

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G02B 6/00 (2006.01)

D01F 8/10 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02816826.7

[45] 授权公告日 2008 年 8 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 100409046C

[22] 申请日 2002. 8. 30 [21] 申请号 02816826.7

[30] 优先权

[32] 2001. 8. 31 [33] JP [31] 264477/2001

[32] 2002. 2. 19 [33] JP [31] 41644/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2002/008800 2002. 8. 30

[87] 国际公布 WO2003/019252 日 2003. 3. 6

[85] 进入国家阶段日期 2004. 2. 27

[73] 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本神奈川县

共同专利权人 小池康博

[72] 发明人 小池康博 佐藤真隆 三好孝仁

白仓幸夫 小仓彻

[56] 参考文献

US4381269A 1983. 4. 26

JP2000111745A 2000. 4. 21

JP10253837A 1998. 9. 25

CN1260050A 2000. 7. 12

JP11311712A 1999. 11. 9

CN1304051A 2001. 7. 18

审查员 崔尚科

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 黄剑锋

权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图 1 页

[54] 发明名称

塑料光学部件的制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种塑料光学部件的制造方法，包括加热聚合工序，通过对聚合性单体进行加热聚合，形成成为芯部的区域；在上述加热聚合工序中，使用十小时半衰期温度 T_h °C 满足 $T_b - 20 \leq T_h$ 的聚合引发剂，并且，在满足 $T_b - 10 \leq T_1 \leq T_g$ 的初期聚合温度 T_1 °C 中，聚合不小于上述聚合引发剂的半衰期的 10% 的时间，及/或在上述加热聚合工序中，在初期聚合温度 T_1 °C 聚合后，升温至满足 $T_g \leq T_2$ 及 $T_1 < T_2$ 的温度 T_2 °C，再次聚合。 T_b 表示聚合性单体的沸点(°C)， T_g 表示聚合性单体的聚合物的玻璃转变点(°C)。

1.一种塑料光学部件的制造方法，该塑料光学部件具有折射率相互不同的芯部及包层部，其特征在于，

包括：

步骤（A），形成对应于上述包层部的结构体，该结构体由聚合物构成并具有中空部；

步骤（B），在存在聚合引发剂的情况下进行加热的状态下、以及在加压状态下，在上述结构体的中空部内进行聚合性单体的聚合；

步骤（B1），在初期聚合温度 T_1 °C下，进行大于或等于在上述初期聚合温度 T_1 °C下上述聚合引发剂的半衰期的 10%的时间；

步骤（B2），然后在温度 T_2 °C下进行，从而获得对应于上述芯部的区域；

其中，上述引发剂具有十小时半衰期温度 T_h °C满足以下关系式，并且，上述初期聚合温度 T_1 °C和随后的温度 T_2 °C满足以下关系式：

$$T_b - 20 \leq T_h,$$

$$T_b - 10 \leq T_1 \leq T_g,$$

$$T_g \leq T_2,$$

$$T_1 < T_2,$$

关系式中， T_b 表示上述聚合性单体的沸点，单位为°C， T_g 表示上述聚合性单体构成的聚合物的玻璃转变点，单位为°C；并且上述聚合性单体中所含水分量的质量百分比不大于 0.01%。

2.如权利要求 1 记载的塑料光学部件的制造方法，其特征在于，在上述聚合工序，温度 T_2 不大于 $T_g + 50$ °C。

3.如权利要求 1 记载的塑料光学部件的制造方法，其特征在于，在上述聚合工序，聚合时间不小于上述聚合工序所用聚合引发剂

在温度 T_2 °C 中的半衰期时间。

4.如权利要求 1 记载的塑料光学部件的制造方法，其特征在于，在上述聚合工序，使用水分量的质量百分比不大于 2%的聚合引发剂。

5.如权利要求 1 记载的塑料光学部件的制造方法，其特征在于，包括包层部形成工序，通过聚合包层部用的聚合性单体，形成成为由聚合物构成的包层部的区域；

上述包层部用的聚合性单体所含的水分量的质量百分比不大于 0.01%。

6.如权利要求 1 记载的塑料光学部件的制造方法，其特征在于，上述步骤 (B) 在使用夹具来支承上述结构体的同时进行，其中该夹具具有可插入上述结构体的中空部。

7.如权利要求 6 记载的塑料光学部件的制造方法，其特征在于，上述夹具的中空部，具有比上述结构体的外径大 0.1%~40%的直径。

8.如权利要求 6 记载的塑料光学部件的制造方法，其特征在于，在构成上述夹具的中空部的内面、或上述夹具的中空部与插入在该中空部的上述结构体之间的空隙部，具有接合防止层或润滑层。

9.如权利要求 1 记载的塑料光学部件的制造方法，其特征在于，成为上述芯部的区域，从中心向外侧，具有折射率分布。

塑料光学部件的制造方法

技术领域

本发明涉及一种塑料光学部件的制造方法，具体涉及优选适用于折射率分布型塑料光传输体的制造的塑料光学部件的制造方法。

背景技术

塑料光学部件，与具有相同结构的石英系的光学部件相比，具有容易制造及加工和价格低等优点，近年来，开始在光纤及光透镜等方面进行多种应用。塑料光纤，由于全部由塑料构成单丝，尽管与石英系相比具有传输损失稍大的缺陷，但具有良好的弯曲性、重量轻、加工性好、与石英系光纤相比容易制造大口径的纤维、还可以低成本制造的优点。所以，作为不太计较传输损失的短距离用的光通信传输介质，正在进行多种研究。

塑料光纤，通常具有由将聚合物作为基体的有机化合物构成的芯（本说明书中称为“芯部”）、以及由折射率与该芯部不同的（一般是低折射率的）有机化合物构成的外壳（本说明书中称为“包层部”）。通常，先制作纤维母材（本说明书中称为“预制棒”），然后，通过拉伸上述预制棒得到塑料光纤。特别是，包括从中心朝外侧具有折射率分布的芯部的折射率分布型的塑料光纤，作为具有高传输容量的光纤而最近引人注目。作为这种折射率分布型的塑料光纤的制造方法之一，在 WO93 / 08488 号公报等中提出了利用界面凝胶聚合法的方法。具体是，首先，在具有足够刚性的聚合容器中加入甲基丙烯酸酯（MMA）等聚合性单体，通过一边转动该容器一边使单体聚合，制作由聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）等聚合物构成的圆筒管。该圆筒管形成包层部。然后，在该圆筒管的中空部，注入作为形成芯部的原料的

MMA 等单体、引发剂、链转移剂及折射率调整剂等，在该圆筒管内部进行界面凝胶聚合，形成芯部，得到预制棒。在通过界面凝胶聚合形成的芯部，具有所含折射率调整剂等的浓度分布，根据该浓度分布，在芯部形成折射率的分布。通过在 180℃~250℃范围的环境中加热拉伸如此得到的预制棒，能够得到折射率分布型塑料光纤。

可是，在上述预制棒的制造过程中，一边进行复杂的聚合反应，一边在结构内部形成折射率的分布。随着聚合反应，在折射率不同的区域间，通过体积收缩以及 / 或者因热运动的差异，产生空隙或气泡，因此不能得到所要求的线径，成为因拉伸纤维的断裂造成生产性降低及所得塑料光纤性能降低的主要原因。

例如，在通过聚合形成由聚合物构成的芯部的过程中，在向结构内导入折射率分布时，折射率不同的区域其热特性也不同，因此，有时不能根据聚合条件在结构内导入所希望的折射率分布。此外，有时根据聚合条件，在预制棒内部混入气泡，或产生微细空隙。此外，有时也根据密度偏差，显著降低所得塑料光纤的光透过性。结果，降低光纤的光传输性能，有时根据聚合条件会大大降低塑料光纤的生产性。

发明内容

本发明的目的是提供一种塑料光学部件的制造方法，能够稳定地、高生产性生率地制作具有良好性能的塑料光学部件。

本发明的一实施方式的塑料光学部件的制造方法，塑料光学部件的制造方法，该塑料光学部件具有折射率相互不同的芯部及包层部，该制造方法包括：

步骤(A)，形成对应于上述包层部的结构体，该结构体由聚合物构成并具有中空部；

步骤(B)，在存在聚合引发剂的情况下进行加热的状态下、以及在加压状态下，在上述结构体的中空部内进行聚合性单体的聚合；步

骤 (B1), 在初期聚合温度 T_1 °C 下, 进行大于或等于在上述初期聚合温度 T_1 °C 下上述聚合引发剂的半衰期的 10% 的时间; 步骤 (B2), 然后在温度 T_2 °C 下进行, 从而获得对应于上述芯部的区域;

其中, 上述引发剂具有十小时半衰期温度 T_h °C 满足以下关系式, 并且, 上述初期聚合温度 T_1 °C 和随后的温度 T_2 °C 满足以下关系式:

$$T_b - 20 \leq T_h,$$

$$T_b - 10 \leq T_1 \leq T_g,$$

$$T_g \leq T_2,$$

$$T_1 < T_2,$$

关系式中, T_b 表示上述聚合性单体的沸点, 单位为 °C, T_g 表示上述聚合性单体构成的聚合物的玻璃转变点, 单位为 °C。

在本发明中, 通过控制形成成为芯部的区域时的聚合温度, 能够抑制在成为芯部的区域中产生的气泡及微细空隙, 提高生产性。

如果上述聚合工序所用的聚合单体及聚合引发剂的水分量低, 能够显著降低残留在芯部的水分量, 结果, 例如在热拉预制棒时, 能够抑制产生气泡, 能够进一步提高塑料光纤的生产性。聚合性单体的水分量优选质量百分比不大于 0.01 %, 聚合引发剂的水分量优选质量百分比不大于 2 %。

此外, 在形成成为包层部的区域时, 优选使用水分量低的聚合性单体, 包层部用的聚合性单体中所含的水分量优选质量百分比不大于 0.01 %。

本发明的塑料光学部件的制造方法的较佳方式中, 上述聚合工序是, 通过在成为包层部的结构体的中空部进行聚合, 形成成为芯部的区域, 即利用界面凝胶聚合法来形成。

在本实施方式中, 优选通过具有可插入成为包层部的结构体的中空部的夹具, 来支承上述结构体, 同时, 通过在上述结构体的中空部

进行聚合，形成成为芯部的区域。如果使用上述夹具进行聚合，在成为包层部的结构体的中空部进行聚合时，该结构体处于被插入上述夹具的中空部的状态，夹具抑制该结构体的形状因加压而变化。此外，随着加压聚合的深入，成为芯部的区域有收缩的倾向，但上述结构体在插入上述夹具的状态下、以非紧密接合的状态被支承着，所以上述结构体能够同样缓和成为芯部的区域的收缩，能够减少因成为芯部的区域的收缩造成而发生的空隙。因此，能够降低预制棒的形状变化及空隙的发生，有助于提高塑料光纤的生产性。特别是在制作折射率分散型的塑料光纤时，通过抑制预制棒的形状变化，能够均匀维持折射率分布，能够以高生产性制作具有良好光传输特性的塑料光纤。

上述夹具的中空部，最好具有比上述结构体的外径大0.1%~40%的直径。此外，最好在构成上述夹具的中空部的内面、或上述夹具的中空部与插入在该中空部的上述结构体之间的空隙部，具有接合防止层或润滑层。

本发明的制造方法，适用于成为上述芯部的区域从中心向外侧具有折射率分布的折射率分布型塑料光学部件的制造方法。

另外，在本说明书中，所谓的“从中心向外侧具有折射率分布”，只要在从中心向外侧的特定方向上具有折射率分布就可以，例如，在成为上述芯部的区域为圆柱形状时，只要从该圆柱截面的中心朝半径方向具有折射率分布就可以，而不需要在圆柱的长度尺寸方向具有折射率分布。

此外，在本说明书中，“塑料光学部件”的用语需要最广义地解释，除通过拉伸处理工序得到的塑料光纤外，还包括光学透镜、光波导路等所有塑料光学部件。

附图说明

图1是表示实施例中的聚合的升温图形例子的曲线图。

具体实施方式

下面，详细说明本发明。

关于本发明的塑料光学部件，首先制作预制棒，通过根据需要加工该预制棒，能够得到多种部件。例如，如果拉伸预制棒，能够得到光纤；通过在截面方向上切割预制棒，能够得到导光构件；如果是具有折射率分布的预制棒，能够得到透镜。

首先，说明用于本发明的制造方法的塑料光学部件的各种原材料。

在本发明中，塑料光学部件的包层部由聚合物构成。包层部为了将被传输的光信号保留在芯部，优选具有比芯部的折射率低的折射率的材料，此外，相对于传输光最好具有透过性。例如，有如 WO93 / 08488 号公报记载的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、全氟化聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA-d8)、聚三氟乙基丙烯酸甲酯 (P3FMA)、聚六氟异丙基 2-氟丙烯酸酯 (HFIP 2-FA) 等均聚物、由上述单体的 2 种以上构成的共聚物、以及上述的混合物。为了能够保持芯与包层界面的透明性，最好使用与构成芯部的聚合物相同的原料。

在本发明中，塑料光学部件的芯部由聚合物构成。只要芯部相对于被传输的光具有光透过性就不特别限制，但最好使用被传输光信号的传输损失小的材料。例如，可以使用以聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 为首的 (甲基) 丙烯酸系树脂或其共聚物。

此外，在将光学部件用于近红外光时，由于会发生因构成 C-H 结合的振动模式引起的吸收损失，所以能够使用如 WO93 / 08488 号公报中记载的以重氢原子置换 C-H 结合的氢原子。除此之外，还有进行氟置换的单体的聚合物例如全氟化聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA-d8)、聚三氟乙基丙烯酸甲酯 (P3FMA)、聚六氟异丙基 2-氟丙烯酸酯 (HFIP 2-FA) 等均聚物、由上述单体的 2 种以上构成的共聚物、以及上述的混合物。最好选择容易进行块状聚合的原料，最好由单一聚合物形成芯部。

此外，也可以使用由用重氢原子（D）或卤原子（X）置换上述单体具有的氢原子的单体构成的均聚物、共聚物或它们的混合物。在特定的波长区，产生 C—H 结合引起的光传输损失，但通过用 D 或 X 置换 H，能够使产生该传输损失的波长区的波长加大，能够减轻传输信号光的损失。这与包层部同样，为不损失聚合后的透明性，最好减少成为杂质或散射源的异物。

在对芯部及包层部的原料即单体进行聚合时，作为控制聚合状态和聚合速度、或控制适合热拉工序的分子量的目的，可以添加聚合引发剂及链转移剂。

作为聚合引发剂，可根据使用的单体适当选择。例如，如 WO93 / 08488 号公报中记载的过氧化苯甲酰（BPO）、t—丁基过—2—乙基己醇（PBO）、二—t—丁基过氧化物（PBD）、t—丁基过异丙基碳酸酯（PBI）、n—丁基 4, 4, 双（t—丁基过）……（PHV）等。另外，这些聚合引发剂也可以并用 2 种以上。

链转移剂主要用于调整聚合物的分子量，可根据单体适宜选择。作为单体使用甲基丙烯酸甲酯系单体时，作为链转移剂最好使用如 WO93 / 08488 号公报中记载的烷基硫醇类（n—丁基硫醇、n—戊硫醇、n—辛基硫醇、n—十二烷基硫醇、t—十二烷基硫醇等）、硫代苯酚类（硫代苯酚、m—溴代硫代苯酚、p—溴代硫代苯酚、m—甲苯硫赶、p—甲苯硫赶等）等，其中，更优选 n—辛基硫醇、n—十二烷基硫醇、t—十二烷基硫醇的烷基硫醇。此外，也可以使用以重氢原子置换 C—H 结合的氢原子的链转移剂。另外，上述链转移剂也可以并用 2 种以上。

当芯部具有从中心朝外侧的折射率分布（以下，称为“折射率分布型芯部”），形成具有高传输容量的折射率分布型塑料光纤，所以是期望的。可以通过使用折射率调整剂来形成折射率分布型芯部。折射率调整剂被添加到成为芯部原料的单体中后，可通过聚合包含在芯

部。折射率调整剂指如下的物质：如 WO93 / 08488 号公报或日本特开平 5-173026 号公报中记载，在与通过单体合成而生成的聚合物的比较中，与溶解性参数之差在 $7 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$ 以内的同时，折射率之差不小于 0.001，与无添加物的聚合物相比，含有添加物的聚合物具有提高折射率的性质。具有此种性质、能够稳定地与聚合物共存、且在作为上述原料的聚合性单体的聚合条件（加热及加压等的聚合条件）下稳定的材料，都可以使用。

例如，有苯甲酸苯甲酯(BEN)、二苯硫(DPS)、磷酸三苯酯(TPP)、苯二甲酸苯甲酯 n 丁基(BBP)、邻苯二甲酸二苯(DPP)、联苯(DP)、二苯基甲烷(DPM)、磷酸三甲基酯(TCP)、二苯基亚砷(DPSO)及特开平 8-110421 号公报中记载的等。其中，最好是 BEN、DPS、TPP、DPSO。

此外，如日本特开平 08-110420 号公报中记载，当该折射率调整剂使用在 70°C 以下是固体的材料时，在抑制折射率调整剂的移动性进行拉伸加工时，最好使用在拉伸时不易扩散的材料。

通过调整折射率调整剂在芯部的浓度及分布，能够将塑料光纤的折射率调整到期望的值。其添加量，可根据用途及组合的芯部原料等适当选择。另外，即使不使用折射率调整剂，而在芯部的形成中使用 2 种以上的聚合性单体，通过使其在芯部具有共聚比的分布，也能够导入折射率分布结构。

此外，在芯部及包层部中，可在不降低光传输性能的范围內添加其他添加剂。例如，以提高包层部及芯部的耐候性及耐久性等为目的，可添加稳定剂。此外，以提高光传输性能为目的，也可以添加光信号放大用的感应放出功能化合物。通过添加该化合物，能够利用激励光对衰减的信号光进行放大，并增加传输距离，所以，例如能够在光传输环的一部分作为纤维放大器使用。这些添加剂在添加到上述原料单体中后，通过聚合也能够包含在芯部及包层部中。

形成包层部及芯部的原料的聚合性单体、根据要求添加的折射率调整剂等添加剂、以及聚合时所用的引发剂及链转移剂，含有在制造工序等混入的微量水。包含在上述原料等中的水，在预制棒制造过程中被带入到预制棒结构内，成为加热拉伸时产生气泡等的原因。在本发明中，在脱水工序添加聚合性单体、聚合引发剂及其他添加剂，最好在去除水后使用。作为从聚合性单体等去除水分的方法，例如有蒸馏、共沸蒸馏、加热干燥、干燥剂干燥、再结晶及上述的组合等。上述方法可根据对象原料适当选择。在本发明中，最好是对上述原料单体进行脱水后进行精制来使用。

通过将原料单体与吸水性固体接触，使该固体吸附水分，实施脱水，精制最好利用蒸馏进行。作为上述吸水性固体，优选硫酸铜、硫酸镁、硫酸钠、氧化硅胶、多孔质合成氟镁石（分子筛）等中性物，其中，优选易于使用的氧化硅胶及分子筛。与吸水性固体的共存，最好在能够密封的玻璃或不锈钢容器内，在室温或 0°C ~室温下进行，共存的时间不小于6小时、最好不小于12小时。通过使原料单体与吸水性固体接触，水分被吸水性固体吸附而去除后，分开吸水性固体，可进一步蒸馏单体。对蒸馏方法不特别限制，但优选在减压下进行。

形成包层部及芯部的基体的聚合性单体中水分量，优选质量百分比不大于0.01%，更优选质量百分比不大于0.005%。在使用2种以上的单体时，各单体的水分量最好在上述范围内。此外，含有聚合引发剂的其他试剂的水分量，优选质量百分比不大于2%，更优选在质量百分比不大于1%。在使用2种以上聚合引发剂时，各试剂的水分量最好在上述范围内。

此外，由单体以外的试剂带入的水分量，优选在包层部及芯部含有的水总质量的50%以下。上述原料等中所含的水分量最好是都不存在，但是，单靠现有的技术水平，在聚合性单体中，质量百分比为0.001%的程度，在含油聚合引发剂的其他试剂中，质量百分比为

0.01%的程度，在目前还是下限。

下面，说明本发明的制造方法的实施方式。

本发明的一实施方式，是一种制造塑料光学部件的制造方法，具有：第1工序，制作形成包层部的圆筒管；第2工序（加热聚合工序），通过在上述圆筒管的中空部进行加热聚合，形成成为芯部的区域，制作由分别与芯部及包层部对应的区域构成的预制棒；第3工序，以多种形式加工得到的预制棒。在上述第2工序中，将初期温度维持在满足以下关系式的 T_1 (°C) 后，升温到满足以下关系式的 T_2 (°C)，及 / 或在上述第2工序中，使用十小时半衰期温度 T_h (°C) 满足以下关系式的聚合引发剂，并且，在满足以下关系式的初期聚合温度 T_1 (°C) 下，聚合上述聚合引发剂的半衰期的10%以上的时间。

$$T_b - 20 \leq T_h$$

$$T_b - 10 \leq T_1 \leq T_g$$

$$T_g \leq T_2$$

$$T_1 < T_2$$

关系式中， T_b 表示上述聚合性单体的沸点 (°C)， T_g 表示上述聚合性单体的聚合物的玻璃转变点 (°C)。

在本实施方式中，通过对形成成为芯部的区域时的聚合温度进行控制，能够抑制成为芯部的区域中的气泡及微细空隙的产生，并提高塑料光学部件的生产性。

在本实施方式中，在上述第1工序中制作形成包层部的圆筒管。例如，如 WO93 / 08488 号公报中记载，在圆筒形状的聚合容器中，注入形成上述包层部的原料的单体，通过一边转动（最好在将圆筒轴维持成水平的状态下转动）该聚合容器，一边聚合上述单体，能够制作由聚合物构成的圆筒管。此时，如日本特开平 8-110419 号公报中记载，也可以通过预聚合原料提高原料的粘度之后，进行聚合。

在聚合容器内，能够与单体一同注入聚合引发剂、链转移剂及根

据要求添加的稳定剂等。优选使用利用上述方法去除水分材料。关于其添加量，可以根据使用的单体的种类等适当确定优选的范围，但聚合引发剂，通常优选添加相对于单体的质量百分比 0.10%~1.00%，最好添加质量百分比 0.40%~0.60%。上述链转移剂，通常优选添加相对于单体的质量百分比 0.10%~0.40%，最好添加质量百分比 0.15%~0.30%。含有上述各材料的包层部形成用的聚合性组成物种包含的水分量，优选质量百分比不大于 0.05%，更优选质量百分比不大于 0.03%，进一步优选质量百分比不大于 0.02%，最优选质量百分比不大于 0.01%。

聚合温度及聚合时间因使用的单体而异，但是，一般聚合温度优选在 60~90℃，聚合时间优选在 5~24 小时。

在上述转动聚合后，以使残存的单体或聚合引发剂完全反应为目的，也可以用比该转动聚合的聚合温度高的温度实施加热处理。

此外，在上述第 1 工序中，如果在制作聚合物后，利用挤压成形等成形技术，也能够得到所要求的形状（在本实施方式中为圆筒形状）的结构体。

在上述第 2 工序中，在上述第 1 工序制作的形成包层部的圆筒管的中空部，注入上述原料的单体，加热聚合该单体。可以与单体一同注入聚合引发剂、链转移剂及根据要求添加的稳定剂等。优选使用利用上述方法去除水分材料。关于其添加量，可以根据使用的单体的种类等适当确定优选的范围，但添加聚合引发剂时，一般优选添加相对于单体的质量百分比 0.005%~0.050%，更优选添加质量百分比 0.010%~0.020%。添加上述链转移剂时，一般优选添加相对于单体的质量百分比 0.10%~0.40%，更优选添加质量百分比 0.15%~0.30%。含有上述各材料的芯部形成用的聚合性组成物中所含的水分量，优选质量百分比不大于 0.05%，更优选质量百分比不大于 0.03%，进一步优选质量百分比不大于 0.02%，最优选质量百分比不大于 0.01%。

在上述第 2 工序，利用所谓的界面凝胶聚合法，聚合填充在形成上述包层部的圆筒管内的聚合性单体。在界面凝胶聚合法中，上述聚合性单体的聚合，从成为上述包层部的圆筒管的内壁面，向截面的半径方向，向中心进行。在使用 2 种以上的聚合性单体时，相对于构成上述圆筒管的聚合物，亲和性高的单体偏置在上述圆筒管的内壁面上，主要进行聚合形成该单体的比率高的聚合物。随着接近中心，形成的聚合物中的上述亲和性高的单体的比率降低，其他单体的比率增加。如此，在形成芯部的区域内产生单体组成的分布，结果，能够导入折射率的分布。

此外，如果在聚合性单体中添加折射率调整剂进行聚合，如 WO93 / 08488 号公报中记载，芯液溶解包层内壁，构成包层的聚合物膨润，一边构成凝胶一边进行聚合。此时，相对于构成上述圆筒管的聚合物，亲和性高的单体偏置在上述圆筒管表面上，进行聚合，在外侧形成折射率调整剂浓度低的聚合物。随着接近中心，形成的聚合物中的该折射率调整剂的比率增加。如此，在形成芯部的区域内产生折射率调整剂的浓度分布，结果，能够导入折射率的分布。

在上述第 2 工序，在形成芯部的区域导入折射率的分布，但由于在折射率相互不同的部分之间，其热运动也相互不同，如果在固定温度下进行聚合，由于其热行为不同，在形成芯部的区域内，相对于聚合反应而发生的体积收缩的应答性变化，在预制棒内部混入气泡，或者，产生微细空隙，在加热拉伸得到的预制棒时有可能出现产生多个气泡的现象。如果聚合温度过低，聚合效率降低，严重影响生产性，因聚合不完全光透过性降低，制作的光学部件的光传输能有损失。另外，如果初期聚合温度过高，初期的聚合速度显著升高，相对于形成芯部的区域的收缩，响应不能缓和，产生气泡的倾向明显。

在本实施方式中，在将初期温度维持在满足以下关系式的温度 T_1 °C，通过降低聚合速度，改善初期聚合中的体积收缩性的缓和响应

性。

另外，在以下关系式中， T_b 表示上述聚合性单体的沸点（℃）， T_g 表示上述聚合性单体的聚合物的玻璃转变点（℃）。以下，相同。

$$T_b - 10 \leq T_1 \leq T_g$$

此外，在本实施方式中，在 T_1 ℃ 维持规定时间，聚合后，升温到满足以下关系式的温度 T_2 ℃，再次聚合。

$$T_g \leq T_2$$

$$T_1 < T_2$$

如果将温度升温到 T_2 ℃ 并结束聚合，能够防止光透过性降低，得到光传输能良好的光学部件。此外，在抑制预制棒热劣化或解聚合的影响的同时，消除内部存在的聚合物密度的偏差，能够提高预制棒的透明性。此时， T_2 ℃ 优选在 T_g ℃ 以上且 $(T_g + 50)$ ℃ 以下，更优选在 $(T_g + 40)$ ℃ 以下，进一步优选在 $(T_g + 30)$ ℃ 以下，最优选在 $(T_g + 10)$ ℃ 左右。如果 T_2 低于 T_g ，不能充分得到上述效果。另外，如果超过 $(T_g + 50)$ ℃，由于热劣化或解聚合，有预制棒的透明性降低的倾向。此外，在形成折射率分布型的芯部时，折射率分布紊乱，有严重降低作为光学部件的性能的倾向。

温度为 T_2 ℃ 时的聚合最好进行到聚合完全结束，以便不残留聚合引发剂。如果在预制棒内残留未反应的聚合引发剂，由于在加工预制棒时，特别是在熔融延伸过程中，被加热的未反应的聚合引发剂分解，有产生气泡等的危险，所以最好使聚合引发剂的反应结束。因所用聚合引发剂的种类不同，温度为 T_2 ℃ 的保持时间的优选范围也不同，最好大于温度 T_2 ℃ 时的聚合引发剂的半衰期时间。

此外，在本实施方式中，将聚合性单体的沸点设定在 T_b ℃ 时，作为聚合引发剂，使用十小时半衰期温度不小于 $(T_b - 20)$ ℃ 的化合物，从相同的观点考虑，最好是在满足上述关系式的 T_1 ℃，以该聚合引发剂的半衰期的 10% 以上的时间（优选 25% 的时间）进行聚合。如

果使用十小时半衰期温度不小于 $(T_b - 20)^\circ\text{C}$ 的化合物作为聚合引发剂、且在上述初期聚合温度 $T_1^\circ\text{C}$ 中聚合，能够降低初期的聚合速度。此外，在上述初期温度，通过以所述聚合引发剂的半衰期的 10% 以上的时间进行聚合，对于初期聚合中的体积收缩响应，能够通过压力迅速追随。即，通过设定上述条件，降低初期聚合速度，能够提高初期聚合时的体积收缩响应性；结果，能够减少因预制棒中的体积收缩混入的气泡，能够提高生产性。另外，所谓聚合引发剂的十小时半衰期温度，指的是聚合引发剂分解、经十小时其数量达到 $1/2$ 时的温度。

使用满足上述条件的聚合引发剂，在初期聚合温度 $T_1^\circ\text{C}$ ，在以上所述聚合引发剂的半衰期的 10% 以上的时间进行聚合时，也可以在聚合结束之前一直维持温度 $T_2^\circ\text{C}$ ，但要得到高透过性的光学部件，最好升温到比 $T_1^\circ\text{C}$ 高的温度后，结束聚合。升温时的温度最好是满足上述关系式的 $T_2^\circ\text{C}$ ，更优选的温度范围也如上述，温度 $T_2^\circ\text{C}$ 的保持时间的优选范围也如上述。

在本实施方式中，作为聚合性单体，在使用沸点 $T_b^\circ\text{C}$ 的甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 时，作为十小时半衰期温度大于 $(T_b - 20)^\circ\text{C}$ 的聚合引发剂，在上述所示的聚合引发剂中，PBD 及 PHV 适合。例如，在作为聚合性单体使用 MMA、作为聚合引发剂使用 PBD 时，最好将初期聚合温度维持在 $100\sim 110^\circ\text{C}$ 48~72 小时，然后升温到 $120\sim 140^\circ\text{C}$ ，聚合 24~48 小时；作为聚合引发剂使用 PHV 时，最好将初期聚合温度维持在 $100\sim 110^\circ\text{C}$ 4~24 小时，然后升温到 $120\sim 140^\circ\text{C}$ ，聚合 24~48 小时。另外，可以间断地进行升温，也可以连续地升温，但升温所用时间越短越好。

在上述第 2 工序中，如日本特开平 9-269424 号公报中记载，也可以加压进行聚合，或如 WO93/08488 号公报中记载，也可以减压进行聚合。通过上述操作，能够提高在聚合性单体的沸点附近的温度、即满足上述关系式的 $T_1^\circ\text{C}$ 及 $T_2^\circ\text{C}$ 中聚合的聚合效率。

在本实施方式的另一例中，在维持成满足以下关系式的温度 T_1 °C后，能够利用升温到满足以下关系式的温度 T_2 °C的聚合条件，实施第2工序。

$$T_b \leq T_1 < T_g$$

$$T_g \leq T_2 \leq (T_g + 30)$$

此外，在本实施方式的其他例中，使用十小时半衰期温度大于上述聚合性单体的沸点的聚合引发剂，利用在满足以下关系式的初期聚合温度 T_1 °C中、以该聚合引发剂的半衰期的25%以上的时间进行聚合的聚合条件，能够实施第2工序。

$$T_b \leq T_1 < T_g$$

在上述第2工序中，当在加压状态下进行聚合（以下，在加压状态下进行的聚合称为“加压聚合”）时，最好在夹具的中空部插入形成注入有上述单体的包层部的圆筒管，在被夹具支承的状态下进行聚合。当在形成包层部的结构体的中空部中进行加压聚合时，该结构体呈被插入上述夹具的中空部的状态，夹具抑制该结构体的形状因加压而变形。此外，随着加压聚合的进行，形成芯部的区域有收缩的倾向，但是，由于上述结构体在被插入在上述夹具的状态下以非紧密结合的状态被支承着，所以，上述结构体同样能够缓和形成芯部的区域的收缩，能够减少形成芯部的区域的收缩引发的空隙。因此，能够减少预制棒的形状变化及空隙发生，有助于塑料光学部件的生产性的提高。特别是在制作折射率分布型的塑料光学部件时，能够通过抑制预制棒的形状变化，均匀保持折射率分布，能够高生产性地制作具有良好的光传输特性的塑料光学部件。

上述夹具是具有可插入上述结构体的中空部的形状，该中空部最好具有与上述结构体类似的形状。在本实施方式中，形成包层部的结构体由于是圆筒管，所以上述夹具最好也是圆筒形状。夹具，在加压聚合中抑制上述圆筒管变形的同时，随着加压聚合深入，支承成能缓

和形成芯部的区域的收缩。上述圆筒管以紧密结合的状态被夹具支承时，如上所述，不能通过圆筒管缓和形成芯部的区域的收缩，容易在中央部产生空隙。因此，夹具最好具有比形成上述包层部的圆筒管的外径大的直径的中空部，以非紧密结合状态支承形成包层部的圆筒管。

上述夹具的中空部，最好具有比形成上述包层部的圆筒管的外径大 0.1%~40% 的直径，更优选具有大 10%~20% 的直径。在本实施方式中，上述夹具是圆筒形状，所以上述夹具的内径优选比形成上述包层部的圆筒管的外径大 0.1%~40%，更优选大 10%~20%。

能够以插入在上述夹具的中空部的状态，在聚合容器内配置形成上述包层部的圆筒管。在聚合容器内，形成上述包层部的圆筒管，优选将圆筒管的高度方向垂直设置。以被上述夹具支承的状态将形成上述包层部的圆筒管配置在聚合容器内后，对上述聚合容器内加压。优选用氮等惰性气体加压聚合容器内部，并在惰性气体环境下进行加压聚合。关于聚合时加压的优选范围，因所使用的单体而异，但聚合时的压力，一般优选在 0.2~1.0MPa 范围。此外，聚合时间一般优选在 24~96 小时。也可以在加热下进行聚合，一般聚合温度优选在 90~140℃。

通过加压聚合制造的预制棒，即使在接触夹具的内壁时，最好也能够迅速从夹具中剥离取出，以提高生产性。为迅速取出预制棒，优选在构成上述夹具的中空部的内面、或上述夹具的中空部和插入该中空部中的上述构成体之间的空隙部上，形成结合防止层或润滑层。上述结合防止层及润滑层，为了不腐蚀形成包层部的结构体，必须是相对于形成包层部的结构体具有惰性。可以通过在夹具的内面实施硅烷处理，或通过实施聚四氟乙烯涂层等形成上述结合防止层。此外，在将形成包层部的圆筒管插入夹具的中空部后，通过向形成在该圆筒管和夹具的内面的之间的空隙部注入流体，可形成上述润滑层。作为上

述流体,使用相对于构成形成包层部的圆筒管的聚合物具有惰性的物质。上述流体的沸点,最好不小于构成形成包层部的圆筒管的聚合物的(T_g (玻璃转变点)+30)°C。其中,优选将硅油等用于润滑层。

关于上述夹具的材料,只要是能耐上述压力的材料即可,不特别限定,虽然也可以优选使用玻璃等,但作为更优选的材料,例如有不锈钢、钛合金、铝合金等。

由上述工序得到的预制棒,通过在上述第2工序控制聚合温度,具有均匀的折射率分布及充分的光透过性,同时能够抑制气泡及微细空隙等的发生。因此,能够以较高的利用率从上述预制棒稳定地获得塑料光传输体。

在第3工序中,通过加工在第2工序中制作的预制棒,能够得到所要求的光传输体。例如,通过切割预制棒能够得到平板状的透镜,通过熔融延伸能够得到塑料光纤。特别是在预制棒的形成芯部的区域具有折射率分布时,能够高生产性且稳定地制造具有均匀光传输性能的塑料光纤。

关于延伸,例如优选使预制棒通过加热炉(例如圆筒状的加热炉)等的内部进行加热,在熔融后,接着连续进行拉伸纺丝。在上述第1及/或第2的工序中,如果使用降低了水分量的聚合性单体或聚合引发剂,能够显著降低残留在预制棒内部的水分。因此,即使为拉伸而加热,也能够蒸发残留在内部的水分,降低产生气泡的频率。结果,能够从上述预制棒以高利用率稳定地制造塑料光纤。特别是,当形成芯部的区域具有折射率分布时,能够高生产性地制造具有均匀光传输性能的塑料光纤。

拉伸时的加热温度可根据预制棒的材质等适当确定,但一般优选在180~250°C。拉伸条件(拉伸温度等)可以根据所得预制棒的内径、所要求的塑料光纤的直径、以及所用材料等适当确定。特别是在折射率分布型光纤中,由于具有折射率从其截面的中心方向朝圆周变

化的结构，为不破坏该分布，需要均匀加热且拉伸纺丝。因此，在预制棒的加热中，优选使用可在截面方向均匀加热预制棒的圆筒形状的加热炉等，并且，优选使用具有能够使中心位置保持固定的调芯结构的拉伸纺丝装置进行拉伸纺丝。此外，如日本特开平 7-234322 号公报中记载，为了使熔融的塑料定向，丝线张力可以设定在不小于 10g，或如日本特开平 7-234324 号公报中记载，为了不在熔融拉伸后残留变形，优选设定在不大于 100g。此外，如日本特开平 8-106015 号公报中记载，也可以使用在拉伸时实施预加热工序的方法等。

关于用上述方法得到的纤维，如日本特开平 7-244220 号公报中记载，通过规定得到的线材的断裂延伸率及硬度，能够改进纤维的弯曲及侧压特性。

经过第 3 工序制造的塑料光纤，能够直接用于多种用途。此外，以保护或加强的目的，能够以在其外侧具有被覆层的形式、具有纤维层的形式、及 / 或多根纤维捆扎的形式，用于多种用途。

关于被覆工序，例如，当在纤维线材上设置被覆层时，使纤维线材通过具有可通过纤维线材的孔的对置的模子，在对置的模子之间充满熔融的被覆用树脂，通过在模子之间移动纤维线材，实施被覆工序。为防止在弯曲时对内部的光纤施加应力，被覆层最好不与纤维线材熔接。此外，在被覆工序，纤维线材通过与熔融的树脂接触等受到热损伤。为使该热损伤降低到最低程度，最好设定纤维素线的移动速度，并选择作为被覆层能够在低温下熔融的树脂。

另外，能够根据被覆层用树脂的熔融温度和纤维线材的牵引速度、被覆层的冷却温度，调整被覆层的厚度。

此外，作为在纤维上形成被覆层的方法，已知有对涂敷在光学部件上的单体进行聚合的方法、卷附薄膜的方法、在挤压成型的中空管中通过光学部件的方法等。

在将利用本发明的制造方法制造的光学部件用于光纤电缆中来

传输光信号的系统，可由多种发光元件、受光元件、其他光纤、光总线、光星形耦合器、光信号处理装置、连接用光连接器等构成。作为有关此方面的技术，可以使用任何相关的众所周知的技术，例如，除了“塑料光导纤维的基础和实用”（日本NTT公司发行）等之外，可以参考，特开平10-123350号、特开2002-90571号、特开2001-290055号等各公报中记载的光总线，特开2001-74971号、特开2000-32996号、特开2001-74966号、特开2001-74968号、特开2001-318263号、特开2001-311840号等各公报中记载的光分支结合装置；特开2000-241655号公报中等记载的光星形耦合器，特开2002-62457号、特开2002-101044号、特开2001-305395号等各公报中记载的光信号传输装置和光数据总线系统，特开2002-23011号公报等中记载的光信号处理装置，特开2001-86537号公报等中记载的光信号交叉连接系统，特开2002-26815号公报等中记载的光传输系统，特开2001-339554号、特开2001-339555号等各公报中记载的多功能系统等。

实施例

以下，通过实施例更具体地说明本发明。以下实施例中所示的材料、试剂、比例、操作等，在不脱离本发明精神的范围内，可以适当变更。因此，本发明的范围不局限于以下所示的具体例。

例1

甲基丙烯酸酯（MMA）

在含有微量p-羟基苯甲酸的市售的10升MMA（水分0.78%）中，投入分子筛（0.5nm，日本关东化学公司制）300g，塞栓密封，静放2天。然后，在50~60℃加热上部澄清的MMA，进行减压蒸馏，去除p-羟基苯甲酸，得到水分量为0.008%的MMA。另外，使用日本京都电子工业（株）制MKC510-N，用卡尔·费希尔法测量。以下相同。

（过氧化苯甲酰的精制）

在三氯甲烷中溶解市售的过氧化苯甲酰（含水分25%），注入到甲醇中进行再结晶。过滤得到的结晶，再次溶于三氯甲烷中，在甲醇中再结晶，然后在进一步减压的条件下干燥过滤得到的结晶3天。得到的过氧化苯甲酰的水分量为0.51%。

塑料光纤的制作

在具有与预定的预制棒的外径对应的内径、且具有足够刚性的内径22mm及长600mm的圆筒状聚合容器中，按规定量注入通过上述精制使水分量降低到0.008%的MMA液体。作为聚合引发剂，配入相对于MMA的质量百分比0.5%的、通过上述精制使水分量降低到0.51%的过氧化苯甲酰；作为链移动剂（分子量调整剂），配入相对于MMA的质量百分比0.28%的n-丁基硫醇。

在70℃的热水中放入注入有MMA溶液的聚合容器，一边施加摇动一边进行2小时的预聚合。然后，在70℃下，将该聚合容器保持成水平状态（圆筒的高度方向成水平的状态），一边以3000rpm的转速旋转，进行3小时的加热聚合。之后，在90℃热处理24小时，得到由聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）构成的圆筒管。

然后，在由PMMA构成的圆筒管的中空部，用精度0.2 μm的四氟化乙烯制膜过滤器，过滤芯部原料即通过上述精制使水分量降低到0.008%的MMA和作为折射率调整剂混合相对于MMA的质量百分比为12.5%的二硫苯的溶液，同时直接注入该滤液。作为聚合引发剂，配入相对于MMA的质量百分比为0.016%的二-t-丁基过氧化物（十小时半衰期温度为123.7℃）；作为链移动剂，配入相对于MMA的质量百分比为0.27%的十二烷硫醇。

把由注入该MMA等的PMMA构成的圆筒管，以插入在内径比该PMMA圆筒管的外径大9%左右的玻璃管内的状态，垂直地静置在加压聚合容器中。然后，在将加压聚合容器内置换成氮保护环境后，加压到0.6MPa，如以下的图1所示，相对于MMA的沸点 T_b （100℃），

按 $(T_b - 10)^\circ\text{C}$ 以上且 PMMA 的玻璃转移温度 ($T_g: 110^\circ\text{C}$) 以下的 100°C ，加热聚合 48 小时。然后，维持加压状态的同时，在 PMMA 的 $T_g^\circ\text{C}$ 以上且 $(T_g + 40)^\circ\text{C}$ 以下的 120°C ，进行 24 小时加热聚合，得到预制棒。

另外， 100°C 时的二-*t*-丁基过氧化物的半衰期为 180 小时， 120°C 时的半衰期为 15 小时。

在得到的预制棒中，没有混入由聚合结束时的体积收缩产生的气泡。通过 230°C 的热延伸拉伸该预制棒，制造直径大约 $700\sim 800\ \mu\text{m}$ 的塑料光纤。在该拉伸工序，在预制棒中未发现气泡的产生，能够稳定地获得 300m 的纤维。在测量得到的纤维的传输损失值时，在波长 650nm 时，为 $65\text{dB} / \text{km}$ 。此外，在测量得到的纤维 100m 的传输频带时，为 1.5GHz。

例2

利用除了在 120°C 聚合 48 小时外、其它与例 1 相同的方法制作光纤。得到的预制棒，通过提高初期的聚合温度，使体积收缩的缓和不完全，由此，拉伸时特别是从预制棒上部产生气泡。

例3

利用除了将初期的聚合温度设定在比 (MMA 的沸点 $T_b - 10)^\circ\text{C}$ 低的 85°C 以外、其它与例 1 相同的方法制作光纤。得到的纤维的传输损失值，在波长 650nm 时，为 $200\ \text{dB} / \text{km}$ 。

例4

利用除了作为聚合芯部时的聚合引发剂使用其十小时半衰期温度比 (MMA 的沸点 $T_b - 20)^\circ\text{C}$ 低的 BPO (十小时半衰期温度为 73.6°C) 以外、其它与例 1 相同的方法制作光纤。在预制棒的聚合阶段，气泡混入芯部，即使在拉伸时，也明显产生气泡。

例5

利用除了将初期聚合温度设定在 100°C 、维持该温度不升温地保

持180小时进行聚合以外、其它与例1相同的方法制作光纤。得到的纤维的传输损失值，在波长650nm时，为300 dB / km。

例6

利用除了以 T_2 时的聚合温度超过 $(T_g+50)^\circ\text{C}$ 的温度进行聚合(T_1 满足关系式)以外、其它与例1相同的方法制作光纤。首先，在结束芯部聚合的阶段，预制棒有时会变形或因劣化而变色，有时不能实施拉伸工序，有时传输损失稍微增加。此外，急速提高在 T_2 的聚合温度，加上产生折射率调整剂的扩散，预制棒状态下的折射率分布均匀化，传输频带为500MHz·100m。

例7

利用除了作为夹具使用内径比由PMMA构成的圆筒管的外径大60%的玻璃管以外、其它与例1相同的方法试制光纤。得到的预制棒，由于体积收缩的应答和加压，出现预制棒的中心轴相对于预制棒直径最大偏向60%的形状变化(翘曲)。在拉伸工序，通过调芯控制制作光纤，但生产效率与例1相比有些降低(得到直径为700~800mm的塑料光纤250m)。

例8

利用除了不使用夹具进行聚合以外、其它与与例1相同的方法试制光纤。在得到的预制棒中，由于体积收缩的应答和聚合时的加压，发现预制棒的中心轴相对于预制棒直径接近偏向100%的形状变化(翘曲)。在拉伸工序，通过调芯控制制作光纤，但生产效率与例1相比有些降低(得到直径为700~800mm的塑料光纤100m)。

例9

在制作由PMMA构成的圆筒管时，作为聚合容器使用玻璃管，在聚合结束时从玻璃管不取下由PMMA构成的圆筒管，在紧密接合地支承在该玻璃管的状态下，利用与例1相同的方法试制光纤。

得到的预制棒，具有优良的尺度稳定性，但在聚合结束时，在芯

部区域的中心部的收缩应答显著，预制棒纵向的上部30%~40%的芯部区域形成收缩空洞，结果大大损失能够通过拉伸处理形成纤维的预制棒区域。在通过220℃热拉对所得的预制棒进行拉丝时，只能得到200m长的直径为700~800mm的塑料光纤。

例10

利用除了在进行加压聚合时向由PMMA构成的圆筒管与作为夹具的玻璃管之间的空隙部充填硅油（日本信越化学公司的KF-96）来形成防止接合层以外、其它与例1相同的方法试制光纤。在例1中，预制棒和玻璃管的接触部位紧密接合，剥离困难，有时也产生在拉伸工序中不能使用的区域，但是，通过作为防止接合层填满硅油，便于取出，进一步提高生产性。

例11

利用除了不进行过氧化苯甲酰的精制以外、其它与例1同样的方法试制塑料光纤。在拉伸操作中，两次（220m及250m拉伸点）观察到纤维的线径在550 μ m~1200 μ m瞬间变动的现象。在切断该部分调查截面时，发现气泡形成的空洞。得到的纤维长200m。此外，该光纤的传输损失为210 dB / km。

例12

利用除了不进行MMA的分子筛处理及过氧化苯甲酰的精制以外、其它与例1相同的方法试制光纤。在得到的预制棒中，从纵向中间到上部，直径0.5mm~3mm的气泡多发生在芯层和包层的界面附近。在拉伸该预制棒时，从75m处的拉伸点，纤维的线径开始产生大的变动，在190m处纤维断裂。在所得的纤维中，分散存在多个空洞，作为光纤能够使用的范围达不到50m。在测得此范围的传输损失为1500dB / km，严重恶化，认为存在由肉眼难于确认的微细空洞造成的缺陷。

本发明能够用于塑料光学部件的制作。根据本发明的制造方法，

能够稳定地制作具有良好性能的光学部件，有助于提高塑料光学部件的生产性。

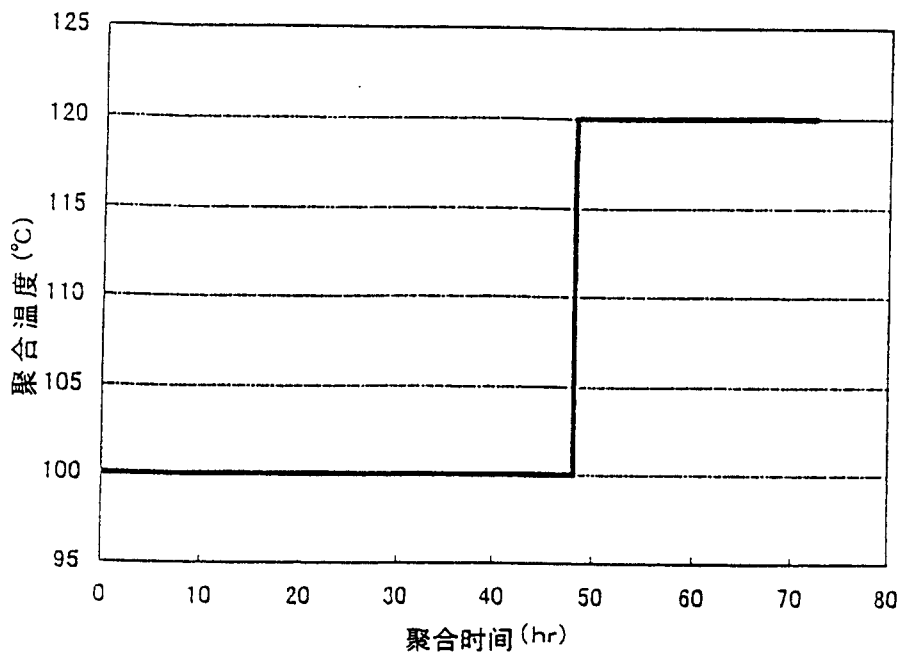


图1