスズジラウレート又はジブチルスズジアセテートを使用することが好ましい。

[0031] ウレタン（メタ）アクリレート合成時に炭素数5以下の低級アルコールを使用してもよい。低級アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、及び2, 2-ジメチル-1-プロパノールが挙げられる。

[0032] エポキシ（メタ）アクリレートとしては、グリシジル基を2以上有するエポキシ樹脂に（メタ）アクリロイル基を有する化合物を反応させて得られる化合物を用いることができる。

[0033] モノマーとしては、重合性基を1つ有する単官能モノマー、重合性基を2つ以上有する多官能モノマーを用いることができる。モノマーは、2種以上を混合して用いてもよい。

[0034] 単官能モノマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*s*-ブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*n*-ペンチル（メタ）アクリレート、イソペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレ

ート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、3-フェノキシベンジルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキサノールアクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ノニルフェノールポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノールEO変性アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート系モノマー；（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸ダイマー、カルボキシエチル（メタ）アクリレート、カルボキシペンチル（メタ）アクリレート、 ω -カルボキシーポリカプロラクトン（メタ）アクリレート等のカルボキシル基含有モノマー；N-アクリロイルモルホリン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-アクリロイルピペリジン、N-メタクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジン、3-(3-ピリジル)プロピル（メタ）アクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート等の複素環含有（メタ）アクリレート；マレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド等のマレイミド系モノマー；（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N-ヘキシル（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-ブチル（メタ）アクリルアミド、N-ブチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メチロールプロパン（メタ）アクリルアミド等のN-置換アミド系モノマー；（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸アミノプロピル、（メタ）アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、（メタ）ア

クリル酸 *tert*-ブチルアミノエチル等の (メタ) アクリル酸アミノアルキル系モノマー; N-(メタ) アクリロイルオキシメチレンスクシンイミド、N-(メタ) アクリロイル-6-オキシヘキサメチレンスクシンイミド、N-(メタ) アクリロイル-8-オキシオクタメチレンスクシンイミド等のスクシンイミド系モノマーが挙げられる。

[0035] 多官能モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物のジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 12-ドデカンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 14-テトラデカンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 16-ヘキサデカンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 20-エイコサンジオールジ (メタ) アクリレート、イソペンチルジオールジ (メタ) アクリレート、3-エチル-1, 8-オクタンジオールジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAのEO付加物ジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールオクタントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンポリプロポキシトリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシポリプロポキシトリ (メタ) アクリレート、トリス [(メタ) アクリロイルオキシエチル] イソシアヌレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールポリエトキシテトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールポリプロポキシテトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリ

レート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、及びカプロラクトン変性トリス〔（メタ）アクリロイルオキシエチル〕イソシアヌレートが挙げられる。

[0036] 樹脂組成物の粘度を調整してガラスファイバへの塗工性を向上する、又は硬化物のヤング率を最適にする観点から、第1の樹脂組成物又は第2の樹脂組成物の少なくとも一方は、単官能モノマーとしてノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレートを含有してもよく、第1の樹脂組成物が、ノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレートを含有することが好ましい。ノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレートとして、例えば、ノニルフェノールエチレンオキサイド変性（8モル付加体）アクリレート、ノニルフェノールエチレンオキサイド変性（1モル付加体）アクリレート、及びノニルフェノールエチレンオキサイド変性（4モル付加体）アクリレートが挙げられる。

[0037] 被覆樹脂層中の未反応のノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレートの量は、被覆除去性の経時変化を抑制する観点から、1.0質量%未満であってもよく、0.95質量%以下であることが好ましく、0.93質量%以下であることがより好ましく、0.90質量%以下であることが更に好ましい。未反応のノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレートの量の下限值は特に限定されず、0.1質量%以上、0.3質量%以上、又は0.5質量%以上であってもよい。

[0038] 樹脂組成物は、シランカップリング剤、レベリング剤、消泡剤、酸化防止剤、増感剤等を更に含有してもよい。

[0039] シランカップリング剤としては、樹脂組成物の硬化の妨げにならない、特に限定されない。シランカップリング剤として、例えば、テトラメチルシリケート、テトラエチルシリケート、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 β -（3,4-エポキシシクロヘキシ

ル) -エチルトリメトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]テトラスルフィド、ビス-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ジスルフィド、 γ -トリメトキシシリルプロピルジメチルチオカルバミルテトラスルフィド、及び γ -トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルテトラスルフィドが挙げられる。

[0040] (光ファイバの製造方法)

本実施形態に係る光ファイバの製造方法は、温度が80℃以下であるガラスファイバの外周に、第1の樹脂組成物及び第2の樹脂組成物を塗布する塗布工程と、塗布工程の後に紫外線を照射することにより樹脂組成物を硬化させる硬化工程と、を含む。

[0041] 塗布工程では、第1の樹脂組成物をガラスファイバ10の表面に塗布して第1の樹脂組成物からなる第1の樹脂層(硬化後のプライマリ樹脂層22に対応する層)をガラスファイバ10の表面に形成し、第2の樹脂組成物を第1の樹脂層の表面に塗布して第2の樹脂組成物からなる第2の樹脂層(硬化後のセカンダリ樹脂層24に対応する層)を第1の樹脂層の表面に形成する。すなわち、塗布工程では、第1の樹脂組成物及び第2の樹脂組成物をこの順にガラスファイバ10から遠くなるように、温度が80℃以下であるガラスファイバ10に塗布する。

[0042] 塗布工程におけるガラスファイバの温度を制御することで、ホスフィンオキシド系光重合開始剤の未反応割合を低減し易くなる。ガラスファイバの温

度は、75℃以下であることが好ましく、70℃以下であることがより好ましい。ガラスファイバの温度の下限值は特に限定されず、30℃以上、40℃以上、又は45℃以上であってもよい。

[0043] 硬化工程では、第1の樹脂層及び第2の樹脂層を紫外線照射によって硬化させることによって、第1の樹脂層からプライマリ樹脂層22を形成し、第2の樹脂層からセカンダリ樹脂層24を形成する。

[0044] 紫外線光源としては、例えば、紫外線LED及び紫外線ランプが挙げられる。紫外線LEDから発光される紫外線の波長は、例えば、300nmから450nmの領域であり、紫外線ランプから発光される紫外線の波長領域は、例えば、200nmから450nmである。高い照度を有し、消費電力を低減できることから、紫外線LEDを用いることが好ましく、350nmから405nmの領域に紫外線の波長を含む紫外線LEDを用いることがより好ましい。紫外線LEDによる紫外線の照射時間は、例えば、 4×10^{-3} 秒以上1秒以下である。紫外線は、例えば、窒素雰囲気等の不活性ガス雰囲気で照射される。

実施例

[0045] 以下、本開示に係る実施例及び比較例を用いた評価試験の結果を示し、本開示を更に詳細に説明する。なお、本発明はこれら実施例に限定されない。

[0046] [第1の樹脂組成物]

(樹脂組成物P1)

オリゴマーとして、分子量4000のポリプロピレングリコール、2,4-トリレンジイソシアネート、及びヒドロキシエチルアクリレートを反応させることにより得られるウレタンアクリレートaを準備した。ウレタンアクリレートaを78質量部、ノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレート(Sartomer製の商品名「SR504」)を9質量部、N-ビニルカプロラクタムを7質量部、1,6-ヘキサジオールジアクリレート(5質量部、及び2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド(Omnirad TPO)を1質量部混合して、樹脂組成物P1

を調製した。

[0047] [第2の樹脂組成物]

(樹脂組成物S1)

オリゴマーとして、分子量600のポリプロピレングリコール、2,4-トリレンジイソシアネート及びヒドロキシエチルアクリレートを反応させることにより得られるウレタンアクリレートbを準備した。ウレタンアクリレートbを27質量部、トリプロピレングリコールジアクリレート(ダイセル・オルネクス株式会社の商品名「TPGDA」)を30質量部、2-フェノキシエチルアクリレート(共栄社化学株式会社の商品名「ライトアクリレートPO-A」)を40質量部、TPOを1質量部、及び1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(Omnirad 184)を2質量部混合して、樹脂組成物S1を調製した。

[0048] (樹脂組成物S2)

ウレタンアクリレートbを29質量部、TPGDAを30質量部、PO-Aを40質量部、及びTPOを1質量部混合して、樹脂組成物S2を調製した。

[0049] [光ファイバの作製]

(実施例1)

塗布工程において、温度が80℃である直径125 μ mのガラスファイバの外周に、樹脂組成物P1を用いて厚さ32.5 μ mの第1の樹脂層を形成し、更にその外周に樹脂組成物S1を用いて厚さ27.5 μ mの第2の樹脂層を形成した。

[0050] 硬化工程において、紫外線LED(発光波長 $\lambda=385$ nm)を用いて、紫外線を照射量(照度 \times 照射時間)が29mW/cm²・秒の条件で照射して第1層及び第2層を硬化させ、プライマリ樹脂層及びセカンダリ樹脂層からなる被覆樹脂層を有する光ファイバを作製した。

[0051] (実施例2-5及び比較例1-2)

ガラスファイバの温度、紫外線の照射条件を表1に示す数値に変更した以

外は、実施例1と同様にして、光ファイバを作製した。

[0052] (実施例6)

塗布工程において、温度が60℃である直径125μmのガラスファイバの外周に、樹脂組成物P1を用いて厚さ32.5μmの第1の樹脂層を形成し、更にその外周に樹脂組成物S2を用いて厚さ27.5μmの第2の樹脂層を形成した。

[0053] 硬化工程において、紫外線LEDを用いて、発光波長が385nmの紫外線を照射量が21mW/cm²・秒の条件で照射して第1層及び第2層を硬化させ、プライマリ樹脂層及びセカンダリ樹脂層からなる被覆樹脂層を有する光ファイバを作製した。

[0054] (実施例7-9及び比較例3)

ガラスファイバの温度、紫外線の照射条件を表2に示す数値に変更した以外は、実施例6と同様にして、光ファイバを作製した。

[0055] (未反応量の測定)

1gの光ファイバをアセトンに浸漬した後、アセトン中に抽出された未反応のTPO及びノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレートとGC-FPD分析により測定した。カラムとして、フロンティアラボUA-1を用いた。

[0056] (被覆除去性)

30Wの蛍光灯から30cmの距離に光ファイバ板を配置し、室温で14日間静置した後、住友電気工業株式会社製のジャケットリムーバ「JR-6」を使用して、23℃で光ファイバから被覆樹脂層を除去した。ガラスファイバ上に残存した樹脂層の被覆カスを、エタノールで湿らせたキムワイプ（日本製紙クレシア製）で拭き取った。被覆カスが1回で取れた場合を「A」、2~3回で取れた場合を「B」、4回以上で取れた場合又は被覆カスが取れなかった場合を「C」と評価した。

[0057]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
ガラスファイバの温度(°C)		50	60	70	70	80	90	90
照射量(mW/cm ² ・秒)		29	21	21	14	14	14	11
未反応量 (質量%)	TPO	0.08	0.13	0.23	0.48	0.50	0.61	0.72
	ノニルフェノールポリエチレ ングリコールアクリレート	0.56	0.71	0.69	0.90	0.95	1.0	1.3
被覆除去性		A	A	A	A	B	C	C

[0058] [表2]

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例3
ガラスファイバの温度(°C)		60	70	70	80	90
照射量(mW/cm ² ・秒)		21	21	14	14	14
未反応量 (質量%)	TPO	0.21	0.29	0.44	0.50	0.79
	ノニルフェノールポリエチレ ングリコールアクリレート	0.67	0.75	0.90	0.99	1.1
被覆除去性		A	A	A	B	C

符号の説明

- [0059] 1 光ファイバ
- 10 ガラスファイバ
- 20 被覆樹脂層
- 22 プライマリ樹脂層
- 24 セカンダリ樹脂層

請求の範囲

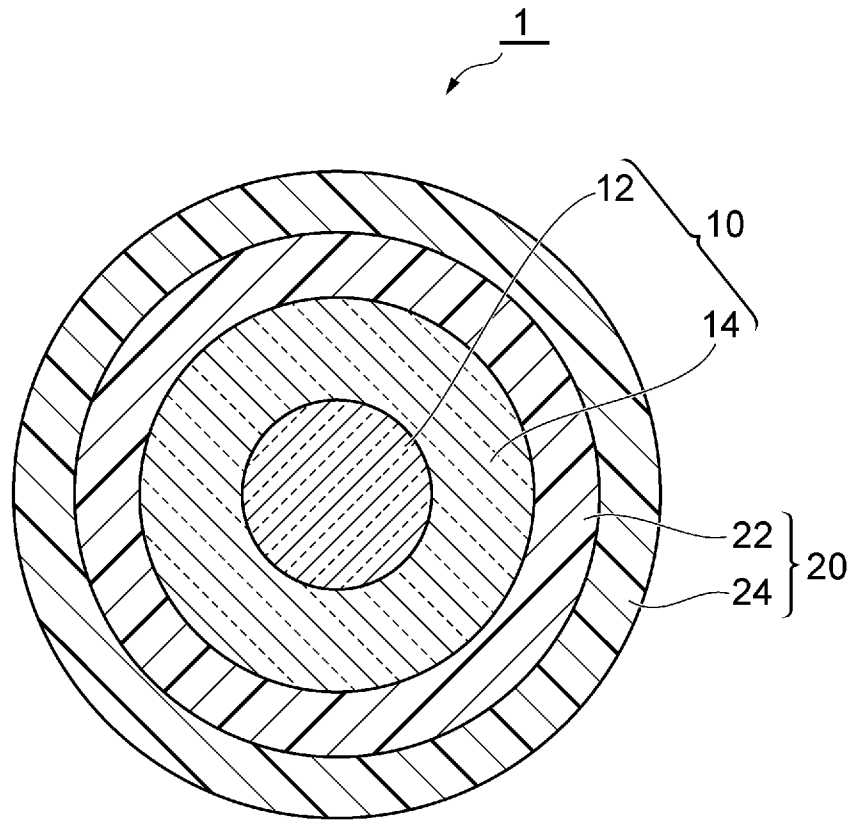
- [請求項1] コア及びクラッドを含むガラスファイバと、前記ガラスファイバに接して前記ガラスファイバを被覆する被覆樹脂層と、を備え、
前記被覆樹脂層は、前記ガラスファイバに接して前記ガラスファイバを被覆するプライマリ樹脂層と、前記プライマリ樹脂層を被覆するセカンダリ樹脂層と、を有し、
前記プライマリ樹脂層が、光重合性化合物と、ホスフィンオキシド系光重合開始剤を含有する第1の樹脂組成物の硬化物を含み、
前記セカンダリ樹脂層が、光重合性化合物と、ホスフィンオキシド系光重合開始剤を含有する第2の樹脂組成物の硬化物を含み、
前記被覆樹脂層中の未反応のホスフィンオキシド系光重合開始剤の量が、0.5質量%以下である、光ファイバ。
- [請求項2] 前記第2の樹脂組成物が、アセトフェノン系光重合開始剤を更に含有する、請求項1に記載の光ファイバ。
- [請求項3] 前記第1の樹脂組成物及び前記第2の樹脂組成物が、前記ホスフィンオキシド系光重合開始剤以外の光重合開始剤を含有しない、請求項1に記載の光ファイバ。
- [請求項4] 前記第1の樹脂組成物又は前記第2の樹脂組成物の少なくとも一方が、前記光重合性化合物としてノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレートを含有し、
前記被覆樹脂層中の未反応のノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレートの量が、1.0質量%未満である、請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の光ファイバ。
- [請求項5] 請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の光ファイバの製造方法であって、
温度が80℃以下であるガラスファイバに、前記第1の樹脂組成物及び前記第2の樹脂組成物をこの順に前記ガラスファイバから遠くなるように塗布する塗布工程と、

前記塗布工程の後に紫外線を照射することにより前記樹脂組成物を硬化させる硬化工程と、を含む、光ファイバの製造方法。

[請求項6] 前記硬化工程において、紫外線発光ダイオードが発光する紫外線を照射する、請求項5に記載の光ファイバの製造方法。

[請求項7] 前記紫外線の波長が、350 nmから405 nmの領域に含まれる、請求項6に記載の光ファイバの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/031878

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 20/30</i> (2006.01)i; <i>C08F 2/50</i> (2006.01)i; <i>G02B 6/44</i> (2006.01)i FI: G02B6/44 301A; G02B6/44 301B; G02B6/44 331; C08F2/50; C08F20/30		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G02B6/02-6/036; G02B6/44; C03C25/00-25/68; C03B37/00-37/16		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/168201 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD) 16 October 2014 (2014-10-16) paragraphs [0012]-[0040], fig. 1	1-2
Y		3-7
Y	WO 2019/138968 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 18 July 2019 (2019-07-18) paragraphs [0016]-[0078], fig. 1	3-7
Y	JP 2018-077303 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 17 May 2018 (2018-05-17) paragraphs [0021]-[0074], fig. 1	3-7
Y	JP 2014-118318 A (SUMITOMO ELECTRIC IND LTD) 30 June 2014 (2014-06-30) paragraphs [0004]-[0067], fig. 1-2	4-7
Y	JP 10-059748 A (MITSUBISHI CABLE IND LTD) 03 March 1998 (1998-03-03) paragraphs [0003]-[0030], fig. 1	4-7
Y	JP 2006-308780 A (HITACHI CABLE LTD) 09 November 2006 (2006-11-09) paragraphs [0024]-[0056], fig. 1	5-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 08 November 2021		Date of mailing of the international search report 22 November 2021
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/031878

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2018-177630 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 15 November 2018 (2018-11-15) paragraphs [0015]-[0042], fig. 1-2	5-7
A	JP 2016-070966 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 09 May 2016 (2016-05-09) paragraphs [0017]-[0078], fig. 1	1-7
A	WO 2016/059727 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 21 April 2016 (2016-04-21) paragraphs [0011]-[0051], fig. 1	1-7
A	JP 2007-256609 A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD) 04 October 2007 (2007-10-04) paragraphs [0010]-[0027], fig. 1	1-7
A	US 2019/0338161 A1 (CORNING INCORPORATED) 07 November 2019 (2019-11-07) paragraphs [0007], [0089]-[0131], fig. 1-8	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/031878

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2014/168201	A1	16 October 2014	US 2015/0131956 A1 paragraphs [0019]-[0069], fig. 1 CN 104245617 A	
WO	2019/138968	A1	18 July 2019	(Family: none)	
JP	2018-077303	A	17 May 2018	US 2018/0128970 A1 paragraphs [0021]-[0087], fig. 1 CN 108072931 A KR 10-2018-0051420 A	
JP	2014-118318	A	30 June 2014	(Family: none)	
JP	10-059748	A	03 March 1998	(Family: none)	
JP	2006-308780	A	09 November 2006	(Family: none)	
JP	2018-177630	A	15 November 2018	US 2018/0282208 A1 paragraphs [0016]-[0057], fig. 1-2 CN 108689615 A	
JP	2016-070966	A	09 May 2016	US 2017/0307814 A1 paragraphs [0020]-[0090], fig. 1 CN 106716208 A KR 10-2017-0065580 A	
WO	2016/059727	A1	21 April 2016	US 2017/0242209 A1 paragraphs [0026]-[0080], fig. 1 KR 10-2017-0068482 A CN 107076945 A	
JP	2007-256609	A	04 October 2007	US 2009/0123749 A1 paragraphs [0012]-[0028], fig. 1 EP 1997784 A1 CN 101312923 A	
US	2019/0338161	A1	07 November 2019	WO 2019/213367 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 20/30(2006.01)i; C08F 2/50(2006.01)i; G02B 6/44(2006.01)i FI: G02B6/44 301A; G02B6/44 301B; G02B6/44 331; C08F2/50; C08F20/30		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G02B6/02-6/036; G02B6/44; C03C25/00-25/68; C03B37/00-37/16 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2014/168201 A1 (住友電気工業株式会社) 16.10.2014 (2014-10-16) [0012]-[0040], 図1	1-2
Y		3-7
Y	WO 2019/138968 A1 (住友電気工業株式会社) 18.07.2019 (2019-07-18) [0016]-[0078], 図1	3-7
Y	JP 2018-077303 A (住友電気工業株式会社) 17.05.2018 (2018-05-17) [0021]-[0074], 図1	3-7
Y	JP 2014-118318 A (住友電気工業株式会社) 30.06.2014 (2014-06-30) [0004]-[0067], 図1-2	4-7
Y	JP 10-059748 A (三菱電線工業株式会社) 03.03.1998 (1998-03-03) [0003]-[0030], 図1	4-7
Y	JP 2006-308780 A (日立電線株式会社) 09.11.2006 (2006-11-09) [0024]-[0056], 図1	5-7
Y	JP 2018-177630 A (住友電気工業株式会社) 15.11.2018 (2018-11-15) [0015]-[0042], 図1-2	5-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 08.11.2021	国際調査報告の発送日 22.11.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 奥村 政人 2L 4752 電話番号 03-3581-1101 内線 3295	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-070966 A (住友電気工業株式会社) 09.05.2016 (2016 - 05 - 09) [0017]-[0078], 図1	1-7
A	WO 2016/059727 A1 (住友電気工業株式会社) 21.04.2016 (2016 - 04 - 21) [0011]-[0051], 図1	1-7
A	JP 2007-256609 A (古河電気工業株式会社) 04.10.2007 (2007 - 10 - 04) [0010]-[0027], 図1	1-7
A	US 2019/0338161 A1 (CORNING INCORPORATED) 07.11.2019 (2019 - 11 - 07) [0007], [0089]-[0131], 図1-8	1-7

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/031878

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2014/168201 A1	16.10.2014	US 2015/0131956 A1 [0019]-[0069], 図1 CN 104245617 A	
WO 2019/138968 A1	18.07.2019	(ファミリーなし)	
JP 2018-077303 A	17.05.2018	US 2018/0128970 A1 [0021]-[0087], 図1 CN 108072931 A KR 10-2018-0051420 A	
JP 2014-118318 A	30.06.2014	(ファミリーなし)	
JP 10-059748 A	03.03.1998	(ファミリーなし)	
JP 2006-308780 A	09.11.2006	(ファミリーなし)	
JP 2018-177630 A	15.11.2018	US 2018/0282208 A1 [0016]-[0057], 図1-2 CN 108689615 A	
JP 2016-070966 A	09.05.2016	US 2017/0307814 A1 [0020]-[0090], 図1 CN 106716208 A KR 10-2017-0065580 A	
WO 2016/059727 A1	21.04.2016	US 2017/0242209 A1 [0026]-[0080], 図1 KR 10-2017-0068482 A CN 107076945 A	
JP 2007-256609 A	04.10.2007	US 2009/0123749 A1 [0012]-[0028], 図1 EP 1997784 A1 CN 101312923 A	
US 2019/0338161 A1	07.11.2019	WO 2019/213367 A1	