(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2010-509453
(P2010-509453A)
(43)公表日　平成22年3月25日(2010.3.25)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C09D 4/00	(2006.01)	C09D	4/00		2H150
G02B 6/44	(2006.01)	G02B	6/44	301A	4G060
C03C 25/24	(2006.01)	G02B	6/44	301B	4J038
C08F 290/06	(2006.01)	C03C	25/02	B	4J127
C09D 133/00	(2006.01)	C08F	290/06		

審査請求 有　予備審査請求 未請求　（全 27 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2009-536359 (P2009-536359)
(86)(22)出願日　平成19年12月13日 (2007.12.13)
(85)翻訳文提出日　平成21年5月7日 (2009.5.7)
(86)国際出願番号　PCT/US2007/025485
(87)国際公開番号　WO2008/076302
(87)国際公開日　平成20年6月26日 (2008.6.26)
(31)優先権主張番号　60/874,719
(32)優先日　平成18年12月14日 (2006.12.14)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　503220392
ディーエスエム　アイピー　アセッツ　ビー．ブイ．
オランダ国，　６４１１　ティーイー　ヘーレン，　ヘット　オーバールーン　１
(74)代理人　100094318
弁理士　山田　行一
(74)代理人　100123995
弁理士　野田　雅一
(74)代理人　100128381
弁理士　清水　義憲
(74)代理人　100107456
弁理士　池田　成人

最終頁に続く

(54)【発明の名称】Ｄ１３６８ＣＲ光ファイバのための放射線硬化性一次被覆

(57)【要約】
光ファイバのための一次被覆として使用するための放射線硬化性被覆、前記被覆を用いて被覆された光ファイバ、ならびに光ファイバを被覆するための方法である。特許請求の範囲に記載の本発明の放射線硬化性一次被覆組成物は、オリゴマー、希釈剤モノマー；光重合開始剤；抗酸化剤；および接着促進剤を含むが、ここで、前記オリゴマーが、ヒドロキシエチルアクリレート；芳香族イソシアネート；脂肪族イソシアネート；ポリオール；触媒；および重合防止剤の反応生成物であり、ここで、前記オリゴマーが、少なくとも約４０００ｇ／ｍｏｌから約１５，０００ｇ／ｍｏｌ以下までの数平均分子量を有し、そして前記触媒が、ジブチルスズジラウレート；金属カルボキシレート、非限定的に挙げれば、オルガノビスマス触媒たとえば、ビスマスネオデカノエート；亜鉛ネオデカノエート；ジルコニウムネオデカノエート；亜鉛２－エチルヘキサノエート；スルホン酸、非限定的に挙げれば、たとえばドデシルベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸；アミノまたは有機塩基触媒、非限定的に挙げれば、１，２－ジメチルイミダゾールおよびジアザビシクロオクタン；トリフェニルホスフィン；ジルコニウムおよびチタンのアルコキシド、非限定的に挙げれば、ジルコニウムブトキシドおよびチタンブトキシド；ならびにイオン性液状ホスホニウム塩；およびテトラデシル（トリヘキシル）ホスホニウムクロリドからなる群から選択され、そしてここで、前記放射線硬化性一次被覆組成物の硬化膜が、約－２５℃～約－４５℃のピークｔａｎデルタＴｇと、約０．５０ＭＰａ～約１．２ＭＰａの弾性率とを有する。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
放射線硬化性一次被覆組成物であって：
Ａ）オリゴマー；
Ｂ）希釈剤モノマー；
Ｃ）光重合開始剤；
Ｄ）抗酸化剤；および
Ｅ）接着促進剤；
を含み、
前記オリゴマーが：
ｉ）ヒドロキシエチルアクリレート；
ｉｉ）芳香族イソシアネート；
ｉｉｉ）脂肪族イソシアネート；
ｉｖ）ポリオール；
ｖ）触媒；および
ｖｉ）重合防止剤；
の反応生成物であり、
前記オリゴマーが、少なくとも約４０００ｇ／ｍｏｌから約１５，０００ｇ／ｍｏｌ以下までの数平均分子量を有し、そして
前記触媒が、ジブチルスズジラウレート；金属カルボキシレート、非限定的に挙げれば、たとえば、オルガノビスマス触媒たとえばビスマスネオデカノエート、ＣＡＳ３４３６４－２６－６；亜鉛ネオデカノエート、ＣＡＳ２７２５３－２９－８；ジルコニウムネオデカノエート、ＣＡＳ３９０４９－０４－２；および亜鉛２－エチルヘキサノエート、ＣＡＳ１３６－５３－８；スルホン酸、非限定的に挙げれば、たとえばドデシルベンゼンスルホン酸、ＣＡＳ２７１７６－８７－０；およびメタンスルホン酸、ＣＡＳ７５－７５－２；アミノまたは有機塩基触媒、非限定的に挙げれば、たとえば、１，２－ジメチルイミダゾール、ＣＡＳ１７３９－８４－０；およびジアザビシクロ［２．２．２］オクタン（ＤＡＢＣＯ）、ＣＡＳ２８０－５７－９（強塩基）；およびトリフェニルホスフィン；ジルコニウムおよびチタンのアルコキシド、非限定的に挙げれば、たとえばジルコニウムブトキシド，（テトラブチルジルコネート）ＣＡＳ１０７１－７６－７；およびチタンブトキシド（テトラブチルチタネート）ＣＡＳ５５９３－７０－４；ならびにイオン性液状ホスホニウム、イミダゾリウム、およびピリジニウム塩、非限定的に挙げれば、たとえば、トリヘキシル（テトラデシル）ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、ＣＡＳ　Ｎｏ．３７４６８３－４４－０；１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムアセテート、ＣＡＳ　Ｎｏ．２８４０４９－７５－８；およびＮ－ブチル－４－メチルピリジニウムクロリド、ＣＡＳ　Ｎｏ．１２５６５２－５５－３；およびテトラデシル（トリヘキシル）ホスホニウムからなる群から選択され、
前記放射線硬化性一次被覆組成物の硬化膜が、約－２５℃～約－４５℃のピークｔａｎデルタＴｇと、約０．５０ＭＰａ～約１．２ＭＰａの弾性率とを有する、放射線硬化性一次被覆組成物。
【請求項２】
前記触媒がジブチルスズジラウレートである、請求項１に記載の放射線硬化性組成物。
【請求項３】
光ファイバを被覆するための方法であって、
ａ）ガラス線引タワーを運転してガラス光ファイバを製造する工程と；
ｂ）請求項１に記載の放射線硬化性一次被覆組成物を用いて前記ガラス光ファイバを被覆する工程と
を含む方法。
【請求項４】
前記ガラス線引タワーを、約７５０メートル／分～約２１００メートル／分の間の線速

度で運転する、請求項３に記載の方法。
【請求項５】
第一および第二の層を用いて被覆された線材であって、前記第一の層が、前記光ファイバの外側表面と接触状態にある、請求項１に記載の硬化された放射線硬化性一次被覆であり、前記第二の層が、前記一次被覆の外側表面と接触状態にある、硬化された放射線硬化性二次被覆であり、
前記線材の上の前記硬化された一次被覆が、最初の硬化後と、８５℃、相対湿度８５％で１ヶ月間エージングさせた後には以下の性質：
Ａ）％ＲＡＵ：約８４％～約９９％；
Ｂ）インサイチュ弾性率：約０．１５ＭＰａ～約０．６０ＭＰａの間；および
Ｃ）チューブＴｇ：約－２５℃～約－５５℃
を有する、線材。
【請求項６】
第一および第二の層を用いて被覆された光ファイバであって、前記第一の層が、前記光ファイバの外側表面と接触状態にある、請求項１に記載の硬化された放射線硬化性一次被覆であり、前記第二の層が、前記一次被覆の外側表面と接触状態にある、硬化された放射線硬化性二次被覆であり、
前記光ファイバの上の前記硬化された一次被覆が、最初の硬化後と、８５℃、相対湿度８５％で１ヶ月間エージングさせた後には以下の性質：
Ａ）％ＲＡＵ：約８４％～約９９％；
Ｂ）インサイチュ弾性率：約０．１５ＭＰａ～約０．６０ＭＰａの間；および
Ｃ）チューブＴｇ：約－２５℃～約－５５℃
を有する、光ファイバ。
【発明の詳細な説明】
【発明の詳細な説明】
【０００１】
［関連出願の相互参照］
本特許出願は、以下の出願に対する優先権を主張するものである：米国仮特許出願第６０／８７４，７１９号明細書、「ＣＲ　ラディエーション・キュラブル・プライマリー・コーティング・フォア・オプティカル・ファイバ（ＣＲ　Ｒａｄｉａｔｉｏｎ　Ｃｕｒａｂｌｅ　Ｐｒｉｍａｒｙ　Ｃｏａｔｉｎｇ　ｆｏｒ　Ｏｐｔｉｃａｌ　Ｆｉｂｅｒ）」（出願日２００６年１２月１４日）（この特許を参照により本明細書に援用する）。
【０００２】
［技術分野］
本発明は、光ファイバのための一次被覆として使用するための放射線硬化性被覆、前記被覆を用いて被覆された光ファイバ、ならびに被覆された光ファイバを調製するための方法に関する。
【０００３】
［背景技術］
光ファイバは、典型的には、２層以上の放射線硬化性被覆を用いて被覆される。それらの被覆は、典型的には、光ファイバに対して液状の形態で適用され、次いで放射線に暴露させて硬化させる。被覆を硬化させるために使用可能な放射線のタイプは、そのような被覆の１種または複数の放射線硬化性成分の重合を開始させることが可能なものとするべきである。そのような被覆を硬化させるのに好適な放射線は周知であって、紫外光線（以後「「ＵＶ」）および電子ビーム（「ＥＢ」）が含まれる。被覆された光ファイバを調製するのに使用される被覆を硬化させるための好ましい放射線のタイプはＵＶである。
【０００４】
光ファイバに直接接触する被覆は一次被覆と呼ばれ、その一次被覆を覆う被覆は二次被覆と呼ばれる。光ファイバを、放射線硬化性被覆をする当業者には、一次被覆が、二次被覆よりも軟らかであるのが有利であることは公知である。この配列をとることにより有利

となるのは、マイクロベンドに対する抵抗性が向上することである。

【０００５】

上述した光ファイバのための一次被覆に使用するのに好適な放射線硬化性被覆には以下のものが含まれる。

【０００６】

中国特許出願公開第ＣＮ１６５１５３３１号明細書の「ラディエーション・ソリディフィケーション・ペイント・アンド・イッツ・アプリケーション（Ｒａｄｉａｔｉｏｎ Ｓｏｌｉｄｉｆｉｃａｔｉｏｎ Ｐａｉｎｔ ａｎｄ Ｉｔｓ Ａｐｐｌｉｃａｔｉｏｎ）」（出願人：Ｓｈａｎｇｈａｉ Ｆｅｉｋａｉ Ｐｈｏｔｏｅｌｅｃｔｒｉｃ）、発明者：Ｊｉｂｉｎｇ ＬｉｎおよびＪｉｎｓｈａｎ Ｚｈａｎｇ）には、オリゴマー、活性希釈剤、光重合開始剤、熱安定剤、選択的接着促進剤を含む放射線硬化性についての記述と特許請求があるが、ここで、そのオリゴマーの含量が２０％～７０％の間（重量基準、以下同様）、その他の成分の含量が３０％～８０％の間であり、そのオリゴマーが、（メタ）アクリレート化ポリウレタンオリゴマー、または（メタ）アクリレート化ポリウレタンオリゴマーと（メタ）アクリレート化エポキシオリゴマーとの混合物であり；ここで前記（メタ）アクリレート化ポリウレタンオリゴマーは、少なくとも以下の物質を使用して調製される：

（１）ポリウレタンポリオール、ポリアミドポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、炭化水素ポリオール、ポリシロキサンポリオール、同種または異種の２種以上のポリオールの混合物から選択される１種のポリオール；

（２）ジイソシアネートまたはポリイソシアネートの２種以上の混合物；

（３）イソシアネートと反応することが可能な１個のヒドロキシルを含む（メタ）アクリレート化化合物。

【０００７】

中国特許出願公開第ＣＮ１６５１５３３１号明細書の実施例３は、この公開特許出願の中で、放射線硬化性一次被覆として使用するのに適した放射線硬化性被覆の合成が記載されている唯一の実施例である。実施例３で合成された被覆は、１．６ＭＰａの弾性率を有している。

【０００８】

論文の「ＵＶ－キュアド・ポリウレタン－アクリリック・コンポジションズ・アズ・ハード・エクスターナル・レイヤーズ・オブ・トゥー－レイヤー・プロテクティブ・コーティングズ・フォア・オプティカル・ファイバズ（ＵＶ－ＣＵＲＥＤ ＰＯＬＹＵＲＥＴＨＡＮＥ－ＡＣＲＹＬＩＣ ＣＯＭＰＯＳＩＴＩＯＮＳ ＡＳ ＨＡＲＤ ＥＸＴＥＲＮＡＬ ＬＡＹＥＲＳ ＯＦ ＴＷＯ－ＬＡＹＥＲ ＰＲＯＴＥＣＴＩＶＥ ＣＯＡＴＩＮＧＳ ＦＯＲ ＯＰＴＩＣＡＬ ＦＩＢＲＥＳ）（著者：Ｗ．ＰｏｄｋｏｓｃｉｅｌｎｙおよびＢ．Ｔａｒａｓｉｕｋ）、Ｐｏｌｉｍ．Ｔｗｏｒｚ．Ｗｉｅｌｋ、第４１巻、第７／８号、ｐ．４４８～５５、１９９６（ＮＤＮ－１３１－０１２３－９３９８－２）にはＵＶ硬化されたウレタン－アクリルオリゴマーの合成の最適化ならびにそれらの光ファイバのためのハード保護被覆としての使用に関する検討が記載されている。ポーランド製のオリゴエーテロール、ジエチレングリコール、トルエンジイソシアネート（アイゾシン（Ｉｚｏｃｙｎ）Ｔ－８０）およびイソホロンジイソシアネートに加えて、ヒドロキシエチルおよびヒドロキシプロピルメタクリレートを使用して合成が行われた。活性希釈剤（ブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレートおよび１，４－ブタンジオールアクリレート、またはそれらの混合物）および光重合開始剤としての２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノンを、重合活性二重結合を有するこれらのウレタン－アクリルオリゴマーに添加した。その組成物に、酸素が存在しない雰囲気下でＵＶ照射した。それらの組成物のＩＲスペクトルを記録し、いくつかの物理的および化学的および機械的性質（密度、分子量、温度の関数としての粘度、屈折率、ゲル含量、ガラス転移温度、ショアー硬度、ヤング率、引張強さ、破断時伸び、耐熱性、および水蒸気拡散係数）を、硬化前後

に求めた。

【０００９】

論文の「プロパティーズ・オブ・ウルトラバイオレット・キュラブル・ポリウレタン－アクリレーツ（ＰＲＯＰＥＲＴＩＥＳ　ＯＦ　ＵＬＴＲＡＶＩＯＬＥＴ　ＣＵＲＡＢＬＥ　ＰＯＬＹＵＲＥＴＨＡＮＥ－ＡＣＲＹＬＡＴＥＳ）」（著者：Ｍ．コシバ（Ｍ．Ｋｏｓｈｉｂａ）、Ｋ．Ｋ．Ｓ．ホワン（Ｋ．Ｋ．Ｓ．Ｈｗａｎｇ）、Ｓ．Ｋ．フォリー（Ｓ．Ｋ．Ｆｏｌｅｙ）、Ｄ．Ｊ．ヤルッソ（Ｄ．Ｊ．Ｙａｒｕｓｓｏ）、およびＳ．Ｌ．クーパー（Ｓ．Ｌ．Ｃｏｏｐｅｒ）、ジャーナル・オブ・マテリアル・サイエンス（Ｊ．Ｍａｔ．Ｓｃｉ．）、１７、Ｎｏ．５、１９８２年５月、ｐ．１４４７～５８（ＮＤＮ－１３１－００６３－１１７９－２）には、イソホロンジイソシアネートおよびＴＤＩをベースとするＵＶ硬化されたポリウレタン－アクリレートの化学構造と物理的性質の間の関係についてなされた研究が記載されている。ソフトセグメント分子量と架橋剤を変化させて、その２種の系を調製した。動的機械試験結果から、ソフトセグメント分子量に依存して、１相または２相物質が得られるであろうことが判明した。後者が増える程、そのポリオールのＴｇは低温側にシフトした。Ｎ－ビニルピロリドン（ＮＶＰ）またはポリエチレングリコールジアクリレート（ＰＥＧＤＡ）のいずれかの使用量を増やすと、ヤング率および極限引張強さが増大した。ＮＶＰ架橋によって２相物質の中の靱性が向上し、高温Ｔｇピークをより高い温度へとシフトさせたが、ＰＥＧＤＡではそれらの効果は認められなかった。その二つの系の引張物性は、一般的には、同等であった。

【００１０】

典型的には、光ファイバ上で使用するための放射線硬化性被覆の製造においては、イソシアネートを使用してウレタンオリゴマーを製造する。多くの文献、たとえば米国特許第７，１３５，２２９号明細書「ラディエーション－キュラブル・コーティング・コンポジション（ＲＡＤＩＡＴＩＯＮ－ＣＵＲＡＢＬＥ　ＣＯＡＴＩＮＧ　ＣＯＭＰＯＳＩＴＩＯＮ）」（発行：２００６年１１月１４日、出願人ＤＳＭ・ＩＰ・アセッツ・Ｂ．Ｖ．（ＤＳＭ　ＩＰ　Ａｓｓｅｔｓ　Ｂ．Ｖ．））の、第７カラム、第１０～３２行には、当業者にウレタンオリゴマーの合成法を示す、以下のような教示がある：その発明の組成物の製造において使用するのに好適なポリイソシアネートは、脂肪族、脂環族または芳香族のいずれであってもよく、たとえば以下のものが挙げられる：ジイソシアネートたとえば、２，４－トルエンジイソシアネート、２，６－トルエンジイソシアネート、１，３－キシリレンジイソシアネート、１，４－キシリレンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、ｍ－フェニレンジイソシアネート、ｐ－フェニレンジイソシアネート、３，３’－ジメチル－４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、３，３’－ジメチルフェニレンジイソシアネート、４，４’－ビフェニレンジイソシアネート、１，６－ヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス（４－シクロヘキシル）イソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ビス（２－イソシアネート－エチル）フマレート、６－イソプロピル－１，３－フェニルジイソシアネート、４－ジフェニルプロパンジイソシアネート、リシンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、および２，５（または６）－ビス（イソシアナトメチル）－ビシクロ［２．２．１］ヘプタン。これらのジイソシアネートの中では、２，４－トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、およびメチレンビス（４－シクロヘキシルイソシアネート）が特に好ましい。これらのジイソシアネート化合物は、個別に使用することも、２種以上の組合せで使用することもできる。

【００１１】

現在、多くの一次被覆が入手可能ではあるが、既存の被覆に関して、改良された製造および／または性能を与える新規な一次被覆が得られれば望ましい。

【００１２】

［発明の概要］

本明細書において特許請求される発明の第一の態様は、放射線硬化性一次被覆組成物であるが、
それには
Ａ）オリゴマー；
Ｂ）希釈剤モノマー；
Ｃ）光重合開始剤；
Ｄ）抗酸化剤；および
Ｅ）接着促進剤；
を含み、
ここで、前記オリゴマーが：
ｉ）ヒドロキシエチルアクリレート；
ｉｉ）芳香族イソシアネート；
ｉｉｉ）脂肪族イソシアネート；
ｉｖ）ポリオール；
ｖ）触媒；および
ｖｉ）重合防止剤；
の反応生成物であり、
ここで、前記オリゴマーが、少なくとも約４０００ｇ／ｍｏｌから約１５，０００ｇ／ｍｏｌ以下までの数平均分子量を有し、そして
ここで、前記触媒が、ジブチルスズジラウレート；金属カルボキシレート、非限定的に挙げれば、たとえば、オルガノビスマス触媒たとえばビスマスネオデカノエート、ＣＡＳ３４３６４－２６－６；亜鉛ネオデカノエート、ＣＡＳ２７２５３－２９－８；ジルコニウムネオデカノエート、ＣＡＳ３９０４９－０４－２；および亜鉛２－エチルヘキサノエート、ＣＡＳ１３６－５３－８；スルホン酸、非限定的に挙げれば、たとえばドデシルベンゼンスルホン酸、ＣＡＳ２７１７６－８７－０；およびメタンスルホン酸、ＣＡＳ７５－７５－２；アミノまたは有機塩基触媒、非限定的に挙げれば、たとえば、１，２－ジメチルイミダゾール、ＣＡＳ１７３９－８４－０；およびジアザビシクロ［２．２．２］オクタン（ＤＡＢＣＯ）、ＣＡＳ２８０－５７－９（強塩基）；およびトリフェニルホスフィン；ジルコニウムおよびチタンのアルコキシド、非限定的に挙げれば、たとえばジルコニウムブトキシド，（テトラブチルジルコネート）ＣＡＳ１０７１－７６－７；およびチタンブトキシド（テトラブチルチタネート）ＣＡＳ５５９３－７０－４；ならびにイオン性液状ホスホニウム、イミダゾリウム、およびピリジニウム塩、非限定的に挙げれば、たとえば、トリヘキシル（テトラデシル）ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、ＣＡＳ　Ｎｏ．３７４６８３－４４－０；１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムアセテート、ＣＡＳ　Ｎｏ．２８４０４９－７５－８；およびＮ－ブチル－４－メチルピリジニウムクロリド、ＣＡＳ　Ｎｏ．１２５６５２－５５－３；およびテトラデシル（トリヘキシル）ホスホニウムからなる群から選択され、
ここで、前記放射線硬化性一次被覆組成物の硬化膜が、約－２５℃～約－４５℃のピークｔａｎデルタＴｇと、約０．５０ＭＰａ～約１．２ＭＰａの弾性率とを有する。

【００１３】

特許請求の範囲に記載の本発明の第二の態様は、光ファイバを被覆するための方法であって、
ａ）ガラス線引タワーを運転してガラス光ファイバを製造する工程と；
ｂ）特許請求の範囲に記載の本発明の第一の態様の放射線硬化性一次被覆組成物を用いて前記ガラス光ファイバを被覆させる工程と
を含む方法である。

【００１４】

特許請求の範囲に記載の本発明の第三の態様は、光ファイバを被覆するための方法であって、
ａ）ガラス線引タワーを、約７５０メートル／分～約２１００メートル／分の間の線速度

で運転して、ガラス光ファイバを製造する工程と；
ｂ）特許請求の範囲に記載の本発明の第一の態様の放射線硬化性一次被覆組成物を用いて前記ガラス光ファイバを被覆させる工程と
を含む方法である。
【００１５】
本明細書において特許請求される発明の第四の態様は、第一および第二の層を用いて被覆された線材であって、ここで、その第一の層が、光ファイバの外側表面と接触状態にある、特許請求の範囲に記載の本発明の、硬化された放射線硬化性一次被覆であり、その第二の層が、その一次被覆の外側表面と接触状態にある、硬化された放射線硬化性二次被覆であり、
ここで、その線材の上の硬化された一次被覆が、最初の硬化後と、８５℃、相対湿度８５％で１ヶ月間エージングさせた後には以下の性質：
Ａ）％ＲＡＵ：約８４％～約９９％；
Ｂ）インサイチュ弾性率：約０．１５ＭＰａ～約０．６０ＭＰａの間；および
Ｃ）チューブＴｇ：約－２５℃～約－５５℃
を有する。
【００１６】
本明細書において特許請求される発明の第五の態様は、第一および第二の層を用いて被覆された光ファイバであるが、ここで、その第一の層が、光ファイバの外側表面と接触状態にある、特許請求の範囲に記載の本発明の、硬化された放射線硬化性一次被覆であり、その第二の層が、その一次被覆の外側表面と接触状態にある、硬化された放射線硬化性二次被覆であり、
ここで、その光ファイバの上の硬化された一次被覆が、最初の硬化後と、８５℃、相対湿度８５％で１ヶ月間エージングさせた後には以下の性質：
Ａ）％ＲＡＵ：約８４％～約９９％；
Ｂ）インサイチュ弾性率：約０．１５ＭＰａ～約０．６０ＭＰａの間；および
Ｃ）チューブＴｇ：約－２５℃～約－５５℃
を有する。
【００１７】
［発明の詳細な説明］
本特許出願の全体を通して、以下の略称は、次に示される意味を有する。
【００１８】
【表１】

A-189	γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ゼネラルエレクトリック(General Electric)から入手可能
BHT	2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、フィッツケム(Fitz Chem)から入手可能
CAS	ケミカル・アブストラクト(Chemical Abstracts)登録番号を表す
DBTDL	ジブチルスズジラウレート、OMG・アメリカズ(OMG Americas)から入手可能
チバキュア(Chivacure)TPO	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、サイテック(Chitech)から入手可能
HEA	ヒドロキシエチルアクリレート、BASF から入手可能
イルガノックス(Irganox)1035	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メート)、チバ(Ciba)から入手可能
P2010	ポリプロピレングリコール(2000MW)、BASF から入手可能
IPDI	イソホロンジイソシアネート、バイエルから入手可能
TDI	80%の 2,4-トルエンジイソシアネートおよび 20%の 2,6-トルエンジイソシアネートの混合物、バイエルから入手可能
フォトマー(Photomer)4066	エトキシル化ノノルフェノールアクリレート、コグニス(Cognis)から入手可能

【００１９】
本発明は、放射線硬化性一次被覆組成物を提供するが、

本組成物は、
Ａ）オリゴマー；
Ｂ）希釈剤モノマー；
Ｃ）光重合開始剤；
Ｄ）抗酸化剤；および
Ｅ）接着促進剤；
を含み、
ここで、前記オリゴマーが：
ｉ）ヒドロキシエチルアクリレート；
ｉｉ）芳香族イソシアネート；
ｉｉｉ）脂肪族イソシアネート；
ｉｖ）ポリオール；
ｖ）触媒；および
ｖｉ）重合防止剤；
の反応生成物であり、
ここで、前記オリゴマーが、少なくとも約４０００ｇ／ｍｏｌから約１５，０００ｇ／ｍｏｌ以下までの数平均分子量を有し、そして
ここで、前記触媒が、ジブチルスズジラウレート；金属カルボキシレート、非限定的に挙げれば、たとえば、オルガノビスマス触媒たとえばビスマスネオデカノエート、ＣＡＳ３４３６４－２６－６；亜鉛ネオデカノエート、ＣＡＳ２７２５３－２９－８；ジルコニウムネオデカノエート、ＣＡＳ３９０４９－０４－２；および亜鉛２－エチルヘキサノエート、ＣＡＳ１３６－５３－８；スルホン酸、非限定的に挙げれば、たとえばドデシルベンゼンスルホン酸、ＣＡＳ２７１７６－８７－０；およびメタンスルホン酸、ＣＡＳ７５－７５－２；アミノまたは有機塩基触媒、非限定的に挙げれば、たとえば、１，２－ジメチルイミダゾール、ＣＡＳ１７３９－８４－０；およびジアザビシクロ［２．２．２］オクタン（ＤＡＢＣＯ）、ＣＡＳ２８０－５７－９（強塩基）；およびトリフェニルホスフィン；ジルコニウムおよびチタンのアルコキシド、非限定的に挙げれば、たとえばジルコニウムブトキシド，（テトラブチルジルコネート）ＣＡＳ１０７１－７６－７；およびチタンブトキシド（テトラブチルチタネート）ＣＡＳ５５９３－７０－４；ならびにイオン性液状ホスホニウム、イミダゾリウム、およびピリジニウム塩、非限定的に挙げれば、たとえば、トリヘキシル（テトラデシル）ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、ＣＡＳ　Ｎｏ．３７４６８３－４４－０；１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムアセテート、ＣＡＳ　Ｎｏ．２８４０４９－７５－８；およびＮ－ブチル－４－メチルピリジニウムクロリド、ＣＡＳ　Ｎｏ．１２５６５２－５５－３；およびテトラデシル（トリヘキシル）ホスホニウムからなる群から選択され、
ここで、前記放射線硬化性一次被覆組成物の硬化膜が、約－２５℃～約－４５℃のピークｔａｎデルタＴｇと、約０．５０ＭＰａ～約１．２ＭＰａの弾性率とを有する。

【００２０】

本発明のオリゴマーは、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーであって、それには（メタ）アクリレート基、ウレタン基および主鎖を含むが、その「（メタ）アクリレート」という用語には、アクリレートおよびメタクリレート官能基が含まれる。主鎖は、ポリオールを使用することから導入され、ポリオールをジイソシアネート、ならびにヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、好ましくはヒドロキシエチルアクリレートと反応させる。

【００２１】

そのオリゴマーは、アクリレート（たとえば、ＨＥＡ）を、芳香族イソシアネート（たとえば、ＴＤＩ）；脂肪族イソシアネート（たとえば、ＩＰＤＩ）；ポリオール（たとえば、Ｐ２０１０）；触媒（たとえば、ＤＢＴＤＬ）；および重合防止剤（たとえば、ＢＨＴ）と共に反応させることによって調製するのが望ましい。

【００２２】

芳香族および脂肪族イソシアネートは周知であって、市販されている。好適な芳香族イソシアネートは、８０％の２，４－トルエンジイソシアネートと２０％の２，６－トルエンジイソシアネート、ＴＤＩの混合物であり、それに対して好適な脂肪族イソシアネートは、イソホロンジイソシアネート、ＩＰＤＩである。

【００２３】

そのオリゴマーを調製する場合には、そのイソシアネート成分は、すべてオリゴマー混合物の重量パーセントを基準にして（放射線硬化性被覆の重量パーセントを基準にしたものではない）、約１～約１５重量％、望ましくは約１．５～約２０重量％、好ましくは約２～約１５重量％の範囲の量で、オリゴマー反応混合物に添加してもよい。

【００２４】

望ましくは、そのイソシアネートが、脂肪族イソシアネートを芳香族イソシアネートよりも多く含んでいるようにするべきである。より望ましくは、脂肪族イソシアネート対芳香族イソシアネートの比率が、約６：１から、好ましくは約４：１から、最も好ましくは約３：１からである。

【００２５】

オリゴマーの調製においては、各種のポリオールを使用することができる。好適なポリオールの例は、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、アクリルポリオールなどである。それらのポリオールは、別々に使用しても、あるいは２種以上の組合せで使用してもよい。それらのポリオールの構造単位を重合させる方法には何も特別な制限はなく、ランダム重合、ブロック重合、またはグラフト重合のいずれを用いてもよい。Ｐ２０１０（ＢＡＳＦ）を使用するのが好ましい。

【００２６】

そのオリゴマーを調製する場合には、ポリオール成分をオリゴマー反応混合物に対して、各種好適な量、すべてオリゴマー混合物の重量パーセントを基準にして（放射線硬化性被覆の重量パーセントを基準にしたものではない）、望ましくは約２０～約９９重量％、より望ましくは約４０～約９７重量％、好ましくは約６０～約９５重量％の範囲の量で添加してよい。

【００２７】

オリゴマーを調製する際に使用するのに適したポリオールの数平均分子量は、約５００～約８０００、望ましくは約７５０～約６０００、好ましくは約１０００～約４０００の範囲としてもよい。

【００２８】

そのオリゴマーを調製する際に有用なアクリレート成分は各種好適なタイプのものであってよいが、望ましくはヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、好ましくはヒドロキシエチルアクリレート（ＨＥＡ）である。そのオリゴマーを調製する場合には、アクリレート成分をオリゴマー反応混合物に対して、各種適切な量、すべて、オリゴマー反応剤混合物の重量を基準にして（放射線硬化性被覆の重量パーセントを基準にしたものではない）、望ましくは約１～約２０重量％、より望ましくは約１．５～約１０重量％、好ましくは約２～約４重量％の量で添加してもよい。

【００２９】

そのオリゴマーを得る反応においては、ウレタン化触媒を使用してもよい。光ファイバのための放射線硬化性被覆に使用するためのウレタンベースのオリゴマーの合成法における触媒は、当業者には公知である。好適な触媒は、以下のものからなる群から選択される：ジブチルスズジラウレート（ＤＢＴＤＬ）；金属カルボキシレート、非限定的に挙げれば、たとえば、オルガノビスマス触媒たとえばビスマスネオデカノエート、ＣＡＳ３４３６４－２６－６；亜鉛ネオデカノエート、ＣＡＳ２７２５３－２９－８；ジルコニウムネオデカノエート、ＣＡＳ３９０４９－０４－２；および亜鉛２－エチルヘキサノエート、ＣＡＳ１３６－５３－８；スルホン酸、非限定的に挙げれば、たとえばドデシルベンゼンスルホン酸、ＣＡＳ２７１７６－８７－０；およびメタンスルホン酸、ＣＡＳ７５－７５

－２；アミノまたは有機塩基触媒、非限定的に挙げれば、たとえば、１，２－ジメチルイミダゾール、ＣＡＳ１７３９－８４－０（極めて弱い塩基）；およびジアザビシクロ［２．２．２］オクタン（ＤＡＢＣＯ）、ＣＡＳ２８０－５７－９（強塩基）；およびトリフェニルホスフィン（ＴＰＰ）；ジルコニウムおよびチタンのアルコキシド、非限定的に挙げれば、たとえばジルコニウムブトキシド，（テトラブチルジルコネート）ＣＡＳ１０７１－７６－７；およびチタンブトキシド（テトラブチルチタネート）ＣＡＳ５５９３－７０－４；ならびにイオン性液状ホスホニウム、イミダゾリウム、およびピリジニウム塩、非限定的に挙げれば、たとえば、トリヘキシル（テトラデシル）ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、ＣＡＳ　Ｎｏ．３７４６８３－４４－０；１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムアセテート、ＣＡＳ　Ｎｏ．２８４０４９－７５－８；およびＮ－ブチル－４－メチルピリジニウムクロリド、ＣＡＳ　Ｎｏ．１２５６５２－５５－３；およびテトラデシル（トリヘキシル）ホスホニウムクロリド、サイホシル（Ｃｙｐｈｏｓｉｌ）１０１として市販されているもの。

【００３０】

触媒は、遊離で可溶性で均質な状態で使用してもよいし、あるいは、たとえばシリカゲル、もしくはジビニル架橋された強度架橋樹脂のような不活性物質と共存させて不均一系で使用し、オリゴマー合成が終わってから濾過してもよい。

【００３１】

そのオリゴマーを調製する場合には、触媒成分をオリゴマー反応混合物に対して、適切な量、すべて、オリゴマー反応剤混合物の重量を基準にして（放射線硬化性被覆の重量パーセントを基準にしたものではない）、望ましくは約０．０１～約３．０重量％、より望ましくは約０．０１～約０．５重量％、好ましくは約０．０１～約０．０５重量％の量で添加してもよい。

【００３２】

オリゴマーを調製する際に、重合防止剤もまた使用される。この成分は、オリゴマーの合成および貯蔵の間にアクリレートが重合するのを防止するのに役立つ。当業者には各種の重合防止剤が公知であって、オリゴマーの調製の際に使用することができる。特許請求の範囲に記載の本発明の一つの実施態様においては、その重合防止剤がＢＨＴである。

【００３３】

オリゴマーを調製する場合には、オリゴマー反応混合物に重合防止剤を各種適切な量で添加してもよい。一つの実施態様においては、オリゴマー反応剤混合物中に重合防止剤を、約０．０１～２．０重量％の量で存在させる。また別な実施態様においては、オリゴマー反応剤混合物中に重合防止剤を、約０．０１～１．０重量％の量で存在させる。さらに別な実施態様においては、オリゴマー反応剤混合物中に重合防止剤を、約０．０５～約０．５０重量％の量で存在させるが、これらはすべて、オリゴマー反応剤混合物の重量を基準にしたものである（放射線硬化性被覆の重量パーセントを基準にしたものではない）。

【００３４】

オリゴマーの調製は、各種適切なプロセスによって行わせてよいが、好ましくは、イソシアネート、ポリオールおよび重合防止剤成分を混合してから、それに触媒を添加することによって進行させる。次いでその混合物を加熱し、反応を完了させてもよい。次いで、アクリレート（たとえば、ＨＥＡ）を添加してよく、その混合物を反応が完了するまで加熱する。一般的には、オリゴマーの反応は、約１０℃～約９０℃、好ましくは約３０℃～約８５℃の温度で実施する。

【００３５】

本明細書において特許請求される発明の一つの実施態様では、少なくとも約４０００ｇ／ｍｏｌの数平均分子量を有するオリゴマーが含まれる。本明細書において特許請求される発明の一つの実施態様では、少なくとも約５０００ｇ／ｍｏｌの数平均分子量を有するオリゴマーが含まれる。本明細書において特許請求される発明の一つの実施態様では、少なくとも約６０００ｇ／ｍｏｌの数平均分子量を有するオリゴマーが含まれる。

【００３６】

本明細書において特許請求される発明の実施態様では、約１５，０００ｇ／ｍｏｌ以下の数平均分子量を有するオリゴマーが含まれる。本明細書において特許請求される発明の実施態様では、約１００００ｇ／ｍｏｌ以下の数平均分子量を有するオリゴマーが含まれる。本明細書において特許請求される発明の実施態様では、約９０００ｇ／ｍｏｌ以下の数平均分子量を有するオリゴマーが含まれる。

【００３７】

オリゴマーが調製されたら、放射線硬化性組成物を調製することができる。硬化可能な組成物中でのオリゴマーの量は、目的とする性質に応じて変化させてよいが、放射線硬化性組成物の重量パーセントを基準にして望ましくは約２０～約８０重量％、より望ましくは約３０～約７０重量％、好ましくは約４０～約６０重量％とする。

【００３８】

その硬化可能な組成物に、１種または複数の反応性モノマー希釈剤を添加してもよいが、そのような希釈剤は、当業者には周知である。各種の希釈剤が当業者には公知であり、オリゴマーの調製において使用できるが、そのようなものとしては以下のものが挙げられる（これらに限定される訳ではない）：アルコキシル化アルキル置換されたフェノールアクリレート、たとえばエトキシル化ノニルフェノールアクリレート（ＥＮＰＡ）、プロポキシル化ノニルフェノールアクリレート（ＰＮＰＡ）、ビニルモノマーたとえば、ビニルカプロラクタム（ｎＶＣ）、イソデシルアクリレート（ＩＤＡ）、（２－）エチル－ヘキシルアクリレート（ＥＨＡ）、ジ－エチレングリコール－エチル－ヘキシルアクリレート（ＤＥＧＥＨＡ）、イソ－ボルニルアクリレート（ＩＢＯＡ）、トリ－プロピレングリコール－ジアクリレート（ＴＰＧＤＡ）、ヘキサン－ジオール－ジアクリレート（ＨＤＤＡ）、トリメチロールプロパン－トリアクリレート（ＴＭＰＴＡ）、アルコキシル化トリメチロールプロパン－トリアクリレート、およびアルコキシル化ビスフェノールＡジアクリレートたとえば、エトキシル化ビスフェノールＡジアクリレート（ＥＯ－ＢＰＡＤＡ）。好ましくは、希釈剤としてフォトマー４０６６（エトキシル化ノニルフェノールアクリレート、ＥＮＰＡ）を使用するが、これはコグニスから市販されている。

【００３９】

硬化可能な組成物中での希釈剤の量は、目的とする性質に応じて変化させてよいが、放射線硬化性組成物の重量パーセントを基準にして望ましくは約２０～約８０重量％、より望ましくは約３０～約７０重量％、好ましくは約４０～約６０重量％とする。

【００４０】

硬化可能な組成物には、望ましくは、１種または複数の光重合開始剤を含んでいてもよい。そのような成分は当業者には周知である。存在させるならば、その光重合開始剤は、硬化可能な組成物の約０．５重量％～約３重量％、好ましくは約１重量％～約２重量％の範囲の量で含まれるようにするべきである。好適な光重合開始剤は、チバキュアＴＰＯである。

【００４１】

硬化可能な組成物において使用可能なさらなる成分は、抗酸化剤である。そのような成分もまた当業者には周知である。存在させるならば、抗酸化剤成分は、硬化可能な組成物の約０．２～約１重量％の範囲の量で含まれるようにしてもよい。抗酸化剤がイルガノックス１０３５であるのが好ましい。

【００４２】

硬化可能な組成物中に含まれているのが望ましいまた別な成分は接着促進剤であるが、これはその名が示す通り、硬化された被覆の光ファイバへの接着性を向上させる。そのような成分は当業者には周知である。存在させるならば、その接着促進剤は、硬化可能な組成物の約０．５重量％～約２重量％の範囲の量で加えるのがよい。硬化可能な組成物中に含まれているのが望ましいまた別な成分は接着促進剤であるが、これはその名が示す通り、硬化された被覆の光ファイバへの接着性を向上させる。そのような成分は当業者には周知である。存在させるならば、その接着促進剤は、硬化可能な組成物の約０．２重量％～約２重量％、望ましくは約０．８～約１．０重量％の範囲の量で存在させてもよい。接着

促進剤がＡ－１８９であれば好ましい。

【００４３】

前述の成分を相互に混合して、放射線硬化性被覆を得ることができる。オリゴマー、希釈剤モノマー、光重合開始剤、および抗酸化剤を混合し、７０℃で約１時間加熱して粉体状の原料を溶解させるのが望ましい。次いで、温度を５５℃以下に下げて、接着促進剤を添加し、それらの成分を約３０分間混合する。

【００４４】

本発明の一つの好ましい態様においては、オリゴマーを以下の成分から調製することができる（オリゴマーを調製する際に使用される成分の重量を基準とする）：

アクリレート（たとえば、ＨＥＡ）：約１～約３重量％

芳香族イソシアネート（たとえば、ＴＤＩ）：約１～約２重量％

脂肪族イソシアネート（たとえば、ＩＰＤＩ）：約４～約６重量％

ポリオール（たとえば、Ｐ２０１０）：約４０～約６０重量％

触媒（たとえば、ＤＢＴＤＬ）：約０．０１～約０．０５重量％

重合防止剤（たとえば、ＢＨＴ）：約０．０５～約０．１０重量％。

【００４５】

本発明の一つの好ましい態様においては、約５０重量％～約６０重量％のオリゴマーに加えて、硬化可能な組成物の成分には以下のものが含まれていてよい（硬化可能な組成物の重量パーセントを基準とする）：

希釈剤モノマー（たとえば、フォトマー４０６６）：約３５～約４５重量％；

光重合開始剤（たとえば、チバキュアＴＰＯ）：約１．００～約２．００重量％；

抗酸化剤（たとえば、イルガノックス１０３５）：約０．２５～約０．７５重量％；

接着促進剤（たとえば、Ａ－１８９）：約０．８～約１．０重量％

（それらのパーセントを選択して、組成物が合計して１００重量％となるようにする）。

【００４６】

特許請求の範囲に記載の本発明の例示的な実施態様下記のようにして得られる。

【００４７】

【表２】

一次被覆オリゴマー	重量%	重量%	重量%
ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)	2.11	1.15	2.49
芳香族イソシアネート(TDI)	1.58	1.37	1.87
脂肪族イソシアネート(IPDI)	5.31	4.8	4.50
ポリオール(P2010)	46.9	40.0	49.0
重合防止剤(BHT)	0.07	0.06	0.10
触媒(DBTDL)	0.03	0.02	0.04
放射線硬化性被覆組成物	**重量%**	**重量%**	**重量%**
一次被覆オリゴマー	56.0	50.0	58.0
希釈剤モノマー(フォトマー4066)	40.9	47.0	39.9
光重合開始剤(チバキュア TPO)	1.70	1.50	1.90
抗酸化剤(イルガノックス 1035)	0.50	0.75	0.45
接着促進剤(A-189)	0.90	0.75	0.55

【００４８】

本明細書において特許請求される発明の一次被覆を以下においてはＣＲ一次被覆と呼ぶこととする。

【００４９】

一次被覆を調製した後で、光ファイバの表面上に直接それを適用してよい。線引は、ウ

ェットオンドライ・モードまたはウェットオンウェット・モードのいずれかを用いて実施する。ウェットオンドライ・モードとは、液状の一次被覆をウェットで適用し、次いで放射線を照射してその液状の一次被覆を硬化させて線材上の固体層とすることを意味している。一次被覆を硬化させた後に、二次被覆を適用し、次いで同様にして硬化させる。ウェットオンウェット・モードとは、液状の一次被覆をウェットで適用し、次いで二次被覆をウェットで適用し、次いで一次被覆と二次被覆の両方を硬化させる。

【００５０】

硬化をもたらすのに適用する好適な放射線は、紫外線である。

【００５１】

二次被覆を硬化させた後に、インキ被覆の層を適用してもよい。次いで、被覆し、そのインキ付着させた光ファイバを、他の被覆し、そのインキ付着させた光ファイバと「リボンアセンブリー」の中に並べて置き、放射線硬化性マトリックス被覆を用いて、それらの光ファイバをリボンアセンブリーの中の所望の位置に保持する。

【００５２】

［実施例］

［引張強さ、伸びおよび弾性率の試験方法］

硬化させたサンプルの引張物性（引張強さ、破断時伸びパーセント、および弾性率）は、インストロン（Ｉｎｓｔｒｏｎ）モデル４２０１万能試験機を使用して求める。フュージョン（Ｆｕｓｉｏｎ）ＵＶ処理機を使用して、材料の７５－μｍ膜を硬化させることによって、試験のためのサンプルを調製する。サンプルは、窒素雰囲気中１．０Ｊ／ｃｍ^{2}で硬化させる。幅０．５インチ、長さ５インチの試験片を、その膜から切り出す。それぞれの試験片の正確な厚みを、マイクロメーターを用いて測定する。

【００５３】

比較的に軟らかい被覆（たとえば、弾性率が約１０ＭＰａ未満のもの）の場合には、被覆をドローダウンし、ガラスプレートの上で硬化させ、そのガラスプレートからメスを用いて個々の試験片を切り出す。インストロンで２ポンドのロードセルを用い、弾性率は、応力－歪みプロットの２．５％伸びのところで最小二乗法を用いて計算する。硬化させた膜は、試験前に２３．０±０．１℃、相対湿度５０．０±０．５％で約１６～約２０時間の間、コンディショニングさせる。

【００５４】

比較的に硬い被覆の場合には、その被覆をマイラー（Ｍｙｌａｒ）フィルムの上でドローダウンし、トゥイング・アルバート（Ｔｈｗｉｎｇ　Ａｌｂｅｒｔ）０．５インチ精密サンプルカッターを用いて試験片を切り出す。インストロンでは２０ポンドのロードセルを使用し、２．５％伸びのところでその点の割線から弾性率を計算する。硬化させた膜は、試験前に２３．０±０．１℃、相対湿度５０．０±０．５％で約１６～約２０時間の間、コンディショニングさせる。

【００５５】

試験片の試験をする場合、そのゲート長さが２インチであり、クロスヘッド速度が１．００インチ／分である。すべての試験は、２３．０±０．１℃の温度および５０．０±０．５％の相対湿度で実施する。すべての測定値は、少なくとも６個の試験片の平均値から求める。

【００５６】

［ＤＭＡ試験方法］

それらの試験サンプルについて、レオメトリック・サイエンティフィック・インコーポレーテッド（Ｒｈｅｏｍｅｔｒｉｃ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ　Ｉｎｃ．）製のＲＳＡ－ＩＩ装置を用いて、動的機械分析（ＤＭＡ）を実施する。独立膜試験片（典型的には、長さ約３６ｍｍ、幅１２ｍｍ、厚み０．０７５ｍｍ）を、装置のグリップに取り付けて、温度をまず８０℃とし、その温度で約５分間維持する。８０℃における後者の保持時間（ｓｏａｋ　ｐｅｒｉｏｄ）の間に、サンプルを元の長さから約２．５％延伸させる。この時間の間にさらに、そのサンプルの素性、その寸法、および具体的な試験方法についての情報

を、接続したパソコンにインストールしてあるソフトウェア（ＲＳＩ・オーケストレーター（ＲＳＩ　Ｏｒｃｈｅｓｔｒａｔｏｒ））に入力する。

【００５７】

すべての試験は、周波数１．０ラジアン、２℃ステップでの動的温度ステップ法を用い、保持時間５～１０秒、初期歪み約０．００１（ΔＬ／Ｌ）で実施し、一つの実施態様においてはＬ＝２２．４ｍｍであり、自動張力（ａｕｔｏｔｅｎｓｉｏｎ）および自動歪み（ａｕｔｏｓｔｒａｉｎ）オプションを作動させる。自動張力は、試験の間ずっとサンプルが張力条件下に保持されるように設定し、自動歪みは、サンプルがガラス転移を通り過ぎて、軟らかくなったときに歪みの増大を許すように設定する。５分間の保持時間が経過した後、サンプルオーブンの中の温度を２０℃ステップで下げて、出発温度典型的には－８０℃または－６０℃に到達させる。試験を開始する前に、試験の最終温度をソフトウェアに入力しておいて、サンプルのデータが、ガラス領域から、転移領域を通過して、ゴム領域の中にまで広がるようにする。

【００５８】

試験をスタートさせ、完了するまで進行させる。試験が終了した後に、引張貯蔵弾性率＝Ｅ’、引張損失弾性率＝Ｅ”、およびｔａｎデルタのすべて温度に対してのグラフが、コンピューターのスクリーン上に現れる。それぞれのピークの曲線のデータポイントを、ソフトウェア中のプログラムを使用して平滑化させる。このプロットで、ガラス転移を表す３つの点を同定する：

１）Ｅ’＝１０００ＭＰａとなる温度；

２）Ｅ’＝１００ＭＰａとなる温度；

３）ｔａｎデルタ曲線におけるピークの温度。

ｔａｎデルタ曲線に二つ以上のピークが含まれている場合には、それぞれの温度を測定する。そのグラフから得られるもう一つの数値が、ゴム領域におけるＥ’の最小値である。この値は、平衡弾性率E_Oとして報告される。

【００５９】

［ドライおよびウェット接着性の測定］

ドライおよびウェット接着性の測定は、インストロンモデル４２０１万能試験機を使用して実施する。７５μｍの膜を、研磨したＴＬＣガラスプレートの上にドローダウンさせ、フュージョンＵＶ処理機を用いて硬化させる。サンプルは、窒素雰囲気中１．０Ｊ／cm^2で硬化させる。

【００６０】

それらのサンプルは、温度２３．±．１℃、相対湿度５０．±．５％で７日間かけてコンディショニングする。コンディショニングをした後、ドローダウンの方向に、メスを用いて長さ６インチ、幅１インチの８個の試験片を切り出す。試験片の４個にはタルクの薄い層を適用する。それぞれのサンプルの端から１インチを、ガラスから折り返す。ガラスを、インストロン上の水平支持部に固定し、試験片の端部をその支持部に取り付けたプーリーに貼り付け、クロスヘッドの直下に位置させる。ワイヤをサンプルの折り返した末端に取付け、試験片に沿わせてから、プーリーを通過させて試験片とは直角の方向に走らせる。そのワイヤの自由端を、インストロンの上側のジョーにくわえさせてから、運転を始める。その試験は、平均の力の値（単位：ｇ力／インチ）が比較的一定になるまで続ける。クロスヘッド速度は１０インチ／分である。ドライ接着性は４個の試験片についての平均値である。

【００６１】

次いで、残りの４個の試験片を、２３．±．１℃、相対湿度９５．±．５％で２４時間かけてコンディショニングする。ポリエチレン／水スラリーの薄い層をその試験片の表面に付着させる。次いで、先のパラグラフと同様にして試験する。ウェット接着性は４個の試験片についての平均値である。

【００６２】

［水感受性］

組成物の層を硬化させて、ＵＶ硬化させた被覆のテストストリップ（１．５インチ×１．５インチ×０．６ミル）を得る。そのテストストリップを秤量し、脱イオン水を入れたバイアルの中に入れ、次いでそれを２３℃で３週間保存する。たとえば、３０分間、１時間、２時間、３時間、６時間、１日間、２日間、３日間、７日間、１４日間、および２１日間のように、一定の間隔を置いて、テストストリップをバイアルから取り出し、紙タオルを用いて穏やかにたたいて乾燥させ、再秤量する。水吸収パーセントを、１００＊（浸漬後重量－浸漬前重量）／（浸漬前重量）として報告する。ピーク水吸収は、３週間の浸漬期間の間に到達した最高の水吸収値である。３週間の期間が終了したら、そのテストストリップを６０℃のオーブン中で１時間乾燥させ、デシケータ中で１５分間冷却し、再秤量する。水抽出可能物パーセントを、１００＊（浸漬前重量－乾燥後重量）／（浸漬前重量）として報告する。水感受性を、｜ピーク水吸収｜＋｜水抽出可能物｜として報告する。３本のテストストリップについて試験して、試験の精度を改良する。

【００６３】

［屈折率］

硬化させた組成物の屈折率は、ベッケ線（Ｂｅｃｋｅ　Ｌｉｎｅ）法で求めるが、この方法では、硬化させた組成物の細かく切断したストリップの屈折率を、既知の屈折特性を有する浸液と一致させることが必要である。その試験は、５８９ｎｍの波長を有する光を用い、顕微鏡下２３℃で実施する。

【００６４】

［粘度］

粘度は、フィジカ・ＭＣ１０・ビスコメーター（Ｐｈｙｓｉｃａ　ＭＣ１０　Ｖｉｓｃｏｍｅｔｅｒ）を使用して測定する。試験サンプルをチェックして、もしも過剰の量の気泡が存在しているようならば、それらの気泡のほとんどを除去するための工程を採用する。この段階では全部の気泡を除去することは必ずしも必要ではないが、それは、サンプルを取り付ける操作でも幾分かの気泡が生じるからである。

【００６５】

装置を従来のＺ３システムに設定し、それを使用する。サンプルを使い捨てのアルミニウムカップの中に、シリンジを用いて、１７ｃｃ秤り込む。カップの中のサンプルをチェックして、過剰の量の気泡が含まれているようならば、それを直接的な手段たとえば遠心分離を用いるか、あるいは充分な時間をかけて、液体本体から気泡を逃げ出すようにして、気泡を除去する。液体の表面上の気泡は問題とはならない。

【００６６】

測定用カップ中の液体の中にボブを穏やかに下げていき、そのカップとボブを装置に取り付ける。５分間待って、サンプルの温度が循環液の温度と平衡に達するようにする。次いで、所望の剪断速度が得られるように、回転速度を所望の値に設定する。所望の値の剪断速度は、予想されるサンプルの粘度範囲から、当業者ならば容易に求めることができる。剪断速度は典型的には、５０ｓｅｃ$^{-1}$または１００ｓｅｃ$^{-1}$である。

【００６７】

計器盤が粘度の値を示すが、その粘度の値が１５秒間ほとんど変化しない（相対変動２％未満）場合には、その測定を完了させる。そうでない場合には、温度がまだ平衡値に達していないか、あるいはその物質が剪断によって変化を受けている可能性がある。後者の場合には、サンプルの粘度的性質を規定するために、剪断速度を変化させてさらに試験をする必要がある。結果は、３個の試験サンプルの平均粘度値として報告する。結果は、センチポアズ（ｃｐｓ）またはミリパスカル・秒（ｍＰａ・ｓ）のいずれかの単位で報告する。

【００６８】

［実施例］

実施例１の異なった３種のランを作成して、試験する。

【００６９】

【表３】

	ラン１	ラン２	ラン３
	引張試験		
引張(MPa)	0.48 (0.02)	0.52 (0.10)	0.50 (0.04)
伸び(%)	118 (4)	133 (33)	142 (16)
弾性率(MPa)	0.92 (0.02)	0.91 (0.02)	0.83 (0.02)
粘度(25.0℃)(mPa･s)	5090	5180	4980
	DMA		
平衡弾性率(MPa)	0.99	0.91	0.99
1000MPa における E'(℃)	-49.9	-49.9	-49.8
100MPa における E'(℃)	-40.3	-40.3	-40.1
tan デルタ、max(℃)	-34.5	-36.6	-36.3
	FTIR 硬化速度(RAU)		
0.125 秒(対自己比)	27 (25)	27 (25)	23 (21)
0.250 秒(対自己比)	62 (60)	62 (60)	60 (57)
0.500 秒(対自己比)	85 (85)	85 (85)	84 (85)
2.000 秒(絶対値)	98 (98)	97 (98)	98 (97)

【００７０】

特許請求の範囲に記載の本発明の放射線硬化性一次被覆の硬化させた膜の一つの実施態様は、約－２５℃～約－４５℃にｔａｎデルタＴｇにピークを有しているが、特許請求の範囲に記載の本発明の放射線硬化性一次被覆の硬化させた膜のまた別な実施態様は、約－３０℃～約－４０℃にｔａｎデルタＴｇにピークを有している。

【００７１】

特許請求の範囲に記載の本発明の放射線硬化性一次被覆の硬化させた膜の一つの実施態様は、約０．５０ＭＰａ～約１．２ＭＰａの弾性率を有している。特許請求の範囲に記載の本発明の放射線硬化性一次被覆の硬化させた膜のまた別な実施態様は、約０．６ＭＰａ～約１．０ＭＰａの弾性率を有している。

【００７２】

光ファイバ被覆開発の初期の頃には、新規に開発された一次および二次被覆はすべて、最初にそれらの硬化膜の物性についての試験を行ってから、ファイバ線引タワーでの評価にかけていた。線引を要求された被覆全部の中から、線引タワーで試験されたのは多くともそれらの３０％であったと推測されるが、その理由は、コストがかかることと、スケジュール調整が困難であったためである。被覆が最初に配合されたときからガラスファイバに適用されるまでの時間は、典型的には約６ヶ月であり、そのために製品開発サイクルが大いに遅れることとなった。

【００７３】

光ファイバのための放射線硬化させた被覆の技術においては、一次被覆または二次被覆のいずれかをガラスファイバに適用したときに、その性質が、同一の被覆の硬化膜のフラットな膜特性とは異なっていることが多いのは、よく知られていることである。ファイバ上の被覆とフラットな膜の被覆とでは、サンプルサイズ、形状、暴露ＵＶ強度、ＵＶ全受光量、加工速度、基材の温度、硬化温度、および場合によっては窒素不活性条件の面で異なっていることがその理由であろうと考えられる。

【００７４】

より信頼性の高い被覆開発のルートとより速やかな展開時間とを可能とするための、ファイバを製造する際に類似の硬化条件を与える装置が開発されてきた。このタイプの代替の塗布および硬化装置では、容易に使用できること、メンテナンスの手間がかからないこと、および再現性のある性能が得られることが必要とされた。その装置の名前が、「線引タワーシミュレーター」であり、以後においては「ＤＴＳ］と略す。線引タワーシミュレーターは、自家用に設計したものであって、実際のガラスファイバ線引タワー要素を詳し

く検討した上で製作されている。すべての寸法（ランプの位置、被覆ステージの間の距離、被覆ステージの間のギャップ、ＵＶランプなど）は、ガラスファイバ線引タワーの再現となっている。このことは、ファイバ線引産業において使用されている加工条件を模倣するのに役立っている。

【００７５】

一つの公知のＤＴＳには、５個のフュージョンＦ６００ランプ（２個は、上側被覆ステージ用、３個は下側用）が備えられている。それぞれのステージの第二のランプが、１５～１３５度の間の任意の角度で回転することが可能となっていて、硬化プロフィールをより詳しく検討することが可能となっている。

【００７６】

公知のＤＴＳで使用されている「コア」は、１３０．０±１．０μｍのステンレス鋼線材である。各種のサプライヤーからの、各種の設計のファイバ線引アプリケーターが、評価に利用できる。この構成によって、工業的な生産現場に実在しているのと類似の条件で、光ファイバ被覆に適用することが可能となる。

【００７７】

線引タワーシミュレーターはすでに、光ファイバ上の放射線硬化性被覆の解析を拡張するために使用されている。２００３年には、被覆の強さ、硬化度、および各種環境下におけるファイバの性能を表すのに利用することができる、一次被覆のインサイチュ弾性率を測定するための方法が、Ｐ．Ａ．Ｍ．スティーマン（Ｐ．Ａ．Ｍ．Ｓｔｅｅｍａｎ）、Ｊ．Ｊ．Ｍ．スロット（Ｊ．Ｊ．Ｍ．Ｓｌｏｔ）、Ｈ．Ｇ．Ｈ．ファン・メリック（Ｈ．Ｇ．Ｈ．ｖａｎ　Ｍｅｌｉｃｋ）、Ａ．Ａ．Ｆ．ｖ．ｄ．ベン（Ａ．Ａ．Ｆ．ｖ．ｄ．Ｖｅｎ）、Ｈ．カオ（Ｈ．Ｃａｏ）およびＲ．ジョンソン（Ｒ．Ｊｏｈｎｓｏｎ）によって、ザ・プロシーディングズ・オブ・ザ・５２ｎｄ・ＩＷＣＳ（Ｐｒｏｃｅｅｄｉｎｇｓ　ｏｆ　ｔｈｅ　５２ｎｄ　ＩＷＣＳ）、ｐ．２４６（２００３）に報告されている。２００４年には、スティーマン（Ｓｔｅｅｍａｎ）らが、より早い線引速度での被覆の加工性を予測するために、レオロジー的高剪断プロファイルをいかに使用することができるかについて報告している（Ｐ．Ａ．Ｍ．スティーマン（Ｐ．Ａ．Ｍ．Ｓｔｅｅｍａｎ）、Ｗ．ゾエテリエフ（Ｗ．Ｚｏｅｔｅｌｉｅｆ）、Ｈ．カオ（Ｈ．Ｃａｏ）、およびＭ．ブルタース（Ｍ．Ｂｕｌｔｅｒｓ）、ザ・プロシーディングズ・オブ・ザ・５３ｒｄ・ＩＷＣＳ（Ｐｒｏｃｅｅｄｉｎｇｓ　ｏｆ　ｔｈｅ　５３ｒｄ　ＩＷＣＳ）、ｐ．５３２（２００４））。線引タワーシミュレーターを使用して、光ファイバ上の一次および二次被覆の性質をさらに検討することができる。

【００７８】

それらの試験方法は、線材上の一次被覆または光ファイバ上の被覆に対して有用である。

【００７９】

［試験方法］

［一次被覆におけるアクリレート不飽和反応％（％ＲＡＵ一次試験方法と省略）］

【００８０】

光ファイバまたは金属線材の上の内側の一次被覆の上での硬化度を、ダイヤモンドＡＴＲ付属品を使用したＦＴＩＲによって測定する。ＦＴＩＲ装置パラメータは次の通りである：コアッデッドスキャン１００、解像度４ｃｍ$^{-1}$、ＤＴＧＳ検出器、スペクトル範囲４０００～６５０ｃｍ$^{-1}$、信号対ノイズ比を改良する目的でデフォルトのミラー速度を約２５％抑制。二つのスペクトルが必要であって、その一つは、ファイバまたは線材の被覆に相当する未硬化の液状被覆のスペクトルであり、もう一つは、ファイバまたは線材の内側の一次被覆のスペクトルである。コンタクトセメントの薄膜を、３ミルのマイラーフィルムの１インチ平方の小片の中央部分に塗りつける。そのコンタクトセメントが粘着性となってから、光ファイバまたは線材の小片をその中にいれる。そのサンプルを低倍率の光学顕微鏡の下に置く。ファイバまたは線材の上の被覆を、鋭利なメスを使用してガラスまでスライスする。次いでその被覆を、ファイバまたは線材の上側で長さ方向に約１セン

チメートルの切り目を入れて、その切断が滑らかであること、および外側の被覆が一次被覆の中に折り込まれていないことを確認する。次いで、その被覆をコンタクトセメントの上に広げて、ガラスまたは線材に隣り合う一次被覆がフラットな膜として暴露されるようにする。ガラスファイバまたは線材を、一次被覆が暴露されている領域から取り去る。

【００８１】

液状の被覆のスペクトルは、被覆を用いてダイヤモンド表面を完全に覆った後で得られる。その液状物は、可能であるならば、ファイバまたは線材を被覆するために用いたのと同一のバッチとするべきであるが、最低限の条件としても、同一の配合物でなければならない。スペクトルの最終的なフォーマットは、吸光度とするべきである。マイラーフィルムの上に暴露された一次被覆を、ファイバまたは線材の軸が赤外線光束の方向と平行になるようにして、ダイヤモンドの中心部の上に載せる。サンプルの後ろから圧力をかけて、結晶に良好な密着性が得られるようにするべきである。得られるスペクトルに、コンタクトセメントからのいかなる吸光度も含まれないようにするべきである。コンタクトセメントのピークが観察された場合には、フレッシュなサンプルを調製するべきである。複数のサンプルを調製し、全部のサンプルの調製が完全に済んでからスペクトルを測定するよりは、サンプルを調製した直後にスペクトルを測定することが重要である。スペクトルの最終的なフォーマットは、吸光度とするべきである。

【００８２】

液状物および硬化させた被覆のいずれの場合においても、アクリレートの二重結合ピーク（８１０ｃｍ$^{-1}$）と参照ピーク（７５０～７８０ｃｍ$^{-1}$領域）の両方のピーク面積を測定する。ピーク面積はベースライン法を用いて測定するが、それには、ピークの両側の吸収極小に対して接線となるようにベースラインを選ぶ。次いで、ピークより下でベースラインより上の面積を求める。液状物と硬化させたサンプルではその積分限界が同一ではないが、（特に参照ピークでは）似たようなものである。

【００８３】

液状物と硬化させたサンプルの両方について、アクリレートのピーク面積の参照ピーク面積に対する比を求める。反応したアクリレート不飽和パーセント（％ＲＡＵ）として表される硬化度は、次式に従って計算する：

【数１】

$$\%\,RAU = \frac{(R_L - R_F)\,x\,100}{R_L}$$

［式中、R_Lは、液状サンプルの面積比であり、R_Fは硬化させた一次被覆の面積比である］

【００８４】

［一次被覆のインサイチュ弾性率］

二重被覆された（ソフトな一次被覆およびハードな二次被覆）ガラスファイバまたは金属線材ファイバ上の一次被覆のインサイチュ弾性率をこの試験方法によって測定する。この試験についての詳細な検討は、スティーマン（Ｓｔｅｅｍａｎ）Ｐ．Ａ．Ｍ．；スロット（Ｓｌｏｔ）Ｊ．Ｊ．Ｍ．；メリック（Ｍｅｌｉｃｋ）Ｎ．Ｇ．Ｈ．ｖａｎ；ベン（Ｖｅｎ）Ａ．Ａ．Ｆ．ｖａｎ ｄｅ；カオ（Ｃａｏ）Ｈ．およびジョンソン（Ｊｏｈｎｓｏｎ）Ｒ．（２００３）に見出すことができる。光ファイバについてのインサイチュ一次被覆弾性率の機械的分析は、「プロシーディングズ・５２ｎｄ・インターナショナル・ワイヤー・アンド・ケーブル・シンポジウム（Ｐｒｏｃｅｅｄｉｎｇｓ ５２ｎｄ Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ Ｗｉｒｅ ａｎｄ Ｃａｂｌｅ Ｓｙｍｐｏｓｉｕｍ）」（ＩＷＣＳ、フィラデルフィア（Ｐｈｉｌａｄｅｌｐｈｉａ）、ＵＳＡ、２００３年１１月１０～１３日））ｐ．４１の中に記載の手順に従って求めることができる。

【００８５】

サンプルを調製するためには、ファイバの末端から約２ｃｍの位置で、剥離工具を用いて短い長さ（約２ｍｍ）の被覆層を剥がす。剥離された被覆の端からファイバ末端までが正しく８ｍｍになるようにそのファイバを切断して、そのもう一つの端部を形成させる。次いで、その８ｍｍの被覆されたファイバの部分を、論文［１］の図６に模式的に示されているような金属サンプル固定具（ｍｅｔａｌ　ｓａｍｐｌｅ　ｆｉｘｔｕｒｅ）の中に挿入する。その被覆されたファイバを固定具中のマイクロチューブの中に埋め込むが、そのマイクロチューブは、二つの半円筒状の溝から構成されていて、その直径は標準的なファイバの外径（約２４５μｍ）とほぼ同じになるように作られている。ねじを締めて、ファイバをしっかりと保持するが、その二次被覆の表面にかかる保持力は均質であって、被覆層に何の顕著な変形も起きない。次いで、ファイバを組み入れた固定具を、ＤＭＡ（動的機械分析）装置のレオメトリックス・ソリッズ・アナライザー（Ｒｈｅｏｍｅｔｒｉｃｓ　Ｓｏｌｉｄｓ　Ａｎａｌｙｚｅｒ）（ＲＳＡ－ＩＩ）に載せる。その金属固定具を底部のグリップにくわえさせる。上側のグリップを締めていって、被覆されたファイバの上側部分に圧力をかけて、それが被覆層を押しつぶすようにする。固定具とファイバは、垂直方向にまっすぐになっていなければならない。埋め込まれていないファイバの部分は、それぞれのサンプルで一定の長さ（本発明者らの試験では６ｍｍ）となるように調節するべきである。歪みオフセットを調節して、軸のプリテンションがほとんどゼロになるように設定する（－１ｇ～１ｇ）。

【００８６】

一次被覆の剪断弾性率Ｇを測定するための剪断サンドイッチ形状設定を選択する。剪断サンドイッチ試験のサンプルの幅Ｗは、次式に従って計算して０．２４ｍｍであると入力する。

【数２】

$$W = \frac{(R_p - R_f)\pi}{Ln(R_p / R_f)}$$

式中、R_fとR_pは、それぞれ、むき出しのファイバと一次被覆の外半径である。標準的なファイバの形状としては、R_f＝６２．５μｍ、R_p＝９２．５μｍを用いて計算する。サンプル長さ８ｍｍ（埋め込み長さ）および厚み０．０３ｍｍ（一次被覆厚み）を、剪断サンドイッチ形状に入力する。試験は室温（約２３℃）で実施する。使用する試験周波数は、１．０ラジアン／秒である。剪断歪みεは、０．０５に設定する。動的時間掃引を行って、断貯蔵弾性率Ｇを求めるための四つのデータポイントを得る。報告しているＧは、全部のデータポイントの平均値である。

【００８７】

こうして測定した剪断弾性率Ｇを、論文［１］に記載されている補正法に従って補正する。その補正法には、埋め込まれた部分および埋め込まれていない部分のガラスの伸びを配慮することが含まれている。その補正手順の中では、むき出しのファイバの引張弾性率（E_f）を入力する必要がある。ガラスファイバの場合には、E_f＝７０ＧＰａである。線材ファイバの場合で、ステンレス鋼Ｓ３１４線材を使用している場合には、E_f＝１２０ＧＰａである。そうして補正されたＧを、実際のR_fとR_pの値を用いてさらに調整する。ガラスファイバの場合、R_fおよびR_pの値を含むファイバ形状は、ＰＫ２４００ファイバ・ジオメトリー・システム（Ｆｉｂｅｒ　Ｇｅｏｍｅｔｒｙ　Ｓｙｓｔｅｍ）により測定する。線材ファイバの場合、直径１３０μｍのステンレス鋼Ｓ３１４線材を使用したときにはR_fは６５μｍであり、R_pは顕微鏡下で測定する。最後に、ファイバ上の一次被覆についてのインサイチュ弾性率Ｅ（引張貯蔵弾性率）を、Ｅ＝３Ｇに従って計算する。報告しているＥは、三つの試験サンプルの平均値である。

【００８８】

［光ファイバ上の一次被覆および二次被覆のT_g測定のためのインサイチュＤＭＡ］

二重被覆されたガラスファイバ上、または金属線材ファイバ上の一次および二次被覆のガラス転移温度（T_g）は、この方法により測定する。それらのガラス転移温度は、「チューブＴｇ」と呼ばれる。

【００８９】

サンプルを調製するためには、ファイバから完全な被覆チューブとして長さ約２ｃｍの被覆層を被覆されたファイバの一端から剥離させるために、まず被覆されたファイバの一端を剥離用工具と共に液体N_2の中に少なくとも１０秒間浸漬させ、次いで、その被覆層がまだ硬いうちに素早く被覆チューブを剥離させる。

【００９０】

ＤＭＡ（動的機械分析）装置：レオメトリックス・ソリッズ・アナライザー（ＲＳＡ－ＩＩ）を使用。ＲＳＡ－ＩＩの場合、ＲＳＡＩＩの二つのグリップの間のギャップは最大で１ｍｍまで拡張することができる。そのギャップは、歪みオフセットを調節することによって、まず最小レベルに調節する。ねじによって開口端に折り曲げて固定された金属プレートで作られた単純なサンプル支持具を使用して、被覆チューブサンプルを下端からしっかりと保持する。その固定物を下側グリップの中央までスライドさせ、グリップを固定する。ピンセットを使用して、その被覆チューブを、上側グリップを通して直立位置にまでまっすぐにする。上側グリップを閉じて固定する。オーブンを閉じ、温度調節媒体としての液体窒素を用いて、二次被覆のためのT_gよりも高い値かまたは１００℃にオーブン温度を設定する。オーブン温度がその温度に到達したら、歪みオフセットを調節して、プリテンションが０ｇ～０．３ｇになるようにする。

【００９１】

ＤＭＡの動的温度ステップ試験では、試験周波数を１．０ラジアン／秒に設定し、歪みが５Ｅ－３であり、温度の増分が２℃であり、保持時間（ｓｏａｋ　ｔｉｍｅ）が１０秒である。

【００９２】

形状のタイプは円筒を選択する。形状の設定は、二次インサイチュ弾性率試験で使用したものと同じであった。サンプル長さは、金属固定物の上端と下側グリップのとの間の被覆チューブの長さであって、本願発明者らの試験においては１１ｍｍである。次式に従って、その直径（Ｄ）は０．１６ｍｍと入力する：

【数３】

$$D = 2 \times \sqrt{R_s^2 - R_p^2}$$

［式中、R_sとR_pはそれぞれ、二次被覆と一次被覆の外半径である］標準的なファイバの形状としては、R_s＝１２２．５μｍ、R_p＝９２．５μｍを用いて計算する。

【００９３】

動的温度ステップは、出発温度（今回の試験では１００℃）から一次被覆のT_gまたは－８０℃より低い温度までの間で実施する。実験の後で、ｔａｎδ曲線からのピークを、一次被覆のT_g（低い方の温度に相当）および二次被覆のT_g（高い方の温度に相当）として報告する。注意すべきは、測定されたガラス転移温度、特に一次ガラス転移温度は、ファイバ上の被覆層のガラス転移温度の相対的な値と考えるべきであるということであるが、その理由は、被覆チューブの複雑な構造からのｔａｎδのシフトがあるからである。

【００９４】

［線引タワーシミュレーター実施例］

本発明の特許請求の範囲に記載の一次被覆および市販されている放射線硬化性二次被覆の各種の組成物を、線引タワーシミュレーターを用いて線材に適用する。線材は、５種類の速度、７５０メートル／分、１２００メートル／分、１５００メートル／分、１８００メートル／分、および２１００メートル／分で走らせる。

【００９５】

線引は、ウェットオンドライ・モードまたはウェットオンウェット・モードのいずれかを用いて実施する。ウェットオンドライ・モードとは、液状の一次被覆をウェットで適用し、次いでその液状の一次被覆を硬化させて線材上の固体層とすることを意味している。一次被覆を硬化させた後に、二次被覆を適用し、次いで同様にして硬化させる。ウェットオンウェット・モードとは、液状の一次被覆をウェットで適用し、次いで二次被覆をウェットで適用し、次いで一次被覆と二次被覆の両方を硬化させる。

【００９６】

一次被覆および二次被覆の性質は、以下の試験法に基づいて測定し、報告する：％ＲＡＵ、初期、および非調節光線下８５℃／ＲＨ８５で１ヶ月の経過後。一次被覆を硬化させてから、二次被覆を適用する。

【００９７】

本明細書において特許請求される一次被覆および市販されている放射線硬化性二次被覆の各種の組成物について、いくつかの実験を実施する。ファイバの上で硬化させた一次被覆について、初期％ＲＡＵ、初期インサイチュ弾性率、および初期チューブＴｇについての試験をする。次いで被覆された線材を、８５℃、相対湿度８５％で１ヶ月間エージングさせる。次いで線材の上で硬化させた一次被覆を、１ヶ月エージングさせて、％ＲＡＵ、インサイチュ弾性率およびエージング後のチューブＴｇを試験する。

線引タワーシミュレーターの設定条件：

・ツァイデル（Ｚｅｉｄｌ）ダイを使用する。１度用にはＳ９９、２度用にはＳ１０５。

・７５０、１０００、１２００、１５００、１８００、および２１００ｍ／分の速度とする。

・ウェットオンドライプロセスでは５個のランプを使用、ウェットオンウェットプロセスでは３個のランプを使用する。

（２）１度被覆では、６００Ｗ／ｉｎ^{2}のＤフュージョンＵＶランプを１００％で使用する。

（３）２度被覆では、６００Ｗ／ｉｎ^{2}のＤフュージョンＵＶランプを１００％で使用する。

・２回の被覆のための温度は３０℃である。ダイもまた３０℃に設定する。

・二酸化炭素レベルは、それぞれのダイで７リットル／分である。

・窒素レベルは、それぞれのランプで２０リットル／分である。

・１度被覆のための圧力は、２５ｍ／分で１バールであるが、１０００ｍ／分では３バールまで上げる。

・２度被覆のための圧力は、２５ｍ／分で１バールであるが、１０００ｍ／分では４バールまで上げる。

【００９８】

線材の上で硬化された放射線硬化性一次被覆は、以下の性質を有していることが判った。

【００９９】

【表４】

線速度 (m／分)	%RAU 一次 (初期)	%RAU 一次 (1ヶ月)
750	96～99	92～96
1200	95～99	92～95
1500	88～93	92～96
1800	89～93	89～93
2100	84～88	88～92

線速度 (m／分)	インサイチュ弾性率一次 (MPa)	インサイチュ弾性率一次 (MPa) (1ヶ月)
750	0.30～0.60	0.29～0.39
1200	0.25～0.35	0.25～0.35
1500	0.17～0.28	0.25～0.35
1800	0.15～0.25	0.20～0.30
2100	0.15～0.17	0.14～0.24

線速度 (m／分)	一次チューブ Tg 値(℃) (初期)	一次チューブ Tg 値(℃) (1ヶ月)
750	-47～-52	-48～-52
1200	-25～-51	-48～-52
1500	-49～-51	-46～-50
1800	-47～-51	-48～-52
2100	-49～-55	-48～-52

【０１００】
したがって、第一および第二の層を用いて被覆された線材を記述し特許請求することも可能となるが、ここで、その第一の層が、光ファイバの外側表面と接触状態にある、特許請求の範囲に記載の本発明の、硬化された放射線硬化性一次被覆であり、その第二の層が、その一次被覆の外側表面と接触状態にある、硬化された放射線硬化性二次被覆であり、その線材の上の硬化された一次被覆が、最初の硬化後と、８５℃、相対湿度８５％で１ヶ月間エージングさせた後には以下の性質を有する：
Ａ）％ＲＡＵ：約８４％～約９９％；
Ｂ）インサイチュ弾性率：約０．１５ＭＰａ～約０．６０ＭＰａの間；および
Ｃ）チューブＴｇ：約－２５℃～約－５５℃。
【０１０１】
したがって、第一および第二の層を用いて被覆された光ファイバを記述し特許請求することが可能となるが、ここで、その第一の層が、光ファイバの外側表面と接触状態にある、特許請求の範囲に記載の本発明の、硬化された放射線硬化性一次被覆であり、その第二の層が、その一次被覆の外側表面と接触状態にある、硬化された放射線硬化性二次被覆であり、
その線材の上の硬化された一次被覆が、最初の硬化後と、８５℃、相対湿度８５％で１ヶ月間エージングさせた後には以下の性質を有する：
Ａ）％ＲＡＵ：約８４％～約９９％；
Ｂ）インサイチュ弾性率：約０．１５ＭＰａ～約０．６０ＭＰａの間；および

Ｃ）チューブＴｇ：約－２５℃～約－５５℃。

【０１０２】

放射線硬化性二次被覆は、光ファイバのために市販されている放射線硬化性二次被覆であれば何であってもよい。そのような市販されている放射線硬化性二次被覆は、ＤＳＭ・デソテック・インコーポレーテッド（ＤＳＭ　Ｄｅｓｏｔｅｃｈ　Ｉｎｃ．）その他（たとえば、ヘキシオン（Ｈｅｘｉｏｎ）、ルバンティックス（Ｌｕｖａｎｔｉｘ）およびファイケム（ＰｈｉＣｈｅｍ）などであるが、これらに限定される訳ではない）から入手可能である。

【０１０３】

本明細書に引用された、公刊物、特許出願、および特許を含めたすべての参考文献は、それぞれの文献が個別にかつ具体的に参照することにより本明細書に組み入れられ、その内容全てに言及されているのと同じ程度に、参照により本明細書に援用されたものとする。

【０１０４】

本発明を記述する文脈においては（特に添付の特許請求の範囲の文脈においては）、不定冠詞の「ａ」および「ａｎ」ならびに定冠詞の「ｔｈｅ］ならびに類似の指示語は、本明細書において特に断らない限り、あるいは文脈において明白に矛盾することがない限り、単数と複数の両方を包含するものと受け取るべきである。「ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ」、「ｈａｖｉｎｇ」、「ｉｎｃｌｕｄｉｎｇ」、および「ｃｏｎｔａｉｎｉｎｇ」という用語は、特に断らない限り、オープンエンド用語（すなわち、「含むが、それらに限定される訳ではない」ことを意味する）と受け取るべきである。本明細書において数値の範囲を示す場合には、本明細書において特に断らない限り、その範囲内に入るそれぞれ個別の数値を引用することの単に簡便法として使用しているものであって、それぞれの個別の数値が、本明細書において独立して引用されたかのごとくに組み入れられているものとする。本明細書に記載されたすべての方法は、本明細書において特に断らない限り、あるいは文脈において明白に矛盾することがない限り、各種適切な順序で実施することが可能である。本明細書で提供されたいずれかおよび全部の例、または例示語（たとえば、「たとえば」）の使用は、本発明をより明瞭に説明することを単に意図したものであり、特に断らない限り、本発明の範囲を限定するものではない。本明細書中のいずれの文言も、本発明の実施に対して不可欠である、特許請求されていない要素を示しているものと受け取ってはならない。

【０１０５】

本発明の好ましい実施態様を本明細書に記載したが、それらは、本発明を実施するための、本発明者らが知りうる最良の形態を含んでいる。これまでの記述を読めば、それらの好ましい実施態様の変更は当業者にとっては明らかであろう。本発明者らは、そのような変更例を当業者が適切に採用することを期待し、また本発明者らは、本明細書に具体的に記載されたのとは別な方法で本発明を実施できると考えている。したがって、本発明には、適用法によって許されることとして、本明細書に添付の特許請求の範囲に記載の主題のすべての変更と等価物が含まれている。さらには、すべての可能な変更において、本明細書において特に断らない限り、あるいは文脈において明白に矛盾することがない限り、詳述の構成要素のいかなる組合せ物も本発明に包含される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/025485

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03C25/10 C03C25/26 C09D11/00 C09D175/14 C09D175/16

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)
C03C C09D C08G C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 408 017 A (DSM IP ASSETS BV [NL]) 14 April 2004 (2004-04-14) paragraph [0018] - paragraph [0119]; claims 1-28; examples I-VIII; tables 1-8	1-6
Y	WO 02/42236 A (CORNING INC [US]) 30 May 2002 (2002-05-30) page 4, line 26 - page 26, line 9; examples 1-4; tables 1,4-1	1-6
Y	US 7 135 229 B2 (TORTORELLO ANTHONY [US] ET AL TORTORELLO ANTHONY J [US] ET AL) 14 November 2006 (2006-11-14) cited in the application column 3, line 25 - column 10, line 67; examples I-VII	1-6
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] 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 document 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	Date of mailing of the international search report
8 April 2008	22/04/2008

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	olde Scheper, Bernd

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/025485

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 647 585 A (BAYER MATERIALSCIENCE LLC [US]) 19 April 2006 (2006-04-19) paragraph [0015] paragraphs [0008] - [0048]; claims 1-15; examples 1-11	1-6
Y	WO 98/57902 A (DSM NV [NL]) 23 December 1998 (1998-12-23) page 14, line 17 - page 27, line 4; claims 1-17; examples 1-5 page 37, line 15 - page 44, line 17	1-6
Y	US 2004/048946 A1 (TORTORELLO ANTHONY [US] ET AL TORTORELLO ANTHONY J [US] ET AL) 11 March 2004 (2004-03-11) examples 5-13; tables 3,6	1-6
Y	US 5 616 630 A (HEINZE RICHARD E [US]) 1 April 1997 (1997-04-01) column 4, lines 24-40; examples 1-5	1-6
Y	US 6 714 712 B2 (BISHOP TIMOTHY E [US] ET AL BISHOP TIMOTHY E [US] ET AL) 30 March 2004 (2004-03-30) column 9, lines 43-59	1-6
Y	PODKOSCIELNY W ET AL: "URETHANE-ACRYLATE COMPOSITIONS CURED BY UV RADIATION AS INTERMEDIATE PROTECTIVE COVERS OF OPTICAL FIBERS" ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE. APPLIED MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, vol. 242, November 1996 (1996-11), pages 123-138, XP000689751 ISSN: 0003-3146 the whole document	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/025485

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1408017 A	14-04-2004	NONE	
WO 0242236 A	30-05-2002	AU 2911702 A	03-06-2002
		US 6534618 B1	18-03-2003
US 7135229 B2	14-11-2006	AT 304565 T	15-09-2005
		AU 1178901 A	23-04-2001
		CN 1409734 A	09-04-2003
		DE 60022671 D1	20-10-2005
		DE 60022671 T2	06-07-2006
		EP 1232196 A1	21-08-2002
		JP 2003511531 T	25-03-2003
		WO 0127181 A1	19-04-2001
		US 2002151615 A1	17-10-2002
		US 2004048946 A1	11-03-2004
EP 1647585 A	19-04-2006	AT 382668 T	15-01-2008
		CA 2522423 A1	15-04-2006
		CN 1770011 A	10-05-2006
		JP 2006117934 A	11-05-2006
		KR 20060053276 A	19-05-2006
		MX PA05011003 A	27-04-2006
		US 2006084713 A1	20-04-2006
WO 9857902 A	23-12-1998	AU 8132398 A	04-01-1999
		DE 69829848 D1	25-05-2005
		DE 69829848 T2	12-01-2006
		EP 0989963 A1	05-04-2000
		JP 2002504959 T	12-02-2002
US 2004048946 A1	11-03-2004	AT 304565 T	15-09-2005
		AU 1178901 A	23-04-2001
		CN 1409734 A	09-04-2003
		DE 60022671 D1	20-10-2005
		DE 60022671 T2	06-07-2006
		EP 1232196 A1	21-08-2002
		JP 2003511531 T	25-03-2003
		WO 0127181 A1	19-04-2001
		US 2002151615 A1	17-10-2002
US 5616630 A	01-04-1997	NONE	
US 6714712 B2	30-03-2004	US 2002168164 A1	14-11-2002

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	ＦＩ	テーマコード（参考）
	Ｃ０９Ｄ 133/00	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ウー, シャオソン
アメリカ合衆国, ノースキャロライナ州, シャーロット, エンパイア ウッズ コート ９９２８
(72)発明者 シュミッド, スティーヴン, アール.
アメリカ合衆国, イリノイ州, イースト ダンディー, ロズリン ロード ４４６
(72)発明者 マーフィー, エドワード, ジェイ.
アメリカ合衆国, イリノイ州, アーリントン ハイツ, サウス ミッシェル アヴェニュー ７４２
(72)発明者 ジマーマン, ジョン, エム.
アメリカ合衆国, イリノイ州, クリスタル レイク, バーミンガム レーン １６１６
(72)発明者 トートレロ, アンソニー, ジョセフ
アメリカ合衆国, イリノイ州, エルムハースト, イースト イースト コート ４４９

Ｆターム(参考) 2H150 BA03 BA13 BA32 BB07 BB14 BB18 BB33 BC02 BD14
4G060 AA01 AC02 AC05 AD22 AD43 AD56 CB03 CB08 CB38
4J038 FA001 FA281 JC39 KA03 KA04 NA11 NA12 PA17 PB08 PC03
4J127 AA03 AA06 BA041 BB031 BB111 BB221 BC021 BC151 BD441 BD471
BE24Y BE241 BF19Y BF191 BF62Y BF621 BF63Y BF631 BG04Y BG041
BG05Y BG051 BG14Y BG141 BG27Y BG271 BG28Y BG281 CB151 CC031
CC121 FA23