

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第3686082号
(P3686082)

(45) 発行日 平成17年8月24日(2005.8.24)

(24) 登録日 平成17年6月10日(2005.6.10)

(51) Int.Cl.⁷
C03C 25/24
C03C 17/32

F I
C O 3 C 25/02 B
C O 3 C 17/32 A

請求項の数 13 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平7-516115	(73) 特許権者	デー エス エム エヌ. ヴェー.
(86) (22) 出願日	平成6年12月6日(1994.12.6)		オランダ国6411 テイイー ヘールレ
(65) 公表番号	特表平9-508886		ン, ヘット オベルローン 1
(43) 公表日	平成9年9月9日(1997.9.9)	(74) 代理人	弁理士 浅村 皓
(86) 国際出願番号	PCT/NL1994/000308	(74) 代理人	弁理士 浅村 肇
(87) 国際公開番号	W01995/015928	(74) 代理人	弁理士 木川 幸治
(87) 国際公開日	平成7年6月15日(1995.6.15)	(74) 代理人	弁理士 長沼 暉夫
審査請求日	平成13年2月14日(2001.2.14)		
(31) 優先権主張番号	08/163,164		
(32) 優先日	平成5年12月7日(1993.12.7)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		
(31) 優先権主張番号	08/298,136		
(32) 優先日	平成6年8月30日(1994.8.30)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

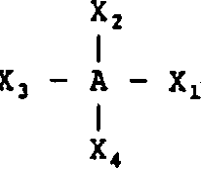
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラスの接着力保持のための塗料システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス支持体のための放射線硬化性塗料組成物であり、前記組成物は放射線硬化性ポリマー、オリゴマーおよびモノマーから成る群より選択される少なくとも一つの成分を含み、また前記組成物はさらに次の式、



式中、AはSi、TiまたはZrであり、そしてX₁、X₂、X₃およびX₄は水の存在で四置換化合物から加水分解することができる加水分解性基であることを特徴とする、を有する四置換化合物を含む前記のガラス支持体のための硬化性塗料組成物。

【請求項2】

加水分解性基X₁、X₂、X₃およびX₄は独立にハロゲン(例えば、クロロ)、ホルミロキシ、アセトキシ、プロピオニル-オキシ、バレリロキシ、ステアリロキシ、ベンゾイロキシ、ナフトイロキシ、トルイロキシ、マレオイロキシ、アルコキシ、アルキル-チオ、ビニロキシ、アリロキシ、ビニルエーテロキシ、メタクリロキシまたはアクリロキシであることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

加水分解性基 X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は独立にアルコキシ基またはエチレン系不飽和を含む基であることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

四置換化合物は組成物全体の重量につき 0.1% より 30% までの範囲内の量に存在することを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

四置換化合物は組成物全体の重量につき 0.5% より 10% までの範囲内の量に存在することを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

アルコキシ基はメトキシまたはエトキシ基であることを特徴とする請求項 3 に記載の組成物。 10

【請求項 7】

組成物が少なくとも 80% の接着力保持率を有することを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

組成物が少なくとも 95% の接着力保持率を有することを特徴とする請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の少なくとも 1 種の組成物により塗料被覆されていることを特徴とするガラス支持体。 20

【請求項 10】

少なくとも最内層は請求項 1 に記載の四置換化合物を含み、かつその他の層のうち少なくとも一つは酸官能性モノマーを含むことを特徴とする一つより多くの塗料層により被覆された塗料被覆光ファイバー。

【請求項 11】

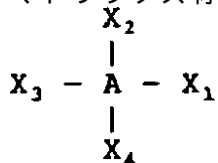
最内層は請求項 1 に記載の四置換化合物を含み、かつその他の層のうち少なくとも一つは請求項 1 に記載の四置換化合物を含むことを特徴とする一つより多くの塗料層により被覆された塗料被覆光ファイバー。

【請求項 12】

請求項 1 に記載の組成物を含むことを特徴とするマトリックス材料。 30

【請求項 13】

マトリックス材料が式、



式中、A は Si、Ti または Zr であり、そして X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は水の存在で四置換化合物から加水分解することができる加水分解性基である、
を有する四置換化合物を含むことを特徴とする、硬化されたマトリックス材料中に埋め込まれた少なくとも一つの塗料被覆ファイバーを含む光ファイバーリボン。 40

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明はガラス支持体のための改良された硬化性塗料組成物に、および例えば、前記組成物により被覆された、光ファイバーのようなガラス支持体に関する。

発明の背景

ガラス支持体は水に露出されていると弱くなることは古くから知られている。例えば、空気中の湿気は弱化を起こしそしてガラスの終極的破壊の原因となり得る。

通例として、ガラス支持体は従来いろいろな理由で、例えば、ガラス物体の強さを保護しかつ保存するため、操作中の損傷を防ぐため、および湿気がガラス支持体を攻撃すること 50

を防ぐために、ポリマー組成物で被覆された。またその被覆は光ファイバーのマイクロベ
ンディング（微小な曲げ）、それはファイバーを通る電磁放射線の伝達を減少させること
がある、を少なくするために光ファイバーに塗布された。しかし、多くの被覆塗料組成物
は水透過性であり、従ってガラス支持体を湿気から保護するためには余り効果的でない事
が判った。

ガラス支持体の弱化を起こさせる上に、湿気はまた、そのガラス支持体に塗布されたポリ
マー組成物をそのガラス表面から剥がす、すなわち、離層させることもあり得る。ポリマ
ー組成物の離層は、そのポリマー被覆が環境応力からそのガラスをもはや保護しないので
、結果として弱化したガラス支持体を生ずることがあり得る。

いろいろな塗料組成物がガラス支持体の、そして特に光ファイバーの、劣化を防止して、
それが適用されるガラス支持体の有効寿命を向上するために使用された。例えば、D i M
a r c e l l o らに発行された米国特許第 5 , 0 0 0 , 5 4 1 号明細書は光ファイバーを
炭素で気密封止する方法を教示しており、前記気密封止は水の光ファイバーとの接触を防
ぎ、かくして光ファイバーの有効寿命を延ばす。同様に、B i s h o p らに発行された米
国特許第 4 , 8 4 9 , 4 6 2 号はいろいろな有機官能性シランを塗料組成物の中に混入し
て光ファイバー用の塗料組成物と光ファイバーの間の接着力を、特に湿気のある環境内
で、改良することを教示している。

同様に、I n n i s s らに発行された米国特許第 5 , 2 1 4 , 7 3 4 号は、光ファイバー
またはガラスの湿気に対する疲れ抵抗を増すためにポリマー塗料組成物に微粒子シリカの
混入を教示している。

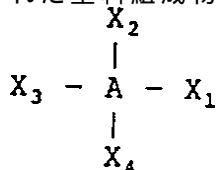
同様に、B r o e r らに発行された米国特許第 5 , 1 3 6 , 6 7 9 号は接着促進剤として
酸性リン化合物から成る内部下地塗料を示す。しかし、B o e r らの特許においては、あ
る酸媒体がリン化合物の存在のためにガラス繊維と一次（内部下地）塗料組成物の界面近
くに発生することが仮定されているので、この特許は光ガラスファイバーに直接に接触し
ない外側の下地塗料またはいずれか他の塗料層内の酸性リン化合物の使用から離れて教示
している。

多くの塗料組成物はある種の用途にそれらを不適當にする短所を有する。例えば、組成物
のあるものは低いコストの光ファイバーまたはガラス成形品の製造において使用するた
めには余りに高価であることがあるし、また I n n i s らの特許に開示されたような塗料組
成物中への微粒子体の導入は無垢の光ファイバーの引っかき傷が低い引っ張り荷重で破損
を生じるような問題、を起こすことがあり得る。ゲル化する傾向のある濁った塗料組成物
の問題、およびその他の微粒子体を扱う作業において一般に遭遇する加工上の問題など
をもたらすことがあり得る。

前記 B i s h o p らの特許のような、有機官能性シランにより変性されている塗料は光フ
ァイバー支持体に塗布された塗料の湿潤接着力を改良するが、しかし本発明に比較すると
、塗料の湿潤接着力の保持する能力を著しく改良することはない。

発明の要約

本発明はガラス支持体、特に好ましくはシリカを基材とする光ファイバーのための改良さ
れた塗料組成物を提供する。前記組成物は式、



式中、A は S i 、 T i または Z r であり、そして X₁、X₂、X₃ および X₄ は水の存在で四
置換化合物から加水分解することができる加水分解性基である、

を有する四置換化合物を含む。

特に好ましくは、加水分解性基 X₁、X₂、X₃ および X₄ は独立にアルコキシ基またはエチ
レン系不飽和を含む基である。

好ましくは、前記四置換化合物は前記組成物中に全組成物の重量につき約 0 . 1 % より約

10

20

30

40

50

50%までの量に存在する。さらに好ましくは、この量は0.1より約30%まで、および最も好ましくは0.5より約10%までである。

本発明はさらに、下記に定義されるように、少なくとも80%の、好ましくは少なくとも85%の、最も好ましくは少なくとも95%の、接着力保持率を有する塗料組成物に関する。

さらに、本発明は強い酸官能性のエチレン系不飽和モノマーから成る、ガラス支持体用の塗料組成物を提供する。

本発明はまた、四置換化合物および/または強い酸官能性のエチレン系不飽和モノマーから成る少なくとも1種のポリマー塗料組成物で被覆されている改良されたガラス支持体をも提供する。その結果得られる被覆ガラス支持体は湿気攻撃による劣化の減少した速度、ガラス支持体とそのガラスに隣接する塗料の間の改良された接着力、およびもし四置換化合物を含む一つより多くの塗料層がガラス支持体に塗布されている場合ならば、塗料層の間の改良された接着力を有する。

10

【図面の簡単な説明】

図1は二つの塗料被覆を有する光ファイバーの断面図である。

図2は一つの塗料被覆を有する光ファイバーの断面図である。

図3はガラス支持体に対する塗料組成物の接着力を測定するための装置を示す。

図4は光ファイバーの動的疲労値、 n_d 、と故障寿命、 T_f 、の間の関係を示すグラフである。

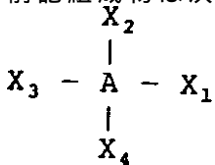
好ましい態様の詳細な説明

20

本発明は、少なくとも1種のポリマー塗料組成物で被覆されているガラス支持体、そして特に、シリカを基材とする光ファイバーを意図している。大抵のガラス支持体、例えば、ガラス瓶、は通常ただ1種のポリマー塗料でのみ被覆されている。しかし光ファイバー支持体は通常1種より多くの塗料被覆を有する。ある支持体が1種より多くの塗料被覆を有するとき、そのいろいろな塗料組成物は同一または異なるものであり得る。ここで使用されるとき、用語「支持体」はガラス物体またはシリカを基材とする光ファイバーを意味するであろう。ガラス物体の若干の例に含まれるものは、しかしこれらに限定されないが、瓶、電球、窓などである。特に好ましい態様において、ガラス支持体はシリカを基材とする光ファイバーである。

本発明はガラス支持体のための改良された塗料組成物に指向されている。本発明において前記組成物は次の式、

30



式中、AはSi、TiまたはZrであり、そして X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は水の存在で四置換化合物から加水分解することができる加水分解性基である、

を有する四置換化合物を含む。加水分解性基の例に含まれるものは、しかしこれらに限定されないが、ハロゲン（例えば、塩素、フッ素および臭素）、ホルミロキシ、アセトキシ、プロピオノキシ、バレロキシ、ステアリロキシ、ベンゾイロキシ、ナフトイロキシ、トリロキシ、マレオイロキシ、アルコキシ、アルキルチオ、ビロキシ、アリロキシ、ビニルエーテロキシ、メタクリロキシおよびアクリロキシである、これらのおよびその他の基はここではIUPAC命名法（1969）に従って定義される。

40

ポリマー組成物へ四置換化合物を添加するとガラス接着力の劣化を遅らせ、支持体に対する塗料の優れた湿潤接着力を与え、そして両者共四置換化合物を含む隣接する塗料層の間の接着力を改良する。ガラス接着力の劣化は通例工業標準統計および/または動的疲労試験により測定されることができる。

塗料被覆されたファイバーが湿った条件にさらされると、塗料のガラスファイバーへの接着力は減少する。接着力保持率、すなわち規定の湿潤条件の下に残る接着力の乾燥条件下

50

での接着力に比較されたときの百分率、は高くなくてはならない。本発明の塗料組成物は少なくとも80%、好ましくは少なくとも85%、そしてさらに好ましくは約95%、の接着力保持率を示す。接着力保持率(Q)は実験の部において述べられるように測定される。本発明によれば、乾燥条件下よりも湿潤条件下で高いガラスへの接着力を示す、即ち接着力保持率は100%よりも高くなることが出来る塗料組成物を提供することさえ可能である。

四置換化合物は当業者に知られているいろいろな塗料組成物に添加されることがある。例えば、Skutnikらへの米国特許第5,112,658号明細書、1992年5月12日発行、はガラス容器用の塗料組成物を開示している。Skutnikらへの米国特許ここに引用により組み込まれる。好ましくは、本発明に使用される支持体は大抵ケイ素を基材とするものである。ポリマー塗料組成物への四置換化合物の添加はそれに被覆された支持体により良い強度保持を与える。

好ましくは、加水分解性基 X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は独立にアルコキシ基またはエチレン系不飽和を含む基である。

好ましくはアルコキシ基は $C_1 - C_6$ アルコキシである。加水分解すると $C_1 - C_6$ アルコキシ基は揮発性のアルコールを形成し、そしてそれは蒸発により塗料組成物から逃れでることが出来る。その様な $C_1 - C_6$ アルコキシ基の例に含まれるものは、これらに限定されないが、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、 n -ブトキシ、 s -ブトキシ、イソブトキシ、 t -ブトキシなどである。最も好ましくは、前記アルコキシ基はメトキシまたはエトキシである。

加水分解性基がエチレン系不飽和を含むとき、そのエチレン系不飽和は塗料組成物中の他のエチレン系不飽和化合物と反応することもある。その様なエチレン系不飽和を含む加水分解性基の例は、これらに限定されないが、ビニロキシ、アリロキシ、ビニルエーテロキシ、メタクリロキシまたはアクリロキシである。

X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は同一または異なる基であってもよいことは予期される。最も好ましくは、四置換化合物は四置換シランであり、特に支持体がシリカを基材とする場合にはそうである。同様に、もし支持体がTiを含むならば、その四置換化合物はTiを含むことが好ましく、また同様に、もし支持体がZrを含むならば、その四置換化合物はZrを含むことが好ましい。

特に好ましくは、四置換化合物は塗料組成物に容易に添加できるように液体である。あるいはまた、四置換化合物はポリマー塗料組成物中に可溶な固体であってもよい。

本発明の改良された塗料組成物は1種の四置換化合物を含むこともあり、またはそれは四置換化合物の混合物を含むこともある。通例、四置換化合物は塗料組成物中に、その四置換化合物を含む塗料組成物がその上に塗布される支持体の劣化を遅らせるために十分な量に存在する。好ましくは、四置換化合物は塗料組成物中に、全組成物の重量につき約0.1%より約50%までの範囲内に存在する。しかし、ある特定の塗料組成物のため有効な四置換化合物の量は変わることがあり、そして試行錯誤により決定されることが出来る。テトラメトキシシランおよびテトラエトキシシランは、それぞれテトラメチルオルトシリカートおよびテトラエチルオルトシリカートとしてAldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsinより購入されることができよう。ガラス支持体は通例ただ1種の塗料組成物により被覆される。しかし、光ファイバーの支持体は1種より多くの塗料組成物により被覆されることがある。1種より多くの塗料組成物を有する支持体、例えば光ファイバー、においては、それらの種々の塗料が同じ組成を有することもあり、またはそれらの塗料は異なる組成を有することもあり得る。例えば、それらの塗料のあるものは四置換化合物を含むことがあり、またある塗料は含まないこともある。

本発明の組成物は内部下地塗料として使用されてもよい。内部下地塗料として使用されるとき、この組成物は、硬化されると、組成物が約23以下のTgおよび約0.1より約50MPaの範囲内の弾性率を有する塗料被覆を結果としてもたらすように配合されることが好ましい。さらに好ましくは、Tgは0以下でありかつ弾性率は0.1より10M

10

20

30

40

50

P a の範囲内にあることである。

本発明はさらに外部下地塗料または強い酸官能性エチレン系不飽和モノマーから成るマトリックス組成物に関する。

強い酸官能性エチレン系不飽和モノマーは、エチレン系不飽和および強い酸基から成るモノマーである。エチレン系不飽和モノマーはビニル、アリル、ビニルエーテルまたはメタクリレート基であり得る。非官能性アルキル鎖がエチレン系不飽和を強い酸基に連結することもある。強い酸基は、水中で完全に解離するいかなる酸基であってもよい。そのような強い酸官能性基の例に含まれるものは、それらに限定されないが、リン酸、硫酸およびスルホン酸の各基である。最も好ましくは、強い酸官能性基はリン酸基である。

強い酸官能性エチレン系不飽和モノマーの一例は、それに限定されないが、Atlanta, GeorgiaのRadcure SpecialtiesによりEbecry 170として市販されている、リン酸モノアクリレートを含む。他のそのような強い酸官能性エチレン系不飽和モノマーもまた適当である。他の一例は、Wickliffe, OhioのLubrizol CorporationによりLubrizol™ 2401として市販されている、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸である。強い酸官能性エチレン系不飽和モノマーは、外部下地塗料組成物全体の重量につき約0.1%より約10%の範囲内に存在することが好ましいが、さらに好ましくは約0.1%より約5%の範囲内にある。ある用途においては、多数の光ファイバーと一緒に保つためにマトリックス組成物を使用することが望ましいので、いろいろなマトリックスおよびそれらの使用が当業者に知られている。例えば、マトリックス組成物はここで例となった外部下地塗料と同じものであることができる。強い酸官能性エチレン系不飽和モノマーが強度保持の利点を得るためにマトリックス組成物中に混入され得ることは予期される。またマトリックスを使用する多数の光ファイバーにおいて、強い酸官能性エチレン系不飽和モノマーが外部下地塗料、いずれか他の塗料、例えば、インク、またはそのマトリックス、またはそれらの何らかの組み合わせ、の中に独立に見いだされることがある得ることも認められる。すなわち、強い酸官能性エチレン系不飽和モノマーは内部下地塗料以外のすべての塗料内に存在することがあり得る。また四置換化合物および/または酸官能性エチレン系不飽和モノマーを含むマトリックス材料から成る、当業者に知られている、光ファイバリボンも予期される。

好ましくは、外部下地塗料組成物は、硬化されると、約23のTgおよび約100より約3,000MPaの範囲内の弾性率を有する塗料被覆を結果としてもたらす。最も好ましくは、外部下地塗料組成物は、硬化されると、約40以上のTgおよび約300より約2,000MPaの範囲内の弾性率を有する塗料被覆を結果としてもたらす。

本発明の好ましい態様の一つにおいて、少なくともその内部塗料は四置換化合物を含み、そして外部下地塗料の少なくとも一つは、強い酸官能性基を有するエチレン系不飽和モノマーから成る。

図1は、光ファイバー工業において利用されている塗料被覆構造を説明している。標識1をつけた中心支持体はガラス支持体であり、この場合には、シリカを基材とする光ファイバーである。そのガラスに直接に隣接する塗料層2は通例として内部下地塗料または最内部層と呼ばれる。内部下地塗料を囲む塗料層3は通例として外部下地塗料と呼ばれる。ここで使用されるとき、用語「内部下地塗料」はシリカを基材とする光ファイバーに直接に隣接するいずれかの塗料被覆であるが、「外部下地塗料」は、インクを含めて、内部下地塗料を被覆するすべての塗料被覆に当てはまるであろう。

図2は、これもまた光ファイバー工業において利用されるガラス支持体の他の一つの塗料被覆構造を説明している。標識4をつけた中心支持体はガラス支持体であり、この場合には、シリカを基材とする光ファイバーである。標識5をつけた唯一の塗料層は一般に単被覆と呼ばれ、そしてそれがガラス支持体上に存在する唯一の塗料層であるという事実を特徴とする。ここで使用されるとき、用語「単被覆」は直ちには被覆されないガラス光ファイバー支持体に直接に隣接するいずれかの塗料被覆である。

内部下地、外部下地およびマトリックスを含めてに記載のいずれかのまたはすべての塗料

層は独立に強度保持の利点を得るために四置換化合物を含むことは理解される。本発明の一態様において、その外部下地塗料は強度保持の利点を得るために四置換化合物を含む。内部下地塗料への四置換化合物の添加は、強度保持の利点を得ることに加えて、高湿度条件下でガラスへの塗料の接着力を改良するという追加の望ましい利点を有する。好ましい一態様において、支持体に隣接する塗料、すなわち、内部下地塗料、は改良された接着力の利点を得るために四置換化合物を含む。

本発明の塗料組成物は硬化性オリゴマー、モノマーおよび/またはポリマーを他の成分および選択された四置換化合物と共に混合することにより製造されることもある。例えば、本発明の組成物において有用なオリゴマーはエチレン系不飽和を含むヒドロキシ官能モノマーとイソシアナートの反応生成物であってもよい。それらはさらに枝分かれした、オキシアルキレン反復単位を含むヒドロキシ官能ポリエーテルと反応させられる。前記の枝分かれした、オキシアルキレン反復単位は約2より約6までの炭素原子を有する。

その結果生成するオリゴマーは、一般に約700より約20,000まで、また好ましくは約1000より約10,000まで、の範囲内である分子量を有する。それらはまたイソシアナート官能価を実質上有しない。

これらの末端キャップされたオリゴマーは反応性希釈剤、光開始剤、酸化防止剤および光安定剤と組み合わされて本発明の硬化性組成物を形成する。

広範な種類の有機ポリイソシアナートのいずれかを、単独でまたは混合物で、エチレン系不飽和を含むヒドロキシ官能性モノマーと反応させることができる。イソシアナートとヒドロキシ官能性モノマーの反応生成物はそれからさらに枝分かれ鎖、オキシアルキレン反復単位を含むポリエーテルと反応させられてポリエーテルオリゴマーを形成する。

代表的ジイソシアナートの例に含まれるものはそれぞれイソホロンジイソシアナート (IPDI)、トルエンジイソシアナート (TDI)、ジフェニルメチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、シクロヘキシレンジイソシアナート、メチレンジシクロヘキサジイソシアナート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、m-フェニレンジイソシアナート、4-クロロ-1,3-フェニレンジイソシアナート、4,4'-ビフェニレンジイソシアナート、1,5-ナフチレンジイソシアナート、1,4-テトラメチレンジイソシアナート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアナート、1,10-デカメチレンジイソシアナート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアナート、およびポリアルキルオキsidおよびポリエステルグリコールジイソシアナート、例えば、それぞれTDIを末端基とするポリテトラメチレンエーテルグリコールおよびTDIを末端基とするポリエチレンアジパートである。好ましくは、前記イソシアナートはTDIおよびIPDIである。

イソシアナートはヒドロキシ官能性エチレン系不飽和モノマーと反応させられる。これらのヒドロキシ官能性エチレン系不飽和モノマーは好ましくはアクリラート、ビニルエーテル、マレアート、フマラートまたはその他の不飽和官能性基である。

ヒドロキシ基とイソシアナート基の間の反応において、ヒドロキシおよびイソシアナート官能価の化学量論的均衡を用いることおよびそれらの反応物を少なくとも約25の反応温度に維持することが好ましい。ヒドロキシ官能価は実質的に消耗されるべきである。イソシアナートのヒドロキシ官能性エチレン系不飽和モノマーに対するモル比は約3:1より約1.2:1までの、そして好ましくは約2:1より約1.5:1までの、範囲内である。ヒドロキシ官能性エチレン系不飽和モノマーはウレタン結合を経てイソシアナートに付着する。

イソシアナートとエチレン系不飽和モノマーの反応生成物はさらに枝分かれした、オキシアルキレン反復単位を含むポリエーテルと反応させられる。その結果生成するポリエーテルオリゴマーは、イソシアナート/エチレン系不飽和モノマーからの反応生成物で末端キャップされる。用語「末端キャップされる」により一つの官能基がポリエーテルの二つの末端にそれぞれ蓋をすることが意味される。

望ましいメタクリラート官能基によりポリエーテルを末端キャップするために役立つ適当なモノマーの例は2-ヒドロキシエチルアクリラート、2-ヒドロキシプロピルアクリラ

10

20

30

40

50

ートなどのようなヒドロキシ官能アクリレートである。ポリエーテルを望みのビニルエーテル官能基により末端キャップする適当なモノマーの例は4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、およびトリエチレングリコールモノビニルエーテルである。望みのマレアート官能基によりポリエーテルを末端キャップする適当なモノマーの例はマレイン酸およびヒドロキシ官能マレアートである。

上記のように、イソシアナートとエチレン系不飽和ヒドロキシ官能性モノマーの反応生成物はさらに枝分かれした、オキシアルキレン反復単位を含むポリエーテルと反応させられる。これらの枝分かれした、オキシアルキレン反復単位は約2より約6までの炭素原子を含むことが好ましい。枝分かれしたおよび枝分かれしないオキシアルキレン反復単位の両者を含むポリエーテルコポリマーもまた適当である。好ましくは、それらのポリエーテルは少なくとも20重量%の前記枝分かれした、オキシアルキレン反復単位を含む。

10

特に好ましいポリエーテルは、Union Carbide, Danbury, Connecticutにより発売されている、ポリ(オキシイソプロピレン)、およびポリ(オキシメチルトトラメチレン)である。ポリ(オキシメチルトトラメチレン)は、既に関環重合を受けたことのある、3-メチルトトラヒドロフランの重合生成物であることが好ましい。

もしポリエーテルが前記の枝分かれした、オキシアルキレン反復単位に加えて反復単位を含んでいるならば、これらの反復単位は約2より約5までの炭素原子を有するオキシアルキレン反復単位であることが好ましい。あるポリマーが20重量%の3-メチルトトラヒドロフランと80重量%のテトラヒドロフランの重合生成物であり、そして前記モノマーの両者は既に関環重合を受けたことのある。ポリエーテルは枝分かれしたおよび枝分かれしないオキシアルキレン反復単位の両者を含む適当なポリエーテルの一例である。このポリエーテルポリマーは日本の保土ヶ谷化学社によりPTGL 1000として市販されている。

20

イソシアナート/ヒドロキシ官能モノマー反応生成物は枝分かれした、オキシアルキレン反復単位にウレタン結合を経て付着している。この結合がそれにより形成されるウレタン反応は触媒の存在で起こる。ウレタン反応の触媒、例えば、ジアザビスクロオクタン結晶など、はこの目的に適当である。イソシアナート/ヒドロキシ官能モノマー反応生成物の枝分かれした、オキシアルキレン反復単位を有するポリエーテルに対するモル比は約3:1より約1.2:1まで、好ましくは約2:1より約1.5:1まで、の範囲内である。未反応のイソシアナート基が末端キャップされたポリエーテルオリゴマーの中に存在し得るが、しかし実質的に遊離のイソシアナート基を含まないオリゴマーを提供するためには約0.1重量%以下に最小化されることが好ましい。探知され得るイソシアナートが存在しないことが特に好ましい。

30

末端キャップされたポリエーテルオリゴマーは、次に本発明の硬化性塗料組成物を形成するために反応性希釈剤及び光開始剤と混合される。末端キャップされたポリエーテルオリゴマーは本発明の塗料組成物の約10重量%より約80重量%、そして好ましくは塗料組成物の約15より約50重量%、である。

ポリエーテルオリゴマーがここで詳細に論じられている間に、すべて従来慣用の塗料組成物はここに教示されているようにして改良され得ることが理解される。その他の塗料組成物の例に含まれるものは、それらに限定されないが、ポリオレフィン、例えば、ポリブタジエン(飽和または不飽和)、ポリカーボネート、ポリエステルおよびそれらの組み合わせ、に基づくオリゴマーを含む組成物であろう。上記に論じられたポリエーテルオリゴマーにおいて、ならびにポリエーテル以外のポリマーに基づくオリゴマーにおいて、前記のウレタン結合は尿素、チオ尿素、またはその他の結合部分に基づく結合により置換されることがある。

40

上記のポリマー塗料組成物の例は、本発明において使用されることがある塗料組成物の例示であることを意図されている。その中に四置換化合物が組み込まれているいかなる塗料組成物も本発明の範囲に入ることが理解される。

前記の組成物の中に存在することのあるその他の成分の例は、それらに限定されないが、

50

感性および光吸収性成分、触媒、開始剤、潤滑剤、湿潤剤、有機官能性シラン、酸化防止剤、および安定剤である。

本発明において使用されることのある特有の内部下地塗料組成物の好例はA n c e lへの米国特許第4, 682, 851号、1987年7月28日発行、に記載されており、それはここに引用により組み込まれる。光ファイバーに適用するため適当な内部下地塗料組成物は塗布のため適当な粘度を有するべきであり、速硬化性であるべきであり、光損失を制限するために低温においても十分にしなやかであるべきであり、そしてファイバーが実際の使用に際して遭遇しそうな大抵の化学品または溶媒からの浸透に抵抗するものではなくてはならない。

本発明において使用されることのある特有の外部下地塗料組成物の好例は、B i s h o p 10
pらへの米国特許第4, 472, 019号、1994年9月18日発行、に記載されており、それはここに引用により組み込まれる。外部下地塗料は塗布のため適当な粘度を有するべきであり、速硬化性であるべきであり、機械的操作からファイバーを保護するため十分に強くあるべきであり、光ファイバーから全ての被覆を完全にかつ容易に除去を許すため十分に内部下地塗料に接着すべきであり、そしてファイバーが実際の使用に際して遭遇しそうな大抵の化学品または溶媒からの浸透に抵抗するものでなくてはならない。

本発明において使用されることのある特有の単一塗料組成物の好例がA n c e l 10
らへの米国特許第4, 932, 750号、1990年6月12日発行、に記載されており、それはここに引用により組み込まれる。光ファイバーの場合に、塗布のため適当な単一塗料組成物は塗布のため適当な粘度を有するべきであり、速硬化性であるべきであり、光損失を制限するために低温においても十分にしなやかであるべきであり、磨耗を制限するため十分に強くあるべきであり、そして大抵の化学品または溶媒への露出から光ファイバーを保護しなければならない。

本発明において使用されることのある特有のガラス支持体塗料組成物の好例がS k u t n i k 20
らへの米国特許第5, 112, 658号、1992年5月12日発行、に記載されており、それはここに引用により組み込まれる。一般的なガラス塗料の場合には、非光ファイバーガラス支持体へ適用するために適当な塗料組成物は塗布のため適当な粘度を有するべきであり、磨耗を制限するため十分に強くあるべきであり、そして速硬化性であるべきである。

塗料被覆された支持体の製造において、液体塗料組成物が支持体に塗布され、そしてそれ 30
に続いて硬化させられる。通例、硬化は紫外線または可視線を使用してなされる。しかし、その他の方法も利用できる。例えば、熱硬化、通常開始剤の存在で、が使用されるであろう。またはその代わりに、塗料は電子線により硬化されることができ、その場合触媒は必要でない。1種より多くの塗料が適用されることがある。代表的には、最初の塗料が塗布されてから硬化され、続いて二番目の塗料がという具合に望みの数の塗料被覆がなされるまで続けられる。またはその代わりに、それらの塗料層は液体としてそれぞれ他の層の上に塗布され、ここではウェット - オン - ウェットとして述べておくが、そして終わりに最終の硬化が一回行われる。

光ファイバーを含む多くの用途において、一つより多くの塗料層を有することが望ましい 40
。例えば、少なくとも一つの内部および一つの外部下地塗料、それらはガラスファイバー上になんらの塗料残留物を残すことなく一単位として容易に除くまたは剥がされる。さらに剥離性を高めかつ強度保持を高めるため、内部および外部下地塗料は共に四置換化合物により変性されることもある。四置換化合物は各塗料中に全塗料組成物の重量につき約0.1%より約50%までの範囲内に存在することが好ましい。

内部下地塗料は、例えば、30 - 80重量%のメタクリラートオリゴマー、0 - 70重量%のメタクリラートモノマー、0 - 3重量%の抗酸化剤、0.5 - 10重量%の光開始剤、0 - 30重量%の有機官能性シランおよび0.1 - 30重量%の四置換化合物から成ることができた。一例として、しかしこれに限定されないが、そのような塗料は、約60重量%のオリゴマー（ヒドロキシエチルアクリラート、トルエンジイソシアナートのようなジイソシアナートと、ポリプロピリングリコールのようなポリオキシアルキレンジオール 50

を反応させることにより得られる)、約33重量%のフェノキシアクリラートをモノマーとして、約1重量%のチオジエチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシンナマートを酸化防止剤として、約3重量%の1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンに光開始剤として、および約3重量%のテトラエトキシシランから成ることができた。

内部下地塗料の他の例として、しかしこれに限定されないが、約60重量%のオリゴマー(ヒドロキシエチルアクリラート、イソホロンジイソシアナートのようなジイソシアナートと、水素化1,2-ポリブタジエンジオールのようなポリオキシアルキレンジオールを反応させることにより得られる)、約13重量%のノニルフェノールアクリラートをモノマーとして、約10重量%のラウリルアクリラートをコモノマーとして、約1重量%のチオジエチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシンナマートを酸化防止剤として、約3重量%の1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンに光開始剤として、および約3重量%のテトラ(アクリロキシエトキシ)シランから成ることができた。

10

外部下地塗料は、例えば、30-80重量%のメタクリラートオリゴマー、0-70重量%のメタクリラートモノマー、0-3重量%の酸化防止剤、0.5-10%の光開始剤、および0.1-30重量%の四置換シランから成ることができた。外部下地塗料の一つの例として、しかしこれに限定されないが、約40重量%のオリゴマー(ヒドロキシエチルアクリラート、イソホロンジイソシアナートのようなジイソシアナートと、ポリカプロラクトンジオールのような疎水性ポリエステルジオールを反応させることにより得られる)、約25重量%のビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリラートをモノマーとして、約10重量%のトリメチロールプロパントリアクリラートをモノマーとして、約18重量%のフェノキシエチルアクリラートをモノマーとして、約1重量%のチオジエチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシンナマートを酸化防止剤として、約3重量%の1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンに光開始剤として、および約3重量%のテトラエトキシシランから成ることができた。他の態様によれば外部下地塗料は、例えば、30-80重量%のメタクリラートオリゴマー、0-70重量%のメタクリラートモノマー、0-3重量%の酸化防止剤、0.5-10%の光開始剤、および0.1-10重量%の強い酸官能性アクリラートから成ることができた。一例として、しかしこれに限定されないが、そのような塗料は約40重量%のオリゴマー(ヒドロキシエチルアクリラート、トルエンジイソシアナートのようなジイソシアナートと、ポリプロピリングリコールのようなポリオキシアルキレンジオールを反応させることにより得られる)、約25重量%のビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリラートをモノマーとして、約10重量%のトリメチロールプロパントリアクリラートをモノマーとして、約20重量%のフェノキシエチルアクリラートをモノマーとして、約1重量%のチオジエチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシンナマートを酸化防止剤として、約3重量%の1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンに光開始剤として、および約1重量%のリン酸アクリラートから成ることができた。

20

30

次の例は本発明の特有の態様を例示するために意図されたものであって、請求の範囲または本明細書のいかなる部分も制限するために意図されたものではけしてない。

40

実施例

例 1

テトラアルコキシシランにより変性された
光ファイバー内部下地塗料の実例組成物

成分	重量%
HEA-TDI-PPG1025-HEA*	62.0
フェノキシエチルアクリラート	30.0
チオジエチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4- ヒドロキシ)ヒドロシンナマート	1.0
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	3.0
ガンマーメルカプトプロピルトリメトキシシラン	1.0
テトラエトキシシラン	3.0

*このオリゴマーは2-ヒドロキシエチルアクリラート(HEA)、トルエンジイソシアナート(TDI)、および約1000の分子量を有するポリプロピレングリコールジオール(PPG 1025)の反応生成物である。

例 2

エチレン系不飽和の酸官能性モノマーにより変性された
光ファイバー外部下地塗料の実例組成物

成分	重量%
HEA-TDI-PPG1025-HEA*	37.0
ビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリラート	28.5
トリメチロールプロパントリアクリラート	10.0
フェノキシエチルアクリラート	20.0
チオジエチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4- ヒドロキシ)ヒドロシンナマート	0.5
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	3.0
リン酸アクリラート(Ebecryl 170)	1.0

*このオリゴマーは2-ヒドロキシエチルアクリラート(HEA)、トルエンジイソシアナート(TDI)、および約1000の分子量を有するポリプロピレングリコールジオール(PPG 1025)の反応生成物である。

例 3

テトラアルコキシシランにより変性された
光ファイバー内部下地塗料の実例組成物

成分	重量%
HEA-(IPDI-PPG2010) _{3.0} -IPDI-HEA5*	62.98
エトキシ化ノニルフェノールアクリラート	27.26
チオジェチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4- ヒドロキシ)ヒドロシンナマート	0.94
2,4,6-トリメチルベンゾイルシフェニルホスフィン オキシド	0.47
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	2.35
ガンマーメルカプトプロピルトリメトキシシラン	1.0
テトラエトキシシラン	5.0

*このオリゴマーは2-ヒドロキシエチルアクリラート(HEA)、イソホロン
ジイソシアナート(IPDI)、および約2000の分子量を有するポリプロピ
レングリコールジオール(PPG 2010)の反応生成物である。

例 4

エチレン系不飽和の酸官能性モノマーにより変性された
光ファイバー外部下地塗料の実例組成物

成分	重量%
HEA-TDI-PPG1025-HEA*	38.61
ビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリラート	28.71
フェノキシエチルアクリラート	9.90
チオジエチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4- ヒドロキシ)ヒドロシンナマート	0.49
イソボルニルアクリラート	9.90
ヘキサンジオールジアクリラート	8.42
2,4,6-トリメチルベンゾイルシフェニルホスフィン オキシド	1.98
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	0.99
リン酸アクリラート (Ebecryl 170)	1.0

*このオリゴマーは2-ヒドロキシエチルアクリラート(HEA)、トルエンジ
イソシアナート(TDI)、および約1000の分子量を有するポリテトラメチ
レングリコールジオール(PTMG 1000)の反応生成物である。

例1-4による塗料組成物は良好な接着力、良好な接着力保持率および機械的特性を示している。

例 5 - 比較データ

光ファイバー内部下地塗料の基準組成物A

成分	重量%
HEA-(IPDI-PPG2010) _{3.0} -IPDI-HEA5*	66.00
エトキシ化ノニルフェノールアクリラート	30.00
チオジエチレンビス(3,5-ジ- <i>t</i> -ブチル-4- ヒドロキシ)ヒドロシンナマート	1.00
2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン	2.25
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シド	0.75

*このオリゴマーは2-ヒドロキシエチルアクリラート(HEA)、イソホロンジイソシアナート(IPDI)、および約2000の分子量を有するポリプロピレングリコールジオール(PPG 2010)の反応生成物である。

上記の標準組成物を使用して塗料配合物が調製された。それらの塗料組成物の組成は下の表1に示されている。これらの塗料組成物は次の試験手順に従って試験された。

接着力試験

この接着力試験はガラス板上で硬化された塗料組成物の湿潤および周囲条件の接着力を測定するために用いられる。前記の組成物を磨かれた20×20cmのガラス板、Alltech Associates(Deerfield Illinois)カタログ番号26080、の上で1ジュール/cm²の紫外光を用いて硬化させ、その結果ガラス板に付着した呼称75ミクロンの硬化されたフィルムを得る。そのフィルムから1インチ(2.54cm)幅の細片を切り取って図3に示す装置で試験する。図のスチール針金はInstron 4201引張試験機に結合されている。クロスヘッドスピードは10.00インチ/分(35.4cm/分)である。

50%RH接着試験の前に、フィルムを大気圧下に23/50%RH(相対湿度)で環境室内に7日間状態調節させる。試験される細片を一方の上に約1インチ(2.54cm)引き剥ぎ戻して結合クリップによりスチール針金に結合する。引張試験は平均の力値が比較的一定になるまで行われる。この一定の平均接着力値(F)を測定してグラムフォース/インチ(グラムフォース/cm)で表す。

95%RH接着試験の前に、フィルムを大気圧下に23/50%RH(相対湿度)で環境室内に7日間状態調節させる。それから、フィルムを23/95%RHで24時間状態調節させる。試験される細片を一方の上に約1インチ(2.54cm)引き剥ぎ戻して結合クリップによりスチール針金に結合する。引張試験は平均接着力値(F)が測定され、そしてグラムフォース/インチ(グラムフォース/cm)で表されるまで行われる。

各組成物につき2回の接着力値(F)試験がなされる。すなわち、a)50%相対湿度において(50%RH接着力)およびb)95%相対湿度において(95%RH接着力)で

ある。各試験は2回繰り返される。接着力保持率（Q）は次のようにして計算される。

$$Q = F(95\% \text{ 接着力}) / F(50\% \text{ 接着力})$$

組成	A	B	C	D	E	F	G	H
基準組成物	100	99.00	94.00	91.00	87.00	84.80	93.14	83.62
テトラエトキシシラン	—	—	—	8.00	8.00	12.76	3.24	12.76
ガンマ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	—	1.00	1.00	1.00	—	0.41	1.59	1.59
ビニルエーテルウレタンシラン	—	—	5.00	—	5.00	2.03	2.03	2.03
50%RH接着力*	33 (83.82)	34 (86.36)	36 (91.44)	50 (127)	54 (137.16)	85 (215.9)	47 (119.38)	84 (213.36)
95%RH接着力*	15 (38.1)	23 (58.42)	28 (71.12)	50 (127)	52 (132.08)	85 (215.9)	56 (142.24)	101 (256.54)
接着力保持率Q (%)	45	68	78	100	96	100	119	120

* グラムフォース/インチ（グラムフォース/cm）で表される接着力試験に従って測定された。

表1：塗料組成物データおよび接着力試験の結果
組成データは百分率（w/w）で示す

四置換化合物を含まない組成物A、BおよびCは低い接着力保持率値を示す。高い接着力保持率値は、四置換化合物を含む例D-Hに見いだされる。

例6

いろいろな内部下地および外部下地塗料組成物を有する数種の光ファイバーの動的疲労値、 n_d 、がFOTP-76に従って測定された。後者は推奨標準（Recommend

10

20

30

40

50

d Standard) EIA/TIA-455に含まれる一連の試験手順の一部である。但し、光ファイバーは20mのゲージ長さを有しており、相対湿度は100%であり、およびそのファイバーは毎分4.0%および0.004%の張力により試験された。すべての塗料組成物は、ウレタンアクリレートオリゴマー、標準的希釈剤および光開始剤から成る標準の内部下地および外部下地塗料組成物に基づいた。但し、ある組成物においては、組成物全体の約10重量%のテトラアルコキシシランが添加され、また他の組成物においては、組成物全体の約1重量%の強い酸官能性エチレン系不飽和モノマーが添加されていた。下の表2はそれらの結果を要約している。

表 2

光ファイバーの動的疲労値

光ファイバー No.	内部下地 塗料組成物	外部下地 塗料組成物	動的疲労 n_d 値
1	テトラアルコキシ シラン	酸	25
2*	テトラアルコキシ シラン	酸	27
3	テトラアルコキシ シラン	標準	25
4	標準	酸	25
5	標準	標準	23.5

* 低硬化線量

標準 = 比較例Aにおける上記のような標準塗料組成物

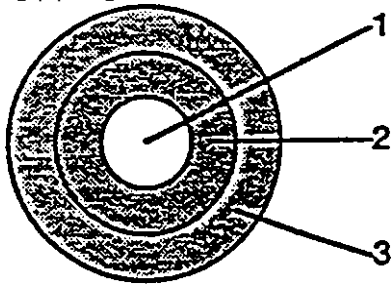
テトラアルコキシシラン = テトラアルコキシシランが標準塗料組成物に加えられた。

酸 = 酸官能性モノマー、特にEbecryl 170が標準塗料組成物に加えられた。

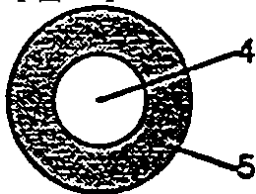
これらのデータは、テトラアルコキシシランが内部下地塗料に加えられるとき、動的疲労値は増加する。同様に、テトラアルコキシシランが内部下地塗料におよび酸官能性モノマーが外部下地塗料に加えられるとき、動的疲労値 n_d は増加する。さらに、強い酸官能性エチレン系不飽和モノマーが外部下地塗料に加えられ、そしてテトラアルコキシシランが内部または外部下地塗料に加えられないとき、動的疲労値は増加する。図4は動的疲労値と光ファイバーの故障寿命時間を示す。 n_d 値は対数なので、 n_d 値の見かけ上小さな変化が光ファイバーの疲労に対する寿命の大きな変化に対応することは注意されねばならない。上記の表1においては、 n_d は23.5より25に増加するので、予測された故障寿命時間、 T_f 、は約2桁の数量の増加を示す。光ファイバー寿命理論のさらに完全な議論は

次の論文に見いだされることができよう。" Theory and Measurement For Predicting Stressed Fiber Lifetime " by F. Kapron and H. Yuce, Optical Engineering, June 1991, Vol. 30, No. 6.

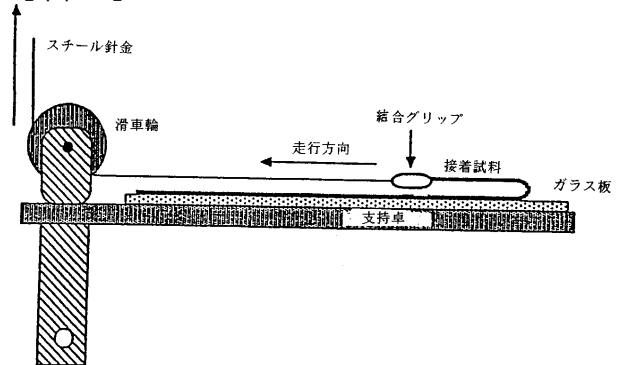
【図 1】



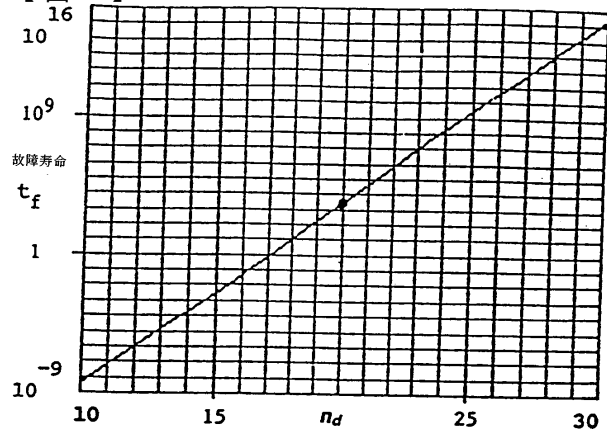
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 スザム, デビッド エム.
アメリカ合衆国 6 0 1 5 2 イリノイ州マレンゴ, ユニット エイ, イースト グラント ハイ
ウェイ 7 4 0

審査官 塩見 篤史

(56)参考文献 特開平 5 - 6 7 1 4 (J P , A)
特開平 5 - 2 9 2 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)
C03C 15/00 - 25/70
G02B 6/00 - 6/44
C09D 1/00 - 10/00