(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7618588号
(P7618588)

(45)発行日　令和7年1月21日(2025.1.21)

(24)登録日　令和7年1月10日(2025.1.10)

(51)国際特許分類

Ｃ０３Ｃ　25/285 (2018.01)	Ｃ０３Ｃ　25/285
Ｃ０８Ｆ　2/50 (2006.01)	Ｃ０８Ｆ　2/50
Ｃ０８Ｆ 290/06 (2006.01)	Ｃ０８Ｆ 290/06

ＦＩ

請求項の数　26　（全59頁）

(21)出願番号　特願2021-569576(P2021-569576)
(86)(22)出願日　令和2年5月20日(2020.5.20)
(65)公表番号　特表2022-533793(P2022-533793A)
(43)公表日　令和4年7月25日(2022.7.25)
(86)国際出願番号　PCT/EP2020/064032
(87)国際公開番号　WO2020/239563
(87)国際公開日　令和2年12月3日(2020.12.3)
審査請求日　令和5年2月27日(2023.2.27)
(31)優先権主張番号　19176577.5
(32)優先日　令和1年5月24日(2019.5.24)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)

(73)特許権者　521218700
コベストロ （ネザーランズ） ビー．ヴィー．
オランダ国 ６１６７エアーデー ヘレーン， ウルモンデルバーン ２２
(73)特許権者　592109732
日本特殊コーティング株式会社
茨城県土浦市沢辺５７番地１
(74)代理人　100114188
弁理士　小野 誠
(74)代理人　100119253
弁理士　金山 賢教
(74)代理人　100129713
弁理士　重森 一輝
(74)代理人　100143823

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　強化された高速加工性を備えた光ファイバーをコーティングするための放射線硬化性組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

重合性基を含む少なくとも一の反応性オリゴマーを含むか、又はそれからなる反応性オリゴマー成分であって；

反応性オリゴマー成分中の重合性基のモル分率の少なくとも２０％、又は少なくとも３０％がメタクリレート基からなる、反応性オリゴマー成分であって、

反応性ウレタンオリゴマーが、２０００ｇ／モルを超える理論分子量（Ｍｎ，ｔｈｅｏ）を有し；

反応性オリゴマー成分の重合性基と（共）重合することができる少なくとも一の重合性基を有する反応性希釈モノマーを含むか、又はそれからなり、単官能性アクリレートモノマーを含む、反応性希釈モノマー成分であって、

反応性希釈モノマー成分の重合性基のモル分率の少なくとも５０％、又は少なくとも８０％、又は少なくとも９０％、又は少なくとも９５％、又は少なくとも９８％、又は少なくとも９９％が、アクリレート基、アクリルアミド基、Ｎ－ビニルアミド基、又はそれらの混合物からなる、反応性希釈モノマー成分；及び

光開始剤成分

を含み、

反応性オリゴマーが、

ポリオール化合物；

ジイソシアネート化合物；

少なくとも一のメタクリロイル基を有するヒドロキシル官能性合物；及び
ヒドロキシル基を有し、重合性基を有していない化合物
の反応生成物を含み、
全組成物中に存在する重合性基の全量に対する全組成物中に存在するメタクリレート基のモル比が、２％から２０％である、
光ファイバーをコーティングするための放射線硬化性組成物。

【請求項２】
反応性オリゴマーが、２０００ｇ／モルを超え、又は４０００ｇ／モルを超え、又は５０００ｇ／モルを超える理論分子量（Ｍｎ，ｔｈｅｏ）を有する、請求項１に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項３】
反応性オリゴマー及び／又は反応性オリゴマー成分が、２０００ｇ／モルを超え、又は４０００ｇ／モルを超え、又は５０００ｇ／モルを超え、又は６０００ｇ／モルを超え、又は９０００ｇ／モルを超え、又は２０００ｇ／モルから３００００ｇ／モル、又は２０００ｇ／モルから２００００ｇ／モル、又は４０００／モルから３００００ｇ／モル、又は４０００ｇ／モルから２００００ｇ／モル、又は６０００ｇ／モルから２００００ｇ／モルの数平均分子量（Ｍｎ）を有し；ここで、Ｍｎは、三重検出器アレイを使用するＳＥＣ法に従って決定される、請求項１又は２に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項４】
反応性希釈モノマー成分が、８６ｇ／モルから８００ｇ／モル、又は１００ｇ／モルから３５０ｇ／モル、又は８６ｇ／モルから１５０ｇ／モルのＭｎ，ｔｈｅｏ又はＭｎを有する単官能性アクリレートモノマーを含むか、又はそれからなる、請求項１から３の何れか一項に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項５】
反応性オリゴマーがシランカップリング基を含む、請求項１から４の何れか一項に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項６】
少なくとも一のメタクリロイル基を有するヒドロキシル官能性化合物が二以上のメタクリロイル基を含む、請求項１から５の何れか一項に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項７】
二以上のメタクリロイル基を有するヒドロキシル官能性化合物が、１，２－グリセロールジメタクリレート、１，３－グリセロールジメタクリレート、又はそれらの組み合わせを含む、請求項６に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項８】
反応性オリゴマーが、少なくとも一端がヒドロキシル官能性末端基で終端しており；及び／又は反応性オリゴマー成分が、単官能性反応性オリゴマーを含むか、又はそれからなる、請求項１から７の何れか一項に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項９】
ヒドロキシル官能性末端基が、２－エチルヘキサノールの反応生成物である、請求項８に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項１０】
少なくとも一のメタクリロイル基を有するヒドロキシル官能性化合物が、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、カプロラクトン２－（メタクリロイルオキシ）エチルエステル、又はグリセロールモノメタクリレート、又はそれらの組み合わせを含む、請求項１から９の何れか一項に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項１１】
反応性オリゴマー成分の重合性基のモル分率で少なくとも６０％、又は少なくとも７０％、又は少なくとも８０％、又は少なくとも９０％がメタクリレート基からなる、請求項１から１０の何れか一項に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項１２】

反応性オリゴマー成分の重合性基が、メタクリレート基からなり；
及び／又は
反応性希釈モノマー成分の重合性基が、アクリレート基からなる、請求項１から１１の何れか一項に記載の放射線硬化性組成物。
【請求項１３】
全組成物中に存在する重合性基の全量に対する全組成物中に存在するメタクリレート基のモル比が、２％から１８％、又は２％から１５％、又は３％から１８％、又は４％から２０％、又は４％から１８％、又は２％から１６％、又は４％から１５％、又は５％から１５％、又は５％から１２％、又は９％から２０％、又は９％から１８％、又は９％から１５％である、請求項１から１２の何れか一項に記載の放射線硬化性組成物。
【請求項１４】
全組成物中のアクリレート基とメタクリレート基のモル比が、４：１から５０：１、又は４：１から２５：１、又は４：１から１０：１、又は４．６：１から５０：１、又は４．６：１から２５：１、又は４．６：１から１０：１、又は５．６：１から５０：１、又は５．６：１から２５：１、又は５．６：１から１０：１である、請求項１から１３の何れか一項に記載の放射線硬化性組成物。
【請求項１５】
組成物の全重量に対して、
反応性オリゴマー成分が、２０重量％から９５重量％、又は４０重量％から８０重量％の量で存在し；
反応性希釈モノマー成分が、４重量％から７５重量％、又は２０重量％から５０重量％の量で存在し；
光開始剤が、０．２５重量％から７重量％、又は０．５重量％から３重量％、又は１重量％から７重量％の量で存在し；及び
添加剤が、０重量％から５０重量％の量で存在する、請求項１から１４の何れか一項に記載の放射線硬化性組成物。
【請求項１６】
次の条件（ａ）、（ｂ）、（ｃ）、又は（ｄ）：
（ａ）ポリオール化合物が、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリカプロラクトン、又はアクリル部分を含むか、又はそれからなる；
（ｂ）ジイソシアネート化合物が、イソホロンジイソシアネート、２，４－異性体トルエンジイソシアネート、２，４－及び／又は４，４’－メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート、テトラメチルキシレ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、１，５－ペンタンジイソシアネート、２，２，４－トリメチル－ヘキサメチレンジイソシアネート、２，４，４－トリメチル－ヘキサメチレンジイソシアネート、又はヘキサメチレンジイソシアネート、又はそれらの組み合わせを含むか、又はそれからなる；及び／又は
（ｃ）少なくとも一のメタクリロイル基を有するヒドロキシル官能性化合物が、メタクリレート化合物であり、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、カプロラクトン２－（メタクリロイルオキシ）エチルエステル、又はそれらの組み合わせを含むか、又はそれからなる；
（ｄ）ヒドロキシル基を有し、重合性基を有していない化合物が、ｎ－ブタノール、２－エチルヘキサノール、ベンジルアルコール、又はそれらの組み合わせを含むか、又はそれからなる
のうちの少なくとも一つが適用される、請求項１から１５の何れか一項に記載の放射線硬化性組成物。
【請求項１７】
反応性希釈モノマー成分が、２－エチルヘキシルアクリレート、２－フェノキシエチルアクリレート、２－（２－エトキシエトキシ）エチルアクリレート、Ｎ－ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、ジメチルアクリルアミド、Ｎ－ビニルカプロラクタム、エ

トキシル化２－フェノキシエチルアクリレート、４－ヒドロキシブチルアクリレート、ラウリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、カプロラクトンアクリレート、イソデシルアクリレート、又はエトキシル化ノニルフェノールアクリレート、又はそれらの混合物を含むか、又はそれからなる、請求項１から１６の何れか一項に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項１８】

光開始剤が、４－メチルベンゾフェノン、２，４，６－トリメチルベンゾフェノン、ジメトキシベンゾフェノン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、フェニル（１－ヒドロキシイソプロピル）ケトン、２－ヒドロキシ－１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２－メチル－１－プロパノン、及び４－イソプロピルフェニル（１－ヒドロキシイソプロピル）ケトン、ベンジルジメチルケタール、オリゴ－［２－ヒドロキシ－２－メチル－１－［４－（１－メチルビニル）フェニル］プロパノン］；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、２，４，６－トリメチルベンゾイルフェニル、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルホスフィンオキシド、２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルホリノプロパノン－１、２－ベンジル－２－（ジメチルアミノ）－１－［４－（４－モルホリニル）フェニル］－１－ブタノン、２－ジメチルアミノ－２－（４－メチル－ベンジル）－１－（４－モルホリン－４－イル－フェニル）－ブタン－１－オン、４－ベンゾイル－４’－メチルジフェニルスルフィド、４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、又は４，４’－ビス（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）ベンゾフェノン（ミヒラーのケトン）を含むか、又はそれからなる、請求項１から１７の何れか一項に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項１９】

添加剤が接着促進剤を含む、請求項１から１８の何れか一項に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項２０】

接着促進剤が、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルアクリレート、テトラエトキシシラン、又は３－トリメトキシシリルプロパン－１－チオールを含む、請求項１９に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項２１】

添加剤が、酸化防止剤、重合阻害剤、光増感剤、担体界面活性剤、粘着付与剤、触媒、安定剤、表面剤、及び／又は光学的光沢剤を含む、請求項１から２０の何れか一項に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項２２】

組成物が、２秒未満、又は１．５秒未満、又は１．２５秒未満、又は１．００秒未満、又は０．３から２秒、又は０．３から１．５秒、又は０．３から１．２５秒、又は０．３から１．００秒の$T_{30\%,modulus\ max}$値を有し、ここで、$T_{30\%,modulus\ max}$値が、ここに記載の手順によって測定され、及び／又は

組成物が、０．６５ＭＰａ未満、又は０．５ＭＰａ未満、又は０．２５ＭＰａ未満、又は０．１０から１ＭＰａ、又は０．１０から０．６５ＭＰａ、又は０．１０から０．５ＭＰａ、又は０．１０から０．２５ＭＰａの最大弾性率（Ｇ’）値を有し、ここで、Ｇ’値が、ここに記載の手順によって測定される、請求項１から２１の何れか一項に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項２３】

前記少なくとも一のメタクリロイル基を有するヒドロキシル官能性化合物と２－ヒドロキシエチルアクリレート（ＨＥＡ）との間の共重合において、

少なくとも一のメタクリロイル基を有する化合物の自己反応性比（R_1）が、少なくとも１、又は少なくとも１．３、又は少なくとも１．４、又は１と５の間、又は１．４と３．５の間、又は１．２と１．７の間であり；

かつ少なくとも一のメタクリロイル基を有する化合物とＨＥＡとの反応性比（R_2）が、０．１から０．５、又は０．１から０．４、又は０．１５から０．３５であり、

ここで、R_1及びR_2が、コポリマー入力化合物の赤外スペクトルを使用する多変量解析に従って決定される、請求項１から２２の何れか一項に記載の放射線硬化性組成物。
【請求項２４】
R_1／R_2が１より大きく、又は３より大きく、又は５より大きく、又は８より大きく、又は２から１２、又は３から１１、又は１０から１２である、請求項２３に記載の放射線硬化性組成物。
【請求項２５】
光ファイバーをコーティングするための方法であって、
ガラス光ファイバーを提供し；ガラス光ファイバーの表面に一次コーティング組成物を塗布し；
一次コーティング組成物に二次コーティング組成物を塗布し；
一次コーティング組成物及び二次コーティング組成物を、紫外線を放出することができる少なくとも一の放射線源に曝露して、前記一次コーティング組成物及び前記二次コーティング組成物の硬化に影響を及ぼし、光ファイバーの表面に硬化した一次コーティングを、硬化した一次コーティングの表面に硬化した二次コーティングを形成することを含み；
ここで、一次コーティング組成物が、請求項１から２４の何れか一項に記載の組成物である、方法。
【請求項２６】
光ファイバーをコーティングするための方法であって、
ガラス光ファイバーを提供し；ガラス光ファイバーの表面に一次コーティング組成物を塗布し；
前記一次コーティング組成物を少なくとも部分的に硬化させるのに十分な量のＵＶ光を与え；
一次コーティング組成物に二次コーティング組成物を塗布し；
一次コーティング組成物及び二次コーティング組成物を、紫外線を放出することができる少なくとも一の放射線源に曝露して、前記一次コーティング組成物及び前記二次コーティング組成物の硬化に影響を及ぼし、光ファイバーの表面に硬化した一次コーティングを、硬化した一次コーティングの表面に硬化した二次コーティングを形成することを含み；
ここで、一次コーティング組成物が、請求項１から２４の何れか一項に記載の組成物である、方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、一般に、光ファイバーをコーティングする方法、高速、低ヘリウム、及び／又は高温の線引きを使用して製造される光ファイバーでの使用に適した放射線硬化性コーティング、並びにそれから製造された光ファイバーに関する。
【０００２】
［関連出願との相互参照］
この出願は、ここに完全に記載されているかのようにその全体が出典明示によりここに援用される、２０１９年５月２４日出願の欧州特許出願第１９１７６５７７．５号の優先権を主張する。
【背景技術】
【０００３】
光ファイバーは様々な用途で使用されており、他の媒体に比べて幾つかの利点を有している。例えば、データを、ワイヤよりも速いデータ速度で光ファイバーを介して送信できる。光ファイバーはまたワイヤよりも軽量で可撓性がある。従って、光ファイバー、特にガラス製の光ファイバーは、電気通信産業においてデータ伝送にしばしば使用される。しかし、保護しないままでは、光信号が伝送される細いガラスストランドが壊れやすいため、光ファイバーは現場での使用には適していない。物理的損傷を受けやすいことに加えて、未コーティング光ファイバーはまた水分との接触によって悪影響を受ける。その結果、

保護と高レベルの性能を確保するために光ファイバーには表面コーティングが長い間施されてきている。

【０００４】

例えば約２０００℃の温度に局所的かつ対称的に加熱された特別に調製された円筒状プリフォームからガラス繊維を線引きすることはよく知られている。プリフォームを炉に送り込むなどしてプリフォームを加熱すると、溶融材料からガラス繊維が線引きされる。ガラス繊維がプリフォームから線引きされた後、好ましくは冷却直後に、表面コーティング組成物がガラス繊維に塗布される。コーティング組成物がついで硬化されて、コーティングされた光ファイバーが製造される。移動しているガラス繊維にコーティング組成物の二重層を塗布する一般的な方法は、当該技術分野で周知であり、Ｔａｙｌｏｒの米国特許第４４７８３０号及びＲｅｎｎｅｌｌ等の米国特許第４８５１１６５号に開示されている。より新しいファイバーの設計概念は、米国特許第８８３７８９２号、米国特許出願公開第２０１４／０２９４３５５号、及び米国特許出願公開第２０１５／００７１５９５号に見出すことができる。

【０００５】

それらを保護するために、光ファイバーは、ファイバーが線引きによって製造された直後に、二層以上の重ねられた放射線硬化性コーティングでコーティングされることが多い。「放射線硬化性」とは、液体（未硬化）状態から固体（硬化）状態など、組成物の架橋を開始するために放射線が必要とされることを意味する。

【０００６】

典型的には、放射線硬化性光ファイバーコーティングは、照射の影響下でフリーラジカル重合による架橋を受ける一又は複数のエチレン性不飽和（Ｃ＝Ｃ）結合を有する一又は複数の成分の混合物を含む組成物の硬化生成物である。そのような組成物はまた典型的には、特に硬化が紫外線（ＵＶ）波長での照射によって達成される場合、放射線硬化の補助をするための光開始剤を含む。

【０００７】

光ファイバーに直接接触するコーティングを「内側一次コーティング」と呼び、オーバーレイコーティングを「外側一次コーティング」と呼ぶ。幾つかの文献では、内側一次コーティングは単に「一次コーティング」とも呼ばれ、外側一次コーティングは「二次コーティング」と呼ばれる。内側一次コーティングは、典型的には二次コーティングよりも有意に低い弾性率を持つように配合される。

【０００８】

比較的柔らかい内側一次コーティングは、コーティングされた光ファイバーの信号伝送の追加の減衰（すなわち、信号損失）が生じるので望ましくないマイクロベンドに対する耐性をもたらす。マイクロベンドは、数マイクロメートルの局所的な軸方向変位と数ミリメートルの空間波長を含む光ファイバーの微視的な湾曲である。マイクロベンドは、熱応力及び／又は機械的な横力によって引き起こされうる。コーティングは、光ファイバーをマイクロベンドから保護する横力保護をもたらしうるが、コーティング厚が減少すると、もたらされる保護の量が減少する。コーティングとマイクロベンドにつながる横応力からの保護の関係は、例えば、Ｄ．Ｇｌｏｇｅ，“Ｏｐｔｉｃａｌ－ｆｉｂｅｒ ｐａｃｋａｇｉｎｇ ａｎｄ ｉｔｓ ｉｎｆｌｕｅｎｃｅ ｏｎ ｆｉｂｅｒ ｓｔｒａｉｇｈｔｎｅｓｓ ａｎｄ ｌｏｓｓ”，Ｂｅｌｌ Ｓｙｓｔｅｍ Ｔｅｃｈｎｉｃａｌ Ｊｏｕｒｎａｌ，Ｖｏｌ．５４，２，２４５（１９７５）；Ｗ．Ｂ．Ｇａｒｄｎｅｒ，“Ｍｉｃｒｏｂｅｎｄｉｎｇ Ｌｏｓｓ ｉｎ Ｏｐｔｉｃａｌ Ｆｉｂｅｒｓ”，Ｂｅｌｌ Ｓｙｓｔｅｍ Ｔｅｃｈｎｉｃａｌ Ｊｏｕｒｎａｌ，Ｖｏｌ．５４，Ｎｏ．２，ｐ．４５７（１９７５）；Ｊ．Ｂａｌｄａｕｆ，“Ｒｅｌａｔｉｏｎｓｈｉｐ ｏｆ Ｍｅｃｈａｎｉｃａｌ Ｃｈａｒａｃｔｅｒｉｓｔｉｃｓ ｏｆ Ｄｕａｌ Ｃｏａｔｅｄ Ｓｉｎｇｌｅ Ｍｏｄｅ Ｏｐｔｉｃａｌ Ｆｉｂｅｒｓ ａｎｄ Ｍｉｃｒｏｂｅｎｄｉｎｇ Ｌｏｓｓ”，ＩＥＩＣＥ Ｔｒａｎｓ．Ｃｏｍｍｕｎ．，Ｖｏｌ．Ｅ７６－Ｂ，Ｎｏ．４，３５２（１９９３）；及びＫ．Ｋｏｂａｙａｓｈｉ，“Ｓｔｕｄｙ ｏｆ Ｍｉｃｒｏｂｅｎｄｉｎｇ Ｌｏｓｓ ｉｎ Ｔｈｉｎ Ｃｏａｔｅｄ Ｆｉｂ

ｅｒｓ ａｎｄ Ｆｉｂｅｒ Ｒｉｂｂｏｎｓ”，ＩＷＣＳ，３８６（１９９３）において検討されている。より硬い外側一次コーティング、すなわち二次コーティングは、コーティングされたファイバーがリボン状及び／又はケーブル状にされたときに遭遇するもののような取り扱い力に対する耐性を提供する。

【０００９】

光ファイバー二次コーティング組成物は、一般に、硬化前に、液体のエチレン性不飽和希釈剤及び光開始剤に溶解又は分散される一又は複数種のアクリレート官能性オリゴマーからなるエチレン性不飽和化合物の混合物を含む。コーティング組成物は、典型的には、液状で光ファイバーに塗布され、ついで化学線に曝露されて硬化する。

【００１０】

一次コーティングは、光ファイバーのコアから誤った光信号を取り除くことを可能にするために、関連する光ファイバーのクラッドよりも高い屈折率を有することが好ましい。一次コーティングは、熱的及び加水分解的エージング中にガラス繊維への十分な接着を維持する必要があるが、（必要に応じて）スプライシング目的でガラス繊維から剥がすことができる。一次コーティングは、典型的には、２０－５０μｍの範囲の厚さ（例えば、約２５又は３２．５μｍ）を有し、２００μｍ繊維では１５－２５μｍの範囲のより薄い厚さを有する。

【００１１】

一次コーティングは、典型的には約４０μｍ未満の厚さを有するが、他の厚さを使用することもできる。一次コーティングは、典型的にはガラス繊維に塗布され、続いて硬化される。酸化防止剤、接着促進剤、抑制剤、光増感剤、担体界面活性剤、粘着付与剤、触媒、安定剤、界面活性剤、及び蛍光増白剤を含む、一次コーティングの一又は複数の特性を増強する様々な添加剤もまた存在しうる。

【００１２】

二次コーティングは外側コーティングである。二次コーティングは、例えば、重合時に分子が高度に架橋されるコーティング組成物の重合生成物である。二次コーティングは、典型的には、高いその場弾性率（例えば、２５℃で約８００ＭＰａを超え、より好ましくは約１ＧＰａから約３ＧＰａの間）と高いＴｇ（例えば、約５０℃を超える）を有する。その場二次弾性率は、好ましくは約１０００ＭＰａよりも大きい。二次コーティングは、多くの場合、約４０μｍ未満の厚さを有している。

【００１３】

一次層と二次層を含む光ファイバーコーティングは、典型的には、ウェットオンウェット（ＷＯＷ）とウェットオンドライ（ＷＯＤ）の二つのプロセスの一つを使用して塗布される。ＷＯＤプロセスでは、ファイバーは最初に一次コーティング塗布を通過し、これは紫外線（ＵＶ）放射への暴露によって硬化される。ついで、ファイバーは二次コーティング塗布を通過し、これは続いて同様の手段で硬化される。ＷＯＷプロセスでは、繊維は一次コーティング塗布と二次コーティング塗布の両方を通過すると直ぐに、ファイバーは硬化工程に進む。ウェットオンウェットプロセスでは、一次コーティング塗布と二次コーティング塗布の間の硬化ランプが省略される。

【００１４】

放射光エネルギーが、光ファイバーのための放射線硬化性コーティングの製造に使用される。特に、硬化プロセスでは、ＵＶランプからの放射エネルギーを使用して光ファイバーコーティングを硬化させる。広帯域水銀スペクトルを持つＵＶランプが、そのような放射線硬化性コーティングの迅速かつ完全な硬化を確実にするその高強度及び広発光スペクトルのために、産業界で一般的に使用されている。ＵＶ－ＬＥＤ（発光ダイオード）ランプを利用した硬化システムがまた、その効率的な構造により、少ないエネルギー入力でファイバー製造プロセスが可能になるので、益々使用され始めている。

【００１５】

光ファイバーの世界的な需要は、年々増加し続けている。この増大する需要に応え、またそのような競争の激しい産業において生産性の優位性をもたらすためには、とりわけ、

光ファイバーが形成され、コーティングされ、硬化される速度を増加させることが有益であろう。現在のコーティング及びプロセス技術により、殆どのファイバー製造業者は、線引きタワーを少なくとも１０００ｍ／分のライン速度で快適に操作でき、最大１５００ｍ／分、更には２５００ｍ／分以上の速度も可能である。

【００１６】

しかしながら、ファイバーの線引き速度が増加するにつれて、幾つかの技術的課題がプロセスに発生し、それにより、適切にコーティングされた光ファイバーを製造することがより困難になる。これらの技術的課題の中には、相対的な硬化曝露時間が短縮されるため、一次及び二次コーティング組成物を完全に硬化させるのに十分な線量の放射線を与えるＵＶ光源の能力の低下が含まれる。更なる課題には、より速いライン速度を特徴とする振動が、正確なコーティング塗布の許容範囲を超える物理的な動きを引き起こす可能性があるため、コーティングされたファイバーの塗布における振れ又は同心度エラーの傾向の増加が含まれる。また更なる課題には、気泡の閉じ込め、コーティングの層間剥離、及びマイクロベンドによって引き起こされる減衰の増加が含まれる。

【００１７】

これらの課題の多くは、より速いライン速度では、新たに塗布された液体コーティングが、（ガラス又は先に塗布されたコーティング層に対する）十分な完全性又は接着性を備えたコーティングを形成するのに十分に速くは硬化できないことによって誘発され又は悪化する。より速い線引速度によって引き起こされる温度の上昇は、既知の組成物の硬化速度を更に遅らせる。市販のアクリレート官能化コーティングは迅速に硬化するように設計されているが、コーティングの硬化は、多くの場合依然として、光ファイバー製造の増加に対する律速段階である。従って、放射線硬化性光ファイバーコーティングの硬化速度を更に改善するための更なる解決手段が必要とされる。

【００１８】

増大するプロセス上の要求により適した光ファイバーコーティングを提供する試みは知られている。ＤＳＭ ＩＰ Ａｓｓｅｔｓ Ｂ．Ｖ．に譲渡された国際公開第２０１８２２０６０５Ａ１号は、コーティングが改善されたレオロジー特性を示す点で、増加したライン速度によって誘発される追加の熱応力に対処するように構成される、アクリレート官能化反応性オリゴマー及びアクリレート官能化反応性希釈モノマーを用いた新規コーティングを開示している。

【００１９】

これにもかかわらず、益々増大するライン速度での光ファイバーへの塗布及びコーティング後にシステムに課せられる増大する要求に対処するのに十分に迅速に十分に架橋された網目構造を形成し、かつ必ずしも高価な光増感剤、光開始剤、又は他の特殊な添加剤の量を増やす必要がない、光ファイバーコーティング、特に一次コーティングを提供する必要性が継続して存在する。また、速い硬化速度を示すが、それから製造された硬化コーティングに望ましい特性を付与し、特に低弾性率を有することによって優れたマイクロベンド耐性に寄与する光ファイバーコーティングを提供する必要性が継続して存在する。

【図面の簡単な説明】

【００２０】

【図１】ここで試験された様々な放射線硬化性組成物（配合物６８、６９、７０、及び７３）に対して、Ｇ’ｍａｘに基づく相対弾性率を時間の関数として示すグラフである。

【００２１】

【図２】図１に示される同じ放射線硬化性組成物の反応した不飽和％を時間の関数として示すグラフである。

【００２２】

【図３】ここに記載の実施態様に係る光ファイバーの断面を概略的に示す。

【００２３】

【図４】Ａ－Ａ線に沿って取られた断面図であり、図３の光ファイバーの一実施態様の構成を示している。

【発明の概要】
【００２４】
ここに記載されるのは、本発明の幾つかの態様及び実施態様である。第一の態様は、（１）重合性基を含む少なくとも一の反応性オリゴマーを含むか、それから本質的になるか、又はそれからなる反応性オリゴマー成分であって；反応性オリゴマー成分中の重合性基のモル分率の少なくとも２０％、又は少なくとも３０％がメタクリレート基からなる、反応性オリゴマー成分；（２）反応性オリゴマー成分の重合性基と（共）重合することができる少なくとも一の重合性基を有する反応性希釈モノマーを含むか、それからなるか、又はそれから本質的になり、単官能性アクリレートモノマーを含む、反応性希釈モノマー成分であって、反応性希釈モノマー成分の重合性基のモル分率の少なくとも５０％、又は少なくとも８０％、又は少なくとも９０％、又は少なくとも９５％、又は少なくとも９８％、又は少なくとも９９％が、アクリレート基、アクリルアミド基、Ｎ－ビニルアミド基、又はそれらの混合物からなる、反応性希釈モノマー成分；（３）光開始剤成分；及び（４）場合によっては、添加剤成分を含み；反応性オリゴマーが、（ａ）ポリオール化合物；（ｂ）ジイソシアネート化合物；（ｃ）少なくとも一のメタクリロイル基を有するヒドロキシル官能性化合物；（ｄ）ヒドロキシル基を有し、重合性基を有していない化合物；及び（ｅ）場合によっては、シランカップリング剤の、反応生成物を含む、光ファイバーをコーティングするための放射線硬化性組成物である。
【００２５】
第一の態様の他の実施態様によれば、反応性オリゴマーは、ポリオール、ジイソシアネート、及び少なくとも一のメタクリロイル基を有するヒドロキシル官能性化合物、及び場合によっては、ヒドロキシル基を有し、重合性基を有していない化合物の、反応生成物である。第一の態様に係る別の更なる実施態様では、反応性オリゴマー及び／又は反応性オリゴマー成分は、理論分子量又は数平均分子量の何れかによって決定される規定の分子量値を有する。第一の態様の様々な実施態様では、反応性オリゴマーは、ヒドロキシル基で、シングルエンドキャップ、マルチエンドキャップ、又は部分的エンドキャップされうる。重合性基は、重合性末端基又は重合性骨格基、あるいはその両方として生じうる。別の更なる実施態様では、反応性オリゴマーの重合性基は、規定の量及び／又は比率のメタクリレート基を有し、反応性希釈モノマーの重合性基は、規定の量及び／又は比率のアクリレート基を有する。加えて、重合性基が形成される化合物は、規定の反応性比を有する。
【００２６】
本発明の第二の態様は、光ファイバーをコーティングするための方法であって、ガラス光ファイバーを提供し；ガラス光ファイバーの表面に一次コーティング組成物を塗布し；場合によっては、前記一次コーティング組成物を少なくとも部分的に硬化させるのに十分な量のＵＶ光を与え；一次コーティング組成物に二次コーティング組成物を塗布し；一次コーティング組成物及び二次コーティング組成物を、紫外線を放出することができる少なくとも一の放射線源に曝露して、前記一次コーティング組成物及び前記二次コーティング組成物の硬化に影響を及ぼし、光ファイバーの表面に硬化した一次コーティングを、硬化した一次コーティングの表面に硬化した二次コーティングを形成することを含み；ここで、一次コーティング組成物が、本発明の第一の態様の実施態様の何れかに係る組成物である、方法である。
【００２７】
第二の態様の別の実施態様は、一次コーティング組成物が、１５００ｍ／分を超え、又は１７００ｍ／分を超え、又は２０００ｍ／分を超え、又は２５００ｍ／分を超え、又は３０００ｍ／分を超え、及び５０００ｍ／分未満、又は４０００ｍ／分未満、又は３１００ｍ／分未満の線引き速度でガラス光ファイバーの表面に塗布される光ファイバーコーティング方法を記述する。
【００２８】
本発明の第三の態様は、コーティングされた光ファイバーであって、ガラスコアと、前記ガラスコアと接触し、それを囲繞するクラッド層；及びコーティング部であって、前記

クラッド層と接触し、それを囲繞する一次コーティング層；及び前記一次コーティング層と接触し、それを囲繞する二次コーティング層を更に含む、コーティング部を含む、コーティングされた光ファイバーである。この第三の態様によれば、一次コーティング層は、第一の態様の実施態様の何れかに係る放射線硬化性組成物の硬化生成物であり、一次及び二次コーティングは、第二の態様の実施態様の何れかに従って塗布され硬化される。

【発明を実施するための形態】

【００２９】

本発明の第一の態様は、重合性基を含む少なくとも一の反応性オリゴマーを含むか、それから本質的になるか、又はそれからなる反応性オリゴマー成分であって；

反応性オリゴマー成分中の重合性基のモル分率の少なくとも２０％、又は少なくとも３０％がメタクリレート基からなる、反応性オリゴマー成分；

反応性オリゴマー成分の重合性基と（共）重合することができる少なくとも一の重合性基を有する反応性希釈モノマーを含むか、それからなるか、又はそれから本質的になり、

単官能性アクリレートモノマーを含む、反応性希釈モノマー成分であって、

反応性希釈モノマー成分の重合性基のモル分率の少なくとも５０％、又は少なくとも８０％、又は少なくとも９０％、又は少なくとも９５％、又は少なくとも９８％、又は少なくとも９９％が、アクリレート基、アクリルアミド基、Ｎ－ビニルアミド基、又はそれらの混合物からなる、反応性希釈モノマー成分；

光開始剤成分；及び

場合によっては、添加剤成分

を含み、

反応性オリゴマーが、

ポリオール化合物；

ジイソシアネート化合物；

少なくとも一のメタクリロイル基を有するヒドロキシル官能性化合物；

ヒドロキシル基を有し、重合性基を有していない化合物；及び

場合によっては、シランカップリング剤

の反応生成物を含む、光ファイバーをコーティングするための放射線硬化性組成物である。

【００３０】

本発明の第一の態様に係る光ファイバーをコーティングするための放射線硬化性組成物は、反応性オリゴマー成分、反応性希釈モノマー成分、光開始剤成分、及び場合によっては添加剤成分を含む。好ましい実施態様では、本発明の第一の態様に係る光ファイバーをコーティングするための放射線硬化性組成物は、反応性オリゴマー成分、反応性希釈モノマー成分、光開始剤成分、及び場合によっては一又は複数の添加剤からなる。以下に記載されるそのような成分は、第一の態様に係る組成物、第二の態様に係る光ファイバーをコーティングする方法において使用される組成物、及び第三の態様に係るコーティングされた光ファイバーに関連して記載されるそのコーティングが硬化される組成物を含む、本発明の態様の何れかに係る放射線硬化性組成物において使用されうる。

【００３１】

［反応性オリゴマー成分］

本発明に係る放射線硬化性組成物は、反応性オリゴマー成分を含む。ここで使用される場合、「反応性」とは、別の分子と化学反応、好ましくは重合反応を形成する能力を意味する。而して、反応性化合物は、少なくとも一の反応性又は官能基を有すると言われるであろう。そのような反応性又は官能基は重合性基であることが好ましい。一方、オリゴマーは、ここでは、その構造が、実際に又は概念的に、より低い相対分子量の分子から誘導された複数の単位を含む、中間の相対分子量の分子を意味するために使用される。ここで使用される場合、成分は、サイズ排除クロマトグラフィー（ＳＥＣ）によって測定されて、約１０００ｇ／モルから約３５０００ｇ／モルの数平均分子量（Ｍｎ）を更に有する場合、オリゴマーと見なされる。好ましい実施態様では、反応性オリゴマー成分は、１０００ｇ／モルから３００００ｇ／モル、又は８００ｇ／モルから２５０００ｇ／モル、又は

１０００ｇ／モルから２００００ｇ／モルのＭｎを有する一又は複数の反応性オリゴマーからなる。

【００３２】

好ましい実施態様では、反応性オリゴマー成分は、複数の個々の反応性オリゴマー分子を含む。一実施態様では、反応性オリゴマー成分は、複数の反応性オリゴマー分子からなるか、又はそれから本質的になり、ここで、各分子は、同じ又は実質的に同じ化学構造を有する。代替の実施態様では、反応性オリゴマー成分は、異なる化学構造を有する複数の反応性オリゴマー分子からなる。一実施態様では、反応性オリゴマー成分は、二又は二を超える異なるタイプの反応性オリゴマーからなる。

【００３３】

本発明に係る反応性オリゴマー成分は、少なくとも一の重合性基を有する少なくとも一の反応性オリゴマーを含むか、それから本質的になるか、又はそれからなる。好ましい実施態様では、反応性オリゴマー成分は、少なくとも一の重合性基を有する反応性オリゴマーからなる。重合性基は、任意の既知のタイプのものでありうる。しかしながら、一実施態様では、重合性基は、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、又はＮ－ビニルアミド基、又はそれらの任意の組み合わせを含むか、それらから本質的になるか、又はそれらからなりうる。反応性オリゴマーは、好ましくは、一又は複数の反応性オレフィン二重結合を含むエチレン性不飽和重合性化合物である。

【００３４】

重合性基は、重合性骨格基又は重合性末端基を含み、反応性オリゴマーの長さに沿って任意の実行可能な点で生じうる。重合性骨格基は、オリゴマーの長さに沿って存在し、又はそこから分枝し、直鎖である一方、重合性末端基は、オリゴマーの末端に存在する重合性基である。重合性基は、例えば、オリゴマーの末端での分枝又は分岐パターンなど、他の重合性基から分離し、又は直接的又は間接的に隣接して生じうる。一実施態様では、重合性基は、重合性末端基を含むか、それから本質的になるか、又はそれからなる。代替の実施態様では、重合性基は、重合性末端基と重合性骨格基の混合物を含む。

【００３５】

好ましい実施態様では、重合性基は、メタクリル部分などの反応性部分を有する構成ヒドロキシ官能性モノマーの反応生成物に由来する。一実施態様では、ヒドロキシ官能性モノマーは、所望の反応性比を有するように選択される。ここで使用される場合、特に明記しない限り、反応性比は、重合性基が２－ヒドロキシエチルアクリレート（ＣＡＳ番号８１８－６１－１）を持って誘導されるヒドロキシ官能性モノマーの理論的モノマー混合物から決定される。この発明が適用される技術分野で知られているように、反応性比を決定する際には、メイ－ルイス式を用いて、反応性鎖で理論的に起こり、既知の反応速度定数を持つ二種のモノマーの何れかで終端しうる四つの異なる反応を考慮することができる。次に、反応性比は、選択された標準の２－ヒドロキシエチルアクリレートへの付加に対する重合性基が誘導されるヒドロキシ官能性モノマーの付加の速度定数の比である。

【００３６】

実施態様では、反応性部分を有するヒドロキシ官能性モノマーである化合物は、前記化合物と２－ヒドロキシエチルアクリレート（ＨＥＡ）との間の共重合において、前記化合物（R_1）の自己反応性比が、少なくとも１、又は少なくとも１．１、又は少なくとも１．２、又は少なくとも１．３、又は少なくとも１．４、又は少なくとも１．５、又は少なくとも１．６、又は少なくとも２、又は少なくとも２．９；又は１と３の間、又は１と２の間、又は１．０１と１．８の間、又は１．１と１．７の間、又は１．２と１．６の間、又は１．３と１．５の間になるように選択される。更に、化合物は、ＨＥＡとの同じ共重合において、前記化合物とＨＥＡ（R_2）との反応性比が、０．１から０．５、又は０．１から０．４、又は約０．１５から約０．３５となるように選択される。R_1／R_2の比率は、例えば、３から１５、又は３から１２、又は３から１１、又は４から１５、又は４から１０、又は５から１２でありうる。そのような実施態様では、R_1及びR_2は、コポリマー入力化合物の赤外スペクトルを使用する多変量解析に従って決定されうる。好まし

い実施態様では、反応性部分を有するヒドロキシ官能性モノマーである化合物は、少なくとも一のメタクリロイル基を有する。

【００３７】

多くのヒドロキシ官能性モノマーの反応性比は当該技術分野においてよく知られており、大きなリストが、Ｊ．Ｂｒａｎｄｒｕｐ，Ｅ，Ｈ，Ｉｍｍｅｒｇｕｔ，Ｅ．Ａ．Ｇｒｕｌｋｅ（編），Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｈａｎｄｂｏｏｋに見出されうる。現在、反応性比を決定するための最良の経験的方法の一つは、パルスレーザー重合－サイズ排除クロマトグラフィー－質量分析（ＰＬＰ－ＳＥＣ－ＭＳ）法によるもので、ＭＳ法としてマトリックス支援レーザー脱離イオン化（ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ）の何れかの電子スプレーを用いる。分離可能なＩＲシグナルを持つ化合物の場合、Ｊａｎｓｅｎ等：Ｒｅａｌ－Ｔｉｍｅ Ｉｎｆｒａｒｅｄ Ｄｅｔｅｒｍｉｎａｔｉｏｎ ｏｆ Ｐｈｏｔｏｉｎｉｔｉａｔｅｄ Ｃｏｐｏｌｙｍｅｒｉｚａｔｉｏｎ Ｒｅａｃｔｉｖｉｔｙ Ｒａｔｉｏｓ：Ａｐｐｌｉｃａｔｉｏｎ ｏｆ ｔｈｅ Ｈｉｌｂｅｒｔ Ｔｒａｎｓｆｏｒｍ ａｎｄ Ｃｒｉｔｉｃａｌ Ｅｖａｌｕａｔｉｏｎ ｏｆ Ｄａｔａ Ａｎａｌｙｓｉｓ Ｔｅｃｈｎｉｑｕｅｓ；Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ ２００４，３７，２２７５－２２８６（２００４）に記載されている方法が、ＵＶ重合過程の十分な模倣であるため、また適切であると考えられる。実施されるＲＴ－ＦＴＩＲ分析の性質は多変量であり、反応性比分析のためのＮＬＬＳ方法論と組み合わせることが好ましい。

【００３８】

本発明に係る反応性オリゴマーは、ここの他の場所に記載された定義と一致する任意の既知のタイプのものでありうる。しかしながら、好ましい実施態様では、反応性オリゴマー成分は、一又は複数のウレタン系反応性オリゴマーを含むか、それから本質的になるか、又はそれからなる。ここで「反応性ウレタンオリゴマー」とも呼ばれるウレタン系反応性オリゴマーは、好ましくは、骨格、ウレタン基、及び重合性基を含む。好ましい実施態様では、ウレタン系オリゴマーは、ウレタンメタクリレートオリゴマーを含む。ウレタンメタクリレートオリゴマーは、好ましくは、ポリオール化合物、ジイソシアネート化合物、及びヒドロキシル基含有メタクリレート化合物の反応生成物である。

【００３９】

適切なポリオール化合物の例には、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、及び他のポリオールが含まれる。これらのポリオールは、個別に又は二種以上の組み合わせで、使用されうる。好ましい実施態様では、ウレタン系反応性オリゴマーの骨格は、ポリプロピレングリコール（ＰＰＧ）に由来する化合物を含む。ここで使用される場合、ポリプロピレングリコールに由来する化合物は、ＥＯでエンドキャップされたＰＰＧなどのエンドキャップされたＰＰＧを含む。これらのポリオールの構造単位の重合方法に特定の制限はない。ランダム重合、ブロック重合、又はグラフト重合のそれぞれが許容される。

【００４０】

ここで使用される場合、ブロックコポリマーは、多くの構成単位を含むオリゴマー又はポリマーの一部を意味し、少なくとも一つの構成単位が、隣接部分に存在しない特徴を含む。ここで使用される場合、モノ、ジ、及びトリブロックコポリマーは、オリゴマー中に存在する特定のブロックの平均量を指す。好ましい実施態様では、特定のブロックは、ここの他の場所に記載されている一又は複数のポリオール、好ましくはポリエーテルポリオールに由来するポリエーテルブロックを指す。一実施態様では、モノ、ジ、及び／又はトリブロックコポリマーが言及するブロックは、ここの他の場所に記載されているポリオールの一又は複数に由来するポリエーテルブロックである。一実施態様では、モノブロックコポリマーは、ポリエーテルブロックなどの特定のブロックの平均で約１、又は約０．９から１．５未満の単位のみを有するコポリマーとして記述されうる。一実施態様では、ジブロックコポリマーは、ポリエーテルブロックなどの特定のブロックの平均で約２、又は少なくとも１．５から２．５未満の単位を有するコポリマーとして記述されうる。一実施態様では、トリブロックコポリマーは、ポリエーテルブロックなどの特定のブロックの平

均で約３、又は２．５から３．５未満の単位を有するコポリマーとして記述されうる。所与のオリゴマー中のポリエーテル単位の数は、単一のオリゴマーの合成に利用されるポリエーテルポリオール分子の数によって決定されうる。

【００４１】

ポリエーテルポリオールの例として挙げられるのは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール－エチレングリコールコポリマー、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリヘプタメチレングリコール、ポリデカメチレングリコール、及び二以上のイオン重合性環状化合物の開環共重合によって得られるポリエーテルジオールである。ここで、イオン重合性環状化合物の例として挙げられるのは、環状エーテル、例えばエチレンオキシド、イソブテンオキシド、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、３－メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン、テトラオキサン、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エピクロロヒドリン、イソプレンモノオキシド、ビニルオキセタン、ビニルテトラヒドロフラン、ビニルシクロヘキセンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、及びグリシジルベンゾエートである。二種以上のイオン重合性環状化合物の組み合わせの具体例には、テトラヒドロフランと２－メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランと３－メチルテトラヒドロフラン、及びテトラヒドロフランとエチレンオキシドなどの二元コポリマーを製造するための組み合わせ；並びにテトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、及びエチレンオキシドの組み合わせ、テトラヒドロフラン、ブテン－１－オキシド、及びエチレンオキシドの組み合わせなどのような三元コポリマーを製造するための組み合わせが含まれる。これらのイオン重合性環状化合物の開環コポリマーは、ランダムコポリマー又はブロックコポリマーの何れかでありうる。

【００４２】

これらのポリエーテルポリオールに含まれるものは、例えば、ＰＴＭＧ１０００、ＰＴＭＧ２０００（三菱ケミカル株式会社製）、ＰＥＧ＃１０００（日本油脂株式会社製）、ＰＴＧ６５０（ＳＮ）、ＰＴＧ１０００（ＳＮ）、ＰＴＧ２０００（ＳＮ）、ＰＴＧ３０００、ＰＴＧＬ１０００、ＰＴＧＬ２０００（保土谷化学工業株式会社製）、ＰＥＧ４００、ＰＥＧ６００、ＰＥＧ１０００、ＰＥＧ１５００、ＰＥＧ２０００、ＰＥＧ４０００、ＰＥＧ６０００（第一工業製薬株式会社製）及びＰｌｕｒｏｎｉｃｓ（ＢＡＳＦ製）の商標で市販されている製品である。

【００４３】

多価アルコールと多塩基酸とを反応させて得られるポリエステルジオールが、ポリエステルポリオールの例として挙げられる。多価アルコールの例には、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、１，６－ヘキサンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，９－ノナンジオール、２－メチル－１，８－オクタンジオールなどが含まれる。多塩基酸の例には、フタル酸、ダイマー酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸などが含まれる。

【００４４】

これらのポリエステルポリオール化合物は、ＭＰＤ／ＩＰＡ５００、ＭＰＤ／ＩＰＡ１０００、ＭＰＤ／ＩＰＡ２０００、ＭＰＤ／ＴＰＡ５００、ＭＰＤ／ＴＰＡ１０００、ＭＰＤ／ＴＰＡ２０００、Ｋｕｒａｐｏｌ Ａ－１０１０、Ａ－２０１０、ＰＮＡ－２０００、ＰＮＯＡ－１０１０、及びＰＮＯＡ－２０１０（クラレ株式会社製）などの商標で市販されている。

【００４５】

ポリカーボネートポリオールの例には、限定されないが、ポリテトラヒドロフランのポリカーボネート、ポリ（ヘキサンジオールカーボネート）、ポリ（ノナンジオールカーボネート）、ポリ（３－メチル－１，５－ペンタメチレンカーボネート）などが含まれる。

【００４６】

これらのポリカーボネートポリオールの市販品には、限定されないが、ＤＮ－９８０、

ＤＮ－９８１（日本ポリウレタン工業株式会社製）、Ｐｒｉｐｌａｓｔ ３１９６、３１９０、２０３３（Ｕｎｉｃｈｅｍａ製）、ＰＮＯＣ－２０００、ＰＮＯＣ－１０００（クラレ株式会社製）、ＰＬＡＣＣＥＬ ＣＤ２２０、ＣＤ２１０、ＣＤ２０８、ＣＤ２０５（ダイセル化学工業株式会社製）、ＰＣ－ＴＨＦ－ＣＤ（ＢＡＳＦ製）などが含まれる。

【００４７】

一方、ポリカプロラクトンジオールは、ｅ－カプロラクトンとジオール化合物を反応させて得られる。一実施態様では、ポリカプロラクトンポリオールは、０℃以上の融点を有する。ここで、ジオール化合物の例として挙げられるのは、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、１，２－ポリブチレングリコール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、１，４－ブタンジオールなどである。

【００４８】

これらのポリカプロラクトンポリオールの市販品には、ＰＬＡＣＣＥＬ２４０、２３０、２３０ＳＴ、２２０、２２０ＳＴ、２２０ＮＰ１、２１２、２１０、２２０Ｎ、２１０Ｎ、Ｌ２３０ＡＬ、Ｌ２２０ＡＬ、Ｌ２２０ＰＬ、Ｌ２２０ＰＭ、Ｌ２１２ＡＬ（全てダイセル化学工業株式会社製）、Ｒａｕｃｃａｒｂ １０７（Ｅｎｉｃｈｅｍ製）などが含まれる。

【００４９】

他のポリオールの例として、エチレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ポリオキシエチレンビスフェノールＡエーテル、ポリオキシプロピレンビスフェノールＡエーテル、ポリオキシエチレンビスフェノールＦエーテル、ポリオキシプロピレンビスフェノールＦエーテルなどを挙げることができる。

【００５０】

これらの他のポリオールとして、分子中にアルキレンオキシド構造を有するもの、特にポリエーテルポリオールが好ましい。一実施態様では、ポリテトラメチレングリコールを含むポリオールと、ブチレンオキシドとエチレンオキシドのコポリマーグリコールが好ましい。

【００５１】

これらのポリオールのヒドロキシル数に由来する数平均分子量は、通常、約５０から約１５０００、好ましくは約１０００から約８０００である。ここで使用される場合、特に明記しない限り、分子量は、ＳＥＣ法によって決定される、グラム／モル（ｇ／モル）で特定される数平均分子量を指す。

【００５２】

ウレタン系反応性オリゴマーはまた好ましくは、ポリイソシアネート化合物、好ましくはジイソシアネート化合物の反応生成物である。適切なジイソシアネートの例には、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート、（水素化）キシリレ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、２，４，４トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、２，４－及び／又は４，４’－メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、１，５－ペンタンジイソシアネート、ビス（２－イソシアナト－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、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、リジンイソシアネートなどが含まれる。

【００５３】

これらのジイソシアネート化合物は、個々に、又は二種以上の組み合わせで使用することができる。好ましいジイソシアネートは、イソホロンジイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、２，４，４トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート及びヘキサメチレンジイソシアネート、２，４－トリレンジイソシアネート、及び２，６－トリレンジイソシアネートである。

【００５４】

ウレタン系反応性オリゴマーは、また好ましくは、ヒドロキシル基含有（メタ）アクリレート化合物の反応生成物である。使用されるヒドロキシル基含有（メタ）アクリレートの例には、（メタ）アクリル酸及びエポキシから誘導される（メタ）アクリレート、及びアルキレンオキシドを含む（メタ）アクリレート、より具体的には、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、２－ヒドロキシ－３－オキシフェニル（メタ）アクリレート、及びヒドロキシエチルカプロラクトンアクリレートが含まれる。以下に記載されるように、メタクリレート化合物が強く好まれる。

【００５５】

驚くべきことに、本発明者は、ここの他の場所で検討され、請求項に記載されるように規定された場合、メタクリレート官能基を含む組成物が優れた特定用途向けの特性を示すことをここで発見した。より具体的には、反応性オリゴマー成分が特定量のメタクリレート官能性重合性基を含む場合、本発明者は、本発明に係る組成物が、伝統的に規定されたオールアクリレート系から誘導されるものよりも速く実行可能な光ファイバーコーティングを形成することをここで予想外に発見した。更に、そのようなコーティング組成物は、伝統的なオールアクリレート類似物に匹敵するか、又はそれよりも更に低い極限弾性率を有する硬化光ファイバーコーティングの形成をまた促進しながら、これを達成することがここで観察されている。これは、等価なオールアクリレート組成物と比較して反応した不飽和率（％ＲＡＵ）によって測定した場合、そのようなコーティングがより遅い硬化である場合にもかかわらず、しかりであることがここで観察されている。実際、アクリル不飽和を含む系が、メタクリル二重結合を含む系よりもかなり反応性が高いことが十分に確立されており（例えば、Ｒａｄｉａｔｉｏｎ Ｃｕｒｉｎｇ ｉｎ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ－Ｖｏｌ．１：Ｆｕｎｄａｍｅｎｔａｌｓ ａｎｄ Ｍｅｔｈｏｄｓ，Ｉ．Ｆｏｕａｓｓｉｅｒ，Ｊ．Ｐ等，Ｅｌｓｅｖｉｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ Ｐｕｂｌｉｓｈｅｒｓ Ｌｔｄ．１９９３ ｐｐ．８－９を参照）、更にメタクリル不飽和生成物が同等のアクリル生成物よりも硬く、柔軟性が低いことが知られている（同上）ことを考慮すると、これらの結果は本当に驚くべきものである。

【００５６】

従って、本発明者は、驚くべきことに、メタクリレート官能性反応性オリゴマーを含む組成物は、伝統的な％ＲＡＵメトリックでは必ずしもより速く硬化するわけではないが、それにもかかわらず、専らアクリレート官能性反応性オリゴマーを有する反応性オリゴマーを含む組成物よりも速い十分に高い網目構造弾性率を構築することを発見した。これにより、このような組成物が、高ライン速度と次の製造操作（二次コーティングの塗布又は新たにコーティングされた光ファイバーのスプーリング）の近接性が、最も重要である高速の網目構造特性の構築を支配する、光ファイバーコーティング塗布での高速塗布により適したものになる。伝統的に依存していた％ＲＡＵ法を超えた方法で硬化速度性能を研究する本発明者の洞察は、数十年のこれまでの光ファイバーコーティング開発にもかかわらずこれまで見過ごされてきた本願の優れた性能の組み合わせの発見を容易にした。

【００５７】

従って、反応性オリゴマー成分中の反応性オリゴマーの重合性基の少なくとも幾らかは、メタクリル二重結合を含む。好ましい実施態様では、反応性オリゴマーの重合性基は、メタクリレート基を含む。好ましい実施態様では、反応性オリゴマー成分の重合性基の少

なくとも１０％、又は少なくとも２０％、又は少なくとも３０％、又は少なくとも３３％、又は少なくとも４０％、又は少なくとも５０％、又は少なくとも６０％、又は少なくとも７０％、又は少なくとも８０％、又は少なくとも９０％、又は少なくとも９９％、又は約１００％が、メタクリレート基からなる。好ましい実施態様では、反応性オリゴマー成分の全ての反応性オリゴマー中に存在するメタクリレート基とアクリレート基の比は、１：９より大きく、又は１：４より大きく、又は１：３より大きく、又は１：２より大きく、又は１：１より大きく、又は３：２より大きく、又は２：１より大きく、又は３：１より大きく、又は５：１より大きく、又は８：１より大きく、又は９：１より大きく、又は１００：１より大きい。

【００５８】

一実施態様では、反応性オリゴマー成分中に存在する重合性基は、メタクリレート基からなるか、又はそれから本質的になる。別の実施態様では、重合性基として全ての反応性オリゴマー中に存在するメタクリレート及びアクリレート基の全数のみを数える場合、反応性オリゴマー成分は、メタクリレート基からなるか、又はそれから本質的になる。

【００５９】

一方、組成物全体に関して、好ましい実施態様では、反応性オリゴマー成分及び反応性希釈モノマー成分中に存在する重合性基の全量のうち、組成物中に存在するメタクリレート基のモル百分率は、１％から２０％、又は１％から１８％、又は１％から１５％、又は２％から２０％、又は２％から１８％、又は２％から１５％、又は４％から２０％、又は４％から１８％、又は４％から１５％、又は９％から２０％、又は９％から１８％、又は９％から１５％である。別の実施態様では、（メタ）アクリレート基（すなわち、全てのメタクリレート基及び全てのアクリレート基）に対するメタクリレート基のモル比は、２％から２０％、又は２％から１８％、又は２％から１５％、又は４％から２０％、又は４％から１８％、又は４％から１５％、又は９％から２０％、又は９％から１８％、又は９％から１５％である。

【００６０】

反応性オリゴマー成分における反応性オリゴマーを合成するために使用される化合物の様々な比率を使用することができる。ウレタン系反応性オリゴマーに関して、一実施態様では、ウレタン（メタ）アクリレート反応性オリゴマーを調製するために使用されるポリオール、ジイソシアネート、及びヒドロキシル基含有（メタ）アクリレートの比率は、ジイソシアネートに含まれる約１．１から約３当量のイソシアネート基と、ヒドロキシル基含有（メタ）アクリレートに含まれる約０．１から約１．５当量のヒドロキシル基が、ポリオールに含まれる１当量のヒドロキシル基に対して使用されるように決定される。

【００６１】

ウレタン系反応性オリゴマーを作製するために使用される三成分の反応においては、ウレタン化触媒もまた好ましく使用される。そのような触媒には、一例として、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、ジ－ｎ－ブチルスズジラウレート、トリエチルアミン、及びトリエチレンジアミン－２－メチルトリエチレンアミンが含まれる。触媒は、任意の適切な量で、又は例えば反応物の全量の約０．０１から約１重量％で使用されうる。反応は、約１０から約９０℃、好ましくは約３０から約８０℃の温度などの任意の適切な温度で実施されうる。

【００６２】

反応性オリゴマー成分はまた一又は複数のウレタン不含有反応性オリゴマーを含みうる。ウレタン不含有反応性オリゴマーの例には、（メタ）アクリレート化アクリルオリゴマー、ウレタン不含有ポリエステル（メタ）アクリレートオリゴマー、及びウレタン不含有アルキド（メタ）アクリレートオリゴマーが含まれる。使用されうる他のそのようなオリゴマーには、ポリエステル（メタ）アクリレートオリゴマー、エポキシ（メタ）アクリレートオリゴマー、ポリアミド（メタ）アクリレートオリゴマー、（メタ）アクリロイルオキシ基を有するシロキサンオリゴマー、及び（メタ）アクリル酸とグリシジルメタクリレート及び他の重合性モノマーのコポリマーとを反応させることによって得られる反応性オ

リゴマーが含まれる。反応性オリゴマーの更なる例には、マレイン酸、フタル酸及び一又は複数のジオールから通常調製され、約５００を超える分子量を有する不飽和ポリエステル樹脂が含まれる。このタイプの不飽和オリゴマーはまたプレポリマーとして知られている。不飽和化合物の典型的な例は、エチレン性不飽和カルボン酸とポリオール又はポリエポキシドのエステル、及び鎖又は側鎖にエチレン性不飽和基を含むポリマーで、不飽和ポリエステル、ポリアミド及びそれらのコポリマー、ポリブタジエン及びブタジエンコポリマー、ポリイソプレン及びイソプレンコポリマー、側鎖に（メタ）アクリル基を含むポリマー及びコポリマー、並びに一又は複数のそのようなポリマーの混合物である。

【００６３】

不飽和カルボン酸の例示的な例は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、桂皮酸、リノレン酸又はオレイン酸などの不飽和脂肪酸である。適切なポリオールは、芳香族、脂肪族及び脂環式ポリオールである。芳香族ポリオールは、典型的には、ヒドロキノン、４，４’－ジヒドロキシジフェニル、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、並びにノボラック及びクレゾールである。ポリエポキシドには、引用されたポリオール、例えば芳香族ポリオール及びエピクロロヒドリンに基づくものが含まれる。

【００６４】

一実施態様では、反応性オリゴマー成分には、アルコキシル化ビスフェノール－Ａ－ジ（メタ）アクリレート及びジグリシジル－ビスフェノール－Ａ－ジ（メタ）アクリレートなどの一又は複数のビスフェノールＡ系の（メタ）アクリレートオリゴマーが含まれる。別の実施態様では、反応性オリゴマー成分は、ポリエーテル系のメタクリレートオリゴマー、ポリカーボネートメタクリレートオリゴマー、ポリエステルメタクリレートオリゴマー、アルキドメタクリレートオリゴマー及びメタクリレート化アクリルオリゴマー、並びにそれらの混合物を含むか、それらから本質的になるか、又はそれらからなる。

【００６５】

好ましい実施態様では、反応性オリゴマー成分は、一又は複数の二官能性オリゴマーを含むか、それから本質的になるか、又はそれからなる。ここで使用される場合、「二官能性」とは、ＮＭＲ法によって決定されて、１分子当たり平均１．５から２．５未満の重合性基を有することを意味する。しかしながら、他の実施態様では、反応性オリゴマー成分は、二官能性エンドキャッパーがオリゴマーの末端に配置される状況の場合のように、２．５を超える官能性を有する少なくともオリゴマーを含むか、それから本質的になるか、又はそれからなる。従って、一実施態様では、反応性オリゴマー成分は、三官能性（すなわち、１分子当たり２．５から３．４の重合性基）又は四官能性（すなわち、１分子当たり３．５から４．４の重合性基）オリゴマーを含むか、それから本質的になるか、又はそれからなる。

【００６６】

更に、好ましい実施態様では、反応性オリゴマー成分は、２０００ｇ／モルを超えるＭｎを有する一又は複数の反応性オリゴマーを含むか、それから本質的になるか、又はそれからなる。反応性オリゴマーの何れか（又は全て）のＭｎがこの値を下回ると、最終的なコーティング特性に悪影響が及ぶ場合があり、及び／又は組成物が室温で固化する傾向がある場合がある。一実施態様では、反応性オリゴマー成分は、更に高い、例えば、３０００を超え、又は４０００を超え、又は５０００を超え、又は６０００を超え、又は７０００を超え、又は８０００ｇ／モルを超えるＭｎを有する。

【００６７】

好ましい実施態様では、反応性オリゴマー成分は、７０００ｇ／モルから２５０００ｇ／モルのＭｎを有する二官能性ウレタン含有反応性オリゴマーを含むか、それから本質的になるか、又はそれからなる。好ましい実施態様では、そのようなオリゴマーは、上記ポリオールのブレンドを使用する脂肪族ポリエーテルウレタンメタクリレートオリゴマー及び脂肪族ウレタンメタクリレートオリゴマーである。反応性オリゴマーに関してここで使用される場合、「脂肪族」という用語は、全体的に脂肪族のジイソシアネートが使用されるという事実を指す。

【００６８】
前述の反応性オリゴマーの一又は複数を、任意の適切な量で本発明に係る組成物において用いることができ、単独で又はここに列挙される一又は複数のタイプの組み合わせで選択することができる。一実施態様では、反応性オリゴマー成分は、組成物の全重量に対して、約５重量％から約９０重量％、又は約１０重量％から約９０重量％、又は約１０重量％から約８０重量％の量で存在する。一実施態様では、反応性オリゴマー成分は、少なくとも３０重量％、又は少なくとも４０重量％、又は少なくとも５０重量％、又は少なくとも５５重量％、又は少なくとも６０重量％、又は少なくとも６５重量％、又は少なくとも７０重量％、又は２５－９０重量％、又は３０－８５重量％、又は４０－８０重量％、又は４５－８５重量％、又は５５－８０重量％、又は６０－８５重量％、又は６０－８０重量％の量で存在する。

【００６９】
［反応性希釈モノマー］
本発明の第一の態様に係る組成物はまた反応性希釈モノマー成分を含む。ここの他の場所に記載されているオリゴマー成分の適格性に関して特定される場合、「反応性」とは、別の分子と化学反応、好ましくは重合反応を形成する能力を意味する。而して、反応性化合物は、少なくとも一の反応性又は官能性基を有すると言われるであろう。そのような反応性又は官能基は重合性基であることが好ましい。一方、モノマーは、ここでは、その構造は重合を受けることができ、それによって高分子の本質的な構造に構成単位を提供する相対分子量が低い分子を意味するために使用される。ここで使用される場合、成分は、それが約１０００ｇ／モル未満の数平均分子量（Ｍｎ）を更に有する場合、モノマーと見なされる。しかしながら、好ましい実施態様では、反応性希釈モノマー成分は、適切なＳＥＣ法で測定して、約８６ｇ／モル（メチルアクリレートのモル質量）から８００ｇ／モル、又は１００ｇ／モルから３５０ｇ／モルのＭｎを有する一又は複数の反応性希釈モノマーからなる。別の実施態様では、反応性希釈モノマー成分は、約８６ｇ／モルから８００ｇ／モル、又は１００ｇ／モルから３５０ｇ／モルの理論分子量を有する一又は複数の反応性希釈モノマーからなり、ここで、Ｍｎ，ｔｈｅｏは、特定の化合物に関連する理想的な化学構造中の全ての原子の標準原子重量を加算することによって決定される。従って、化合物のＭｎ，ｔｈｅｏは、一般にその化合物のモル質量とも呼ばれる。

【００７０】
ここで使用される場合、「希釈剤」は、それが添加されるか又はそれが関連するより大きな組成物の粘度を低下させる物質を意味する。様々な希釈剤を使用して、それらが関連する光ファイバーコーティング組成物の流動性、ひいては加工性が最大化される。

【００７１】
好ましい実施態様では、反応性希釈モノマー成分は、複数の個々の反応性希釈モノマー分子を含む。一実施態様では、反応性希釈モノマー成分は、複数の反応性希釈モノマー分子からなるか、又はそれから本質的になり、ここで、各分子は、同じ又は実質的に同じ化学構造を有する。代替の実施態様では、反応性希釈モノマー成分は、異なる化学構造を有する複数の反応性希釈モノマー分子からなる。一実施態様では、反応性希釈モノマー成分は、二又は二を超える異なるタイプの反応性希釈モノマーからなる。

【００７２】
本発明に係る反応性希釈モノマー成分は、少なくとも一の重合性基を有する反応性希釈モノマーを含むか、それから本質的になるか、又はそれからなる。好ましい実施態様では、反応性希釈モノマー成分は、平均して一の重合性基を有する反応性希釈モノマーからなる。反応性希釈モノマーの重合性基は、好ましくは、関連する反応性オリゴマー成分中に存在する重合性基と（共）重合することができる。

【００７３】
反応性希釈モノマー成分の重合性基は、任意の既知のタイプのものでありうる。しかしながら、一実施態様では、重合性基は、アクリレート、アクリルアミド、又はＮ－ビニルアミド基、又はそれらの任意の組み合わせを含むか、それらから本質的になるか、又はそ

れらからなりうる。反応性希釈モノマーは、好ましくは、少なくとも一の反応性オレフィン二重結合を含むエチレン性不飽和重合性化合物である。

【００７４】

重合性基は、反応性希釈モノマーの長さに沿った任意の実行可能点に生じうる。しかしながら、好ましい実施態様では、重合性基は、重合性末端基を含むか、それから本質的になるか、又はそれからなる。

【００７５】

本発明に係る反応性希釈モノマーは、ここの他の場所で特定された定義と一致する任意の既知のタイプのものでありうる。しかしながら、好ましい実施態様では、反応性希釈モノマーは、一の二重結合を含む一又は複数の反応性希釈モノマーを含むか、それらから本質的になるか、又はそれらからなる。

【００７６】

一の二重結合を含むそのような反応性希釈モノマーの典型的な例は、アルキル又はヒドロキシアルキルアクリレート、例えば、メチル、エチル、ブチル、２－フェノキシエチル、２－エチルヘキシル、及び２－ヒドロキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、メチル及びエチルアクリレート、ラウリル－アクリレート、エトキシル化ノニル－フェノールアクリレート、及びジエチレン－グリコール－エチル－ヘキシルアシレート（ＤＥＧＥＨＡ）である。これらのモノマーの更なる例は、アクリロニトリル、アクリルアミド、Ｎ－置換アクリルアミド、ビニルエステル、例えば酢酸ビニル、スチレン、アルキルスチレン、ハロスチレン、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、塩化ビニル及び塩化ビニリデンである。一を超える二重結合を含むモノマーの例は、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヘキサメチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールＡジアクリレート、４，４’－ビス（２－アクリロイルオキシエトキシ）ジフェニルプロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート及びテトラアクリレート、及びビニルアクリレートである。

【００７７】

使用されるモノマーは、非極性又は極性でありうる。適切に使用されうる所定の非極性モノマーには、２－エチルヘキシルアクリレート（ＥＨＡ）、トリデシルアクリレート（ＴＤＡ）、イソデシルアクリレート（ＩＤＡ）、ラウリルアクリレート（ＬＡ）、イソボルニルアクリレート（ＩＢＯＡ）、及び様々なカプロラクトンアクリレート、例えばＴｏｎｅ^{TM}Ｍ１００又はＳａｒｔｏｍｅｒ ＳＲ４９５Ｂとして商業的に知られているものなどが含まれる。

【００７８】

使用されうるより高い極性のモノマーには、ジメチルアクリルアミド（ｄＭＡＡ）、Ｎ－ビニルピロリドン（ｎＶＰ）、２－（２－エトキシエトキシ）エチルアクリレート（ＥＯＥＯＡ）、４－ヒドロキシブチルアクリレート（４－ＨＢＡ）、２－フェノキシエチルアクリレート（ＰＥＡ）、エトキシル化ノニルフェノールアクリレート（ＥＮＰＡ）、エトキシル化２－フェノキシエチルアクリレート（ＥＰＥＡ）、及びプロポキシル化ノニルフェノールアクリレート（ＰＯＮＰＡ）が含まれる。

【００７９】

上で検討されたように、本発明者は、上記のように、メタクリレート官能基を有する反応性オリゴマーを導入した組成物が、優れた特定用途向けの特性の形成を容易にすることをここで予想外に発見した。しかしながら、そのような特性は、そのようなメタクリレート官能性オリゴマーが所定のタイプの反応性希釈モノマーと対にされる場合に達成可能であることが更にここで知見された。具体的には、本発明者は、メタクリレート官能性オリゴマーが、アクリレート、アクリルアミド、又はＮ－ビニルアミド官能基を有する希釈モノマーなど、少なくとも幾つかの非メタクリレート官能基を有する反応性希釈モノマーと対にされる場合、これらの優れた結果を驚くべくことに発見した。

【００８０】
従って、反応性希釈モノマー成分中の反応性希釈モノマーの重合性基の少なくとも幾らかは、アクリル又はＮ－ビニル二重結合を含む。好ましい実施態様では、反応性希釈モノマーの重合性基は、アクリレート、アクリルアミド、又はＮ－ビニルアミド基を含む。好ましい実施態様では、反応性希釈モノマー成分の重合性基の少なくとも５０％、又は少なくとも６０％、又は少なくとも７０％、又は少なくとも８０％、又は少なくとも９０％、又は少なくとも９９％、又は約１００％は、アクリレート、アクリルアミド、及び／又はＮ－ビニルアミド基の一又は複数からなる。
【００８１】
代替の実施態様では、反応性希釈モノマー成分中に存在する重合性基は、アクリレート基からなるか、又はそれから本質的になる。別の実施態様では、反応性希釈モノマー成分中の全ての反応性希釈モノマー中に重合性基として存在するメタクリレート及びアクリレート基の全数のみを数える場合、反応性希釈モノマー成分は、アクリレート基からなるか、又はそれから本質的になる。
【００８２】
好ましい実施態様では、反応性希釈モノマー成分の重合性基の少なくとも５０％、又は少なくとも６０％、又は少なくとも７０％、又は少なくとも８０％、又は少なくとも９０％、又は少なくとも９９％、又は約１００％が、一又は複数のアクリレート基からなる。好ましい実施態様では、反応性希釈モノマー成分の重合性基又は重合性末端基は、アクリレート基からなるか、又はそれから本質的になる。更に、反応性希釈モノマー成分中のメタクリレート基の数を可能な限り少なく、好ましくは反応性希釈モノマー成分中の重合性基の全数の２０％未満、又は１０％未満、又は５％未満、又は１％未満、又は好ましくは約０％に維持することが好ましい。
【００８３】
しかしながら、全組成物に関して、一実施態様では、全組成物中に存在するアクリレート基とメタクリレート基の比は、４：１よりも大きいか、又は２５：１よりも大きいが、好ましくは５０：１未満である。あるいは、全組成物中に存在するアクリレート基とメタクリレート基の比は、４：１から５０：１、又は４：１から２５：１、又は４：１から１０：１、又は４．６：１から５０：１、又は４．６：１から２５：１、又は４．６：１から１０：１、又は５．６：１から５０：１、又は５．６：１から２５：１、又は５．６：１から１０：１である。
【００８４】
好ましい実施態様では、反応性希釈モノマー成分は、一又は複数の単官能性希釈モノマーを含むか、それから本質的になるか、又はそれからなる。ここで使用される場合、「単官能性」とは、核磁気共鳴分光法（ＮＭＲ）法によって決定されて、１分子当たり平均で０．５から１．４の間の重合性基を有していることを意味する。
【００８５】
前述の反応性希釈モノマーの一又は複数を、それらが関連する配合物の粘度を調整して、本発明が適用される技術分野においてよく知られた方法に従ってそれと共に使用される光ファイバーコーティング方法に適したものにするために、任意の適切な量で本発明に係る組成物において用いることができ、単独で、又はここに列挙された一又は複数のタイプとの組み合わせで選択することができる。一実施態様では、反応性希釈モノマー成分は、放射線硬化性組成物の全重量に対して、１重量％から５０重量％、又は１重量％から３０重量％、又は５重量％から７０重量％、又は５重量％から５０重量％、又は１０重量％から７０重量％、又は１０重量％から６０重量％、又は１０重量％から５０重量％、又は２０重量％から５０重量％の量で存在する。
【００８６】
[光開始剤成分]
好ましい実施態様では、本発明の光ファイバーをコーティングするための液体放射線硬化性樹脂は、光開始剤成分を含む。光開始剤は、光の作用又は光の作用と増感色素の電子

励起との間の相乗効果によって化学的に変化して、ラジカル、酸、及び塩基のうちの少なくとも一つを生成する化合物である。よく知られているタイプの光開始剤には、カチオン性光開始剤及びフリーラジカル光開始剤が含まれる。本発明の一実施態様によれば、光開始剤は、フリーラジカル光開始剤である。

【００８７】

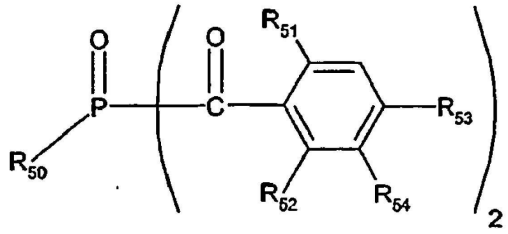
一実施態様では、光開始剤は、アシルホスフィンオキシド光開始剤を含む。アシルホスフィンオキシド光開始剤は、例えば、米国特許第４３２４７４４号、第４７３７５９３号、第５９４２２９０号、第５５３４５５９号、第６０２０５２９号、第６４８６２２８号、及び第６４８６２２６号に開示されている。

【００８８】

アシルホスフィンオキシド光開始剤は、ビスアシルホスフィンオキシド（ＢＡＰＯ）又はモノアシルホスフィンオキシド（ＭＡＰＯ）である。

【００８９】

ビスアシルホスフィンオキシド光開始剤は、式Ｉのものである：



(I)

上式中、R_{50}は、非置換であるか、１から４のハロゲン又はC_1－C_8アルキルで置換されている、C_1－C_{12}アルキル、シクロヘキシル又はフェニルであり；

R_{51}及びR_{52}は、それぞれ他方から独立してC_1－C_8アルキル又はC_1－C_8アルコキシであり；

R_{53}は水素又はC_1－C_8アルキルであり；及び

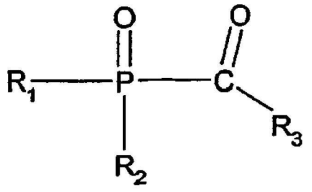
R_{54}は水素又はメチルである。

【００９０】

例えば、R_{50}は、非置換であるか、１から４のC_1－C_4アルキル、Ｃｌ又はＢｒで置換されている、C_2－C_{10}アルキル、シクロヘキシル又はフェニルである。別の実施態様は、R_{50}が、非置換であるか、又は２－、３－、４－又は２，５－位置がC_1－C_4アルキルで置換されているC_3－C_8アルキル、シクロヘキシル、又はフェニルである場合である。例えば、R_{50}は、C_4－C_{12}アルキル又はシクロヘキシルであり、R_{51}及びR_{52}は、それぞれ他方から独立してC_1－C_8アルキル又はC_1－C_8アルコキシであり、R_{53}は水素又はC_1－C_8アルキルである。例えば、R_{51}及びR_{52}はC_1－C_4アルキル又はC_1－C_4アルコキシであり、R_{53}は水素又はC_1－C_4アルキルである。別の実施態様は、R_{51}及びR_{52}がメチル又はメトキシであり、R_{53}が水素又はメチルである場合である。例えば、R_{51}、R_{52}、及びR_{53}はメチルである。別の実施態様は、R_{51}、R_{52}、及びR_{53}がメチルであり、R_{54}が水素である場合である。別の実施態様は、R_{50}がC_3－C_8アルキルである場合である。例えば、R_{51}及びR_{52}はメトキシ、R_{53}及びR_{54}は水素、R_{50}はイソオクチルである。例えば、R_{50}はイソブチルである。例えば、R_{50}はフェニルである。本ビスアシルホスフィンオキシド光開始剤は、例えば、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルホスフィンオキシド（ＣＡＳ＃１６２８８１－２６－７）であるか、又はビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－（２，４－ビス－ペンチルオキシフェニル）ホスフィンオキシドである。

【００９１】

モノアシルホスフィンオキシド光開始剤は、式ＩＩのものである：



(II)

上式中、

R_1及びR_2は、互いに独立して、非置換であるか、又はハロゲン、C_1－C_8アルキル及び／又はC_1－C_8アルコキシで１から４回置換されている、C_1－C_{12}アルキル、ベンジル、フェニルであり、又はシクロヘキシル又は基－COR_3であり、あるいは

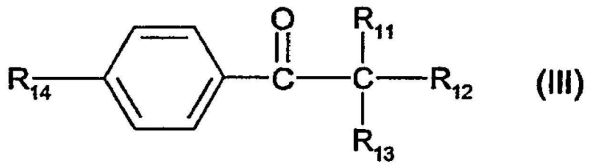
R_1は－OR_4であり；

R_3は、非置換であるか、又はC_1－C_8アルキル、C_1－C_8アルコキシ、C_1－C_8アルキルチオ及び／又はハロゲンによって１から４回置換されているフェニルであり；かつ

R_4はC_1－C_8アルキル、フェニル又はベンジルである。例えば、R_1は－OR_4である。例えば、R_2は、非置換であるか、又はハロゲン、C_1－C_8アルキル及び／又はC_1－C_8アルコキシによって１から４回置換されているフェニルである。例えば、R_3は、非置換であるか、又はC_1－C_8アルキルによって１から４回置換されているフェニルである。例えば、本モノアシルホスフィンオキシドは、２，４，６－トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド（ＣＡＳ＃８４４３４－１１－７）又は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（ＣＡＳ＃１２７９０－７２－６）である。

【００９２】

本発明に係る組成物は、更なる光開始剤、例えば、式ＩＩＩのα－ヒドロキシケトン光開始剤をまた用いうる：



(III)

上式中

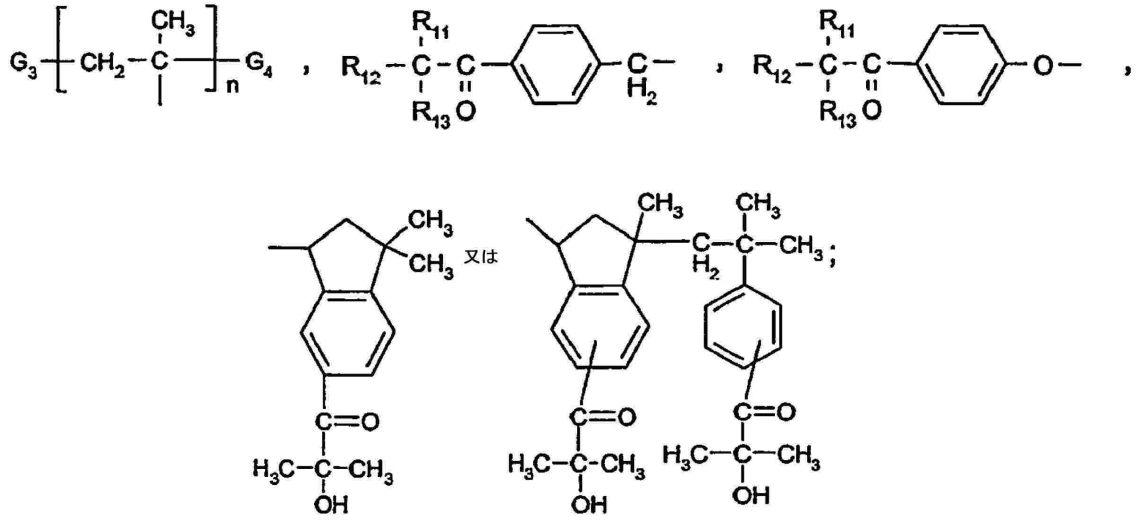
R_{11}及びR_{12}は、互いに独立して、水素、C_1－C_6アルキル、フェニル、C_1－C_6アルコキシ、$OSiR_{16}(R_{17})_2$又は－$O(CH_2CH_2O)_q$－C_1－C_6アルキルであり、あるいは

R_{11}及びR_{12}は、それらが結合している炭素原子と共に、シクロヘキシル環を形成し；

ｑは１から２０までの数であり；

R_{13}は、ＯＨ、C_1－C_{16}アルコキシ又は－$O(CH_2CH_2O)_q$－C_1－C_6アルキルであり；

R_{14}は、水素、C_1－C_{18}アルキル、C_1－C_{12}ヒドロキシアルキル、C_1－C_{18}アルコキシ、－OCH_2CH_2－OR_{15}、－ＣＨ＝CH_2、－Ｃ（CH_3）＝CH_2であり、又は



であり、

ｎは２から１０までの数であり；

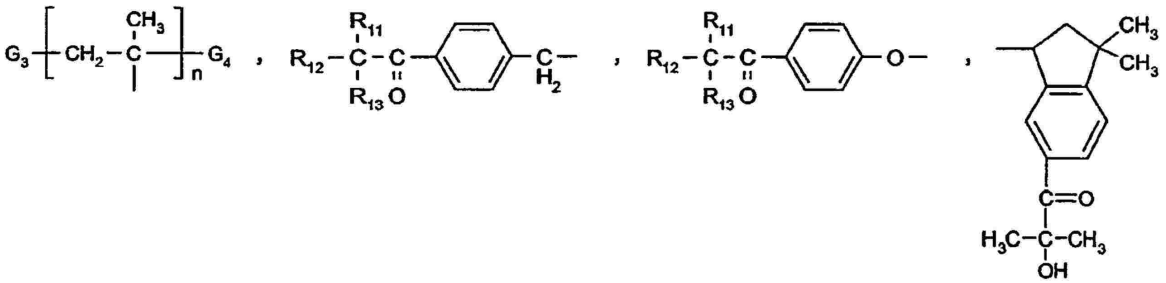
Ｒ１５は水素、－ＣＯＣＨ＝ＣＨ２又は－ＣＯＣ（ＣＨ３）＝ＣＨ２であり；

Ｒ１６及びＲ１７は、互いに独立して、Ｃ１－Ｃ８アルキル又はフェニルであり；かつ

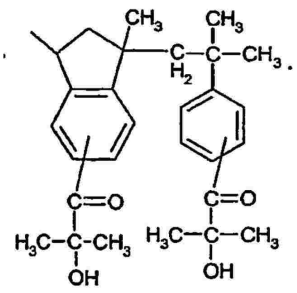
Ｇ３及びＧ４は、互いに独立して、ポリマー構造の末端基、好ましくは水素又はメチルである。

【００９３】

対象となるα－ヒドロキシケトン光開始剤は、Ｒ１１及びＲ１２が互いに独立して水素、Ｃ１－Ｃ６アルキル又はフェニルであり、又はＲ１１及びＲ１２が、それらが結合している炭素原子と共にシクロヘキシル環を形成し、Ｒ１３はＯＨであり、Ｒ１４は水素、Ｃ１－Ｃ１２アルキル、Ｃ１－Ｃ１２アルコキシ、－ＯＣＨ２ＣＨ２ＯＲ１５、－Ｃ（ＣＨ３）＝ＣＨ２であり、又は



又は



であるものである。

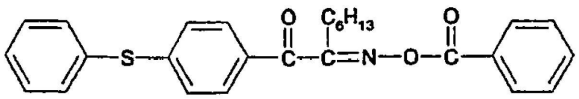
【００９４】
例えば、α－ヒドロキシケトン光開始剤として適切なのは、R_{11}及びR_{12}が互いに独立してメチル又はエチルであるか、あるいはR_{11}及びR_{12}が、それらが結合している炭素原子と共にシクロヘキシル環を形成し、R_{13}が水素であり、R_{14}が水素、C_1－C_4アルキル、C_1－C_4アルコキシ又は－ＯＣＨ２ＣＨ２ＯＨであるものである。また興味深いものは、R_{14}が

である化合物である。
【００９５】
例えば、適切なα－ヒドロキシケトン光開始剤は、
α－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、
２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパノン、
２－ヒドロキシ－２－メチル－１－（４－イソプロピルフェニル）プロパノン、
２－ヒドロキシ－２－メチル－１－（４－ドデシルフェニル）プロパノン、
２－ヒドロキシ－１－｛４－［４－（２－ヒドロキシ－２－メチル－プロピオニル）－ベンジル］－フェニル｝－２－メチル－プロパン－１－オン及び
２－ヒドロキシ－２－メチル－１－［（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］プロパノンである。
【００９６】
本α－ヒドロキシケトン光開始剤は、例えば、α－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン又は２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－１－プロパノンである。直鎖又は分枝鎖アルキルは、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ペンチル、イソペンチル、イソオクチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル又はドデシルである。同様に、アルコキシ又はアルキルチオは、同じ直鎖又は分枝鎖のものである。
【００９７】
本発明に係る光開始剤は、単独で、又は一又は複数を組み合わせてブレンドとして用いることができる。適切な光開始剤ブレンドは、例えば米国特許第６０２０５２８号及び米国特許出願第６０／４９８８４８号に開示されている。一実施態様によれば、光開始剤成分は、例えば、約１：１１、１：１０、１：９、１：８又は１：７の重量比のビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド（ＣＡＳ＃１６２８８１－２６－７）と２，４，６，－トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド（ＣＡＳ＃８４４３４－１１－７）の光開始剤ブレンドを含む。
【００９８】
別の特に適切な光開始剤ブレンドは、例えば約３：１：１５又は３：１：１６又は４：１：１５又は４：１：１６の重量比のビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、２，４，６，－トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド及び２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－１－プロパノン（ＣＡＳ＃７４７３－９８－５）の混合物である。別の適切な光開始剤ブレンドは、例えば約１：３、１：４又は１：５の重量比のビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシドと２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－１－プロパノンの混合物である。一実施態様では、本アシルホスフィンオキシド又は光開始剤ブレンドは、放射線硬化性組成物中に、組成物の重量に基づいて、約０．２から約１０重量％で存在する。例えば、光開始剤ブレンドは、放射線硬化性組成物の重量に基づいて、約０．５から約８重量％、約１から約７重量％、又は約２、３、４、５又は６重量％で存在する。
【００９９】

本発明に係る他の適切な光開始剤は、例えば、他のモノ又はビスアシルホスフィンオキシド、例えばジフェニル－２，４，６－トリメチルベンゾイルホスフィンオキシド又はビス（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；α－ヒドロキシケトン、例えば１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン又は２－ヒドロキシ－１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２－メチル－１－プロパノン；α－アミノケトン、例えば２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－（４－モルホリニル）－１－プロパノン、２－ベンジル－２－（ジメチルアミノ）－１－［４－（４－モルホリニル）フェニル］－１－ブタノン、２－（４－メチルベンジル－２－（ジメチルアミノ）－１－［４－（４－モルホリニル）フェニル］－１－ブタノン又は２－ベンジル－２－（ジメチルアミノ）－１－［３，４－ジメトキシフェニル］－１－ブタノン；ベンゾフェノン類、例えばベンゾフェノン、２，４，６－トリメチルベンゾフェノン、４－メチルベンゾフェノン、２－メチルベンゾフェノン、２－メトキシカルボニルベンゾフェノン、４，４’－ビス（クロロメチル）－ベンゾフェノン、４－クロロベンゾフェノン、４－フェニルベンゾフェノン、４，４’－ビス（ジメチルアミノ）－ベンゾフェノン、４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、メチル２－ベンゾイルベンゾエート、３，３’－ジメチル－４－メトキシベンゾフェノン、４－（４－メチルフェニルチオ）ベンゾフェノン、２，４，６－トリメチル－４’－フェニル－ベンゾフェノン又は３－メチル－４’－フェニル－ベンゾフェノン；ケタール化合物、例えば２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニル－エタノン；及び単量体又は二量体フェニルグリオキシル酸エステル、例えばメチルフェニルグリオキシル酸エステル、５，５’－オキソ－ジ（エチレンオキシジカルボニルフェニル）又は１，２－（ベンゾイルカルボキシ）エタンである。

【０１００】

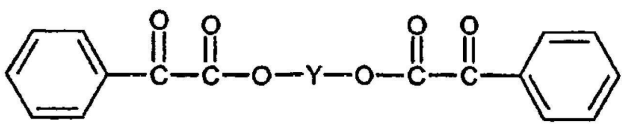
アシルホスフィンオキシド光開始剤の有無にかかわらず、本発明に従って使用される他の適切な光開始剤は、例えば、米国特許第６５９６４４５号に開示されているようなオキシムエステルである。適切なオキシムエステル光開始剤は、例えば



である。

【０１０１】

アシルホスフィンオキシド光開始剤の有無にかかわらず、本発明に係る別のクラスの適切な光開始剤は、例えば、米国特許第６０４８６６０号に開示されているような、例えばフェニルグリオキサレートである。例えば、式：



のフェニルグリオキサレートであり、上式中、ＹはC_1－C_{12}アルキレン、シクロヘキシレン、シクロヘキシレン、Ｏ、Ｓ、又はNR_{30}によって一又は複数回中断されたC_2－C_{40}アルキレンであり、R_{30}は水素、C_1－C_{12}アルキル又はフェニルであり、好ましくはＹはCH_2CH_2－Ｏ－CH_2CH_2である。

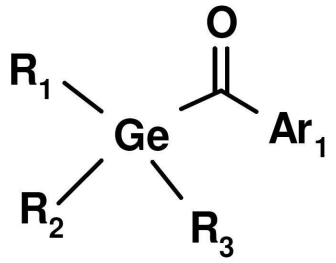
【０１０２】

別の実施態様によれば、組成物は、アルキル置換、アリール置換、又はアシル置換化合物である光開始剤を含みうる。一実施態様では、アルキル置換、アリール置換、又はアシル置換光開始剤は、炭素（１４族）族の原子を有するか、又はそれを中心としている。そのような場合、（放射線の吸収を介して）励起されると、光開始剤化合物中に存在する第

１４族原子がラジカルを形成する。従って、そのような化合物は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、錫、及び鉛からなる群から選択される原子を有するか、又はそれらを中心としているラジカルを生成しうる。一実施態様では、アルキル置換、アリール置換、又はアシル置換光開始剤は、アシルゲルマニウム化合物である。そのような光開始剤は、その全体が出典明示によりここに援用される、ＤＳＭ ＩＰ Ａｓｓｅｔｓ Ｂ．Ｖ．に譲渡された米国特許第９７０８４４２号に記載されている。

【０１０３】

一実施態様では、組成物は、次の式：



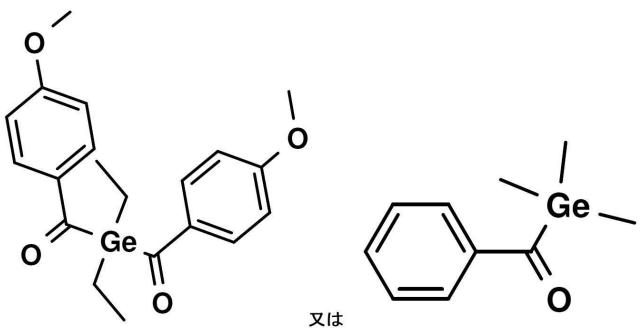
（上式中、Ａｒ１は、非置換かあるいは一又は複数のアルキル基、エーテル、硫化物、シリル基、ハロゲン、カルボキシル基、ビニル基、追加の芳香族又は複素環式基、アルキル基、あるいは一又は複数のエーテル、硫化物、シリル、カルボキシル、もしくはビニル基によって中断された芳香族又は複素環式基によって任意の位置で更に置換された、芳香族基であり、かつＲ１、Ｒ２、及びＲ３は、独立して、非置換かあるいは一又は複数のアルキル基、エーテル、硫化物、シリル基、ハロゲン、カルボキシル基、ビニル基、追加の芳香族又は複素環式基、アルキル基、あるいは一又は複数のエーテル、硫化物、シリル、カルボキシル、もしくはビニル基によって中断された芳香族又は複素環式基によって更に置換された、アシル、アリール、アルキル、又はカルボニル基でありうる）に従う構造を有するゲルマニウム系化合物である光開始剤を含む。アシルゲルマニウム化合物を含む重合性組成物は、とりわけ、Ｉｖｏｃｌａｒ Ｖｉｖａｄｅｎｔ ＡＧに譲渡された米国特許第７６０５１９０号に記載されている。

【０１０４】

一実施態様では、Ｒ１－Ｒ３のそれぞれは、アリール置換又は芳香族アシル基である。一実施態様では、Ｒ１－Ｒ３の正確に二つはアリール置換又は芳香族アシル基であり、残りの置換基がＣ１－Ｃ１０、又はＣ１－Ｃ６、又はＣ１－Ｃ３アルキルである。一実施態様では、Ｒ１－Ｒ３の正確に一つはアリール置換又は芳香族アシル基であり、残りの二つの置換基がＣ１－Ｃ１０、又はＣ１－Ｃ６、又はＣ１－Ｃ３アルキルである。別の実施態様では、Ｒ１－Ｒ３のそれぞれはＣ１－Ｃ１０、又はＣ１－Ｃ６、又はＣ１－Ｃ３アルキルである。

【０１０５】

一実施態様では、アシルゲルマニウム光開始剤は、次の分子構造：



の一つを有する化合物である。

【０１０６】

一実施態様では、フリーラジカル光開始剤はアシルゲルマニウム化合物である。一実施態様では、アシルゲルマニウムは、ベンゾイルトリメチルゲルマン（ＢＴＧ）又はビスアシルゲルマノイル（Ｉｖｏｃｌａｒ Ｖｉｖａｄｅｎｔ ＡＧ，９４９４ Ｓｃｈａａｎ／ＬｉｅｃｈｔｅｎｓｔｅｉｎからＩｖｏｃｅｒｉｎ（登録商標）として市販）である。

【０１０７】

前述の光開始剤の一又は複数を、任意の適切な量で本発明に係る組成物において用いることができ、単独で又はここに列挙される一又は複数のタイプとの組み合わせで選択することができる。好ましい実施態様では、光開始剤成分は、フリーラジカル光開始剤を含むか、それからなるか、又はそれから本質的になる。一実施態様では、光開始剤成分は、組成物の全重量に対して、約０．１重量％から約１０重量％、又は約０．１重量％から約５重量％、又は約１重量％から約５重量％の量で存在する。

【０１０８】

［添加剤］

添加剤は、典型的には、改善された保存期間、改善されたコーティングの酸化的及び加水分解的安定性などのような所定の望ましい特性を達成するために光ファイバーコーティングにまた添加される。多くの異なるタイプの望ましい添加剤があり、ここで検討される本発明は、これらによって限定されることは意図されないが、それらは望ましい効果を有するので、想定される実施態様に含められる。

【０１０９】

これらの例は、未成熟重合を防止することを意図した熱阻害剤であり、例は、ヒドロキノン、ヒドロキノン誘導体、ｐ－メトキシフェノール、ベーター－ナフトール、又は２，６－ジ（ｔｅｒｔ－ブチル）－ｐ－クレゾールなどの立体障害フェノールである。暗所での保存期間は、例えば、ナフテン酸銅、ステアリン酸銅又はオクタン酸銅などの銅化合物、リン化合物、例えば、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル又は亜リン酸トリベンジル、テトラメチルアンモニウムクロリド又はトリメチルベンジルアンモニウムクロリドなどの第四級アンモニウム化合物を使用することによって延長することができる。

【０１１０】

重合中に大気中の酸素を遮断するために、パラフィン又は同様のワックス様物質を添加することができる；これらは、ポリマーへの溶解度が低いため、重合開始時に表面に移動し、空気の侵入を防ぐ透明な表面層を形成する。同様に、酸素バリア層を適用することも可能である。

【０１１１】

添加できる光安定剤は、ＵＶ吸収剤、例えば、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、ヒドロキシフェニル－ベンゾフェノン、オキサルアミド又はヒドロキシフェニル－ｓ－トリアジンタイプの周知の市販のＵＶ吸収剤である。立体障害のある比較的非塩基性のアミン光安定剤（ＨＡＬＳ）の使用の有無にかかわらず、個々のそのような化合物又はそれらの混合物を使用することが可能である。立体障害のあるアミンは、例えば、２，２，６，６－テトラメチルピペリジンに基づいている。ＵＶ吸収剤と立体障害アミンは、例えば次の通りである：

【０１１２】

２－（２－ヒドロキシフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、例えば、米国特許第３００４８９６号；第３０５５８９６号；第３０７２５８５号；第３０７４９１０号；第３１８９６１５号；第３２１８３３２号；第３２３０１９４号；第４１２７５８６号；第４２２６７６３号；第４２７５００４号；第４２７８５８９号；第４３１５８４８号；第４３４７１８０号；第４３８３８６３号；第４６７５３５２号；第４６８１９０５号、第４８５３４７１号；第５２６８４５０号；第５２７８３１４号；第５２８０１２４号；第５３１９０９１号；第５４１００７１号；第５４３６３４９号；第５５１６９１４号；第５

５５４７６０号；第５５６３２４２号；第５５７４１６６号；第５６０７９８７号、第５９７７２１９号及び第６１６６２１８号に開示されている既知の市販のヒドロキシフェニル－２Ｈ－ベンゾトリアゾール及びベンゾトリアゾール、例えば２－（２－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－５－ｔ－オクチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、５－クロロ－２－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、５－クロロ－２－（３－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（３－ｓｅｃ－ブチル－５－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－４－オクチルオキシフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（３，５－ジ－ｔ－アミル－２－ヒドロキシフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（３，５－ビス－α－クミル－２－ヒドロキシフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（３－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシ－５－（２－（ω－ヒドロキシ－オクタ－（エチレンオキシ）カルボニル－エチル）－，フェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（３－ドデシル－２－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（３－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシ－５－（２－オクチルオキシカルボニル）エチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、ドデシル化２－（２－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（３－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシ－５－（２－オクチルオキシカルボニルエチル）フェニル）－５－クロロ－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－５－（２－（２－エチルヘキシルオキシ）－カルボニルエチル）－２－ヒドロキシフェニル）－５－クロロ－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（３－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシ－５－（２－メトキシカルボニルエチル）フェニル）－５－クロロ－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（３－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシ－５－（２－メトキシカルボニルエチル）フェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（３－ｔ－ブチル－５－（２－（２－エチルヘキシルオキシ）カルボニルエチル）－２－ヒドロキシフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（３－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシ－５－（２－イソオクチルオキシカルボニルエチル）フェニル－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２，２’－メチレン－ビス（４－ｔ－オクチル－（６－２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）フェノール）、２－（２－ヒドロキシ－３－α－クミル－５－ｔ－オクチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－３－ｔ－オクチル－５－α－クミルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、５－フルオロ－２－（２－ヒドロキシ－３，５－ジ－α－クミルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、５－クロロ－２－（２－ヒドロキシ－３，５－ジ－α－クミルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、５－クロロ－２－（２－ヒドロキシ－３－α－クミル－５－ｔ－オクチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（３－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシ－５－（２－イソオクチルオキシカルボニルエチル）フェニル）－５－クロロ－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、５－トリフルオロメチル－２－（２－ヒドロキシ－３－α－クミル－５－ｔ－オクチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、５－トリフルオロメチル－２－（２－ヒドロキシ－５－ｔ－オクチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、５－トリフルオロメチル－２－（２－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔ－オクチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、メチル３－（５－トリフルオロメチル－２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－５－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシヒドロシンナメート、５－ブチルスルホニル－２－（２－ヒドロキシ－３－α－クミル－５－ｔ－オクチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、５－トリフルオロメチル－２－（２－ヒドロキシ－３－α－クミル－５－ｔ－ブチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、５－トリフルオロメチル－２－（２－ヒドロキシ－３，５－ジｔ－ブチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、５－トリフルオロメチル－２－（２－ヒドロキシ－３，５－ジ－α－クミルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、５－ブチルスルホニル－２－（２－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔ－ブチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール及び５－フェニルスルホニル－２－（２－ヒドロキ

シ－３，５－ジ－ｔ－ブチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール。
【０１１３】
２－ヒドロキシベンゾフェノン、例えば、４－ヒドロキシ、４－メトキシ、４－オクチルオキシ、４－デシルオキシ、４－ドデシルオキシ、４－ベンジルオキシ、４，２’，４’－トリヒドロキシ及び２’－ヒドロキシ－４，４’－ジメトキシ誘導体。
【０１１４】
置換及び非置換安息香酸のエステル、例えば、サリチル酸４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル、サリチル酸フェニル、サリチル酸オクチルフェニル、ジベンゾイルレゾルシノール、ビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルベンゾイル）レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンゾエート、オクタデシル３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンゾエート、２－メチル－４，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンゾエート。
【０１１５】
光重合を加速するために、例えば、欧州特許出願公開第４３８１２３号及び英国特許出願公開第２１８０３５８号に記載されているように、チオール、チオエーテル、ジスルフィド及びホスフィンなどの促進剤、共開始剤及び自動酸化剤を添加することが可能である。
【０１１６】
光重合は、スペクトル感度をシフト又は拡大する光増感剤の添加によっても加速することができる。これらは、特に芳香族カルボニル化合物、例えばベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体、アントラキノン誘導体及び３－アシルクマリン誘導体、並びに３－（アロイルメチレン）チアゾリン、並びにエオシン、ローダミン及びエリスロシン染料である。あるいは、非芳香族カルボニル化合物を使用してもよい。非芳香族カルボニルの例は、ジメトキシアントラセンである。
【０１１７】
硬化手順は、特に、（例えば、二酸化チタンで）着色された組成物によって、また、熱的条件下でフリーラジカルを形成する成分、例えば、２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）、トリアゼン、ジアゾスルフィド、ペンタアザジエンなどのアゾ化合物、又は例えば、ヒドロペルオキシド又はペルオキシカーボネート、例えば米国特許第４７５３８１７号に記載されているようなｔ－ブチルヒドロペルオキシドのようなペルオキシ化合物を添加することによって、支援されうる。この目的に更に適しているのは、ベンゾピナコール化合物である。
【０１１８】
新規組成物はまた、光還元性染料、例えば、キサンテン、ベンゾキサンテン、ベンゾチオキサンテン、チアジン、ピロニン、ポルフィリン又はアクリジン染料、及び／又は放射線によって切断されうるトリハロメチル化合物を含みうる。同様の組成物は、例えば、米国特許第５２２９２５３号に記載されている。
【０１１９】
意図された用途に応じて、他の従来の添加剤を使用してもよい。例としては、蛍光増白剤、フィラー、顔料、染料、湿潤剤又はレベリング補剤がある。例えば、米国特許第５０１３７６８号に記載されているように、厚い着色されたコーティングには、ガラスマイクロビーズ又は粉末ガラス繊維を含めることもできる。
【０１２０】
好ましい実施態様では、添加剤成分は、一又は複数の接着促進化合物を含む。そのような接着促進剤は、ポリマー一次コーティングと光ガラスファイバーの表面との間の結合をもたらす。加水分解性であるシランカップリング剤が、ガラス接着促進剤として使用されている。シランカップリング剤は、一般構造（ＲＯ）$_3$－Ｓｉ－Ｒ’－Ｘを有し、ここで、Ｘは有機官能基、Ｒ’はアルキレン結合、及びＲＯは加水分解性基（アルコキシ基など）である。そのような薬剤は、とりわけ米国特許第４９３２７５０号に記載されている。一実

施態様では、接着促進剤は、メルカプト基及び／又は複数のアルコキシ基を含む加水分解性シラン化合物である。そのような接着促進剤は知られており、その関連部分が出典明示によりここに援用される米国特許出願第２００２００１３３８３号に記載されている。

【０１２１】

一実施態様では、接着促進剤は、ガンマ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシシリイルプロピルアクリレート、又は３－トリメトキシシリルプロパン－１－チオールの一又は複数を含む。あるいは、シランカップリング基を、オリゴマー成分中のオリゴマー上に反応させることができる；そのような場合、それらは添加剤としてではなく、オリゴマー成分の一部と見なされる。添加剤として使用される場合でも、オリゴマーで使用される場合でも、加工中及び使用中に対応するガラス光ファイバーの外面にコーティングが適切に接着する（かつ接着を維持する）ことを保証するために、接着促進剤化合物を利用することが非常に好ましい。

【０１２２】

上述の添加剤の一又は複数は、任意の適切な量で本発明に係る組成物に用いることができ、単独であるいはここに列挙される一又は複数のタイプの組み合わせで選択することができる。好ましい実施態様では、添加剤成分は、組成物の全重量に対して、約０．０１重量％から約５重量％、より好ましくは約０．１重量％から約２重量％の量で存在する。別の実施態様によれば、上述の添加剤の一又は複数は、約１重量％から約５重量％の量で含められる。

【０１２３】

本発明の第二の態様は、光ファイバーをコーティングするための方法であって、ガラス光ファイバーを提供すること；ガラス光ファイバーの表面に一次コーティング組成物を塗布すること；場合によっては、前記一次コーティング組成物を少なくとも部分的に硬化させるのに十分な量のＵＶ光を与えること；一次コーティング組成物に二次コーティング組成物を塗布すること；一次コーティング組成物及び二次コーティング組成物を、紫外線を放出することができる少なくとも一の放射線源に曝露して、前記一次コーティング組成物及び前記二次コーティング組成物の硬化に影響を及ぼし、光ファイバーの表面に硬化した一次コーティングを、硬化した一次コーティングの表面に硬化した二次コーティングを形成することを含み；ここで、一次コーティング組成物が、本発明の第一の態様の実施態様の何れかに係る組成物である、方法である。

【０１２４】

好ましくは、ガラス光ファイバーは、光ファイバーコーティングを作製する分野の当業者に従ってよく理解されている方法で、線引タワーを通して前記光ファイバーを線引きすることによってもたらされる。

【０１２５】

第四の態様の別の実施態様は、次の条件：１５００ｍ／分を超え、又は１７００ｍ／分を超え、又は２０００ｍ／分を超え、又は２５００ｍ／分を超え、又は３０００ｍ／分を超え、かつ５０００ｍ／未満、又は４０００ｍ／分未満、又は３１００ｍ／分未満の線引速度；あるいはヘリウムの非適用下、あるいは２０標準リットル／分（ＳＬＭ）未満、１０ＳＬＭ未満、５ＳＬＭ未満、又は１から２０ＳＬＭ、又は１から１０ＳＬＭ、又は１から５ＳＬＭ、又は５から２０ＳＬＭ、又は５から１０ＳＬＭの流量でのヘリウムの適用下の一つに従う光ファイバーコーティング方法を記述する。

【０１２６】

本発明の第三の態様は、コーティングされた光ファイバーであり、コーティングされた光ファイバーは、ガラスコアと、該ガラスコアと接触し、それを囲繞するクラッド層；及びコーティング部であって、前記クラッド層と接触し、それを囲繞する一次コーティング層と、前記一次コーティング層と接触し、それを囲繞する二次コーティング層を更に含むコーティング部を含む。この第三の態様によれば、一次コーティング層は、第一の態様の実施態様の何れかに係る放射線硬化性組成物の硬化生成物である。

【０１２７】

第三の態様の実施態様に係るコーティングされた光ファイバーを、図３及び図４に示す。図３には、ここで検討したファイバー１０の側面図を示す。一方、図４は、ここに記載されたコーティングされたファイバーの結果の一例のファイバー１０の断面図である。

【０１２８】

光ファイバー１０は、コア１１、クラッド１２、外側環状クラッド領域に接触してそれを囲繞する一次コーティング１３、及び二次コーティング１４を含む。コア１１の外径はD_1であり、クラッド１２の外径はD_2である。一次コーティング１３は、１．５ＭＰａ未満、又は１．２ＭＰａ未満、又は０．３５ＭＰａ、０．３ＭＰａ、又は０．２５ＭＰａと低く、他の実施態様では、０．２ＭＰａ以下のその場（又はファイバー上）引張弾性率を有する典型的な一次コーティングである。その場弾性率を記述する方法は当該技術分野で周知であり、とりわけ、米国特許第７１７１１０３号及び米国特許第６９６１５０８号に記載されており、これらはそれぞれＤＳＭ ＩＰ Ａｓｔｅｓｔｓ ＢＶに譲渡されている。硬化した一次コーティング１３は、－３５℃未満、又は－４０℃未満、又は－４５℃未満であり、他の実施態様では－５０℃以下のその場ガラス転移温度を有する。低いその場弾性率を有する一次コーティングは、ファイバー内を伝搬するモード間のカップリングメカニズムであるマイクロベンディングを低減する。低いその場ガラス転移温度は、ファイバーが非常に寒い環境に敷設された場合でも、一次コーティングのその場弾性率が低いままであることを担保する。従って、マイクロベンディング性能は温度に対して安定しており、全ての状況で低モードカップリングが得られる。二次コーティング１４は、一次コーティング１３と接触し、それを囲繞する。二次コーティング１４は、８００ＭＰａを超え、又は１１１０ＭＰａを超え、又は１３００ＭＰａを超え、又は１４００ＭＰａを超え、又は１５００ＭＰａを超えるその場引張弾性率を有する。高いその場弾性率を有する二次コーティングは、ファイバー内を伝搬するモード間のカップリングメカニズムであるマイクロベンディングを低減する。

【０１２９】

ここに示され、記載される実施態様では、コア１１は、純シリカガラス（SiO_2）又はドープされていない純シリカガラスに対してガラスコアの屈折率を増加させる一又は複数種のドーパントを含むシリカガラスを含む。コアの屈折率を増加させるための適切なドーパントには、限定されないが、GeO_2、Al_2O_3、P_2O_5、TiO_2、ZrO_2、Nb_2O_5、Ta_2O_5、及び／又はそれらの組み合わせが含まれる。クラッド１２は、純シリカガラス（SiO_2）、クラッドが「アップドープ」されている場合など、屈折率を増加させる一又は複数種のドーパント（GeO_2、Al_2O_3、P_2O_5、TiO_2、ZrO_2、Nb_2O_5、及び／又はTa_2O_5）を含むシリカガラス、又は内部クラッドが「ダウンドープ」されている場合など、コア１１の最大相対屈折率［Δ_{1MAX}］がクラッド１２の最大相対屈折率［Δ_{4MAX}］よりも大きい限り、フッ素のような屈折率を低下させるドーパントを含むシリカガラスを含みうる。一実施態様によれば、クラッド１２は純シリカガラスである。

【０１３０】

本発明の第三の態様の実施態様では、任意の光ファイバータイプを使用することができる。しかし、好ましい実施態様では、コーティングされた光ファイバーは、１３１０ｎｍの波長で８から１０μｍのモードフィールド径、又は１５５０ｎｍの波長で９から１３μｍのモードフィールド径、及び／又は２０から２００μm^2の有効面積を有する。そのようなファイバーは、より速いライン又は加工速度を利用するこれらファイバーのコーティングプロセスに対する予想される需要を考えると、シングルモード及び／又は大有効面積ファイバーでありうる。しかし、マルチモードファイバーなどの他のファイバータイプもまた使用できる。

【０１３１】

一次コーティング１３は、光ファイバーのコアから逸脱した光信号を取り除くことを可能にするために、好ましくは、光ファイバー１０のクラッド１２よりも高い屈折率を有する。例えば、例示的な透過光ファイバー１０は、コア及びクラッドについて、それぞれ、

１．４４７及び１．４３６の、波長１５５０ｎｍにおける屈折率値を有し得；従って、一次コーティング１３の屈折率は、１５５０ｎｍにおいて１．４４よりも大きいことが望ましい。一次コーティング１３は、熱的及び加水分解的エージング中にガラス繊維への十分な接着性を維持するが、（必要ならば）スプライシング目的でガラス繊維から剥がすことができる。一次コーティング１３は、典型的には、２０－５０μｍの範囲の厚さ（例えば、約２５又は３２．５μｍ）を有し、２００μｍファイバーについては１５－２５μｍの範囲のより薄い厚さを有する。

【０１３２】

コーティング１３は一次コーティングであり、通常はガラス繊維に直接塗布される。コーティング１３は、好ましくは、低いその場弾性率及び低いその場Ｔｇを有する軟質架橋ポリマー材料から形成される。

【０１３３】

一次コーティング１３は、好ましくは、約４０μｍ未満、より好ましくは約２０から約４０μｍの間、最も好ましくは約２０から約３０μｍの間の厚さを有する。以下にここでより詳細に説明するように、一次コーティング１３は、典型的には、ガラス繊維に塗布され、その後硬化される。酸化防止剤、接着促進剤、ＰＡＧ化合物、光増感剤、担体界面活性剤、粘着付与剤、触媒、安定剤、表面剤、及び上述のタイプの光学的光沢剤を含む、一次コーティングの一又は複数の特性を向上させる様々な添加剤もまた存在しうる。

【０１３４】

前述のように、一次コーティング組成物は、ここの他の場所に記載されている本発明の第一の態様の実施態様の何れかから選択されうる。一実施態様では、適切な一次コーティング組成物は、限定されないが、約１０から９５重量パーセント、又は１０から９０重量パーセント、又は約２５から約７５重量パーセントの一又は複数種のウレタンアクリレートオリゴマー；約１０から約６５重量パーセント、より好ましくは約２５から約６５重量パーセントの一又は複数の単官能性エチレン性不飽和モノマー；約０から約１０重量パーセントの一又は複数の多官能性エチレン性不飽和モノマー；約１から約５重量パーセントの一又は複数の光開始剤；約０．５から約１．５ｐｐｈの一又は複数の酸化防止剤；場合によっては約０．５から約１．５ｐｐｈの一又は複数の接着促進剤；場合によっては約０．１から約１０ｐｐｈのＰＡＧ化合物；及び約０．０１から約０．５ｐｐｈの一又は複数の安定剤を含みうる。

【０１３５】

コーティング１４は外側コーティングであり、「二次コーティング」の伝統的な目的を果たす。外側コーティング材料１４は、例えば、その分子が重合時に高度に架橋されるコーティング組成物の重合生成物である。ここに記載の実施態様では、コーティング１４は、高いその場弾性率（例えば、２５℃において約８００ＭＰａを超える）及び高いＴｇ（例えば、約５０℃を超える）を有する。その場二次弾性率は、好ましくは約１０００ＭＰａより大きく、より好ましくは約１１００ＭＰａより大きく、最も好ましくは約１２００ＭＰａより大きい。幾つかの好ましい実施態様によれば、その場二次弾性率は１２００ＭＰａより大きい。他の好ましい実施態様では、その場二次弾性率は、約１０００ＭＰａと約８０００ＭＰａの間、より好ましくは約１２００ＭＰａと約５０００ＭＰａの間、最も好ましくは約１５００ＭＰａと約３０００ＭＰａの間である。二次コーティングのその場Ｔｇは、好ましくは約５０℃と約１２０℃の間、より好ましくは約５０℃と約１００℃の間である。一実施態様では、二次コーティング１４は、約４０μｍ未満、より好ましくは約２０から約４０μｍの間、最も好ましくは約２０から約３０μｍの間の厚さを有する。

【０１３６】

外側（又は二次）コーティング材料において使用するための他の適切な材料、並びにこれらの材料の選択に関連する考慮事項は、当該技術分野において周知であり、例えば、Ｃｈａｐｉｎの米国特許第４９６２９９２号及び第５１０４４３３号に記載されている。これらの代替として、高弾性率コーティングが、Ｂｏｔｅｌｈｏ等の米国特許第６７７５４５１号、及びＣｈｏｕ等の米国特許第６６８９４６３号に記載されているように、低オリ

ゴマー含有量のコーティング系を使用してまた得られている。加えて、非反応性オリゴマー成分が、Ｓｃｈｉｓｓｅｌ等の米国出願公開第２００７０１０００３９号に記載されているように、高弾性率コーティングを達成するために使用されている。以下にここでより詳細に説明するように、外側コーティングは、典型的には、先にコーティングされたファイバーに（事前の硬化の有無にかかわらず）塗布され、その後硬化される。酸化防止剤、ＰＡＧ化合物、光増感剤、触媒、潤滑剤、低分子量非架橋樹脂、安定剤、界面活性剤、表面剤、スリップ添加剤、ワックス、微粉化ポリテトラフルオロエチレンなどを含む、コーティングの一又は複数の特性を向上させる様々な添加剤もまた存在しうる。当該技術分野でよく知られているように、二次コーティングはまたインクを含みうる。

【０１３７】

二次又は外側コーティング１４に適した組成物は、限定されないが、約０から７０重量パーセントの一又は複数のウレタンアクリレートオリゴマー；約２０から約９５重量パーセントの一又は複数の多官能性エチレン性不飽和モノマー；約０から約１０重量パーセントの一又は複数の単官能性エチレン性不飽和モノマー；約１から約５重量パーセントの一又は複数の光開始剤；約０から約５ｐｐｈの一又は複数のスリップ添加剤；及び約０．５から約１．５ｐｐｈの一又は複数の酸化防止剤を含む。

【０１３８】

上記のようなファイバーの一次及び二次コーティング、並びに広帯域ＵＶランプを使用して硬化するためのインク及びマトリックス材料のための典型的な光ファイバーコーティングを如何に配合するかは当該技術分野において知られている。この技術と関連した化学及び試験方法の良い議論は、Ｅｌｓｅｖｉｅｒから出版された版権Ｅｌｓｅｖｉｅｒ Ｉｎｃ．２００７、Ａ．Ｍｅｎｄｅｚ及びＴ．Ｆ．Ｍｏｒｓｅの教科書「Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ Ｏｐｔｉｃａｌ Ｆｉｂｅｒｓ Ｈａｎｄｂｏｏｋ」の第４章のセクション４．６から終りまでに見出すことができる。

【０１３９】

本発明の第四の態様は、光ファイバーが、本発明の第三の態様に係る少なくとも一種の光ファイバーを含み、及び／又は光ファイバーが、本発明の第一の態様に係る組成物の硬化生成物であり、及び／又は光ファイバーが本発明の第二の態様に従ってコーティングされた、光ファイバーケーブルである。

【０１４０】

本発明の改良された組成物は、ここに上で特定された成分の選択を介して配合され得、この発明が適用される当業者によって、ここでの配合ガイドラインに従うことによって、並びに以下の実施例に例証される実施態様で採用される一般的アプローチから外挿することによって更に容易に調整されうる。次のそのような実施例は、本発明を更に例証するが、もちろん、何であれその範囲を限定するものとして解釈されるべきではない。

【実施例】

【０１４１】

これらの実施例は、本発明の実施態様を例証する。表１には、本実施例において使用される組成物の様々な成分を記載している。表２Ａには、本実施例で使用されるオリゴマーを合成するために使用した、表１に記載の試薬の相対量を記載している。表２Ｂは、それぞれ、選択された反応性希釈モノマー及び反応性オリゴマーの更なる評価を表す。

成分	化学記述子	供給業者/製造業者
PPG 2000	二官能性ポリプロピレングリコール; Mn, theo 約 2000	Wanhua
EXENOL 3020 (PPG3000)	二官能性ポリプロピレングリコール; Mn, theo 約 3000	旭硝子株式会社
PPG4000	二官能性ポリプロピレングリコール; Mn, theo 約 4000	Wanhua
Acclaim 8200 (PPG8000)	二官能性ポリプロピレングリコール; Mn, theo 約 8000	Covestro
Nisso GI3000 (HPB3000)	水素化ポリブタジエンベースのジオール; Mn, theo 約 3000	日本曹達株式会社
pTHF2000	THF ベースのジオール; Mn, theo 約 2000	三菱
TDI	トルエンジイソシアネート; CAS 584-84-9; Mn, theo 174.16	Covestro, BASF
IPDI	イソホロンジイソシアネート; CAS 4098-71-9; Mn, theo 222.3	Evonik
TMDI	2,2,4- 及び 2,4,4,-トリメチル-ヘキサメチレンジイソシアネート (約 1:1); CAS 28679-16-5; Mn, theo 210.27	Evonik
HEA	2-ヒドロキシエチルアクリレート; CAS 818-61-1; Mn, theo 116.12	日本触媒
HEMA	2-ヒドロキシエチルメタクリレート; CAS 868-77-9; Mn, theo 130.14	日本触媒
AMG	グリセロールアクリレートメタクリレート; CAS 433937-38-3; Mn, theo 214.08	TCI
DMG	グリセロールジメタクリレート; CAS 1830-78-0; Mn, theo 228.24	TCI
GMM	グリセロールモノメタクリレート; CAS 5919-74-4; Mn, theo 160.17	ABCR
eTMPDA	エトキシル化 (EO9) トリメチロールプロパンジアクリレート; CAS 28961-43-5; Mn, theo 638	DSM
EH	2-エチルヘキサノール; CAS 104-76-7; Mn, theo 130.23	Sigma-Aldrich
BHT	ブチル化ヒドロキシトルエン (食品等級); CAS 000128-37-0;	Lanxess, BASF
DBTDL	ジブチル錫ジラウレート; CAS 77-58-7	Evonik
EHA	2-エチルヘキシルアクリレート; CAS 103-11-7; Mn, theo 184.28	Sigma-Aldrich
TGDA	トリエチレングリコールジアクリレート; CAS 1680-21-3; Mn, theo 258.27	abcr GmbH
TGDMA	トリエチレングリコールジメタクリレート; CAS 109-16-0; Mn, theo 286.32	abcr GmbH
EHMA	2-エチルヘキシルメタクリレート; CAS 688-84-6; Mn, theo 198.30	Sigma-Aldrich
PEA	2-フェノキシエチルアクリレート; CAS 48145-04-6; Mn, theo 192.21	Kowa American Corp., DSM
PEMA	2-フェノキシエチルメタクリレート; CAS 10595-06-9; Mn, theo 206.24	Sigma-Aldrich
NVC	N-ビニルカプロラクタム; CAS 2235-00-9; Mn, theo 139.19	BASF, Alfa Aesar

IBOA	イソボルニルアクリレート; CAS 5888-33-5; Mn, theo 208.30	Sigma Aldrich
ACMO	4-アクリロイルモルホリン; CAS 5117-12-4; Mn, theo 141.17	Sigma Aldrich
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; CAS 75980-60-8	BASF

表2A－オリゴマー反応物，重量部

オリゴマー	名称	ポリオール	量	イソシアネート	量	エンドキャップ	量	他	量	量 DBTDL	量 BHT
1	PPG2di HEA	PPG2000	84.06	TDI	10.97	HEA	4.88			0.05	0.05
2	PPG3di HEA	PPG3000	89.307	TDI	7.403	HEA	3.29			0.027	0.024
3	PPG4di HEA	PPG4000	91.3	TDI	5.96	HEA	2.65			0.05	0.05
4	PPG8mono HEA	PPG8000	92.99	TDI	4.10	HEA	2.73			0.03	0.15
5	PPG8di HEA	PPG8000	95.35	TDI	3.13	HEA	1.39			0.04	0.09
6	PPG2di HEMA	PPG2000	83.56	TDI	10.91	HEMA	5.43			0.05	0.05
7	PPG2tri HEMA	PPG2000	86.17	TDI	10.00	HEMA	3.74			0.05	0.05
8	PPG3di HEMA	PPG3000	88.954	TDI	7.373	HEMA	3.673			0.027	0.024
9	PPG4di HEMA	PPG4000	91.00	TDI	5.94	HEMA	2.96			0.05	0.05
10	PPG8mono HEMA	PPG8000	92.68	TDI	4.09	HEMA	3.05			0.03	0.15
11	PPG8di HEMA	PPG8000	95.18	TDI	3.15	HEMA	1.57			0.05	0.05
12	HPB3di HEMA	HPB3000	91.34	TDI	5.92	HEMA	2.62			0.03	0.08
13	PTHF2tri HEMA	PTHF2000	86.17	TDI	10.00	HEMA	3.74			0.05	0.05
14	PPG4di TMDI HEMA	PPG4000	89.86	TMDI	7.08	HEMA	2.92			0.05	0.10
15	PPG8mono IPDI HEMA	PPG8000	91.74	IPDI	5.13	HEMA	3.00			0.04	0.10
16	PPG4di AMG	PPG4000	88.87	TDI	5.80	AMG	5.18			0.05	0.10
17	PPG4di DMG	PPG4000	89.01	TDI	5.81	DMG	5.08			0.05	0.05
18	PPG4di eTMPDA	PPG4000	82.57	TDI	5.39	eTMPDA	11.94			0.05	0.05
19	PPG3di HEA/EH	PPG3000	89.218	TDI	7.395	HEA	2.466	EH	0.921	0.027	0.024
20	PPG3di HEMA/EH	PPG3000	88.953	TDI	7.373	HEMA	2.755	EH	0.919	0.027	0.024
21	PPG3di AMG/EH	PPG3000	87.405	TDI	7.245	AMG	4.442	EH	0.908	0.027	0.024
22	PPG8di GMM HEMA	PPG8000	93.33	TDI	4.15	HEMA	1.53	GMM	0.94	0.006+0.02	0.03
23	PPG8di GMM HEA	PPG8000	93.33	TDI	4.15	HEA	1.30	GMM	0.94	0.006+0.02	0.03
24	PPG8di GMM eTMPDA	PPG8000	87.79	TDI	3.93	eTMPDA	7.35	GMM	0.88	0.006+0.02	0.03
25	PPG8di GMM AMG	PPG8000	92.30	TDI	4.10	AMG	2.63	GMM	0.93	0.006+0.02	0.03
26	PPG8di GMM DMG	PPG8000	92.05	TDI	4.15	DMG	2.81	GMM	0.93	0.006+0.02	0.03

【０１４２】

［オリゴマー１－１８の合成］

最初に、表２Ａからの指定量の該当するポリオール（例えば、オリゴマー１については８４．０６部のＰＰＧ２０００）を、２５０ｍｌの（撹拌機、空気入口、滴下漏斗、及び凝縮器を備えた）反応器に入れた。投入後、反応器を４５℃に加熱した後、反応器を乾燥希薄空気でパージした。次に、指定量の該当するイソシアネート（例えば、オリゴマー１については１０．９７部のＴＤＩ）を、撹拌しながら反応器に入れた。このステップの後、対応する量のＤＢＴＤＬ（例えば、オリゴマー１については０．０５部）を反応器に加えた。反応が始まるのを１時間待った後、温度を次に６０℃に上げた。ついで、６０℃の

温度を更に２時間維持した。この２時間の追加の反応時間の後、電位差滴定装置によってイソシアネート（ＮＣＯ）含有量を測定し、上の表２Ａに指定された量からオリゴマーについて誘導できる理論的イソシアネート含有量の値の１０％以内であることを確認した。測定値が１０％以内になかった場合は、そのような値が達成されるまで、反応を更に１５分刻みで継続し、ついで再チェックした。適切なイソシアネート含有量を確認したところで、指定量のＢＨＴ（例えば、オリゴマー１については０．０５部）と共に、指定量の該当するエンドキャップ表面剤（例えば、オリゴマー１については４．８８部のＨＥＡ）を混合物に添加した。次に、温度を８５℃に上げた。得られた混合物を８５℃で更に１時間反応させた。この追加の１時間の反応時間を考慮した後、ＮＣＯ含有量を電位差滴定によって再度チェックした。イソシアネート含有量が組成物の全重量に対して０．１％未満になると、反応は終了したと見なした。イソシアネート含有量がこの値より低くなかった場合、混合物を１５分追加の増分で反応チャンバー（再び８５℃）に戻し、再びチェックし、このステップをイソシアネート含有量が所望の範囲内になるまで繰り返した。最後に、得られた合成オリゴマーをゆっくりと冷却し、ここの他の場所に記載されている実験で使用するために排出した。

【０１４３】

［オリゴマー１１０（アウトサイドイン）の合成］

最初に、表２Ａからのオリゴマー１１についての指定量のヒドロキシエチルメタクリレート（例えば、１．５７部のＨＥＭＡ）を、指定量のＢＨＴ（例えば、オリゴマー１１については０．０５部）と共に２５０ｍｌの（撹拌機、空気入口、滴下漏斗、及び凝縮器を備えた）反応器に入れた。投入後、反応器を４５℃に加熱した後、反応器を乾燥希薄空気でパージした。次に、指定量の該当するイソシアネート（例えば、オリゴマー１１については３．１５部のＴＤＩ）を、撹拌しながら反応器に入れた。このステップの後、対応する量のＤＢＴＤＬ（例えば、オリゴマー１の場合は０．０５部）を反応器に加えた。反応が始まるのを１時間待った後、温度を次に６０℃に上げた。ついで６０℃の温度を更に２時間維持した。この２時間の追加の反応時間の後、電位差滴定装置によってイソシアネート（ＮＣＯ）含有量を測定し、上の表２Ａで指定された量からオリゴマーについて誘導できる理論的イソシアネート含有量の値の１０％以内であることを確認した。測定値が１０％以内になかった場合は、そのような値が達成されるまで、反応を更に１５分刻みで継続し、ついで再チェックした。適切なイソシアネート含有量を確認したところで、指定量の該当するポリオール（例えば、オリゴマー１１について９５．１８部のＰＰＧ８０００）を混合物に加えた。次に、温度を８５℃に上げた。得られた混合物を８５℃で更に１時間反応させた。この追加の１時間の反応時間を考慮した後、ＮＣＯ含有量を電位差滴定によって再度チェックした。イソシアネート含有量が組成物の全重量に対して０．１％未満になると、反応は終了したと見なした。イソシアネート含有量がこの値より低くなかった場合、混合物を１５分の追加増分で反応チャンバー（再び８５℃）に戻し、再びチェックし、このステップをイソシアネート含有量が所望の範囲内になるまで繰り返した。最後に、得られた合成オリゴマーをゆっくりと冷却し、ここの他の場所に記載されている実験で使用するために排出した。

【０１４４】

［オリゴマー１９－２１の合成］

最初に、撹拌機、空気入口、滴下漏斗、及び凝縮器を備えた反応容器に、表２Ａからの指定量の該当するポリオール（例えば、オリゴマー１９については８９．２１８部のＰＰＧ３０００）を入れた。次に、撹拌しながら、指定量の該当するイソシアネート（例えば、オリゴマー１９については７．３９５部のＴＤＩ）を添加し、続いて関連する量のＢＨＴ（オリゴマー１９－２１のそれぞれについて０．０２４部）を加えた。４０℃に加熱した後、規定量のＤＢＴＤＬ（オリゴマー１９－２１のそれぞれについて０．０２７部）を加えた。反応が始まるのを１時間待った後、温度をゆっくりと６０℃に上げた。ついで、６０℃の温度を更に２時間維持した。この２時間の反応時間の後、電位差滴定装置によってイソシアネート（ＮＣＯ）含有量を測定し、上記の表２Ａで指定された量からオリゴマ

ーについて誘導できる理論的イソシアネート含有量の値の１０％以内であることを確認した。測定値が１０％以内になかった場合は、そのような値が達成されるまで、反応を更に１５分刻みで継続し、再チェックした。適切なイソシアネート含有量を確認したところで、温度を７０℃に上げ、適切な量の最初のエンドキャップ（例えば、オリゴマー１９についてはＨＥＡ）を追加した。得られた混合物を約７０℃で２時間反応させた。電位差滴定装置を使用して、残留イソシアネート基濃度が１５分毎に測定当たりの理論含有量の１０％以内に減少した後、規定量の２－エチルヘキサノール（例えば、オリゴマー１９については０．９２１部のＥＨ）を添加し、反応を更に２時間継続させた。この追加の１時間の反応時間を考慮した後、ＮＣＯ含有量を電位差滴定によって再度チェックした。イソシアネート含有量が組成物の全重量に対して０．１％未満になると、反応は終了したと見なした。イソシアネート含有量がこの値より低くなかった場合、混合物を１５分の追加増分で反応チャンバーに戻し、再度チェックし、このステップをイソシアネート含有量が所望の範囲内になるまで繰り返した。最後に、得られた合成オリゴマーをゆっくりと冷却し、ここの他の場所に記載されている実験で使用するために排出した。

【０１４５】

［オリゴマー２２－２６の合成］

最初に、撹拌機、空気入口、滴下漏斗、及び凝縮器を備えた５００ｍｌの反応器を乾燥空気でパージした後、上の表２Ａに指定された量のグリセロールモノメタクリレート及び食品等級のブチル化ヒドロキシトルエン（例えば、オリゴマー２２及び２３についてはそれぞれ０．９４及び０．０３部）を室温において反応器に入れた。次に、撹拌を継続しながら、指定量のジイソシアネート（ＴＤＩ）を反応器に入れた。最初の発熱後、０．００６部のＤＢＴＤＬを反応器に加えた。３０分後、温度を４５℃に上げ、その時点で、規定量の指定ポリオールを反応器に入れた。ポリオールの添加後、０．０２部のＤＢＴＤＬを更に反応器に添加し、温度を６０℃に上げた。ついで、６０℃の温度を更に２時間維持した。この２時間の期間後、電位差滴定装置によってイソシアネート（ＮＣＯ）含有量を測定し、上の表２Ａに指定された量から各オリゴマーについて誘導できる理論的イソシアネート含有量の値の１０％以内であることを確認した。測定値が１０％以内になかった場合は、そのような値が達成されるまで、反応を更に１５分刻みで継続し、再チェックした。適切なイソシアネート含有量を確認したところで、規定量の指定エンドキャップ（例えば、オリゴマー２２については１．５３部のＨＥＭＡ）を加え、その後、温度を８５℃に上げ、得られた混合物を８５℃において更に１時間反応させた。この１時間の反応後、電位差滴定によってＮＣＯ含有量を再度チェックした。イソシアネート含有量が組成物の全重量に対して０．１％未満になったところで、反応は終了したと見なした。イソシアネート含有量がこの値より低くなかった場合、混合物を１５分の追加増分で反応チャンバーに戻し、再度チェックし、このステップをイソシアネート含有量が所望の範囲内に入るまで繰り返した。最後に、得られた合成オリゴマーをゆっくりと冷却し、ここの他の場所に記載されている実験で使用するために排出した。

【０１４６】

［反応性オリゴマーの特性評価］

様々な反応性オリゴマーを合成した後、それらを、ＡＳＴＭ：Ｄ５２９６－１１：“Ｓｔａｎｄａｒｄ Ｔｅｓｔ Ｍｅｔｈｏｄ ｆｏｒ Ｍｏｌｅｃｕｌａｒ Ｗｅｉｇｈｔ Ａｖｅｒａｇｅｓ ａｎｄ Ｍｏｌｅｃｕｌａｒ Ｗｅｉｇｈｔ Ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎ ｏｆ Ｐｏｌｙｓｔｙｒｅｎｅ ｂｙ Ｈｉｇｈ Ｐｅｒｆｏｒｍａｎｃｅ Ｓｉｚｅ－Ｅｘｃｌｕｓｉｏｎ Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ，”ＡＳＴＭ Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ，Ｗｅｓｔ Ｃｏｎｓｈｏｈｏｃｋｅｎ，ＰＡ，（２０１１）によるサイズ排除クロマトグラフィー（ＳＥＣ）法に従って評価した。加えて、ＡＳＴＭ規格Ｄ ５２２６－９８：“Ｓｔａｎｄａｒｄ Ｐｒａｃｔｉｃｅ ｆｏｒ Ｄｉｓｓｏｌｖｉｎｇ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，”ＡＳＴＭ Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ，Ｗｅｓｔ Ｃｏｎｓｈｏｈｏｃｋｅｎ，ＰＡ，（２０１０）を使用して、ポリマー分析に適した溶媒の定義を容易にした。

【０１４７】

具体的には、全てのサイズ排除クロマトグラフィー測定は、ＴＤＡ３０２三重検出器アレイを更に備えたＶｉｓｃｏｔｅｋ ＧＰＣＭａｘ ＶＥ２００１溶媒／サンプルモジュールシステムで実施した。クロマトグラフィー分離には、ＰＳＳ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｔａｎｄａｒｄｓ Ｓｅｒｖｉｃｅ ＧｍｂＨ製の３つのＰＦＧリニアＸＬカラムを使用した。検出器とカラムは３５℃で操作した。ＳＥＣの実施前に、一つの例外を除いて、各それぞれのポリマーを、０．１重量％のトリフルオロ酢酸カリウムを含むヘキサフルオロイソプロパノール（ＨＦＩＰ）中に１．０から１．５ｍｇ／ｍｌの範囲の濃度で溶解させ、そのトリフルオロ酢酸カリウムを０．８ｍｌ／分の流量でＳＥＣ分析における溶出剤としてまた使用した。これに対する唯一の例外は、ＨＦＩＰに容易に溶解しないため、テトラヒドロフランに溶解させたオリゴマー１２であった。

【０１４８】

溶解が完了した後、屈折率、示差粘度、及び直角光散乱信号を使用する上記の三重検出法でモル質量及びモル質量分布をついで決定した。分子量平均とモル質量分布の計算には、０．２１５ｍｌ／ｇの固定屈折率増分（ｄｎ／ｄｃ）を使用した。屈折率増分及び分子量平均、並びにモル質量分布は、全屈折率クロマトグラムの積分によって決定した。積分限界を設定するために、ＩＶ－ＤＰ信号を追加で使用した。カラムからのサンプルの回収率は９５％と１０５％の間で変動し、これは、サイズ排除クロマトグラフィーで得られる典型的な値である。

【０１４９】

この方法を使用して、数平均（Ｍｎ）、重量平均（Ｍｗ）、ピーク（Ｍｐ）、及びＺ平均（Ｍｚ）分子量値を記録し、「モル比」欄に記載されている比で個々の反応物の分子量（表１に記載）を使用して計算した、理論分子量（Ｍｎ，ｔｈｅｏ）と共に表２Ｂに報告する（ここで、Ｐ＝ポリオール；ＩＳＯ＝ジイソシアネート；Ａ／ＭＡ＝アクリレート及び／又はメタクリレート；ＯＨ＝重合性基のないヒドロキシル基含有成分）。

表2B－オリゴマーの特性

オリゴマー	略称	モル比 P:ISO:A/MA:OH	Mn, theo	Mn	Mw	Mz	Mp
1	PPG2di HEA	2:3:2:0	4755	5820	9900	14900	9800
2	PPG3di HEA	2:3:2:0	6755	4970	9500	14000	8600
3	PPG4di HEA	2:3:2:0	8755	6700	16800	25800	15500
4	PPG8mono HEA	1:2:2:0	8581	10100	13000	17600	7800
5	PPG8di HEA	2:3:2:0	16755	15700	23600	34800	19300
6	PPG2di HEMA	2:3:2:0	4783	5680	9500	14200	9600
7	PPG2tri HEMA	3:4:2:0	6957	8100	14900	23100	14000
8	PPG3di HEMA	2:3:2:0	6783	4000	9200	14000	8400
9	PPG4di HEMA	2:3:2:0	8783	6520	17600	26900	16100
10	PPG8mono HEMA	1:2:2:0	8609	9900	12300	16400	7700
11	PPG8di HEMA	2:3:2:0	16783	17400	29800	45800	25700
11-O	PPG8di HEMA（アウトサイドイン）	2:3:2:0	16783	16300	25100	37400	20500
12	HPB3di HEMA	2:3:2:0	6783	5540	12300	13300	19200
13	PTHF2tri HEMA	3:4:2:0	6957	6700	14000	21700	15600
14	PPG4di TMDI HEMA	2:3:2:0	8891	7500	15600	24000	14300
15	PPG8mono IPDI HEMA	1:2:2:0	8705	10900	14600	21000	7900
16	PPG4di AMG	2:3:2:0	8951	8600	16900	25400	15300
17	PPG4di DMG	2:3:2:0	8979	8700	18100	27800	16600
18	PPG4di eTMPDA	2:3:2:0	9798	3310	23400	40200	20600
19	PPG3di HEA/EH	2:3:1.5:0.5	6762	4210	9400	13800	8500
20	PPG3di HEMA/EH	2:3:1.5:0.5	6783	5270	9800	14300	8600
21	PPG3di AMG/EH	2:3:1.5:0.5	6909	5700	10200	14800	9100
22	PPG8di GMM HEMA	2:4:3:0 (1 GMM, 2 HEMA)	17117	19900	31400	47800	26400
23	PPG8di GMM HEA	2:4:3:0 (1 GMM, 2 HEA)	17089	18700	31000	47900	25900
24	PPG8di GMM eTMPDA	2:4:3:0 (1 GMM, 2 eTMPDA	18133	31000	56400	95000	42100
25	PPG8di GMM AMG	2:4:3:0 (1 GMM, 2 AMG)	17285	21300	34300	50000	29200
26	PPG8di GMM DMG	2:4:3:0 (1 GMM, 2 DMG)	17313	18500	32000	46600	27700

【０１５０】

［反応性比の決定］

反応性比を決定するために、Ｊ．Ｆ．Ｇ．Ａ．Ｊａｎｓｅｎ，Ｅｒｗｉｎ Ｅ．Ｊ．Ｅ．Ｈｏｕｂｅｎ，Ｐｅｔｅｒ Ｈ．Ｇ．Ｔｕｍｍｅｒｓ，Ｄｉｅｔｒｉｃｈ Ｗｉｅｎｋｅ，Ｊｏｈｎ Ｈｏｆｆｍａｎｎ，“Ｒｅａｌ－Ｔｉｍｅ Ｉｎｆｒａｒｅｄ Ｄｅｔｅｒｍｉｎａｔｉｏｎ ｏｆ Ｐｈｏｔｏｉｎｉｔｉａｔｅｄ Ｃｏｐｏｌｙｍｅｒｉｚａｔｉｏｎ Ｒｅａｃｔｉｖｉｔｙ Ｒａｔｉｏｓ：Ａｐｐｌｉｃａｔｉｏｎ ｏｆ ｔｈｅ Ｈｉｌｂｅｒｔ Ｔｒａｎｓｆｏｒｍ ａｎｄ Ｃｒｉｔｉｃａｌ Ｅｖａｌｕａｔｉｏｎ ｏｆ Ｄａｔａ Ａｎａｌｙｓｉｓ Ｔｅｃｈｎｉｑｕｅｓ”．Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，３７，２２７５（

２００４）に従って、異なる成分の転換をモニターするためにＲＴ－ＦＴＩＲを用いた。多変量解析は、純粋な成分のＩＲスペクトルを入力として使用して実施した。

【０１５１】

具体的には、上記のここに記載のオリゴマーで使用される幾つかのメタクリレートモノマーの反応性比を、２－ヒドロキシエチルアクリレート（ＨＥＡ）との共重合において決定した。R_1は、成分のそれ自体との自己反応性比を表し、R_2は、関連するＨＥＡとのその相対的な反応性比を表す。結果を以下の表２Ｃに報告する。

表2C ― 反応性比

	R_1	R_2	R_1/R_2
HEMA	1.6	0.15	10.7
AMG	1.5	0.15	10.0
DMG	1.45	0.35	4.1
GMM	3	0.35	8.6

【０１５２】

［配合物１－９９］

以下の表３Ａ－３Ｅに記載される配合物のそれぞれは、Ｓｐｅｅｄｍｉｘｅｒ^{TM}と共に使用するのに適した５０ｍｌの混合カップを使用することにより、一般的な方法によって調製した。具体的には、以下の表３Ａから３Ｅにおいて指定された量のオリゴマーに１重量部の光開始剤ＴＰＯを加え、続いて規定量のモノマーを加えて合計１０ｇとした。次に、カップを閉じて、Ｓｐｅｅｄｍｉｘｅｒ^{TM}ＤＡＣ１５０ＦＶＺで３０秒間激しく混合し、停止させ、同じ方法で更に３０秒間再び混合した。

【０１５３】

これらのサンプルを、各配合物のメタクリレート基のモルパーセント、Ｔ３０％，ｍｏｄｕｌｕｓｍａｘ、及びＭａｘＧ’をそれぞれ決定するために、以下に記載の方法に従って試験した。メタクリレート基のモル％の値は小数点以下第１位まで四捨五入される一方、その他の値は小数点第２位まで四捨五入される。これらの測定された特性の値を、以下の表３Ａ－３Ｅに報告する。

【０１５４】

［様々な重合性基のモル分率の計算］

様々な重合性基のモル分率を、ここで更に記載される理論分子量値（Ｍｎ，ｔｈｅｏ）を使用する計算ベースの方法によって決定したが、Ｍｎ，ｔｈｅｏ値が利用できない状況に対して、測定ベースの方法もまた本発明が適用される当業者によって理解されうる。ここで報告されるように、モル分率は、所望の重合性基タイプのモル量を、特定の組成成分中（あるいは、指定されている全組成物自体）の全ての重合性基のモル量で割ることによって決定される。モル量は、関連する各重合性基含有組成物構成成分のモル量を合計することによって決定され、各構成成分の値は、次の式：

$$\frac{f * \text{wt.\%}}{Mn,theo}$$

に従って決定され、ここで、ｆは所与の組成物構成成分の１分子当たりの関連する所望の重合性基の数を表し、ｗｔ．％は全配合物に対する関連する所望の重合性基含有構成成分の重量パーセントであり、Ｍｎ，ｔｈｅｏはそのような重合性基が導入される特定の組成物構成成分の理論分子量である。ここで使用されるオリゴマー及びモノマーのＭｎ，ｔｈｅｏ値は、上の表２Ｂに報告される。

【０１５５】

ここでの目的では、オールメタクリレート、アクリレート、アクリルアミド、及びＮ－ビニルアミド基が重合性基であると考えられるが、ここに示されていない他の配合物のための他のそのような基は、この発明が適用される当業者により容易に理解されるであろう

。誤解を避けるためであるが、ヒドロキシル基は、ここでは重合性基であるとは考えられない。前述のモル量計算法を使用して、各配合物に対する二つの異なるタイプのモル分率値を決定した（以下の表３Ａから３Ｅに報告）：「％ＭＡオリゴマー」と「％ＡＡＮモノマー」。

【０１５６】

「％ＭＡオリゴマー」との見出しの欄では、以下の表３Ａ－３Ｅに表される値は、オリゴマー成分中の全ての重合性基に対するオリゴマー成分中のメタクリレート基のモル分率を表す。例として、配合物４５（そのオリゴマー成分は等重量部の反応性オリゴマーＰＰＧ８ｄｉＨＥＭＡ及びＰＰＧ８ｄｉＨＥＡからなる）は、４９．９６％の「％ＭＡオリゴマー」値を有する。ＰＰＧ８ｄｉＨＥＭＡの理論分子量は、そのアクリレート類似物よりも僅かに大きいため、そのような値は５０％未満であると決定された。このための具体的な計算を、以下の表２Ｄに示す。

表2D

配合物45に対する%MAオリゴマーの計算法

成分	重合性基タイプ	該基#/オリゴマー分子	全配合物中の Wt.%	成分の Mn, theo	モル含有量
PPG8di HEMA	メタクリレート	2	34.65	16783	0.004129
PPG8di HEA	アクリレート	2	34.65	16755	0.004136
合計					0.008265

【０１５７】

次に、「％ＭＡオリゴマー」値を、０．００４１２９／０．００８２６５を計算し、次にその値を％（すなわち×１００）として表すことによって決定した。

【０１５８】

一方、「％ＡＡＮモノマー」との見出しの欄では、反応性希釈モノマー成分全体中のアクリレート、アクリルアミド、及びＮ－ビニルアミド基のモル分率を、反応性希釈モノマー成分中の全ての重合性基からの分率として決定した。例として、配合物１５の「％ＡＡＮモノマー」は９３．７％であり、その計算を以下の表２Ｅに示す。

表2E

配合物15に対する%AANモノマーの計算法

成分	重合性基タイプ	該基#/モノマー分子	全配合物中の Wt.%	成分の Mn, theo	モル含有量
EHA	アクリレート	1	27.80	184.28	0.1509
TGDMA	メタクリレート	2	1.46	286.32	0.0102
合計					0.1611

【０１５９】

次に、「％ＡＡＮモノマー」値を、０．１５０９／０．１６１１を計算し、次にその値を％（すなわち×１００）として表すことによって決定した。

【０１６０】

最後に、「Ｍｏｌ％Ｍｅｔｈ」との見出しの欄では、全組成物中のオールメタクリレート基のモル分率を、全組成物中の全ての重合性基からのパーセンテージとして決定した。例として、配合物９８の「Ｍｏｌ％Ｍｅｔｈ」は６．６％であり、その計算基準を以下の表２Ｆに示す。

表2F ― 配合物98に対する % Mol Meth の計算法

成分	重合性基タイプ	該基#/分子	全配合物中の Wt.%	成分の Mn, theo	モル含有量
PPG8di GMM	メタクリレート	3	69.3	17285	0.0120
AMG	アクリレート	2			0.0080
EHA	アクリレート	1	29.7	184.28	0.1611
合計					0.1812

【０１６１】
次に、「％Ｍｏｌ Ｍｅｔｈ」値を、０．０１２０／０．１８１２を計算し、その値を％（つまり、×１００）で表すことによって決定した。
【０１６２】
［最大弾性率（Ｇ’）及びｔ３０％，ｍｏｄｕｌｕｓ ｍａｘ値の決定］
最大弾性率（Ｇ’）の値を、ここに記載の次の手順に従って決定した。この手順で使用したハードウェア／機器は次の通りであった：
［レオメーター＋アクセサリー］
・ ＡＲＥＳＧ２－レオメーター（製造メーカー：ＴＡ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ）
・ ＡＰＳ温度制御装置（アドバンストペルチェシステム）
・ ＡＰＳ標準フラットプレート（下部ジオメトリ）
・ ＡＲＥＳＧ２ ＵＶ硬化アクセサリー（上部プレートフィクスチャ、ＵＶライトシールドバック及びアクセスドア、コリメーティング光学レンズ）
・ ＵＶ硬化オプション上部プレートフィクスチャを備えたΦ２０mmアクリルプレート（上部ジオメトリ）
・ ＳｉｌｖｅｒｌｉｎｅＵＶ放射計、ＵＶ光センサー（未キャリブレート）、ＵＶセンサージオメトリ及び使い捨てプレートホルダー
［ＵＶ光源など］
・ Ｏｍｎｉｃｕｒｅ ＬＸ５００と付属の３８５ｎｍＬＥＤ及び８mmレンズの組み合わせ
・ Ｍｏｅｌｌｅｒ Ｅａｓｙ ４１２－ＤＣ－ＴＣコントロールリレー（トリガーボックス）
・ ＵＶパワーパックＩＩ（Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔａｔｉｏｎ & Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ、キャリブレート済み）
【０１６３】
次に、上記のハードウェアを次のようにセットアップし、配置した。先ず、ＡＲＥＳＧ２レオメーター（ＴＡ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ）でＵＶ硬化測定を実施した。レオメーターには、ＡＰＳ温度制御装置、下部ジオメトリとしてのＡＰＳ標準フラットプレート及びＡＲＥＳＧ２ ＵＶ硬化オプションが備わっていた。使用した上部ジオメトリは、ＡＲＥＳＧ２ＵＶ硬化オプションの上部プレートフィクスチャと直径２０mmのアクリルプレートを組み合わせたものであった。ＵＶ光源として、Ｏｍｎｉｃｕｒｅ ＬＸ５００スポット硬化システムを３８５ｎｍ ＬＥＤ（８mmレンズ）と組み合わせて使用した。次に、３８５ｎｍ ＬＥＤをＡＲＥＳＧ２ ＵＶ硬化アクセサリーのコリメーティング光学レンズに挿入した。コリメーティングレンズをライトシールドに固定し、上部ＵＶジオメトリミラーに位置合わせし、位置合わせネジを締めた。コリメーティングレンズの元の５mmライトガイドホルダー部の直径を、３８５ｎｍ ＵＶ－ＬＥＤを収容するために１２mmに拡大させた。
【０１６４】
次に、Ｏｍｎｉｃｕｒｅ ＬＸ５００スポット硬化システムを、Ｍｏｅｌｌｅｒ Ｅａｓｙ ４１２－ＤＣ－ＴＣ制御リレーを介して、ＡＲＥＳＧ２のＤＩＧＩＴＡＬ Ｉ／Ｏコネクターに接続した。コントロールリレーは、ＵＶ光源のトリガーボックスとして機能した。ト

リガーの遅延時間は１．５秒に設定したが、これは、ＡＲＥＳＧ２での弾性率測定のデータ収集の開始後、１．５秒の遅延で３８５ｎｍ ＵＶ－ＬＥＤのスイッチが自動的に入ったことを意味する。光強度を９５％に設定し、ＵＶ光の持続時間を１２８秒に固定した。

【０１６５】

ＵＶ光の位置合わせ： ＡＰＳ温度制御ユニットを設置する前に位置合わせを行った。ＵＶセンサージオメトリを使い捨てプレートホルダーに取り付け、下部ジオメトリとして設定した。Ｓｉｌｖｅｒｌｉｎｅ ＵＶ放射計に接続されたＵＶ光センサーを、ＵＶセンサージオメトリの外側の穴に位置させた。上部ジオメトリを、約１００グラムの軸方向の力を加えることによってＵＶ光センサーの上部に配置した。次に、連続する各測定間に下部ジオメトリを約９０°回転させることにより、４箇所の位置で光強度を測定した。次に、各点で可能な限り均等な配光を達成するために、コリメーティングレンズの位置合わせをついで光シールドの位置合わせネジで調整した。４箇所の異なる位置での光強度の差を１０％未満に維持した。

【０１６６】

光強度の決定： ＲＴ－ＤＭＡ測定の前に、ＵＶ強度を、キャリブレート済みＵＶパワーパックＩＩの助けを借りて測定した。これを達成するために、ＵＶパワーパックＩＩのセンサーを、上部プレートフィクスチャの２０ｍｍアクリルプレートの表面の直下（距離＜０．５ｍｍ）に配置し、アクリルプレートの表面がセンサー表面を完全にカバーするようにした。次に、Ｏｍｎｉｃｕｒｅ ＬＸ５００ ＵＶ光源（強度値を９５％に設定）のスイッチを手動で１０秒間オンにした。この１０秒間の間に、ＵＶＡ２強度（つまり、３８０－４１０ｎｍの波長間の放射）をＵＶパワーパックＩＩ機器で測定した。測定したＵＶＡ２強度は、６０－７０ｍＷ／ｃｍ^{2}であると決定され、６７ｍＷ／ｃｍ^{2}の実際の値を記録した。

【０１６７】

実際の遅延時間の決定： 測定を開始するとき、データサンプリングの開始とＵＶ照射の開始との間に遅延があった。Ｍｏｅｌｌｅｒ Ｅａｓｙ ４１２－ＤＣ－ＴＣ制御リレーの設定では、遅延を１．５秒に設定したが、これは、データサンプリングの開始から１．５秒後にＵＶ照射が開始されたことを意味する。

【０１６８】

光依存抵抗（ＬＤＲ）及びオシロスコープ（ＰｉｃｏＳｃｏｐｅ ３４２４）の助けを借りて、１．５１９秒の実際の遅延時間を測定した。１．５１９秒の遅延時間は、０．００４秒の標準偏差で１０回の個々の測定の測定平均値であった。

【０１６９】

ＲＴ－ＤＭＡ測定： 次に、ＲＴ－ＤＭＡ ＵＶ硬化測定を、温度制御装置としてのアドバンストペルティエシステムと対にしたＡＲＥＳＧ２レオメーター、ＡＰＳフラットプレート、及びＡＲＥＳＧ２ ＵＶ硬化アクセサリーを設定して使用して、実施した。Ｏｍｎｉｃｕｒｅ ＬＸ５００に接続された８ｍｍレンズを備えた３８５ｎｍ ＬＥＤをＵＶ光源として使用した。

【０１７０】

サンプルローディング： それぞれの各サンプルをロードする前に、下部プレートの温度を５０℃に設定した。温度が５０℃に達したとき、２００－４００グラムの軸方向の力を加えることにより、（厚さ２０ｍｍのアクリルプレートであった）上部プレートの表面を下部プレートに接触させ、つまり、０ｍｍのギャップにし、それにより上部平行プレートを５０℃の設定温度に平衡化させた。システムは、最初の接触後少なくとも５分間、その温度を更に平衡化させた。次に、よく知られた方法に従ってゼロフィクスチャ手順を実施し、ギャップ＝０の位置を決定した。ギャップ＝０の位置を決定した後、上部プレートを１０ｍｍ離れた位置に移動させた。ついで、それぞれの各サンプルの一部を小さなスパチュラの先端で下部プレートの中央に移動させ、その後、上部ジオメトリをギャップ＝０．１２０ｍｍの位置に下げた。サンプルの量は、上部ジオメトリが減少したギャップまで下げられた後に上部平行プレートの全周をカバーするギャップの外側に過剰量が確実に押

し出されるように十分でなければならなかった。次に、ギャップの外側に移った過剰のサンプルを除去し、上部ジオメトリを測定位置（ギャップ＝０．１００ｍｍ）まで更に下げた。ロードされた測定位置で、サンプルの温度を５０℃に平衡化した。最後に、サンプル温度が４９．９０℃と５０．１０℃の間で安定していると測定されると、トリガーボックス（Ｍｏｅｌｌｅｒ Ｅａｓｙ ４１２－ＤＣ－ＴＣ）をアクティブにし、ＴＲＩＯＳソフトウェアパッケージによって提供されるインターフェイスと相互接続を使用して、測定プロセスが始まる。

【０１７１】

測定： 実際のＵＶ硬化ＲＴ－ＤＭＡ測定は、５０℃で行われたいわゆる「高速サンプリング」測定であった。つまり、５０℃で１２８秒の持続時間、１％のひずみ、５２．３６ｒａｄ／秒の回転速度、及び５０ポイント／秒の測定頻度（つまり、連続する各測定ポイントの間が０．０２０秒）で行われた振動高速サンプリングであった。

【０１７２】

次に、ＴＲＩＯＳソフトウェアのスタートボタンを介して測定を開始した。データサンプリングが開始されると、レオメーターが制御リレーに信号を送信し、制御リレーがデータサンプリングの開始後１．５１９秒の前述の遅延でそれぞれのサンプルを照らすようにＯｍｎｉｃｕｒｅ ＬＸ５００ＵＶ光源をアクティブにした。上記のように、１２８秒の高速サンプリングデータ収集中に、サンプルに３８５ｎｍのＵＶ光（強度６０－７０ｍＷ／ｃｍ^2）を照射した。測定終了後、ＴＲＩＯＳデータファイルをマイクロソフトエクセルにエクスポートした。次に、サンプルを除去し、次のサンプルをロードする前に、プレートをエタノールで十分に洗浄した。

【０１７３】

データ解析： 前述のように、ＴＲＩＯＳデータをマイクロソフトエクセルにエクスポートした。エクセルを使用してグラフをプロットし、以下に記載される試験配合物の硬化速度性能の特徴付けのための様々なパラメーターを計算した。グラフには、ＵＶ－時間の関数としての貯蔵弾性率（Ｇ’）に対応するもの（ＵＶ－時間は、各個々のデータポイントについて実際の時間から遅延時間（１．５１９秒）を差し引くことによって計算した）、及びＵＶ－時間の関数としての相対貯蔵弾性率（ｒｅｌ Ｇ’）（ｒｅｌ Ｇ’は、所定のＵＶ－時間で測定されたＧ’値と硬化測定中に得られた最大Ｇ’値の商によって計算された）を含めた。Ｇ’グラフのグラフで観察された最大値は、１１０秒と１２０秒の間のＧ’値の平均をとることによって決定し、以下の表３Ａ－３Ｅに「Ｍａｘ．Ｇ’」との見出しの欄に報告する。試験時間中に十分には硬化しなかったサンプルでは、この欄は、用いられた試験手順と時間制限に照らすとＭａｘ．Ｇ’が達成できなかったことを示す「ＮＦＣ」との記号で示される。

【０１７４】

一方、特徴的なパラメーターには、（１）３０％の全貯蔵弾性率（Ｇ’）の増加に達する時間、及び（２）平均Ｇ’１１０－１２０秒（硬化測定の終わりに向かって６つのデータポイントからの平均貯蔵弾性率値）が含まれる。各配合物の（１）の結果は、以下の表３Ａ－３Ｅに、$T_{30\%,\ modulus\ max}$との見出しの欄に報告される。

表3A

配合物1－45　量は重量部で列挙。全組成物が1重量部のTPOを含む。

配合物	オリゴマー	オリゴマー名	オリゴマー量	モノマー1	モノマー1量	モノマー2	モノマー2量	Mol% Meth	$T_{30\%,\ modulus\ max}$	Max G'	% MA オリゴマー	%AAN モノマー
1	11	PPG8di HEMA	70	PEA	30			5.1	0.52	0.35	100	100
2	11	PPG8di HEMA	70	PEMA	30			100	>15.6	NFC	100	0
3	5	PPG8di HEA	70	PEA	30			0	0.92	0.37	0	100
4	5	PPG8di HEA	70	PEMA	30			95	>21	NFC	0	0
5	11	PPG8di HEMA	70	EHA	30			4.9	0.98	0.22	100	100
6	11	PPG8di HEMA	70	EHMA	30			100	>47.8	NFC	100	0
7	5	PPG8di HEA	70	EHA	30			0	1.98	0.21	0	100
8	5	PPG8di HEA	70	EHMA	30			95	>50	NFC	0	0
9	3	PPG4di HEA	70	EHA	30			0	2.51	0.20	0	100
10	3	PPG4di HEA	70	EHA	29.5	TGDA	0.5	0	2.41	0.23	0	100
11	3	PPG4di HEA	70	EHA	29	TGDA	1.0	0	2.28	0.25	0	100
12	3	PPG4di HEA	70	EHA	28.5	TGDA	1.5	0	2.18	0.27	0	100
13	3	PPG4di HEA	70.5	EHA	29.5	TGDMA	0.5	1.9	3.14	0.20	0	97.9
14	3	PPG4di HEA	71	EHA	29	TGDMA	1.0	3.9	3.79	0.20	0	95.8
15	3	PPG4di HEA	71.5	EHA	28.5	TGDMA	1.5	5.8	4.61	0.18	0	93.7
16	11	PPG8di HEMA	50	PEA	50			2.2	0.60	0.29	100	100
17	11	PPG8di HEMA	60	PEA	40			3.3	0.56	0.30	100	100
18	11	PPG8di HEMA	80	PEA	20			8.4	0.55	0.39	100	100
19	11	PPG8di HEMA	50	EHA	50			2.1	1.16	0.13	100	100
20	11	PPG8di HEMA	60	EHA	40			3.2	1.05	0.17	100	100
21	11	PPG8di HEMA	80	EHA	20			8.1	0.95	0.28	100	100
22	11	PPG8di HEMA	50	ENPA	50			5.1	0.45	0.18	100	100
23	11	PPG8di HEMA	60	ENPA	40			7.4	0.49	0.22	100	100
24	11	PPG8di HEMA	70	ENPA	30			11.1	0.53	0.27	100	100

表3A，続き

配合物25－45　量は重量部で列挙。全組成物が1重量部のTPOを含む。

配合物	オリゴマー	オリゴマー名	オリゴマー量	モノマー1	モノマー1量	モノマー2	モノマー2量	Mol% Meth	$T_{30\%\ modulus\ max}$	Max G'	% MA オリゴマー	%AAN モノマー
25	11	PPG8di HEMA	80	ENPA	20			17.7	0.62	0.32	100	100
26	1	PPG2di HEA	70	PEA	30			0	0.57	0.62	0	100
27	6	PPG2di HEMA	70	PEA	30			15.8	0.63	0.65	100	100
28	2	PPG3di HEA	70	PEA	30			0	0.80	0.48	0	100
29	8	PPG3di HEMA	70	PEA	30			11.7	0.66	0.46	100	100
30	4	PPG8mono HEA	70	PEA	30			0	0.70	0.51	0	100
31	10	PPG8mono HEMA	70	PEA	30			9.4	0.58	0.46	100	100
32	12	HPB3di HEMA	70	EHA	30			11.2	0.47	0.22	100	100
33	13	PTHF2tri HEMA	70	PEA	30			11.4	0.47	0.74	100	100
34	14	PPG4di TMDI HEMA	70	PEA	30			9.2	0.94	0.30	100	100
35	15	PPG8mono IPDI HEMA	70	PEA	30			9.1	0.70	0.41	100	100
36	7	PPG2tri HEMA	70	PEA	30			11.4	0.58	0.52	100	100
37	9	PPG4di HEMA	70	PEA	30			9.3	0.80	0.32	100	100
38	10	PPG8mono HEMA	65	PEA	35			7.7	0.56	0.44	100	100
39	10	PPG8mono HEMA	75	PEA	25			11.8	0.60	0.47	100	100
40	5	PPG8di HEA	70	EHA	25	NVC	5	0	0.75	0.28	0	100
41	11	PPG8di HEMA	70	EHA	25	NVC	5	4.6	0.68	0.26	100	100
42	11	PPG8di HEMA	70	EHA	20	NVC	10	4.4	0.56	0.29	100	100
43	11	PPG8di HEMA	70	EHA	15	IBOA	15	5.1	0.92	0.23	100	100
44	11	PPG8di HEMA	70	EHA	15	ACMO	15	4.2	0.46	0.36	100	100
45	11 及び 5	重量比 1:1 の PPG8di HEMA 及び PPG8di HEA	70	PEA	30			2.5	0.65	0.33	49.96	100

表3B

配合物46―67　量は重量部で列挙。全組成物が1重量部のTPOを含む。

配合物	オリゴマー	オリゴマー名	オリゴマー量	モノマー1	モノマー1量	モノマー2	モノマー2量	Mol% Meth	$T_{30\%,\ modulus\ max}$	Max G'	% MA オリゴマー	%AAN モノマー
46	3	PPG4di HEA	70	PEA	30			0	0.84	0.38	0	100
47	18	PPG4di eTMPDA	70	PEA	30			0	0.63	0.47	0	100
48	9	PPG4di HEMA	70	PEA	30			9.3	0.80	0.32	100	100
49	16	PPG4di AMG	70	PEA	30			8.3	0.52	0.58	50	100
50	17	PPG4di DMG	70	PEA	30			16.6	0.63	0.48	100	100
51	3	PPG4di HEA	60	EHA	40			0	3.03	0.15	0	100
52	3	PPG4di HEA	70	EHA	30			0	2.51	0.20	0	100
53	3	PPG4di HEA	80	EHA	20			0	2.01	0.25	0	100
54	18	PPG4di eTMPDA	60	EHA	40			0	2.09	0.28	0	100
55	18	PPG4di eTMPDA	70	EHA	30			0	1.80	0.32	0	100
56	18	PPG4di eTMPDA	80	EHA	20			0	1.47	0.36	0	100
57	16	PPG4di AMG	60	EHA	40			5.5	1.16	0.34	50	100
58	16	PPG4di AMG	70	EHA	30			8.3	0.93	0.38	50	100
59	16	PPG4di AMG	80	EHA	20			12.4	0.77	0.48	50	100
60	17	PPG4di DMG	60	EHA	40			11	1.15	0.24	100	100
61	17	PPG4di DMG	70	EHA	30			16.6	1.03	0.31	100	100
62	17	PPG4di DMG	80	EHA	20			24.7	0.92	0.39	100	100
63	16	PPG4di AMG	70	EHA	25	NVC	5	7.7	0.77	0.48	50	100
64	16	PPG4di AMG	60	EHA	30	NVC	10	5.1	0.69	0.38	50	100
65	17	PPG4di DMG	70	EHA	25	NVC	5	15.4	0.92	0.37	100	100
66	17	PPG4di DMG	60	EHA	30	NVC	10	10.2	0.89	0.30	100	100
67	17	PPG4di DMG	50	EHA	40	NVC	10	7.1	0.99	0.23	100	100

表3C

配合物68－78　全ての量は重量部で列挙。全組成物が1重量部のTPOを含む。

配合物	オリゴマー	オリゴマー名	オリゴマー量	モノマー1	モノマー1量	モノマー2	モノマー2量	Mol% Meth	$T_{30\%,\ modulus\ max}$	Max G'	% MA オリゴマー	%AAN モノマー
68	2	PPG3di HEA	70	EHA	30			0	1.63	0.33	0	100
69	8	PPG3di HEMA	70	EHA	30			11.2	1.04	0.31	100	100
70	19	PPG3di HEA/EH	70	EHA	30			0	1.94	0.16	0	100
71	19	PPG3di HEA/EH	60	EHA	40			0	2.28	0.12	0	100
72	19	PPG3di HEA/EH	60	EHA	35	NVC	5	0	1.04	0.16	0	100
73	20	PPG3di HEMA/EH	70	EHA	30			8.7	1.02	0.17	100	100
74	20	PPG3di HEMA/EH	60	EHA	40			5.8	1.07	0.14	100	100
75	20	PPG3di HEMA/EH	60	EHA	35	NVC	5	5.5	0.86	0.12	100	100
76	21	PPG3di AMG/EH	70	EHA	30			7.9	0.76	0.28	50	100
77	21	PPG3di AMG/EH	60	EHA	40			5.4	0.88	0.23	50	100
78	21	PPG3di AMG/EH	60	EHA	35	NVC	5	5.2	0.64	0.23	50	100

表3D

配合物79ー93　全ての量は重量部で列挙。全組成物が1重量部のTPOを含む。

配合物	オリゴマー	オリゴマー名	オリゴマー量	モノマー1	モノマー1量	モノマー2	モノマー2量	Mol% Meth	$T_{30\%,\ modulus\ max}$	Max G'	% MA オリゴマー	%AAN モノマー
79	5	PPG8di HEA	70	PEA	30			0	0.92	0.37	0	100
30	4	PPG8mono HEA	70	PEA	30			0	0.70	0.51	0	100
80	23	PPG8di GMM HEA	70	PEA	30			2.4	0.49	0.44	33.33	100
81	11	PPG8di HEMA	70	PEA	30			5.1	0.52	0.35	100	100
31	10	PPG8mono HEMA	70	PEA	30			9.4	0.58	0.46	100	100
82	22	PPG8di GMM HEMA	70	PEA	30			7.3	0.39	0.37	100	100
83	5	PPG8di HEA	70	EHA	30			0	1.98	0.21	0	100
84	11	PPG8di HEMA	70	EHA	30			4.9	0.98	0.22	100	100
85	23	PPG8di GMM HEA	70	EHA	30			2.3	0.99	0.30	33.33	100
86	5	PPG8di HEA	70	EHA	25	NVC	5	0	0.75	0.28	0	100
87	23	PPG8di GMM HEA	70	EHA	25	NVC	5	2.2	0.50	0.35	33.33	100
88	23	PPG8di GMM HEA	70	EHA	20	NVC	10	2.1	0.35	0.40	33.33	100
89	23	PPG8di GMM HEA	60	EHA	30	NVC	10	1.4	0.44	0.31	33.33	100
90	22	PPG8di GMM HEMA	70	EHA	30			7.0	0.62	0.29	100	100
91	22	PPG8di GMM HEMA	70	EHA	25	NVC	5	6.7	0.48	0.32	100	100
92	22	PPG8di GMM HEMA	70	EHA	20	NVC	10	6.4	0.41	0.37	100	100
93	22	PPG8di GMM HEMA	60	EHA	30	NVC	10	4.3	0.45	0.29	100	100

表3E
配合物94―99　全ての量は重量部で列挙。全組成物が1重量部のTPOを含む。

配合物	オリゴマー	オリゴマー名	オリゴマー量	モノマー1	モノマー1量	Mol% Meth	$T_{30\%,\ modulus\ max}$	Max G'	% MA オリゴマー	%AAN モノマー
3	5	PPG8di HEA	70	PEA	30	0	0.92	0.37	0	100
1	11	PPG8di HEMA	70	PEA	30	5.1	0.52	0.35	100	100
80	23	PPG8di GMM HEA	70	PEA	30	2.4	0.49	0.44	33.33	100
82	22	PPG8di GMM HEMA	70	PEA	30	7.3	0.39	0.37	100	100
94	24	PPG8di GMM eTMPDA	70	PEA	30	2.1	0.36	0.38	20	100
95	25	PPG8di GMM AMG	70	PEA	30	6.9	0.34	0.43	60	100
96	26	PPG8di GMM DMG	70	PEA	30	11.5	0.39	0.38	100	100
7	5	PPG8di HEA	70	EHA	30	0	1.98	0.21	0	100
5	11	PPG8di HEMA	70	EHA	30	4.9	0.98	0.22	100	100
85	23	PPG8di GMM HEA	70	EHA	30	2.3	0.99	0.30	33.33	100
90	22	PPG8di GMM HEMA	70	EHA	30	7.0	0.62	0.29	100	100
97	24	PPG8di GMM eTMPDA	70	EHA	30	2.1	0.73	0.29	20	100
98	25	PPG8di GMM AMG	70	EHA	30	6.6	0.53	0.33	60	100
99	26	PPG8di GMM DMG	70	EHA	30	11.0	0.56	0.31	100	100

【０１７５】
［結果の考察］
配合物１－４は、本発明に係る組成物を用いると、より速い弾性率ビルドアップが得られうることを示している。具体的には、メタクリレート官能性反応性オリゴマー成分及びアクリレート官能性反応性希釈モノマー成分を含む組成物（１）は、反応性オリゴマー及び希釈モノマー成分にそれぞれメタクリレート／メタクリレート（２）、アクリレート／アクリレート（３）、及びアクリレート／メタクリレート（４）官能基を使用する直接の類似物よりも、より速い弾性率ビルドアップ（$T_{30\%,\ modulus\ max}$で測定）及びより低い弾性率（Ｇ’で測定）を示した。

【０１７６】
配合物５は、配合物６－８と比較した場合、本発明に係る組成物を用いると、異なる、より反応の遅い反応性希釈モノマー成分（ＥＨＡからなる）を使用して同様の効果を得ることができることをまた実証する。配合物１６－２５は、更に異なる反応性希釈モノマーに関して、異なる量で本発明の効果を更に実証する。
【０１７７】
配合物２８－３７は、本発明の効果が、一の特定の反応性オリゴマーに限定されないことを実証する；すなわち、異なるポリオール及びイソシアネートを使用して同様の効果を得ることができる。
【０１７８】
配合物３１、３８、及び３９は、特に対照配合物３０と比較した場合に、様々な反応性希釈剤量での硬化速度及び／又は弾性率の改善を示している。
【０１７９】
配合物４０－４４は、アクリルアミド、Ｎ－ビニルアミド、及びそれらの混合物などのアクリレート基以外の重合性基を有するものを含む、異なる反応性希釈剤の混合物を使用できることを示している。配合物４５は、メタクリレート及びアクリレート官能性反応性オリゴマーの混合物を含む反応性オリゴマー成分が、特にオールアクリレートの類似配合物３と比較した場合に、改善された性能をまた達成できることを示している。
【０１８０】
一方、表３Ｂは、マルチエンドキャップされたオリゴマーを含む本発明に係る組成物はまた一又は複数の技術的効果を実証することを示している。驚くべきことに、所定のマルチエンドキャップされたメタクリレート官能性オリゴマーが、（実施例４６として示される）オールアクリレート系よりも優れた硬化速度特性を有していることが示された。
【０１８１】
更に、表３Ｂに関して、アクリレート基以外の重合性基を含むもの（配合物６３から６７など）を含む、正の効果を持つ、様々な量の異なる反応性希釈剤の混合物を使用できることが更に示される。
【０１８２】
表３Ｃにおいて、本発明の効果は、ヒドロキシル基などの非重合性基で部分的にエンドキャップされたオリゴマーを利用することによって潜在的に実現されることがまた示されている。例として、配合物６９は、メタクリレート官能化オリゴマーがアクリレート官能化類似物に対して有する硬化速度改善効果を示すが、配合物７３は、オリゴマーを－ＯＨ基で部分的にエンドキャップすることにより、Ｇ’値を減らしながら同等の弾性率ビルドアップを得ることができることを更に示している。驚くべきことに、この用途でアクリレート官能化オリゴマーの全体的な官能性を低下させるときに観察される硬化速度に対する既知の抑制効果とは対照的に、官能性が約２から約１．５に低下した場合など、メタクリレート官能化オリゴマーに関して同様の効果は観察されなかった。
【０１８３】
図１及び図２は、そのような配合物の有益な効果をグラフで示している。図１には、Ｇ’ｍａｘ（％）に基づく相対弾性率が、ｘ軸の時間（秒）の関数として４種の配合物（６８、６９、７０、及び７３）についてｙ軸にプロットされている。配合物６９及び７３は、有意に速い相対弾性率のビルドアップを達成することが示され、光ファイバーコーティングプロセスにおけるより速いライン加工速度に対するより容易な適合性を示唆している。一方、本発明に係るものではない配合物６８及び７０は、比較的悪い弾性率ビルドアップを示している。
【０１８４】
弾性率ビルドアップ速度のこの相対的改善は、オールアクリレート対照配合物３が、配合物１と比較した場合、％反応（メタ）アクリレート不飽和（％ＲＡＵ）メトリックに関してより速い名目硬化速度を達成するという知見を考えると、特に驚くべきことである。この現象は、図２で証明されうる。図２では、配合物６８、６９、７０、及び７３のそれ

ぞれに対する％ＲＡＵが、ｘ軸上の時間（秒）の関数としてｙ軸上にプロットされている。グラフのデータは、本発明が適用される技術分野でよく知られており、Ｊａｎｓｅｎ等：Ｒｅａｌ－Ｔｉｍｅ Ｉｎｆｒａｒｅｄ Ｄｅｔｅｒｍｉｎａｔｉｏｎ ｏｆ Ｐｈｏｔｏｉｎｉｔｉａｔｅｄ Ｃｏｐｏｌｙｍｅｒｉｚａｔｉｏｎ Ｒｅａｃｔｉｖｉｔｙ Ｒａｔｉｏｓ：Ａｐｐｌｉｃａｔｉｏｎ ｏｆ ｔｈｅ Ｈｉｌｂｅｒｔ Ｔｒａｎｓｆｏｒｍ ａｎｄ Ｃｒｉｔｉｃａｌ Ｅｖａｌｕａｔｉｏｎ ｏｆ Ｄａｔａ Ａｎａｌｙｓｉｓ Ｔｅｃｈｎｉｑｕｅｓ；Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ ２００４，３７，２２７５－２２８６（２００４）に更に記載されている、ＦＴＩＲ法によって作成した。図２に示されるように、配合物６９及び７３のそのような向上した適合性は、（図２と同じ形式及び測定で）％ＲＡＵメトリックの関数として硬化速度を見るとき、特に驚くべきものである。これは、％ＲＡＵメトリックのみによると、配合物６８及び７０の方が速く見えるためである。

【０１８５】

表３Ｄでは、配合物７９－８２は、メタクリレート官能化オリゴマー対アクリレート官能化オリゴマーの、改善された硬化速度効果、並びに弾性率の僅かな改善を示す（８１対７９及び３１対３０を参照）。この効果は、官能基がオリゴマー骨格に沿って、並びに末端基として現れる場合にもまた見られる（８２対８０を参照）。実際、メタクリレート官能性末端基及び骨格基を持つ反応性オリゴマーが、そのシリーズの全て（８２）の中で最速の硬化速度を有していた。更に、配合物８０（骨格に沿ってメタクリレート官能基を、末端基にアクリレート基を持つ）もまた、特にオールアクリレート類似物（７９）と比較した場合、速硬化性であったことは注目に値する。これは、本発明の効果が、反応性オリゴマー成分中に存在するメタクリレート基の比較的低いモル分率でさえ実現できることを示している。

【０１８６】

配合物８３－９３は、本発明に係る組成物の概して改善された効果を更に実証する。類似物８３、８４、８５、及び９０を比較すると、所与の反応性希釈剤に対して、オリゴマーの骨格又は末端基の何れかに沿ったメタクリレート官能化は、純粋なアクリレート官能化よりも改善されていること（８４の末端基及び８５の末端基対８３）と、オリゴマーの骨格及び末端基の両方に沿ったメタクリレート官能基化は、全ての中で最速の弾性率ビルドアップの改善を誘導しうる（$T_{30\%,\ modulus\ max}$値９０＜８５＜８４＜８３）ことが実証されている。

【０１８７】

配合物８６－９３は、メタクリレート官能基が、オリゴマー骨格又は末端基の何れかに沿って配置された場合、異なるタイプ、混合物、及び量の反応性希釈成分を用いても、純粋なアクリレート官能化オリゴマー（８６）よりも硬化速度の改善をもたらすことを実証している。

【０１８８】

［追加の例示的実施態様］

次の追加の例示的実施態様は、本発明の様々な潜在的な態様を更に例証することを意味している。本発明は、ここに記載の任意の実施態様に限定されることを意図するものではなく、次の様々な組み合わせ及び／又は変形例を容易に企図することができる。

【０１８９】

第一の追加の例示的実施態様の第一の態様は、

一又は複数の重合性基を含む反応性オリゴマーであって；ここで、少なくとも一の重合性基がメタクリレート基である、反応性オリゴマー；

反応性オリゴマーの重合性基と（共）重合することができる重合性基を含む反応性希釈モノマーであって；ここで、反応性希釈モノマーの少なくとも一の重合性基が、アクリレート基、アクリルアミド基、又はＮ－ビニルアミド基である、反応性希釈モノマー；

光開始剤成分；及び

場合によっては、添加剤成分

を含む放射線硬化性組成物である。

【０１９０】
第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、組成物が、反応性オリゴマーからなる反応性オリゴマー成分；及び
反応性希釈モノマーからなる反応性希釈モノマー成分を含む、第一の態様の組成物である。
【０１９１】
第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、反応性オリゴマー成分が、反応性ウレタンオリゴマーを含むか、それから本質的になるか、又はそれからなる、第一の追加の例示的実施態様の先の態様の何れかの組成物である。
【０１９２】
第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、反応性希釈モノマー成分が単官能性アクリレートモノマーを含むか、それからなるか、又はそれから本質的になる、第一の追加の例示的実施態様の先の態様の何れかの組成物である。
【０１９３】
第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、全組成物中に存在するメタクリレート基の、全組成物中に存在する重合性基の全量に対するモル比が、２％から２０％、又は２％から１８％、又は２％から１５％、又は３％から１８％、又は４％から２０％、又は４％から１８％、又は２％から１６％、又は４％から１５％、又は５％から１５％、又は５％から１２％、又は９％から２０％、又は９％から１８％、又は９％から１５％である、第一の追加の例示的実施態様の先の態様の何れかの組成物である。
【０１９４】
第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、反応性オリゴマー又は反応性オリゴマー成分中の重合性基のモル分率の少なくとも２０％、又は少なくとも３０％、又は少なくとも４０％、又は少なくとも５０％、又は少なくとも６０％、又は少なくとも７０％、又は少なくとも８０％、又は少なくとも９０％が、メタクリレート基からなる、先の態様の何れかの組成物である。
【０１９５】
第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、重合性基のモル分率が、Ｍｎ，ｔｈｅｏ値を使用してここの他の場所に記載されるモル分率計算法によって決定される、先の態様の何れかの組成物である。
【０１９６】
第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、重合性基のモル分率が、Ｍｎ値を使用してここの他の場所に記載されるモル分率計算法によって決定される、先の態様の何れかの組成物である。
【０１９７】
第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、Ｍｎ値が、ここの他の場所に記載される三重検出器アレイを使用するＳＥＣ法に従って決定される、先の態様の組成物である。
【０１９８】
第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、反応性オリゴマー成分中の重合性基がメタクリレート基からなるか、又はそれから本質的になる、先の態様の何れかの組成物である。
【０１９９】
第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、反応性オリゴマー成分中の重合性基が重合性末端基を含むか、それからなるか、又はそれから本質的になる、先の態様の何れかの組成物である。
【０２００】
第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、反応性オリゴマー成分中の重合性基が重合性骨格基を含むか、それからなるか、又はそれから本質的になる、先の態様の何れかの組成物である。
【０２０１】
第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、重合性基を含む少なくとも一の反応性オリゴマーが、ポリオール化合物、ジイソシアネート化合物、少なくとも一のメタクリロイル

基を有するヒドロキシル官能性化合物、及び場合によっては、少なくとも一のヒドロキシル基を有し、重合性基を有していない化合物の反応生成物である、先の態様の何れかの組成物である。

【０２０２】

第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、少なくとも一のメタクリロイル基を有するヒドロキシル官能性化合物が二のメタクリロイル基を含む、先の態様の何れかの組成物である。

【０２０３】

第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、反応性オリゴマー成分が、単官能性、二官能性、三官能性、四官能性、又は五官能性反応性オリゴマー、又はそれらの組み合わせを含む、先の態様の何れかの組成物である。

【０２０４】

第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、反応性希釈モノマー成分中の重合性基のモル分率の少なくとも５０％、又は少なくとも６０％、又は少なくとも８０％、又は少なくとも９０％、又は少なくとも９５％、又は少なくとも９８％、又は少なくとも９９％が、アクリレート基、アクリルアミド基、又はＮ－ビニルアミド基からなる、先の態様の何れかの組成物である。

【０２０５】

第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、反応性希釈モノマー成分中の重合性基のモル分率の少なくとも５０％、又は少なくとも６０％、又は少なくとも８０％、又は少なくとも９０％、又は少なくとも９５％、又は少なくとも９８％、又は少なくとも９９％が、アクリレート基からなる、先の態様の何れかの組成物である。

【０２０６】

第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、重合性基のモル分率が、Ｍｎ，ｔｈｅｏ値を使用してここの他の場所に記載されるモル分率計算法によって決定される、先の態様の何れかの組成物である。

【０２０７】

第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、重合性基のモル分率が、Ｍｎ値を使用してここの他の場所に記載されるモル分率計算法によって決定される、先の態様の何れかの組成物である。

【０２０８】

第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、Ｍｎ値が、ここの他の場所に記載される三重検出器アレイを使用するＳＥＣ法に従って決定される、先の態様の組成物である。

【０２０９】

第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、反応性オリゴマーが、２０００ｇ／モルを超え、又は４０００ｇ／モルを超え、又は５０００ｇ／モルを超える理論分子量（Ｍｎ，ｔｈｅｏ）を有する、先の態様の何れかの組成物である。

【０２１０】

第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、反応性オリゴマー及び／又は反応性オリゴマー成分が、２０００ｇ／モルを超え、４０００ｇ／モルを超え、又は５０００ｇ／モルを超え、又は６０００ｇ／モルを超え、又は９０００ｇ／モルを超え、又は２０００ｇ／モルから３００００ｇ／モル、又は２０００ｇ／モルから２００００ｇ／モル、又は４０００ｇ／モルから３００００ｇ／モル、又は４０００ｇ／モルから２００００ｇ／モル、又は６０００ｇ／モルから２００００ｇ／モルの数平均分子量（Ｍｎ）を有する、先の態様の何れかの組成物である。

【０２１１】

第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、Ｍｎが、ここの他の場所に記載される三重検出器アレイを使用するＳＥＣ法に従って決定される、先の態様の組成物である。

【０２１２】

第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、反応性希釈モノマー成分が、８６ｇ／モル

から８００ｇ／モル、又は１００ｇ／モルから３５０ｇ／モルのＭｎ，ｔｈｅｏ又はＭｎを有する反応性モノマーを含むか、又はそれからなるか、又はそれから本質的になる、先の態様の何れかの組成物である。

【０２１３】

第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、反応性希釈モノマーが単官能性モノマーを含むか、それからなるか、又はそれから本質的になる、先の態様の何れかの組成物である。

【０２１４】

第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、組成物の全重量に対して、

反応性オリゴマー成分が、２０重量％から９５重量％、又は４０重量％から８０重量％の量で存在し；

反応性希釈モノマー成分が、４重量％から７５重量％、又は２０重量％から５０重量％の量で存在し；

光開始剤が、０．２５重量％から７重量％、又は０．５重量％から３重量％、又は１重量％から７重量％の量で存在し；及び

添加剤が、０重量％から５０重量％の量で存在する、先の態様の何れかの組成物である。

【０２１５】

第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、添加剤が接着促進剤を含む、先の態様の何れかの組成物である。

【０２１６】

第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、接着促進剤が、ガンマ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシシリイルプロピルアクリレート、テトラエトキシシラン、又は３－トリメトキシシリルプロパン－１－チオールのうちの一又は複数を含む、先の態様の何れかの組成物である。

【０２１７】

第一の追加の例示的実施態様の別の態様は、反応性オリゴマーがシランカップリング基を含む、先の態様の何れかの組成物である。

【０２１８】

第二の追加の例示的実施態様の第一の態様は、反応性オリゴマー；反応性希釈モノマー；開始剤；及び場合によっては添加剤を含み；ここで、反応性オリゴマーが、重合性基を有する化合物の反応生成物であり；少なくとも一の重合性基を有する化合物と２－ヒドロキシエチルアクリレート（ＨＥＡ）との間の共重合において、少なくとも一の重合性基を有する化合物の自己反応性比（RR_1）が、少なくとも１、又は少なくとも１．３、又は少なくとも１．４、又は１と５の間、又は１．４と３．５の間、又は１．２と１．７の間である、放射線硬化性組成物である。

【０２１９】

第二の追加の例示的実施態様の追加の態様は、ＨＥＡとの少なくとも一の重合性基を有する化合物の反応性比（RR_2）が、０．１から０．５、又は０．１から０．４、又は約０．１５から約０．３５である、第一の態様の放射線硬化性組成物である。

【０２２０】

第二の追加の例示的実施態様の追加の態様は、RR_1及びRR_2が、コポリマー入力化合物の赤外スペクトルを使用する多変量解析に従って決定される、第二の追加の例示的実施態様の態様の何れかの放射線硬化性組成物である。

【０２２１】

第二の追加の例示的実施態様の追加の態様は、RR_1／RR_2が、１より大きく、又は３より大きく、又は５より大きく、又は８より大きく、又は２から１２、又は３から１１、又は１０から１２である、第二の追加の例示的実施態様の態様の何れかの放射線硬化性組成物である。

【０２２２】

第二の追加の例示的実施態様の追加の態様は、反応性オリゴマーがウレタンオリゴマーであり、ウレタンオリゴマーは、ポリオール化合物、ジイソシアネート化合物、及び反応

性基を有するヒドロキシル官能性化合物の反応生成物である、第二の追加の例示的実施態様の態様の何れかの放射線硬化性組成物である。

【０２２３】

第二の追加の例示的実施態様の追加の態様は、少なくとも一の反応性基を有するヒドロキシル官能性化合物が、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、カプロラクトン２－（メタクリロイルオキシ）エチルエステル、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、グリセロールアクリレートメタクリレート、又はグリセロールジメタクリレートを含む、第二の追加の例示的実施態様の態様の何れかの放射線硬化性組成物である。

【０２２４】

第二の追加の例示的実施態様の追加の態様は、反応性希釈モノマーが、２－エチルヘキシルアクリレート、２－フェノキシエチルアクリレート、２－（２－エトキシエトキシ）エチルアクリレート、Ｎ－ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、ジメチルアクリル－アミド、Ｎ－ビニルカプロラクタム、エトキシル化２－フェノキシエチルアクリレート、４－ヒドロキシブチルアクリレート、ラウリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、カプロラクトンアクリレート、イソデシルアクリレート、又はエトキシル化ノニルフェノールアクリレート、又はそれらの混合物を含むか、又はそれらからなるか、又はそれらから本質的になる、第二の追加の例示的実施態様の態様の何れかの放射線硬化性組成物である。

【０２２５】

第二の追加の例示的実施態様の追加の態様は、開始剤が光開始剤を含むか、それからなるか、又はそれから本質的になる、第二の追加の例示的実施態様の態様の何れかの放射線硬化性組成物である。

【０２２６】

第二の追加の例示的実施態様の追加の態様は、添加剤が接着促進剤を含む、第二の追加の例示的実施態様の態様の何れかの放射線硬化性組成物である。

【０２２７】

第二の追加の例示的実施態様の別の態様は、接着促進剤が、ガンマ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシシリイルプロピルアクリレート、テトラエトキシシラン、又は３－トリメトキシシリルプロパン－１－チオールのうちの一又は複数を含む、先の態様の何れかの組成物である。

【０２２８】

第二の追加の例示的実施態様の別の態様は、反応性オリゴマーがシランカップリング基を含む、先の態様の何れかの組成物である。

【０２２９】

第二の追加の例示的実施態様の追加の態様は、添加剤が、酸化防止剤、重合阻害剤、光増感剤、担体界面活性剤、粘着付与剤、触媒、安定剤、表面剤、及び／又は光学的光沢剤を含む、第二の追加の例示的実施態様の態様の何れかの放射線硬化性組成物である。

【０２３０】

第三の追加の例示的実施態様の第一の態様は、ガラス光ファイバーを提供すること；ガラス光ファイバーの表面上にコーティング組成物を塗布すること；前記コーティング組成物を硬化させるために紫外線の線量を与えることを含み、ここで、コーティング組成物が、第一の追加の例示的実施態様又は第二の追加の例示的実施態様の何れかの態様の何れかに係る組成物である、光ファイバーをコーティングするための方法である。

【０２３１】

第四の追加の例示的実施態様の第一の態様は、第一の追加の例示的実施態様又は第二の追加の例示的実施態様の何れかの態様の何れかに係る組成物の硬化生成物でコーティングされた、コーティングされた光ファイバーである。

【０２３２】

特に指定のない限り、重量％という用語は、特定の成分の、それが導入されている液体放射線硬化性組成物全体に対する質量による量を意味する。

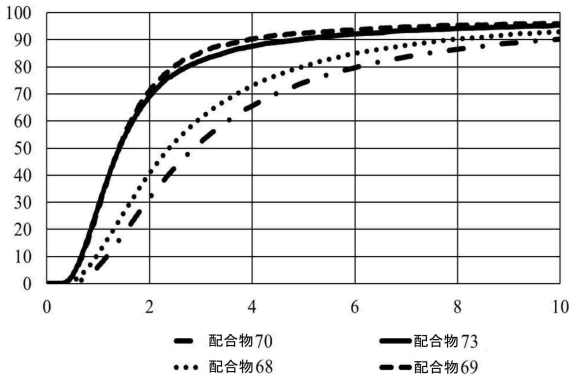
【０２３３】
本発明を説明する文脈での（特に次の特許請求の範囲の文脈での）「ａ」及び「ａｎ」及び「ｔｈｅ」という用語及び同様の指示対象の使用は、ここに別段の記載が示されているか又は文脈に明らかに矛盾していない限り、単数形と複数形の両方をカバーすると解釈されるべきである。「含む（comprising）」、「有する」、「含む（including）」、及び「含む（containing）」という用語は、特に断りのない限り、オープンエンドの用語（すなわち、「含むが、これに限定されない」を意味する）として解釈されるべきである。ここでの値の範囲の記載は、ここに別段の記載がない限り、範囲内にある各個別の値を個別に言及する簡略化された方法となることを単に意図しており、各個別の値は、それがここに個別に記載されているかのように明細書に組み込まれる。ここに記載される全ての方法は、ここに別段の指示がない限り、又は文脈に明らかに矛盾していない限り、任意の適切な順序で実施することができる。ここに提供されるありとあらゆる例、又は例示的な言語（例えば、「など」）の使用は、単に本発明をより明らかにすることを意図しており、別段の請求項記載がない限り、本発明の範囲を限定するものではない。明細書の如何なる文言も、請求項に記載していない要素が本発明の実施に不可欠であることを示すと解釈されるべきではない。

【０２３４】
本発明の好ましい実施態様は、本発明を実施するために発明者に知られている最良の形態を含めて、ここに記載されている。それらの好ましい実施態様の変形態様は、前述の説明を読むと、当業者には明らかになるであろう。本発明者は、当業者がそのような変形態様を適切に用いることを期待し、本発明者は、ここに具体的に記載されている以外の形で本発明が実施されることを意図している。従って、本発明は、適用法によって許容されるように、ここに添付された特許請求の範囲に記載された主題の全ての変形態様及び均等物を含む。更に、その全ての可能な変形態様における上記の要素の任意の組み合わせは、ここ別段の指示がない限り、又は文脈に明らかに矛盾しない限り、本発明に包含される。

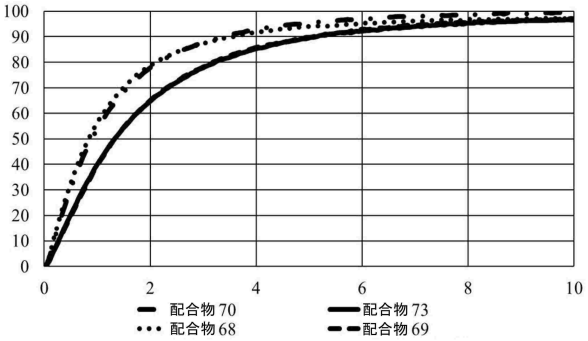
【０２３５】
本発明を詳細にかつその特定の実施態様を参照して説明したが、請求項記載の発明の精神及び範囲から逸脱することなく、それらに様々な変化及び変形を行うことができることは当業者には明らかであろう。

【図面】

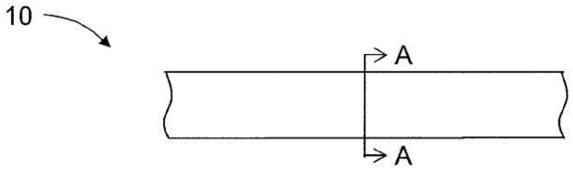
【図１】


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
2
4
6
8
10
配合物70
配合物73
配合物68
配合物69

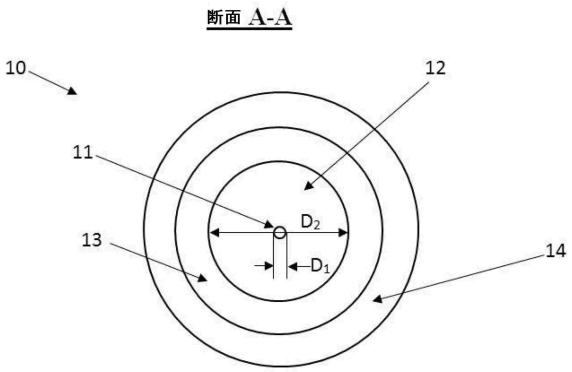
【図２】


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
2
4
6
8
10
配合物70
配合物73
配合物68
配合物69

【図３】


10
A
A

【図４】


断面 A-A
10
12
11
13
14
D2
D1

フロントページの続き

弁理士　市川 英彦
(74)代理人　100183519
弁理士　櫻田 芳恵
(74)代理人　100160749
弁理士　飯野 陽一
(72)発明者　ヤンセン， ヨハン フランツ グラドゥス アントニウス
オランダ国 ３４３４ エーヴェー ニーウェガイン， ラーテラール ３９エフ
(72)発明者　篠原 宣康
茨城県土浦市沢辺５７番地１
(72)発明者　望月 大剛
茨城県土浦市沢辺５７番地１

審査官　安積 高靖

(56)参考文献
特開昭６１－００６１５５（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０４８４３４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２１５７０７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－０７９７３３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２１５２３６（ＪＰ，Ａ）
特表２００５－５３３８７４（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－０５９６６２（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－１１９５５９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０３Ｃ　２５／２８５
Ｃ０８Ｆ ２９０／０６
Ｃ０８Ｆ　２／５０
Ｇ０２Ｂ　６／４４