



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116547347 A

(43) 申请公布日 2023.08.04

(21) 申请号 202180081757.6

(22) 申请日 2021.11.01

(30) 优先权数据

2020-208204 2020.12.16 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.06.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/040296 2021.11.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/130808 JA 2022.06.23

(71) 申请人 住友电气工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 浜洼胜史 德田千明

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

专利代理师 常海涛 金小芳

(51) Int.Cl.

G08K 9/04 (2006.01)

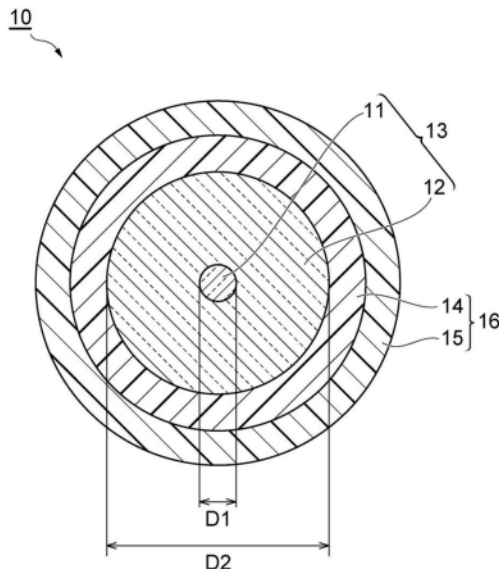
权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

树脂组合物、光纤的次级被覆材料、光纤以及光纤的制造方法

(57) 摘要

一种树脂组合物,含有:光聚合性化合物、光聚合引发剂、以及具有紫外线固化性的官能团的表面修饰无机氧化物粒子,以构成所述表面修饰无机氧化物粒子的有机成分的总量为基准,所述有机成分中的化学吸附成分的含量大于70质量%。



1. 一种树脂组合物, 含有:

光聚合性化合物、光聚合引发剂、以及具有紫外线固化性的官能团的表面修饰无机氧化物粒子,

以构成所述表面修饰无机氧化物粒子的有机成分的总量为基准, 所述有机成分中的化学吸附成分的含量大于70质量%。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中,

所述官能团是选自由丙烯酰基、甲基丙烯酰基及乙烯基组成的组中的至少1种基团。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的树脂组合物, 其中,

所述表面修饰无机氧化物粒子的平均一次粒径为100nm以下。

4. 根据权利要求1至权利要求3中任一项所述的树脂组合物, 其中,

以所述树脂组合物的总量为基准, 所述表面修饰无机氧化物粒子的含量为1质量%以上60质量%以下。

5. 一种光纤的次级被覆材料, 包含权利要求1至权利要求4中任一项所述的树脂组合物。

6. 一种光纤, 具备:

含有芯部和包层的玻璃纤维、

与所述玻璃纤维接触并被覆所述玻璃纤维的初级树脂层、以及被覆所述初级树脂层的次级树脂层,

所述次级树脂层包含权利要求1至权利要求4中任一项所述的树脂组合物的固化产物。

7. 一种光纤的制造方法, 包括:

将权利要求1至权利要求4中任一项所述的树脂组合物涂布在由芯部和包层构成的玻璃纤维的外周的涂布工序; 以及

在所述涂布工序之后通过照射紫外线使所述树脂组合物固化的固化工序。

树脂组合物、光纤的次级被覆材料、光纤以及光纤的制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及树脂组合物、光纤的次级被覆材料、光纤以及光纤的制造方法。

[0002] 本申请要求基于2020年12月16日提出的日本申请第2020-208204号的优先权，并且援引了所述日本申请中记载的全部记载内容。

背景技术

[0003] 光纤具有用于保护作为光传输体的玻璃纤维的被覆树脂层。被覆树脂层通常具备初级树脂层和次级树脂层。为了减小对光纤施加侧压时发生的微小弯曲所引起的传输损耗的增加，要求光纤具有优异的侧压特性。

[0004] 在专利文献1中，研究了通过在被覆树脂层的最外层含有填料，从而提高光纤的侧压特性。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1：日本特开2014-219550号公报

发明内容

[0008] 本公开的一个方式涉及的树脂组合物含有：光聚合性化合物、光聚合引发剂、以及具有紫外线固化性的官能团的表面修饰无机氧化物粒子，以构成表面修饰无机氧化物粒子的有机成分的总量为基准，有机成分中的化学吸附成分的含量大于70质量%。

[0009] 本公开的一个方式涉及的光纤的次级被覆材料包含上述树脂组合物。

[0010] 本公开的一个方式涉及的光纤具备：含有芯部和包层的玻璃纤维、与玻璃纤维接触并被覆玻璃纤维的初级树脂层、以及被覆初级树脂层的次级树脂层，次级树脂层包含上述树脂组合物的固化产物。

[0011] 本公开的一个方式涉及的光纤的制造方法包括：将上述树脂组合物涂布在由芯部和包层构成的玻璃纤维的外周的涂布工序；以及在涂布工序之后通过照射紫外线使树脂组合物固化的固化工序。

附图说明

[0012] [图1]图1是示出本实施方式涉及的光纤的一个例子的示意性剖面图。

具体实施方式

[0013] [本公开所要解决的课题]

[0014] 含有填料的次级树脂层的杨氏模量高，因此难以受到侧压的影响，但是韧性倾向于降低。因此，要求次级树脂层在维持高杨氏模量的同时韧性优异。

[0015] 本公开的目的在于提供可以形成能够兼具高杨氏模量和优异的韧性的树脂层的树脂组合物、以及具备由该树脂组合物形成的次级树脂层的光纤。

[0016] [本公开的效果]

[0017] 根据本公开,能够提供可以形成能够兼具高杨氏模量和优异的韧性的树脂层的树脂组合物、以及具备由该树脂组合物形成的次级树脂层的光纤。

[0018] [本公开的实施方式的说明]

[0019] 首先,列举本公开的实施方式的内容并进行说明。本公开的一个方式涉及的树脂组合物含有:光聚合性化合物、光聚合引发剂、以及具有紫外线固化性的官能团的表面修饰无机氧化物粒子,以构成表面修饰无机氧化物粒子的有机成分的总量为基准,有机成分中的化学吸附成分的含量大于70质量%。

[0020] 在这样的树脂组合物中,通过使用以构成表面修饰无机氧化物粒子的有机成分的总量为基准,有机成分中的化学吸附成分的含量大于70质量%的上述表面修饰无机氧化物粒子,可以形成能够兼具高杨氏模量和优异的韧性的树脂层。

[0021] 从能够进一步兼具高杨氏模量和优异的韧性的观点来看,上述官能团可以是选自丙烯酰基、甲基丙烯酰基及乙烯基组成的组中的至少1种基团。

[0022] 从能够进一步兼具高杨氏模量和优异的韧性的观点来看,上述表面修饰无机氧化物粒子的平均一次粒径可以为100nm以下。

[0023] 从能够进一步兼具高杨氏模量和优异的韧性的观点来看,以上述树脂组合物的总量为基准,上述表面修饰无机氧化物粒子的含量可以为1质量%以上60质量%以下。

[0024] 本公开的一个方式涉及的光纤的次级被覆材料包含上述树脂组合物。通过使用这样的光纤的次级被覆材料,可以制作侧压特性和韧性优异的光纤。

[0025] 本公开的一个方式涉及的光纤具备:含有芯部和包层的玻璃纤维、与玻璃纤维接触并被覆该玻璃纤维的初级树脂层、以及被覆初级树脂层的次级树脂层,次级树脂层包含上述树脂组合物的固化产物。这样的光纤通过具备包含上述树脂组合物的固化产物的次级树脂层,从而侧压特性和韧性优异。

[0026] 本公开的一个方式涉及的光纤的制造方法包括:将上述树脂组合物涂布在由芯部和包层构成的玻璃纤维的外周的涂布工序;以及在涂布工序之后通过照射紫外线使树脂组合物固化的固化工序。由此,可以制作侧压特性和韧性优异的光纤。

[0027] [本公开的实施方式的详细情况]

[0028] 根据需要参照附图对本实施方式涉及的树脂组合物和光纤的具体例进行说明。需要说明的是,本公开不限于这些示例,而是由权利要求书所表示,并且意图包括与权利要求书等同的意义和范围内的所有变化。在以下的说明中,在附图的说明中对相同的要素标注相同的符号,并且省略重复的说明。

[0029] <树脂组合物>

[0030] 本实施方式涉及的树脂组合物含有:光聚合性化合物、光聚合引发剂、以及具有紫外线固化性的官能团的表面修饰无机氧化物粒子。

[0031] (光聚合性化合物)

[0032] 从调节杨氏模量的观点来看,本实施方式涉及的光聚合性化合物可以包含氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。需要说明的是,本实施方式涉及的光聚合性化合物不包含具有紫外线固化性的官能团的表面修饰无机氧化物粒子。

[0033] 作为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,可以使用由多元醇化合物、多异氰酸酯化合物、

以及含羟基的(甲基)丙烯酸酯化合物进行反应而得到的反应产物。这样的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯具有基于多元醇化合物和多异氰酸酯化合物的反应的氨基甲酸酯结构和与该氨基甲酸酯结构的末端键合的(甲基)丙烯酰基。这里,(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯或与其相对应的甲基丙烯酸酯。对于(甲基)丙烯酸也是同样的。

[0034] 作为多元醇化合物,例如可以列举出:聚四亚甲基二醇、聚丙二醇以及双酚A-环氧乙烷加成二醇。作为多异氰酸酯化合物,例如可以列举出:2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯以及二环己基甲烷4,4'-二异氰酸酯。作为含羟基的(甲基)丙烯酸酯化合物,例如可以列举出:(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丁酯、1,6-己二醇单(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯以及三丙二醇单(甲基)丙烯酸酯。

[0035] 从调节树脂层的杨氏模量的观点来看,多元醇化合物的数均分子量(Mn)优选为300以上4000以下、更优选为400以上3000以下、进一步优选为500以上2500以下。多元醇化合物的Mn也可以为2000以下、1500以下或1000以下。

[0036] 作为合成氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯时的催化剂,通常使用有机锡化合物。作为有机锡化合物,例如可以列举出:二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、马来酸二丁基锡、双(巯基乙酸2-乙基己酯)二丁基锡、双(巯基乙酸异辛酯)二丁基锡以及氧化二丁基锡。从易得性和催化剂性能的观点来看,优选使用二月桂酸二丁基锡或二乙酸二丁基锡作为催化剂。

[0037] 在合成氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯时也可以使用碳原子数为5以下的低级醇。作为低级醇,例如可以列举出:甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-2-丙醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、2-甲基-2-丁醇、3-甲基-2-丁醇以及2,2-二甲基-1-丙醇。

[0038] 从调节杨氏模量的观点来看,本实施方式涉及的光聚合性化合物也可以包含环氧(甲基)丙烯酸酯。作为环氧(甲基)丙烯酸酯,例如可以列举出脂肪族环氧(甲基)丙烯酸酯和芳香族环氧(甲基)丙烯酸酯。脂肪族环氧(甲基)丙烯酸酯是指不具有芳香环的环氧(甲基)丙烯酸酯,芳香族环氧(甲基)丙烯酸酯是指具有芳香环的环氧(甲基)丙烯酸酯。

[0039] 作为脂肪族环氧(甲基)丙烯酸酯,可以使用由具有2个以上缩水甘油基的脂肪族环氧化合物和(甲基)丙烯酸等具有(甲基)丙烯酰基的化合物进行反应而得到的反应产物。

[0040] 从进一步提高树脂层的韧性的观点来看,脂肪族环氧(甲基)丙烯酸酯优选具有环氧乙烷基或环氧丙烷基。作为脂肪族环氧(甲基)丙烯酸酯,例如可以列举出:丙二醇二缩水甘油醚的(甲基)丙烯酸加成物、聚丙二醇二缩水甘油醚的(甲基)丙烯酸加成物、乙二醇二缩水甘油醚的(甲基)丙烯酸加成物以及聚乙二醇二缩水甘油醚的(甲基)丙烯酸加成物。

[0041] 作为脂肪族环氧(甲基)丙烯酸酯的市售产品,例如可以列举出共荣社化学株式会社制造的商品名“Epoxy Ester 40EM”、“Epoxy Ester70PA”、“Epoxy Ester 200PA”以及“Epoxy Ester 80MFA”。

[0042] 作为芳香族环氧(甲基)丙烯酸酯,可以使用由具有2个以上缩水甘油基的芳香族环氧化合物和(甲基)丙烯酸等具有(甲基)丙烯酰基的化合物进行反应而得到的反应产物。作为芳香族环氧(甲基)丙烯酸酯,例如可以列举出双酚A二缩水甘油醚的(甲基)丙烯酸加成物。作为芳香族环氧(甲基)丙烯酸酯的市售产品,例如可以列举出大阪有机化学工业株

式会社制造的商品名“Viscoat#540”。

[0043] 从通过对树脂层赋予挠性而能够进一步兼具高杨氏模量和优异的韧性的观点来看,以光聚合性化合物的总量为基准,环氧(甲基)丙烯酸酯的含量优选为10质量%以上70质量%以下、更优选为20质量%以上60质量%以下、进一步优选为30质量%以上50质量%以下。

[0044] 本实施方式涉及的光聚合性化合物可以包含除氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯和环氧(甲基)丙烯酸酯以外的光聚合性化合物(以下称为“单体”)。

[0045] 作为单体,可以列举出具有1个光聚合性基团的单官能单体和具有2个以上光聚合性基团的多官能单体。这些单体可以单独使用1种、也可以2种以上组合使用。

[0046] 作为单官能单体,例如可以列举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯、丙烯酸3-苯氧基苄酯、苯氧基乙二醇丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇丙烯酸酯、丙烯酸4-叔丁基环己醇酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、壬基苯酚聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、壬基苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等(甲基)丙烯酸酯系单体;(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸二聚物、(甲基)丙烯酸羧基乙酯、(甲基)丙烯酸羧基戊酯、 ω -羧基-聚己内酯(甲基)丙烯酸酯等含羧基的单体;N-(甲基)丙烯酰基吗啉、N-乙基吡咯烷酮、N-乙基己内酰胺、N-丙烯酰基哌啶、N-甲基丙烯酰基哌啶、N-(甲基)丙烯酰基吡咯烷、3-(3-吡啶基)丙基(甲基)丙烯酸酯、环三羟甲基丙烷甲缩醛丙烯酸酯等含杂环的单体;马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺等马来酰亚胺系单体;(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-己基(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基丙烷(甲基)丙烯酰胺等酰胺系单体;(甲基)丙烯酸氨基乙酯、(甲基)丙烯酸氨基丙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸叔丁基氨基乙酯等(甲基)丙烯酸氨基烷基酯系单体;N-(甲基)丙烯酰氧基亚甲基琥珀酰亚胺、N-(甲基)丙烯酰基-6-氧基六亚甲基琥珀酰亚胺、N-(甲基)丙烯酰基-8-氧基八亚甲基琥珀酰亚胺等琥珀酰亚胺系单体。

[0047] 作为多官能单体,例如可以列举出:乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚A的环氧烷加成物的二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、羟基新戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,14-十四烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,16-十六烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,20-二十烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、异戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、3-乙基-1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚A的EO加成物二(甲基)丙烯酸酯等具有2个可聚合基团的单体;以及三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基辛烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲

基丙烷聚丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚乙氧基聚丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三[(甲基)丙烯酰氧基乙基]异氰脲酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇聚乙氧基四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇聚丙氧基四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯以及己内酯改性三[(甲基)丙烯酰氧基乙基]异氰脲酸酯等具有3个以上可聚合基团的单体。

[0048] (光聚合引发剂)

[0049] 作为光聚合引发剂,可以从公知的自由基光聚合引发剂当中适当地选择并使用。作为光聚合引发剂,例如可以列举出:1-羟基环己基苯基酮(Omnirad 184,IGM Resins公司制)、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-丙烷-1-酮(Omnirad 907,IGM Resins公司制)、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(Omnirad TPO,IGM Resins公司制)以及双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(Omnirad 819,IGM Resins公司制)。

[0050] 以光聚合性化合物的总量为基准,光聚合引发剂的含量优选为0.2质量%以上6.0质量%以下、更优选为0.4质量%以上3.0质量%以下、进一步优选为0.6质量%以上2.0质量%以下。

[0051] (表面修饰无机氧化物粒子)

[0052] 本实施方式涉及的表面修饰无机氧化物粒子在表面具有紫外线固化性的官能团。表面修饰无机氧化物粒子由于具有紫外线固化性的官能团,因此可以与氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯等光聚合性化合物形成共价键。从能够进一步兼具高杨氏模量和优异的韧性的观点来看,紫外线固化性的官能团优选为丙烯酰基、甲基丙烯酰基或乙烯基。

[0053] 本实施方式涉及的表面修饰无机氧化物粒子可以通过利用具有紫外线固化性的官能团的硅烷化合物处理无机氧化物粒子的表面,以在无机氧化物粒子的表面导入紫外线固化性的官能团而得到。即,本实施方式涉及的表面修饰无机氧化物粒子由无机成分和有机成分构成。

[0054] 有机成分是来自具有紫外线固化性的官能团的硅烷化合物的成分,是通过无机氧化物粒子的表面处理而形成在无机氧化物粒子的表面的表面修饰成分。有机成分包含:通过分子间力附着在无机氧化物粒子上的物理吸附成分、和与无机氧化物粒子化学键合的化学吸附成分。在本实施方式涉及的表面修饰无机氧化物粒子中,以有机成分的总量(修饰无机氧化物粒子的表面的表面修饰成分的总量)为基准,有机成分中的化学吸附成分的含量大于70质量%。通过使用这样的表面修饰无机氧化物粒子,可以形成能够兼具高杨氏模量和优异的韧性的树脂层。从能够进一步兼具高杨氏模量和优异的韧性的观点来看,以构成表面修饰无机氧化物粒子的有机成分的总量为基准,有机成分中的化学吸附成分的含量优选为71质量%以上、更优选为73质量%以上、进一步优选为75质量%以上。从同样的观点来看,以构成表面修饰无机氧化物粒子的有机成分的总量为基准,有机成分中的化学吸附成分的含量也可以为80质量%以上、85质量%以上、90质量%以上或95质量%以上。

[0055] 作为具有紫外线固化性的官能团的硅烷化合物,例如可以列举出:3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧

基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、8-甲基丙烯酰氧基辛基三甲氧基硅烷、8-丙烯酰氧基辛基三甲氧基硅烷、7-辛烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷以及乙烯基三乙氧基硅烷。

[0056] 作为无机氧化物粒子,从在树脂组合物中的分散性优异且容易形成平滑的树脂层的观点来看,优选含有选自二氧化硅(silica)、二氧化锆(zirconia)、氧化铝(alumina)、氧化镁(magnesia)、氧化钛(titania)、氧化锡及氧化锌组成的组中的至少1种。从廉价性优异、容易进行表面处理、具有紫外线透过性、容易对树脂层赋予适度硬度等观点来看,更优选使用二氧化硅粒子作为无机氧化物粒子。

[0057] 本实施方式涉及的表面修饰无机氧化物粒子可以分散在分散介质中。通过使用分散在分散介质中的表面修饰无机氧化物粒子,可以使无机氧化物粒子均匀地分散在树脂组合物中,从而能够提高树脂组合物的保存稳定性。作为分散介质,只要其不妨碍树脂组合物的固化,则没有特别地限定。分散介质可以为反应性的分散介质、也可以为非反应性的分散介质。

[0058] 作为反应性的分散介质,可以使用(甲基)丙烯酰基化合物、环氧化合物等单体。作为(甲基)丙烯酰基化合物,例如可以列举出:1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、EO改性双酚A二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、PO改性双酚A二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、丙二醇二缩水甘油醚的(甲基)丙烯酸加成物、三丙二醇二缩水甘油醚的(甲基)丙烯酸加成物、以及丙三醇二缩水甘油醚的(甲基)丙烯酸加成物。

[0059] 作为非反应性的分散介质,可以使用甲基乙基酮(MEK)等酮类溶剂;甲醇(MeOH)、丙二醇单甲醚(PGME)等醇类溶剂;或者丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)等酯类溶剂。在非反应性的分散介质的情况下,可以在将分散在分散介质中的表面修饰无机氧化物粒子和基础树脂(除表面修饰无机氧化物粒子以外的树脂组合物)混合后,除去分散介质的一部分,从而制备树脂组合物。从能够进一步提高构成表面修饰无机氧化物粒子的有机成分中的化学吸附成分的含量的观点来看,作为分散介质,优选使用醇类溶剂、更优选使用甲醇。

[0060] 分散在分散介质中的表面修饰无机氧化物粒子在树脂组合物固化后依然以分散的状态存在于树脂层中。在使用反应性的分散介质的情况下,表面修饰无机氧化物粒子与分散介质一起混合在树脂组合物中,并且在保持分散状态的情况下进入到树脂层中。在使用非反应性的分散介质的情况下,分散介质的至少一部分从树脂组合物中挥发并消失,但是表面修饰无机氧化物粒子依然以分散状态残留在树脂组合物中,并以分散的状态存在于固化后的树脂层中。在利用电子显微镜进行观察的情况下,存在于树脂层中的表面修饰无机氧化物粒子以一次粒子分散的状态被观察到。

[0061] 利用X射线小角散射法测定包含表面修饰无机氧化物粒子的分散介质,在没有测到凝聚的粒子的情况下,可以认为表面修饰无机氧化物粒子以一次粒子进行分散。从能够进一步兼具树脂层的高杨氏模量和优异的韧性的观点来看,表面修饰无机氧化物粒子的平均一次粒径优选为100nm以下、更优选为50nm以下、进一步优选为40nm以下、特别优选为30nm以下。表面修饰无机氧化物粒子的平均一次粒径可以为1nm以上、2nm以上、或5nm以上。平均一次粒径例如可以利用电子显微镜照片的图像分析、光散射法、BET法等进行测定。平均一次粒径可以根据JIS Z 8827-1、JIS Z 8827-2、JIS Z 8828、或JIS Z 8830中任一项目记

载的方法进行测定。在一次粒子的粒径较小的情况下,分散有表面修饰无机氧化物粒子的一次粒子的分散介质在目视下看起来是透明的。在一次粒子的粒径比较大(40nm以上)的情况下,分散有一次粒子的分散介质看起来是白浊的,但是没有观察到沉淀物。

[0062] 以树脂组合物的总量为基准,表面修饰无机氧化物粒子的含量优选为1质量%以上60质量%以下、更优选为3质量%以上55质量%以下、进一步优选为5质量%以上50质量%以下、特别优选为10质量%以上40质量%以下。当表面修饰无机氧化物粒子的含量为1质量%以上时,容易形成杨氏模量高的树脂层。当表面修饰无机氧化物粒子的含量为60质量%以下时,容易提高树脂组合物的涂布性,容易形成强韧的树脂层。需要说明的是,可以认为树脂组合物的总量与树脂组合物的固化产物的总量相同。以次级树脂层的总量(构成次级树脂层的树脂组合物的固化产物的总量)为基准,表面修饰无机氧化物粒子的含量优选为1质量%以上60质量%以下、更优选为3质量%以上55质量%以下、进一步优选为5质量%以上50质量%以下、特别优选为10质量%以上40质量%以下。

[0063] 构成表面修饰无机氧化物粒子的有机成分的总量可以为 $0.15\text{mg}/\text{m}^2$ 以上、 $0.20\text{mg}/\text{m}^2$ 以上、 $0.25\text{mg}/\text{m}^2$ 以上、或 $0.30\text{mg}/\text{m}^2$ 以上,可以为 $2.5\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、 $2.2\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、 $2.0\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、或 $1.8\text{mg}/\text{m}^2$ 以下。通过使有机成分的总量在上述范围内,容易调节树脂组合物的粘度。有机成分的总量可以根据表面修饰无机氧化物粒子的比表面积和有机成分的比例来计算。比表面积可以通过氮吸附BET法进行测定,有机成分的比例可以通过差热/热重分析(TG/DTA)进行测定。

[0064] (其他成分)

[0065] 树脂组合物也可以进一步含有硅烷偶联剂、流平剂、消泡剂、抗氧化剂、增敏剂等。

[0066] 作为硅烷偶联剂,例如可以列举出:硅酸四甲酯、硅酸四乙酯、巯基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基-乙氧基)硅烷、β-(3,4-环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷、二甲氧基二甲基硅烷、二乙氧基二甲基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-(β-氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(β-氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-氯丙基三甲氧基硅烷、γ-巯基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、双-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]四硫化物、双-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]二硫化物、γ-三甲氧基甲硅烷基丙基二甲基硫代氨甲酰基四硫化物以及γ-三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫化物。

[0067] 本实施方式涉及的树脂组合物可以适用于光纤的次级被覆材料。通过将本实施方式涉及的树脂组合物用于次级树脂层,可以制作侧压特性和韧性优异的光纤。

[0068] <光纤>

[0069] 本实施方式涉及的光纤具备:含有芯部和包层的玻璃纤维、与玻璃纤维接触并被覆该玻璃纤维的初级树脂层、以及被覆初级树脂层的次级树脂层。图1是示出本实施方式涉及的光纤的一个例子的示意性剖面图。光纤10具备:含有芯部11和包层12的玻璃纤维13,以及设置在玻璃纤维13的外周且含有初级树脂层14和次级树脂层15的被覆树脂层16。

[0070] 包层12包围着芯部11。芯部11和包层12主要包含石英玻璃等玻璃,例如,芯部11可以使用添加有锗的石英或纯石英,包层12可以使用纯石英或添加有氟的石英。

[0071] 在图1中,例如,玻璃纤维13的外径(D2)为100 μm 至125 μm 左右,构成玻璃纤维13的芯部11的直径(D1)为7 μm 至15 μm 左右。被覆树脂层16的厚度通常为22 μm 至70 μm 左右。初级树脂层14和次级树脂层15的各层的厚度可以为5 μm 至50 μm 左右。

[0072] 在玻璃纤维13的外径(D2)为125 μm 左右、且被覆树脂层16的厚度为60 μm 以上70 μm 以下的情况下,初级树脂层14和次级树脂层15的各层的厚度可以为10 μm 至50 μm 左右,例如,初级树脂层14的厚度可以为35 μm ,次级树脂层15的厚度可以为25 μm 。光纤10的外径可以为245 μm 至265 μm 左右。

[0073] 在玻璃纤维13的外径(D2)为125 μm 左右、且被覆树脂层16的厚度为27 μm 以上48 μm 以下的情况下,初级树脂层14和次级树脂层15的各层的厚度可以为10 μm 至38 μm 左右,例如,初级树脂层14的厚度可以为25 μm ,次级树脂层15的厚度可以为10 μm 。光纤10的外径可以为179 μm 至221 μm 左右。

[0074] 在玻璃纤维13的外径(D2)为100 μm 左右、且被覆树脂层16的厚度为22 μm 以上37 μm 以下的情况下,初级树脂层14和次级树脂层15的各层的厚度可以为5 μm 至32 μm 左右,例如,初级树脂层14的厚度可以为25 μm ,次级树脂层15的厚度可以为10 μm 。光纤10的外径可以为144 μm 至174 μm 左右。

[0075] 次级树脂层15包含本实施方式涉及的树脂组合物的固化产物。次级树脂层15通过包含本实施方式涉及的树脂组合物的固化产物,可以制作侧压特性和韧性优异的光纤。

[0076] 从进一步提高光纤的侧压特性的观点来看,次级树脂层15的杨氏模量在23 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 优选为1200MPa以上、更优选为1400MPa以上、进一步优选为1600MPa以上。从对次级树脂层赋予适度的韧性的观点来看,次级树脂层的杨氏模量在23 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 优选为3500MPa以下、更优选为3000MPa以下。

[0077] 初级树脂层14例如可以使包含光聚合性化合物、光聚合引发剂以及硅烷偶联剂的树脂组合物固化而形成。初级被覆用的树脂组合物可以使用现有公知的技术。作为光聚合性化合物、光聚合引发剂以及硅烷偶联剂,可以适当地选自上述树脂组合物中所示例的化合物。但是,形成初级树脂层的树脂组合物具有与形成次级树脂层的树脂组合物不同的组成。

[0078] 从抑制光纤中产生空隙的观点来看,初级树脂层14的杨氏模量在23 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 优选为0.04MPa以上1.0MPa以下、更优选为0.05MPa以上0.9MPa以下、进一步优选为0.05MPa以上0.8MPa以下。

[0079] 有时将多条光纤并列,并利用带用树脂一体化而成为光纤带。本公开涉及的树脂组合物也可以用作带用树脂。由此,与光纤同样地可以提高光纤带的侧压特性和韧性。

[0080] <光纤的制造方法>

[0081] 本实施方式涉及的光纤的制造方法包括:将本实施方式涉及的树脂组合物涂布在含有芯部和包层的玻璃纤维的外周的涂布工序;以及在涂布工序之后通过照射紫外线使树脂组合物固化的固化工序。由此,可以制作侧压特性和韧性优异的光纤。需要说明的是,本实施方式涉及的树脂组合物不是直接涂布在玻璃纤维上,而是将初级被覆用的树脂组合物直接涂布在玻璃纤维上。即,在涂布工序中,形成与玻璃纤维接触的初级被覆和利用本实施方式涉及的树脂组合物且不与玻璃纤维接触的次级被覆。

[0082] 实施例

[0083] 以下,示出了使用本公开涉及的实施例和比较例的评价试验结果并对本公开进行更详细的说明。需要说明的是,本公开不限于这些实施例。

[0084] [树脂组合物的制作]

[0085] (氨基甲酸酯丙烯酸酯)

[0086] 作为氨基甲酸酯丙烯酸酯,准备了使Mn为600的聚丙二醇、2,4-甲苯二异氰酸酯及丙烯酸2-羟乙酯反应而得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯。

[0087] (环氧丙烯酸酯)

[0088] 作为环氧丙烯酸酯,准备了Viscoat#540(商品名;大阪有机化学工业株式会社制)。

[0089] (单体)

[0090] 作为单体,准备了丙烯酸异冰片酯(商品名“IBXA”、大阪有机化学工业株式会社制)、丙烯酸2-苯氧基乙酯(商品名“Light Acrylate PO-A”、共荣社化学株式会社制)以及三丙二醇二丙烯酸酯(商品名“TPGDA”、DAICEL-ALLNEX株式会社制)。

[0091] (光聚合引发剂)

[0092] 作为光聚合引发剂,准备了2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(Omnirad TPO)。

[0093] (表面修饰无机氧化物粒子)

[0094] 作为表面修饰无机氧化物粒子,准备了表1所示的包含经3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷表面处理的二氧化硅粒子(表面修饰二氧化硅粒子)的各试验例的二氧化硅溶胶。试验例1~6相当于实施例,试验例7相当于比较例。需要说明的是,表1所示的表面修饰二氧化硅粒子的平均一次粒径根据JIS Z 8830进行测定。

[0095] (树脂组合物)

[0096] 将20质量份的氨基甲酸酯丙烯酸酯、40质量份的环氧丙烯酸酯、15质量份的丙烯酸异冰片酯、20质量份的丙烯酸2-苯氧基乙酯、5质量份的三丙二醇二丙烯酸酯、以及1质量份的2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦混合,从而制备了基础树脂。将基础树脂和二氧化硅溶胶混合后,除去分散介质的大部分,以使得树脂组合物中的表面修饰二氧化硅粒子的含量成为30质量%的方式制备了各试验例的树脂组合物。

[0097] [表1]

		表面修饰二氧化硅粒子		分散介质
		平均一次粒径 (nm)	化学吸附成分的含量 (质量%)	
[0098]	1	5~10	85	MeOH
	2	10~15	80	MeOH
	3	10~15	90	MeOH
	4	10~15	98	MeOH
	5	15~20	80	MeOH
	6	20~25	75	MeOH
	7	10~15	70	MEK

[0099] (化学吸附成分的含量的测定)

[0100] 取4mL的各二氧化硅溶胶,在大气中使分散介质挥发后,在80℃的恒温槽中干燥24小时,从而得到了表面修饰二氧化硅粒子A。对于表面修饰二氧化硅粒子A,通过热解气相色谱/质谱分析装置(Py-GC/MS)测定构成表面修饰二氧化硅粒子A的有机成分的热解产物的峰面积A。需要说明的是,构成表面修饰二氧化硅粒子A的有机成分由来自3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的物理吸附成分和来自3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的化学吸附成分构成。有机成分的热解产物中包含甲基丙烯酸等。

[0101] 将与上述同样地得到的表面修饰二氧化硅粒子A用甲醇进行3分钟的超声波清洗后,通过离心分离除去甲醇。实施合计3次同样的利用甲醇的超声波清洗后,在80℃的恒温槽中干燥24小时,从而得到了表面修饰二氧化硅粒子B。对于表面修饰二氧化硅粒子B,通过Py-GC/MS测定构成表面修饰二氧化硅粒子B的有机成分的热解产物的峰面积B。

[0102] 由于构成表面修饰二氧化硅粒子A的有机成分中所包含的来自3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的物理吸附成分通过上述利用甲醇的超声波清洗而被除去,因此通过下式计算出构成表面修饰二氧化硅粒子A的有机成分中所包含的来自3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的化学吸附成分的含量。

[0103] 化学吸附成分的含量=峰面积B/峰面积A×100%

[0104] (热解气相色谱/质谱分析装置)

[0105] 测定装置:Agilent technologies制造的6890N/5973Network

[0106] 热解装置:Frontier Lab制PY-2020iD、MJT-1030Ex

[0107] 柱子:Frontier Lab UA-5(内径0.25mm×长度30m、膜厚0.25μm)

[0108] 热解:500℃×0.2分钟

[0109] 注入口:300℃、分流比50:1

[0110] 阱(Trap):-150℃

[0111] 烘箱:以25℃/分钟的速度从50℃升温至320℃,并在320℃保持5分钟

[0112] 载体:He气(柱流量:1mL/分钟)

[0113] 离子化法:电子离子化法(EI)

[0114] MS温度:230℃(离子源)、150℃(四极)

[0115] 质量范围:33~550a.m.u。

[0116] (树脂层的杨氏模量)

[0117] 使用旋涂机,将各试验例的树脂组合物分别涂布在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜上,然后使用无电极UV灯系统(Heraeus制造的“VPS600(D-bulb)”),在 $1000 \pm 100 \text{mJ/cm}^2$ 的条件下使其固化,从而在PET膜上形成了厚度 $200 \pm 20 \mu\text{m}$ 的树脂层。将树脂层从PET膜上剥离,得到了树脂膜。

[0118] 将树脂膜冲切成JIS K 7127Type5的哑铃形状,在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $50 \pm 10\% \text{RH}$ 的条件下,使用拉伸试验机在1mm/分钟的拉伸速度、标线间25mm的条件下进行拉伸,得到应力-应变曲线。根据2.5%割线求出了杨氏模量。

[0119] [光纤的制作]

[0120] 将75质量份的使分子量为4000的聚丙二醇、异佛尔酮二异氰酸酯、丙烯酸2-羟乙酯以及甲醇反应而得到的氨基甲酸酯丙烯酸酯、12质量份的壬基苯酚E0改性丙烯酸酯、6质

量份的N-乙基己内酰胺、2质量份的1,6-己二醇二丙烯酸酯、1质量份的2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦以及1质量份的3-巯基丙基三甲氧基硅烷混合,从而得到了初级被覆用的树脂组合物。

[0121] 将初级被覆用的树脂组合物作为初级树脂层用、将各试验例的树脂组合物分别作为次级树脂层用,涂布在由芯部和包层构成的直径为125 μm 的玻璃纤维的外周,然后通过照射紫外线使树脂组合物固化,形成了厚度为35 μm 的初级树脂层和在其外周的厚度为25 μm 的次级树脂层,从而制作了光纤。将线速设为1500m/分钟。

[0122] (侧压特性)

[0123] 将光纤以单层状卷附在表面被砂纸覆盖的280mm直径的线轴上,利用OTDR (Optical Time Domain Reflectometer:光时域反射仪)法测定此时的1550nm的波长的光的传输损耗。另外,将光纤以单层状卷附在没有砂纸的280mm直径的线轴上,利用OTDR法测定此时的1550nm的波长的光的传输损耗。求出所测定的传输损耗的差,将传输损耗差为0.6dB/km以下的情况评价为“A”,将传输损耗差超过0.6dB/km的情况评价为“B”。

[0124] (韧性)

[0125] 将光纤的1000m束浸渍在加热至85 $^{\circ}\text{C}$ 的矿物油中45天后,利用OTDR法测定1550nm的波长的光的传输损耗。将浸渍在矿物油前的传输损耗与浸渍后的传输损耗的差为0.04dB/km以下的情况评价为“A”,将超过0.04dB/km的情况评价为“B”。当韧性降低时,在矿物油劣化试验中容易产生被覆裂纹,传输损耗增加。

[0126] [表2]

		树脂层	光纤	
		杨氏模量 (MPa)	侧压特性	韧性
[0127]	1	2700	A	A
	2	2600	A	A
	3	2600	A	A
	4	2600	A	A
	5	2500	A	A
	6	2400	A	A
	7	2300	A	B

[0128] 符号的说明

[0129] 10 光纤

[0130] 11 芯部

[0131] 12 包层

[0132] 13 玻璃纤维

[0133] 14 初级树脂层

[0134] 15 次级树脂层

[0135] 16 被覆树脂层

[0136] D1 芯部11的直径

[0137] D2 玻璃纤维13的外径

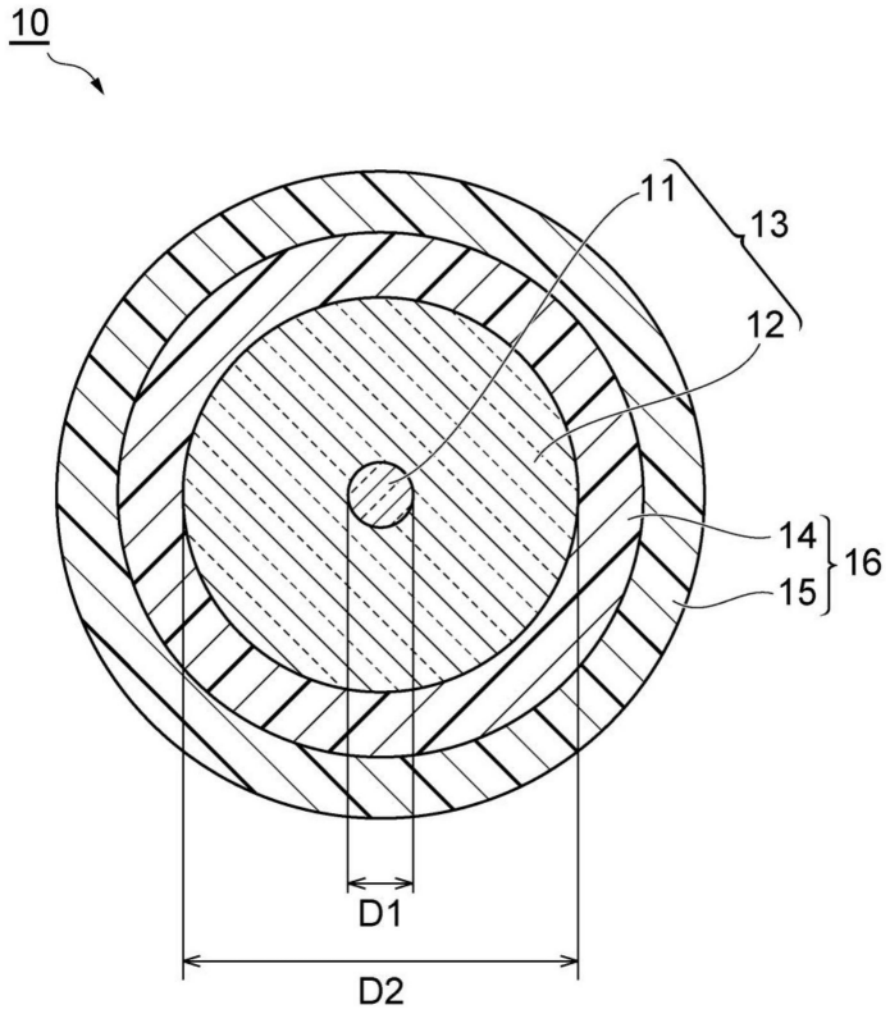


图1