

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4268406号
(P4268406)

(45) 発行日 平成21年5月27日 (2009.5.27)

(24) 登録日 平成21年2月27日 (2009.2.27)

(51) Int.Cl.		F I	
C09D 133/14	(2006.01)	C09D 133/14	
C03C 25/24	(2006.01)	C03C 25/02	B
C09D 4/02	(2006.01)	C09D 4/02	
C09D 5/00	(2006.01)	C09D 5/00	D
G02B 6/44	(2006.01)	G02B 6/44	301A

請求項の数 21 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2002-544378 (P2002-544378)	(73) 特許権者	503220392
(86) (22) 出願日	平成13年11月21日 (2001.11.21)		ディーエスエム アイピー アセツ ビー. ブイ.
(65) 公表番号	特表2004-514745 (P2004-514745A)		オランダ国, 6411 ティーイー ヘーレン, ヘット オーバールーン 1
(43) 公表日	平成16年5月20日 (2004.5.20)	(74) 代理人	100094318
(86) 国際出願番号	PCT/NL2001/000850		弁理士 山田 行一
(87) 国際公開番号	W02002/042237	(74) 代理人	100123995
(87) 国際公開日	平成14年5月30日 (2002.5.30)		弁理士 野田 雅一
審査請求日	平成16年11月22日 (2004.11.22)	(74) 代理人	100128381
(31) 優先権主張番号	00204144.0		弁理士 清水 義憲
(32) 優先日	平成12年11月22日 (2000.11.22)	(74) 代理人	100107456
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 池田 成人
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティングされた光ファイバー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス光ファイバー、その上に施与されたプライマリーコーティング、セカンダリーコーティング及びその上に引き続いて施与された任意的なインク組成物を含むコーティングされた光ファイバーにおいて、

前記プライマリーコーティングは、

(A) 1000以上の分子量を有するウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー20-98重量%、

(C) ラジカル重合反応開始用の1種以上の光開始剤0.1-20重量%、

かつ、任意成分として、

(B) 1種以上の反応性希釈剤0-80重量%、

(D) 添加剤0-5重量%、

を含む(ここで、全量を加えると100重量%となる)プライマリーコーティング組成物を硬化することにより得られ、

前記プライマリーコーティングが、23における貯蔵弾性率(E'_{23})を有し、1.2MPa以下の平衡弾性率及び、第10番目のキャビテーションが現われるところで少なくとも1.0MPaのキャビテーション強度(σ_{cav}^{10}) (0.20min^{-1} の変形速度で測定される)を有すること、ここで前記キャビテーション強度は前記23における貯蔵弾性率の少なくとも1.4倍である、を特徴とする前記コーティングされた光ファイバー。

【請求項2】

硬化時に1.2MPa以下の平衡弾性率、23における貯蔵弾性率(E'_{23})及び第10番目のキャビテーションが現われるところで少なくとも1.0MPaのキャビテーション強度(σ_{cav}^{10})(0.20min^{-1} の変形速度で測定される)を有し、ここで前記キャビテーション強度は前記23における貯蔵弾性率の少なくとも1.4倍であるところのプライマリーコーティング組成物であって、

前記プライマリーコーティング組成物が、

(A)1000以上の分子量を有するウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー20-98重量%、

(C)ラジカル重合反応開始用の1種以上の光開始剤0.1-20重量%、

10

かつ、任意成分として、

(B)1種以上の反応性希釈剤0-80重量%、

(D)添加剤0-5重量%、

を含む(ここで、全量を加えると100重量%となる)ことを特徴とするプライマリーコーティング組成物。

【請求項3】

前記キャビテーション強度 σ_{cav}^{10} が23における貯蔵弾性率の少なくとも1.5倍であることを特徴とする請求の範囲第2項記載のプライマリーコーティング組成物。

【請求項4】

前記キャビテーション強度 σ_{cav}^{10} が少なくとも1.1MPaであることを特徴とする請求の範囲第2または3に記載のプライマリーコーティング組成物。

20

【請求項5】

前記組成物が、双峰形分布を前記組成物に導入する少なくとも1種類の架橋成分を含むことを特徴とする請求の範囲第2-4項のいずれかの1項に記載のプライマリーコーティング組成物。

【請求項6】

前記架橋成分が、アルコキシル化ジオールジアクリレートであることを特徴とする請求の範囲第5項記載のプライマリーコーティング組成物。

【請求項7】

(i)プレフラッシュを行なうことなく硬化された時に1.2MPa以下の平衡弾性率、及び第10番目のキャビテーションが現れるところで少なくとも0.9MPaのキャビテーション強度(σ_{cav}^{10})(0.20min^{-1} の変形速度で測定される)を有するプライマリーコーティング組成物を調製する段階、ここで前記キャビテーション強度は23での貯蔵弾性率(E'_{23})の1.0倍以下であること、次いで、

30

(ii)5ないし50mJ/cm²の合計エネルギーのUV線の少なくとも1回のフラッシュを含む第1照射量で前記組成物を硬化する段階、そして

(iii)引き続いて、前記予備硬化されたコーティングが最大到達可能な平衡弾性率の少なくとも85%を達成するような第2UV照射量を用いて前記予備硬化されたコーティングを硬化する段階、

の各段階を含む光ファイバー用プライマリーコーティング組成物の硬化方法であって、

40

前記プライマリーコーティング組成物が、

(A)1000以上の分子量を有するウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー20-98重量%、

(C)ラジカル重合反応開始用の1種以上の光開始剤0.1-20重量%、

かつ、任意成分として、

(B)1種以上の反応性希釈剤0-80重量%、

(D)添加剤0-5重量%、

を含む(ここで、全量を加えると100重量%となる)ことを特徴とする光ファイバー用プライマリーコーティング組成物の硬化方法。

【請求項8】

50

前記第1照射量が、260nm未満の波長のカットオフを有するUV線の少なくとも1回のフラッシュを含むことを特徴とする請求の範囲第7項記載の方法。

【請求項9】

1. 2MPa以下の平衡弾性率を有する光ファイバー用プライマリーコーティングにおいて、一軸引張試験で測定されて、相対ムーニープロットで表されると、前記コーティングが、ひずみを増やす(又は1/を減らす)と増える曲線を示し、その曲線の少なくとも一部は、0.60以下の1/について

$$f(\lambda) = a \frac{L^{-1}\left(\frac{\lambda}{\sqrt{b}}\right) - \lambda^{\frac{3}{2}} L^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{\lambda}\sqrt{b}}\right)}{\lambda - \frac{1}{\lambda^2}} \quad (6) \quad 10$$

(式中、 $a = 0.94$ 及び $b = 11.20$)に等しい関数 $f(\quad)$ を使って計算される値より大きい値を有し、

前記プライマリーコーティングは、

(A) 1000以上の分子量を有するウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー20-98重量%、

(C) ラジカル重合反応開始用の1種以上の光開始剤0.1-20重量%、

かつ、任意成分として、

(B) 1種以上の反応性希釈剤0-80重量%、

(D) 添加剤0-5重量%、

を含む(ここで、全量を加えると100重量%となる)プライマリーコーティング組成物を硬化することにより得られることを特徴とする光ファイバー用プライマリーコーティング。 20

【請求項10】

$a = 0.86$ 及び $b = 9.85$ であることを特徴とする請求の範囲第9項記載の光ファイバー用プライマリーコーティング。

【請求項11】

1. 2MPa以下の平衡弾性率を有する光ファイバー用プライマリーコーティングにおいて、一軸引張試験で測定されて相対ムーニープロットで表されると、前記プライマリーコーティングが、1/を減らすと増える曲線を示し、その曲線の少なくとも一部は、0.60以下の1/について 30

$$f(\lambda) = a \frac{L^{-1}\left(\frac{\lambda}{\sqrt{b}}\right) - \lambda^{\frac{3}{2}} L^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{\lambda}\sqrt{b}}\right)}{\lambda - \frac{1}{\lambda^2}} \quad (6)$$

(式中、 $a = 1.17$ 及び $b = 15.0$)に等しい関数 $f(\quad)$ を使って計算される値より大きい値を有すること、並びに前記プライマリーコーティングが $1.10 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 以下の速度で測定されて $55.0 - 24.0 \times E_{\text{equilibrium}}$ 超のひずみエネルギー解放率 G_0 を有し、 40

前記プライマリーコーティングが、

(A) 1000以上の分子量を有するウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー20-98重量%と、

(C) ラジカル重合反応開始用の1種以上の光開始剤0.1-20重量%と、を含み、かつ、任意成分として、

(B) 1種以上の反応性希釈剤0-80重量%と、

(D) 添加剤を0-5重量%と、 50

を含む（ここで、全量を加えると100重量%となる）プライマリーコーティング組成物を硬化することにより得られることを特徴とする光ファイバー用プライマリーコーティング。

【請求項12】

前記プライマリーコーティングが、 $1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 以下の速度で測定されて少なくとも 20 J/m^2 のひずみエネルギー解放率 G_0 を有していることを特徴とする請求の範囲第9-11項のいずれかの1項に記載の $1 \cdot 2 \text{ MPa}$ 以下の平衡弾性率を有する光ファイバー用プライマリーコーティング。

【請求項13】

前記プライマリーコーティングを形成するためのプライマリーコーティング組成物が、双峰形分布を前記組成物に導入する少なくとも1種類の架橋成分を含むことを特徴とする請求の範囲第9-12項のいずれかの1項に記載の光ファイバー用プライマリーコーティング。

10

【請求項14】

前記架橋成分が、アルコキシル化ジオールジアクリレートであることを特徴とする請求の範囲第13項記載の光ファイバー用プライマリーコーティング。

【請求項15】

$1 \cdot 2 \text{ MPa}$ 以下の平衡弾性率及び $6 \cdot 85 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 以下の計算体積熱膨張係数 α_{23} を有する請求の範囲第9-14項のいずれかの1項に記載の光ファイバー用プライマリーコーティング。

20

【請求項16】

前記平衡弾性率が $0 \cdot 9 \text{ MPa}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第9-15項のいずれかの1項に記載の光ファイバー用プライマリーコーティング。

【請求項17】

請求の範囲第2-6項のいずれか1項に記載のプライマリーコーティング組成物の硬化のよって得られるプライマリーコーティング及び請求の範囲第9-16項のいずれかの1項に記載のプライマリーコーティング、並びに少なくとも $3 \cdot 15 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ の体積熱膨張係数 α_{23} を有するセカンダリーコーティングを含む光ガラスファイバー用コーティングシステム。

【請求項18】

30

前記セカンダリーコーティングが、 $6 \cdot 85 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 以下の計算体積熱膨張係数 α_{23} を有することを特徴とする請求の範囲第17項記載のコーティングシステム。

【請求項19】

ガラス光ファイバー、その上に施与された、請求項第2-6項のいずれか1項に記載のプライマリーコーティング組成物の硬化のよって得られるプライマリーコーティング及び請求項第9-16項のいずれか1項に記載のプライマリーコーティング、前記プライマリーコーティング上に施与されたセカンダリーコーティング、並びに前記セカンダリーコーティング上に施与された任意的なインク組成物を含むコーティングされた光ファイバー。

【請求項20】

前記セカンダリーコーティングが請求項第17又は18項の中で定義されるコーティングであることを特徴とする請求の範囲第19項記載のコーティングされた光ファイバー。

40

【請求項21】

平面に配置されてマトリックス組成物の中に埋め込まれた複数のコーティングされた、任意的に着色された光ファイバーを含む光ファイバーリボンにおいて、前記コーティングされた光ファイバーが、請求項第19又は20項に記載のファイバーであることを特徴とする前記光ファイバーリボン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、プライマリー及びセカンダリーコーティングを含むコーティングされた光ファ

50

イバー、照射線硬化可能なプライマリーコーティング組成物、プライマリーとセカンダリーコーティングとの組み合わせ、及び少なくとも1種類の前記コーティングされた光ファイバーを含むリボン、並びに光ファイバー上でプライマリーコーティングとして使用するコーティングのキャピテーション強度を測定する方法及び装置に関する。

【0002】

【背景技術】

光ファイバーは、脆くて容易に壊れるので、光ファイバーは、照射線硬化可能な樹脂組成物であるコーティング材料でコーティングされるのが普通である。光ファイバーの伝送特性は、光ファイバーと直接接触しているプライマリーコーティング材料の弾性率のような諸特性によって大きく影響されることが知られている。光ファイバーが、約2MPa以上の平衡弾性率を有するプライマリーコーティング材料でコーティングされると、緩衝効果が低下するので光ファイバーの伝送損失が増大することがある。従って、低弾性率を有する材料がプライマリーコーティング材料として望ましい。従って、例えば、Bouten等によって説明されているように、1.5MPa以下の平衡弾性率を有するプライマリーコーティング材料に関心がある(J. of Lightwave Technology、7巻、1989年4月、680-686頁)。

10

【0003】

光ファイバー業界では、更に高い耐マイクロベンディング性を導入し、及び、従って減衰損失を防ぐために、前記のようなより軟質の(低弾性率の)プライマリーコーティングを使用することが長い間追求されてきた。しかしながら、そのような低弾性率プライマリーコーティングを使用する場合、特に、1.3MPa未満の弾性率を有するプライマリーコーティングを使用する場合、コーティングの強度は低下し、従ってコーティングの健全性(インテグリティ)が危くなる。従って、そのようなコーティングは極めて脆くなり易く、コーティングされた光ファイバーの加工又は使用過程でコーティングの中に欠陥が形成されることがある。

20

【0004】

破断時の高い引張強度(>1.5MPa)を持ちながら低い割線弾性率(<1.5MPa)を有するプライマリーコーティングを調製することがWO99/08975に記載されていて、このコーティングは、優れた伝送特性を得ると同時に安全で且つ安定な方法で長期間光ファイバーを保護すると言われている。

30

【0005】

しかしながら、これらのコーティングには、コーティングされた光ファイバーの使用過程で、特にコーティングされた光ファイバーが所定の期間に亘り(製造、若しくはケーブル布線過程又は地下埋設時)耐えなければならない高い強度や温度極限の影響のもとで、未だに欠陥が現われるので、強度又は健全性で更に改良が必要である。この問題は、ファイバーの引き取りの線速度が速くなり、冷却プロファイルが急峻となり、緩和時間が短くなっている今日では更に大きくなっている。

【0006】

約1.5MPa以下の平衡弾性率を有するプライマリーコーティングが、ガラス光ファイバーに施与されたのち、引き続いてその上にセカンダリーコーティング(より大きいTgを有する)がコーティングされると、少なくとも次の応力を受けることが今回見出された:即ち、製造プロセスの過程で温度が下がると、セカンダリーコーティングはそのガラス温度(Tg)を通過してガラス状態に入り、一方、プライマリーコーティングは未だにそのガラス温度より上にある。温度が更に下がると、プライマリーコーティングは未だに収縮しようとするが、このコーティングは一方では硬質のセカンダリーコーティングに、そしてもう一方では硬質のガラス基材の間に拘束されている。このことにより、プライマリーコーティングの収縮プロセスは実質的に妨げられる。接着が不十分ならば、この応力によってプライマリーコーティングはガラス表面から剥れることになる(J. Electronic Packaging、1997年6月、第119巻、133-137頁の中で、論文名、“Thermomechanical Mechanism for Dela

40

50

mination of Polymer Coatings from Optical Fibers”、の中でKing及びAloisioにより発表されている)。着色、ケーブル布線過程及び多分屋外で、光ファイバーは高温と低温の周期的繰り返しを受けることがあり、プライマリーコーティングに対して相応の応力がかかる。

【0007】

この応力がコーティング内部における欠陥の発生につながることも今回明らかにされた。これらの欠陥は、プライマリーコーティングとガラスとの界面での剥離とは全く別であると見なければならず、実際にはプライマリーコーティング自体の内部の破損である。本発明の目的のために、コーティングの中のこのような欠陥は更にキャビテーション又はキャビティ（空洞）と呼ばれる。

10

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

プライマリー及びセカンダリーコーティングで被覆された光ファイバーを得ることが本発明の目的であり、そのうちのプライマリーコーティングは、低弾性率を持ちながら十分に高度のキャビテーション強度を有する。

【0009】

更に、キャビテーションが実質的にない状態で維持されるために十分な耐キャビテーション性を有する約1.5 MPa以下の平衡弾性率を持つ柔軟なプライマリーコーティングを得ることが本発明の目的である。

【0010】

キャビテーション強度を測定する方法及び装置を提供することが本発明の別の目的である。

20

【0011】

約1.5 MPa以下の平衡弾性率を有し、且つ低い真の（アクチュアル）応力レベルを有するプライマリーコーティングを得ることが本発明の更なる目的である。

【0012】

（発明の開示）

本発明者達は、使用過程でコーティングされた光ファイバーの軟質プライマリーコーティングの健全性はその耐キャビテーション性に殆ど（a.o）依ると認識している。

【0013】

従って、本発明は、プライマリーコーティング - ガラス界面での剥離（即ち、剥れること）の発生を最少にまで減らすほど十分に光ファイバーに接着するプライマリーコーティングを有するコーティングされた光ファイバーに関するものであり、そのコーティングされた光ファイバーではセカンダリーコーティングはプライマリーコーティング - セカンダリーコーティング界面で剥離の発生を最少にまで減らすほど十分にプライマリーコーティングに接着すること、そして前記プライマリーコーティングは、コーティング自体の中でキャビテーションの発生を最少にまで減らすのに十分なキャビテーション強度を有することである。

30

【0014】

従って、本発明は、23 での貯蔵弾性率（ E'_{23} ）を有し、約1.5 MPa以下の平衡弾性率を有し、そして23 での貯蔵弾性率（ E'_{23} ）の少なくとも約1.4倍のキャビテーション強度を有するプライマリーコーティングを有する、コーティングされた光ファイバーを提供し、前記キャビテーション強度は、ガラスとの十分な接着力を有しながら少なくとも1.0 MPaの値を有する。

40

【0015】

本発明によるキャビテーション強度の現象の適切な定義は、約20倍の倍率での観察で、100 μm の薄い層を20 μm /分の引張速度（1分間当たり20%）で引張試験機で測定する時に第10番目のキャビテーションが目視可能となる応力である。

【0016】

本発明は、更に、前記プライマリーコーティング、及び約40 以上のTgと約400 M

50

Pa以上の弾性率(1Hz; 23 での貯蔵弾性率E')を有するセカンダリーコーティングを含むコーティングされた光ファイバーを提供する。

【0017】

本発明は、硬化されると、前記定義したキャビテーション強度を有するプライマリーコーティング組成物を提供し、更に本発明は、“理想ガウス型ゴム(ideal Gaussian rubber)”特性を示すコーティングに比べて、耐キャビテーション性を実質的に高めるのに十分なひずみ硬化を有するプライマリーコーティングを提供し、及び/又は、前記プライマリーコーティングは十分なひずみエネルギー解放率(Go)を有する。

【0018】

更に、本発明は、低弾性率及びプライマリー-セカンダリーコーティングシステムの膨張係数の改善された組み合わせを有しながら十分に低い膨張係数を有するプライマリーコーティングを提供する。

【0019】

本発明は、更に、コーティングのキャビテーション強度を測定する装置、及び光ガラスファイバー上のプライマリーコーティングとして使用するコーティングの前記キャビテーション強度を測定する方法も提供する。

【0020】

本発明のプライマリーコーティングは、約1.5MPa以下の平衡弾性率を有する。本発明における平衡弾性率は、ASTM D5026-95aによる張力が負荷された状態でのDMTAによって測定され、この場合、平衡弾性率は実験の項で説明しているように決められる。前記のような低弾性率のプライマリーコーティングを使用すると、ガラスファイバーの中を伝送される光の耐減衰性が高くなる。このような耐減衰性は、所謂“非ゼロ分散移行単一モード光ファイバー”及びマルチモードファイバーと特に関連がある。というのは、これらのファイバーは、所謂、マイクロベンディングによる減衰に敏感であるからである。

【0021】

好ましくは、平衡弾性率は、約1.3MPa以下、より好ましくは約1.0MPa以下、より好ましくさえあるのは約0.9MPa以下、そして最も好ましくは約0.8MPa以下である。一般的に、この弾性率は約0.05MPa以上、好ましくは約0.1MPa以上、より好ましくは約0.2MPa以上、そして最も好ましくは0.3MPa以上であろう。

【0022】

低弾性率にも拘らず、耐キャビテーション性(更に、キャビテーション強度と呼ばれる)は十分に大きくあるべきである。本発明は、今回、プライマリーコーティング組成物を提供するが、この組成物が硬化されると、前記の要件を満たすプライマリーコーティングとなる。

【0023】

本発明は、また、キャビテーション強度を測定する方法及び装置も提供するが、このキャビテーション強度は、定義された数のキャビテーションが、約20倍に拡大された状態で、目視出来る応力である。本発明の目的に対しては、第2、第4又は第10番目のキャビテーションが、100µmの厚さの試料で20µm/分の引張速度で、約20倍で目視出来る応力が測定される。

【0024】

次に、この方法及び装置を使って本発明のプライマリーコーティングを設計出来る。

【0025】

本発明によるコーティングのキャビテーション強度を測定する装置は、次を含むアセンブリを含む：

(i) 第1表面を有する第1部材；

(ii) 前記第1表面と反対側の第2表面を有する第2部材；ここで前記第1部材及び前記

10

20

30

40

50

第 2 部材の少なくとも 1 つは紫外線に透明であること；前記第 1 表面は前記第 2 表面に対して垂直方向に移動可能であること；前記第 1 表面が試料を受け入れるキャビティを前記第 2 表面と一緒に規定すること；

(iii) 前記第 1 部材又は前記第 2 部材と接触するサブアセンブリ；ここで前記サブアセンブリは、前記第 1 表面又は前記第 2 表面が前記垂直の移動の方向に対して垂直であるように、前記第 1 表面又は前記第 2 表面の位置を調節出来る少なくとも 1 個の要素を含むこと(図 1 を参照されたい)。

【 0 0 2 6 】

図 1 は、試料(30)、特に紫外線硬化性材料の紫外線硬化されたフィルム、のキャビテーション強度を測定するのに使用可能である装置の概略を示している。この組立装置は、試験対象の試料を保持するためのアセンブリを含む引張試験用装置を含む。

10

【 0 0 2 7 】

引張試験装置は、固定板(70)から離れて垂直方向に可動板(80)を移動するのに必要な力を測定するためのロードセル(50)を含む。ロードセル(50)は固定板(70)に取り付けられている。可動板(80)の移動は、棒、即ち一組の棒(100)により案内されることが可能である。引張試験装置は、更に変位変換器(90)を含み、この変換器は可動板(80)が固定板(70)から変位する速度を調整出来る。

【 0 0 2 8 】

このアセンブリは、第 1 表面を有する第 1 部材(10)及び前記第 1 表面に対面している第 2 表面を有する第 2 部材(20)を含む。従って、前記ロードセル(50)は、前記第 2 表面に対して垂直方向に前記第 1 表面を移動するのに必要な力を記憶することが出来、そして前記変位変換器は、前記第 1 表面が前記第 2 表面から垂直方向に移動する速度を調節出来る。第 1 表面と第 2 表面が、一緒に試料(30)を保持する領域を定義する。第 1 部材及び第 2 部材の少なくとも 1 つは紫外(UV)線に透明である材料から作られるのが好ましい。UV 線に対して透明である材料は当業者には周知であり、例えば、石英ガラスが挙げられる。少なくとも第 2 部材(20)は UV 線透明材料で作られるのが好ましい。好ましくはこのアセンブリは、現場硬化が可能である UV 硬化性組成物を受け入れることが可能である。

20

【 0 0 2 9 】

一般的に、第 1 部材も第 2 部材も肉眼では透明である。第 2 部材はロードセル(50)に取り付けられるように適合される。

30

【 0 0 3 0 】

このアセンブリは、更に、試料(30)に負荷される力の方向に垂直な位置に第 1 部材(10)を配置するためのサブアセンブリを含む。このサブアセンブリは、可動板(80)が変位可能である方向に対して第 1 部材(10)の位置を調整出来る少なくとも 1 個の要素(40)を有する。そのような要素は、例えば、調整ねじでもよい。好ましくは、このサブアセンブリは少なくとも 2 個の調整ねじ、より好ましくは少なくとも 3 個の調整ねじ、最も好ましくは少なくとも 3 個のマイクロメータねじを、可動板及び調整板に取り付けられた 3 個の焼入れ鋼球上に含む。このサブアセンブリは、更に、可動板(80)に取り付けられた環状(リング)板(110)を含む。この板は、試験中は試料の測定に最小限、又は僅かな影響も及ぼさないほど十分に硬いように構成されるのが好ましい。例えば、板(80)は、硬質鋼から作られることが可能である。孔が板(10)の中を、そして可動板(80)の中を延在していて、試料(30)は第 1 部材(10)の前記第 1 表面にも、第 2 部材(20)の前記第 2 表面にも接触することが出来る。第 1 部材(10)は、環状板(110)に取り付けられるか又はその上にある。サブアセンブリが板(80)の移動に対して第 1 部材(10)の位置をいかに調整出来るかの例は下記で示している：

40

【 0 0 3 1 】

操作に当たっては、図 1 の調整要素(40)は、例えば、マイクロメータねじのような調整ねじでもよい。ねじの 1 つを調整すると、環状板(110)は、移動方向(又は試験中は試料にかかる力の方向)に対してその角度を変える(即ち、傾く)。第 1 部材(10)

50

は環状板(110)に取り付けられるか、又はその上に載っているのか、第1部材(10)も可動板(80)に対してその角度を変える(即ち、傾く)。従って、可動板(80)の移動方向に対して第1部材(10)の位置が調整される。サブアセンブリの利点の一つは、このサブアセンブリを使用すると第1部材(10)の前記第1表面の位置が可動板(80)の移動方向に垂直になることが確実に行なわれることである。

【0032】

好ましくは、前記サブアセンブリは第1部材も第2部材も可動板(80)の正規の移動方向、即ち可動方向に垂直な方向、言い換えると、互いに平行であるように位置を調整出来る(更に、平行度調整と呼ばれる)。

【0033】

図1の組立装置は、更に、可動板(80)の移動方向に平行な方向で、試料(30)の接触面を光学的に観察及び/又は記録するためのファインダー(60)も含む。前記のファインダー(又は監視手段)(60)は、第1表面又は第2表面のどちらかに接触する表面を及び/又はそれら表面の間の試料を観察するのに好適ないずれの装置でもよい。好ましくはこのファインダーには、例えば、顕微鏡、ビデオカメラ、及び/又はビデオカメラと組み合わせた顕微鏡のような拡大鏡が含まれる。

【0034】

本発明は、更に、前述のアセンブリを含む引張試験装置にも関する。前記アセンブリを含む引張試験装置は、約 $0.5 \mu\text{m}/\text{N}$ 未満、好ましくは約 $0.4 \mu\text{m}/\text{N}$ 以下、より好ましくは約 $0.3 \mu\text{m}/\text{N}$ 以下、そして最も好ましくは約 $0.2 \mu\text{m}/\text{N}$ 以下のコンプライアンスを有する。

【0035】

キャピテーション強度の測定装置の詳細は、更に写真1にも示している。具体的に、本装置は、光ガラスファイバーのプライマリーコーティングのキャピテーション強度を測定するために使用され、下側端部の試料部(第2部材(20))と共にロードセルが固定される固定板を有する引張試験機を含み、必要に応じて更に変位変換器を含み、可動板及び上部取付具を含む;上部(第1部材(10))試料部又は下部試料部(第2部材(20))のどちらかには、試料の平行度を基準移動の方向に対して垂直に調整する手段が取り付けられ(写真2を参照されたい)、本装置は更に顕微鏡も取り付けられ、好ましくは前記上部(可動)板上に記録計も取り付けられている、本装置の全組立装置のコンプライアンスは約 $0.5 \mu\text{m}/\text{N}$ 未満であり(好ましい範囲は前記を参照されたい)、前記上部及び下部試料部の厚さは約2mm以上、好ましくは3mm以上、より好ましくは約4mm以上である。

【0036】

本発明によるキャピテーション強度の測定方法は次の段階を含む:

(i) 2枚の平板(各々は少なくとも5mmの厚さを有する)、好ましくは少なくとも1枚は石英平板を、2枚の平板の間に厚さ10ないし300 μm で、或る範囲に液体コーティングをコーティングしてUV線照射で前記コーティングを硬化することにより処理して試料を作る段階、ここで前記2枚の平板の処理が、平板と硬化されたコーティングとの間の接着力が、剥離が始まる前にキャピテーションを得るのに充分であるようなものであること、

(ii) 全引張試験装置の実質的に平行に配置及び許容出来るコンプライアンスが得られるように、前記試料を顕微鏡が取り付けられている引張試験装置に配置する段階、

(iii) 定義された数のキャピティが、或る倍率の顕微鏡で目視可能となり始める力を測定しながら前記試料の変形試験を行なう段階;そして

(iv) 前記力を、塗布されたコーティングの面積で割り算することにより応力を計算し、前記キャピティとの関連で応力を報告する段階。

【0037】

コーティングが、平衡弾性率の少なくとも85%(好ましくは少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%)を得るようなUV照射量で硬化されるのが好ましい。約1J

10

20

30

40

50

J/cm^2 のUV照射量でコーティングを硬化することが好ましい。

【0038】

“剥離 (debonding)” は、コーティングと平板との間の界面における界面破壊を意味する。2枚の平板の処理は、好ましくはシランカップリング剤を含むシラン溶液で表面を処理すること、より好ましくは最初にカーボランダム粉末を使って微細に研磨すること、最も好ましくは、パラグラフA.2試験方法の説明に記載されている処理から成る。

【0039】

本発明の好ましい実施態様によると、キャビテーション強度の測定方法は次の段階を含む：

(i) (a) 各々が少なくとも5mmの厚さを有する、好ましくはガラス又は石英ガラス、より好ましくはそのうちの少なくとも1枚は石英ガラスである2枚の平板を洗浄すること、

(b) 前記平板の表面を調製すること、好ましくは平板に凹凸を付けること、

(c) 前記平板の表面をシランカップリング剤で処理すること、

(d) 2枚の平板の間に、少なくとも0.1平方cm、好ましくは0.2 - 1平方cmの面積で、10 - 300 μm 、好ましくは約100 μm の厚さでコーティング材料を提供すること、及び

(e) 約1 J/cm^2 の量のUV線で前記コーティングを硬化すること、
により試料を作製する段階；

(ii) 顕微鏡、及び好ましくはビデオレコーダーが取り付けられている引張試験装置に試料を入れる段階；

(iii) 定義された数のキャビティが倍率20倍の顕微鏡で目視可能となり始める力を測定しながら、0.05 - 1.00 min^{-1} 、好ましくは0.1 - 0.5 min^{-1} 、そして最も好ましくは0.15 - 0.25 min^{-1} の速度で変形試験を行なう段階、及び

(iv) 前記力を前記面積で割り算することにより応力を計算して前記キャビティとの関連で前記応力を報告する段階。

【0040】

写真3は、負荷された力の関数として、キャビテーション測定におけるプライマリーコーティングA及びBの2種類の試料でのキャビティの外観を示している。キャビティはプライマリーコーティングのタイプによって異なる形を持つ。コーティングAは、泡様のキャビティを示すのに対して、コーティングBは線条様キャビティを示す。

【0041】

測定は、測定過程で試料をビデオ記録によって行なうのが好ましい。測定は厚さ100 μm 層で行なうことが出来、その場合、20 μm /分の引張速度を使うと0.20 min^{-1} の変形速度が得られる。変形速度は引張速度を層厚で割り算することにより定義することが出来る。

【0042】

好ましくはキャビテーション強度の試験では、第2、第4又は第10番目のキャビテーションが目視出来ることになる応力をコーティングのキャビテーション強度とする。本発明では、第10のキャビテーションを測定点として使用する。

【0043】

実施例の項で詳細に説明している方法によって調製されたプライマリーコーティング試料の第10番目のキャビティが現われるキャビテーション強度 ($^{10}_{cav}$) は、0.20 min^{-1} の変形速度で測定されて1.0 MPa以上であるのが好ましく、キャビテーション強度は前記プライマリーコーティングの23の貯蔵弾性率 (E'_{23}) の少なくとも1.4倍であるのが好ましい (図3を参照されたい)。

【0044】

従って、本発明は、硬化した時に、約1.5 MPa以下の平衡弾性率、及び0.20 min^{-1} の変形速度での測定において、第10番目のキャビテーション ($^{10}_{cav}$) が現わ

10

20

30

40

50

れるキャビテーション強度が少なくとも約 1.0 MPa であるプライマリーコーティング組成物に関するものであり、前記キャビテーション強度は 23 における前記貯蔵弾性率 (E'_{23}) の少なくとも約 1.4 倍である。好ましくは、キャビテーション強度は貯蔵弾性率の少なくとも約 1.5 倍、より好ましくは貯蔵弾性率の少なくとも約 1.6 倍である。

【0045】

このことは、下記で更に詳細に説明するように、数種類の方法で達成出来る。1つの方法はひずみ硬化を材料に導入することであり、例えば、双峰形性 (bimodality) (又は多峰形性 (multimodality)) をシステムの中に導入すること、又は、ひずみのもとで結晶化を導入することである。耐キャビテーション性を高める別の方法は、最初に低照射量予備硬化段階を含む2段階硬化段階を使用することである。

10

【0046】

(実際の使用の際に) プライマリーコーティングに加えられる応力は、更に、セカンダリーコーティングによって決まる。また、緩和が応力を減少させることが出来るので、応力が加えられる時間も影響を及ぼす。後者は、例えば、第42回 WCS の 1993 Proc. の 386-392 頁、の中で Reddy 等によって発表されている。比較的高い弾性率と比較的高い Tg のセカンダリーコーティングは、プライマリーコーティングに比較的高い応力を与える。従って、第10番目のキャビテーション $^{10}_{cav}$ が現われるプライマリーコーティングのキャビテーション強度は約 1.1 MPa 以上、そしてより好ましくは約 1.2 MPa 以上、そして最も好ましくは約 1.3 MPa 以上であることが好ましい。

20

【0047】

本発明は、更に、ガラス光ファイバー、その上に施与されたプライマリーコーティング、セカンダリーコーティング及び、引き続いてその上に被覆された任意的なインク組成物を含むコーティングされた光ファイバーに関するものであり、この場合、プライマリーコーティングは前記の定義通りである。

【0048】

発生するキャビテーションに対するプライマリーコーティングの耐性を改良するために、2つの特性が重要であると思われる。コーティングは好ましくはひずみ硬化挙動を持つべきであり、コーティングは好ましくは或るひずみエネルギー解放率 (Go) を持つべきである。

30

【0049】

ひずみ硬化は、下記で更に説明するように、“理想ゴム”から逸れる応力-ひずみ曲線をもたらす引張試験におけるコーティングの挙動により定義することが出来る。ひずみ硬化は応力-ひずみ曲線によって測定することが出来、好ましくは下記のように相対ムーニープロットでの曲線によって定義されるのが好ましい(図5を参照されたい)。

【0050】

相対ムーニープロットは次のように得ることが出来る：最初の測定は、5 mm/分、好ましくは 50 mm/分、そしてより好ましくは 500 mm/分の速度で ISO 37 に従い測定される力-変位曲線である。より大きい速度では、特に、ひずみ硬化挙動が高ひずみでのみ始まる場合は、材料の効果を測定出来ることは更に確実である。この測定から工業応力(エンジニアリングストレス)は式(1)によって計算することが出来る：

40

$$\sigma_E = \frac{F}{A} \quad (1)$$

式中、F は力であり、A は試料のイニシャル断面積である。ひずみ は式(2)によって計算される：

$$\lambda = \frac{l}{l_0} \quad (2)$$

式中、 l_0 は初期長さであり、 l は試験中の試料のプリズム領域の実長である。

【0051】

ムーニー 応力、 σ_M 、はこの工業応力から計算出来る (“Elastomers and Rubber Elasticity”、J. E. Mark及びJ. Lal、1982、ACS Symposium Series、193、American Chemical Society Washington DCを参照されたい)。

$$\sigma_M = \frac{\sigma_E}{\lambda - \frac{1}{\lambda^2}} \quad (3)$$

【0052】

ムーニープロットは、 σ_M 対 $1/\lambda$ をプロットすることにより作成出来る。ひずみ硬化材料は、低い $1/\lambda$ 値では相対ムーニープロットが増加することを示す。対照的に、理想ゴム材料は、低い $1/\lambda$ 値では相対ムーニープロットのこのような増加を示さない。理想ゴム材料の工業応力は次式で与えられる

$$\sigma_E = E \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (4)$$

式中、 E は平衡弾性率であり、理想ゴム材料のムーニー応力 σ_M は E であり、ひずみが増加しても E に等しいままである。ひずみ硬化材料は有限伸長性スプリングとして挙動する。この材料は最初の小さいひずみでは線状の弾性挙動を示すが、ひずみが更に増加すると、その伸長能力に限界が現われる。この点から、次に、この材料を更に伸長させ、即ち、キャビティを発生させ、成長させるには、更に大きい応力が必要である。相対ムーニープロットでは、このことは、ひずみが増加すると相対ムーニー応力がかなり急速に増加することによって観察される。

【0053】

異なる材料を比較出来るようにするために、相対ムーニー応力を更に使用する。相対ムーニー応力、 σ_{rM} 、は次のように定義される。まず、 $1/\lambda = 0.8$ に対する σ_M の最小値を決めると、この値は更に $\sigma_{M, \min}$ と表される。次に相対ムーニー応力は次によって与えられる：

$$\sigma_{rM} = \frac{\sigma_M}{\sigma_{M, \min}} \quad (5)$$

【0054】

こうすると、 σ_{rM} 対 $1/\lambda$ をプロットすることにより相対ムーニープロットを作成することが出来る。

【0055】

相対ムーニープロットでの曲線 () (図 5 を参照されたい) を使って本発明のプライマリーコーティングを定義する :

$$f(\lambda) = a \frac{L^{-1}\left(\frac{\lambda}{\sqrt{b}}\right) - \lambda^{-\frac{3}{2}} L^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{\lambda}\sqrt{b}}\right)}{\lambda - \frac{1}{\lambda^2}} \quad (6)$$

式中、 $L^{-1}(x)$ は、Langevin 関数 $L(x)$ の逆数であり (“ The physics of rubber elasticity ”、L. R. G. Treloar、第 2 版、1967 年、Oxford at Clarendon press)、 $L(x)$ は次のように定義される :

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (7)$$

定数 a と b は各々、0.94 と 11.20 である。

【0056】

本発明によるひずみ硬化を示すプライマリーコーティングは、 $1/\lambda$ が小さくなると、増加する相対ムーニープロットの曲線を示し、そのうちの少なくとも一部は約 0.60 以下の $1/\lambda$ の場合の関数 $f(\lambda)$ を使うことにより計算される値よりも大きい値を持つ。

【0057】

好ましくは、前記曲線の少なくとも一部は、約 0.6 以下の $1/\lambda$ に対して $a = 0.86$ と $b = 9.85$ での $f(\lambda)$ を使って計算される値よりも大きい値を有する。

【0058】

より好ましくは、前記曲線の少なくとも一部は、約 0.6 以下の $1/\lambda$ に対して $a = 0.78$ と $b = 8.50$ での $f(\lambda)$ を使って計算される値よりも大きい値を有する。

【0059】

最も好ましくは、前記曲線の少なくとも一部は、約 0.6 以下の $1/\lambda$ に対して $a = 0.70$ と $b = 7.15$ での $f(\lambda)$ を使って計算される値よりも大きい値を有する。

【0060】

$f(\lambda)$ の前記の値は、好ましくは約 0.55 以下の $1/\lambda$ に、より好ましくは約 0.50 以下の $1/\lambda$ に適用する。

【0061】

本発明の好ましい実施態様によると、プライマリーコーティングのひずみ硬化挙動が低い伸び (又は高 $1/\lambda$) で起こる場合、このひずみ硬化挙動はキャビティを防ぐのに更に有効である。

【0062】

De Vries 等の Journal of Polymer Science: Polymer Symposium 58、109 - 156 (1977) では、二軸延伸試験から応力 - ひずみ曲線を得ることが記載されているが、この場合、負荷されるひずみは前記で行なわれた一軸実験とは対照的に二軸である。

【0063】

簡単にするためと、煩雑なプロフィールを減らすために、本発明者は、実験の項で説明している条件のもとで、ISO 37 に従ってコーティング試験片を一軸方向に引張する一軸延伸試験を使用した。

10

20

30

40

50

【0064】

本発明のプライマリーコーティングのその他の好ましい諸特性の1つは、所定のひずみエネルギー解放率 G_o を持つことである。このひずみエネルギー解放率、即ち引裂強度 (G_o) は、ISO 816 に定義されているように、スリット長さに等しい小さいクラックを最初を含む硬化されたプライマリーコーティングの試験片のクラック表面積 1 m^2 当たり必要なエネルギーである。

【0065】

ひずみエネルギー解放率 G_o は、キャビテーション強度と同じ様にひずみ速度によって決まる。ひずみエネルギー解放率は、約 $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 以下の速度で測定されて少なくとも約 20 J/m^2 が好ましい。特にコーティングが既に或る程度のひずみ硬化挙動を示す場合、引裂強度を大きくすると、キャビティの発生を防ぐのに役立つ。

10

【0066】

従って、本発明の好ましい実施態様によると、約 1.5 MPa 以下の平衡弾性率を有するプライマリーコーティングは、一軸引張試験で測定して相対ムーニープロットで表すと、 $1/\nu$ を小さくすると増加する曲線を示し、そのうちの少なくとも一部は、約 0.60 以下の $1/\nu$ で $a = 1.17$ 、 $b = 15.0$ の場合の関数 $f(\nu)$ を使うことにより計算される値よりも大きい値を持ち、前記プライマリーコーティングは $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 以下の速度で測定すると $55.0 - 24.0 \times E_{\text{equilibrium}}$ より大きいひずみエネルギー解放率 G_o を有する。

【0067】

約 150 J/m^2 超の引裂強度 G_o は、大抵、コーティングのキャビテーション強度を更に増加させない。しかしながら、引裂強度は、好ましくは約 30 J/m^2 以上、より好ましくは約 35 J/m^2 以上、特に好ましくは約 40 J/m^2 以上、そして最も好ましくは約 45 J/m^2 以上である。これらの G_o は、 $1/\nu$ を小さくすると、増加する相対ムーニープロットの曲線によってひずみ硬化を示すプライマリーコーティングに適用するのが好ましく、前記ムーニープロットの曲線の少なくとも一部は、 $f(\nu)$ に約 0.60 以下の場合の $a = 1.02$ と $b = 12.55$ 、より好ましくは約 0.60 以下の場合の $a = 0.94$ と $b = 11.20$ を使うことにより計算される値よりも大きい値を有する。

20

【0068】

好ましくはプライマリーコーティングは約 1.2 MPa 以下、より好ましくは約 1.0 MPa 以下、より好ましくさえあるのは約 0.9 MPa 以下、そして最も好ましくは約 0.8 MPa 以下の平衡弾性率を有する。

30

【0069】

本発明のプライマリーコーティングを使うと、極めて低い弾性率を有し、しかもキャビテーション強度に関して高レベルの安全性を有する。

【0070】

更に、本発明によると、セカンダリーコーティングは 23 で高い T_g 及び/又は高い貯蔵弾性率を有し、そしてプライマリーコーティングは、(極めて)低い平衡弾性率(好ましくは約 1.2 MPa 以下、より好ましくは約 1.0 MPa 以下、より好ましくさえあるのは約 0.9 MPa 以下、そして最も好ましくは約 0.8 MPa 以下の平衡弾性率)を有するコーティングシステム的设计が可能である。プライマリーコーティングの T_g は概ね、約 0 未満、好ましくは約 -5 、より好ましくは約 -10 未満、そして最も好ましくは約 -20 未満(高温側から開始した時に 1 Hz での DMA 曲線で第1ピーク $\tan \delta$ によって測定される)である。一般的に、プライマリーコーティングの T_g は、少なくとも約 -80 、好ましくは約 -60 である。高弾性率のセカンダリーコーティングは幾つかのケーブル目的用に望まれる。一般的に、セカンダリーコーティングの T_g (DMTA でのピーク $\tan \delta$ によって測定される)は約 40 以上である。好ましくは T_g は約 50 以上、そしてより好ましくは約 60 以上である。一般的に、 T_g は約 100 以下である。 23 での貯蔵弾性率は好ましくは約 200 MPa 以上、より好ましくは 400 ないし 3000 MPa である。

40

50

【0071】

プライマーコーティングは、一般的に、(メタ)アクリレート官能性オリゴマー、照射線硬化可能なモノマー、光開始剤(類)及び添加剤に基づく照射線硬化可能なコーティングである。添加剤の例には、安定剤及びシランカップリング剤が挙げられる。引用文献によって本明細書に組み入れられているWO99/15473に記載の接着試験によって測定されるガラスへの接着力は、50%RH及び95%RH(相対湿度)で少なくとも約5gの力である。接着力は、好ましくは50%RH及び95%RHの双方で、少なくとも約10g、より好ましくは少なくとも約20g、より好ましくさえあるのは少なくとも約50g、そして最も好ましくは50%RH及び95%RHの双方で少なくとも約80gの力である。接着力は250gの力もの大きさが可能である。

10

【0072】

本発明の照射線硬化可能なコーティングは、一般的に、
(A)約1000以上の分子量を有する少なくとも1種類のオリゴマーを20-98重量%、好ましくは20-80重量%、より好ましくは30-70重量%、
(B)1種以上の反応性希釈剤を0-80重量%、好ましくは5-70重量%、より好ましくは10-60重量%、最も好ましくは15-60重量%、
(C)ラジカル重合反応開始用の1種以上の光開始剤を0.1-20重量%、好ましくは0.5-15重量%、より好ましくは1-10重量%、最も好ましくは2-8重量%、
(D)添加剤を0-5重量%、
を含み、この場合、全量を加えると100重量%となる。

20

【0073】

好ましくはオリゴマー(A)は、(メタ)アクリレート基、ウレタン基及び主鎖を含むウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーである。(メタ)アクリレートには、アクリレートばかりでなくメタクリレート官能性が包含される。主鎖は、ジイソシアネート、ヒドロキシルアルキルアクリレートと反応させられているポリオールから誘導される。しかしながら、ウレタンを含まないエチレン性不飽和オリゴマーも使用可能である。

【0074】

好適なポリオールの例は、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、アクリルポリオール、等である。これらのポリオールは、単独でも2種類以上との組み合わせでも使用可能である。これらのポリオールの中の構造単位の重合の仕方には特に制約はない。ランダム重合、ブロック重合、グラフト重合、のいずれも許容出来る。好適なポリオール、ポリイソシアネート及びヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートの例は、引用文献によって本明細書に組み入れられているWO00/18696に開示されている。

30

【0075】

これらのポリオールのヒドロキシル数から誘導される換算数平均分子量は、通常は約50ないし約25,000、好ましくは約500ないし約15,000、より好ましくは約1,000ないし8,000、そして最も好ましくは約1,500ないし6,000である。

【0076】

ウレタン(メタ)アクリレートを調製するのに使用されるポリオール、ジ-又はポリイソシアネート(WO00/18696に記載されているようなもの)、及びヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートの比は、ポリイソシアネートに含まれる約1.1ないし約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ないし約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められる。

40

【0077】

これらの3成分の反応では、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のようなウレタン化触媒が、反応物合計量の約0.01ないし約1重

50

量%の量で使用されるのが普通である。この反応は約10ないし90、そして好ましくは約30ないし約80の温度で行なわれる。

【0078】

本発明の組成物で使用されるウレタン(メタ)アクリレートの数平均分子量は、好ましくは約1,200ないし約20,000、そしてより好ましくは2,200ないし約10,000の範囲である。ウレタン(メタ)アクリレートの数平均分子量が約1000より小さい場合、樹脂組成物は室温でガラス化し易い；一方、数平均分子量が約20,000より大きいと、この樹脂組成物の粘度が高くなり、この樹脂組成物の取り扱いは難しくなる。

【0079】

ウレタン(メタ)アクリレートは、この樹脂組成物の合計量の約20ないし約80重量%の量で含まれるのが好ましい。この樹脂組成物が光ファイバーのコーティング材料として使用される場合、優れた被覆性ばかりでなく、硬化したコーティングの優れた柔軟性及び長期信頼性も確保するのに約20ないし約80重量%の範囲が特に好ましい。

【0080】

好ましいオリゴマーは、ポリエーテルベースのアクリレートオリゴマー、ポリカーボネートアクリレートオリゴマー、ポリエステルアクリレートオリゴマー、アルキッドアクリレートオリゴマー及びアクリレート化アクリルオリゴマーである。より好ましいのは、これらのウレタン含有オリゴマーである。より好ましくさえあるのは、前記ポリオールブレンド物を使ったポリエーテルウレタンアクリレートオリゴマー及びウレタンアクリレートオリゴマーであり、特に好ましいのは脂肪族ポリエーテルウレタンアクリレートオリゴマーである。用語“脂肪族”は、使用されるポリイソシアネートが完全に脂肪族であることを指す。しかしながら、ウレタンを含まないアクリル化アクリルオリゴマー、ウレタンを含まないポリエステルアクリレートオリゴマー及びウレタンを含まないアルキッドアクリレートオリゴマーのようなウレタンを含まないアクリレートオリゴマーも好ましい。

【0081】

好適な反応性稀釈剤(B)は、重合性一官能性ビニルモノマー及び重合性多官能性ビニルモノマーである。

【0082】

これらの反応性稀釈剤は、引用文献によって本明細書に組み入れられているWO97/42130に開示されている。

【0083】

これらの重合性ビニルモノマーは、樹脂組成物の合計量の好ましくは約10ないし約70重量%、そしてより好ましくは約15ないし約60重量%の量で使用される。

【0084】

好ましい反応性稀釈剤は、エトキシ化ノニルフェノールアクリレート、プロポシキル化ノニルフェノールアクリレートのようなアルコキシ化アルキル置換フェノールアクリレート、ビニルカプロラクタムのようなビニルモノマー、イソデシルアクリレート、及びエトキシ化ビスフェノールAジアクリレートのようなアルコキシ化ビスフェノールAジアクリレートである。

【0085】

光開始剤(C)はフリーラジカル光開始剤であるのが好ましい。

【0086】

フリーラジカル光開始剤は、開始ラジカルが生成されるプロセスによって概ね2つの部類に分けられる。照射時に単分子結合開裂を行なう化合物はタイプI又はホモリティック光開始剤と呼ばれる。

【0087】

励起状態の光開始剤が第2の分子(又は共開始剤)と反応して二分子反応でラジカルを発生する場合、この開始系はタイプII光開始剤と呼ばれる。一般的に、タイプIIの光開始剤の場合の2つの主な反応経路は、励起された開始剤又は光誘導された電子移動による水素

10

20

30

40

50

の引き抜きと、それに続くフラグメンテーションである。

【0088】

好適なフリーラジカル光開始剤の例は、WO00/18696に開示されていて、引用文献によって本明細書に組み入れられている。

【0089】

好ましくは、含まれる光開始剤の合計量は、コーティング組成物の合計量に対して約0.10重量%と約20.0重量%の間である。より好ましくは、その合計量は、少なくとも約0.5重量%、特に好ましくは少なくとも約1.0重量%、そして最も好ましくは少なくとも約2.0重量%である。更に、その合計量は、好ましくは約15.0重量%未満、より好ましくは約10.0重量%未満、そして特に好ましくは約6.0重量%未満である。

10

【0090】

本発明の好ましい実施態様では、光開始剤の少なくとも1種類は、リン、硫黄、又は窒素原子を含む。光開始剤パッケージが、リン原子を含む光開始剤と硫黄原子を含む光開始剤との少なくとも組み合わせを含むことが、更に好ましい。

【0091】

本発明の別の実施態様では、化合物(C)の少なくとも1種類はオリゴマー状又はポリマー状光開始剤である。

【0092】

添加剤(D)として、アミン化合物を、本発明の液体硬化性樹脂組成物に加えると光ファイバーの伝送損失の原因となる水素ガスの発生を防ぐことが出来る。本発明で使用出来るアミンの例として、ジアルールアミン、ジイソプロピルアミン、ジエチルアミン、ジエチルヘキシルアミン等を挙げることが出来る。

20

【0093】

前述の成分の他に、酸化防止剤、UV吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、コーティング表面改良剤、加熱重合禁止剤、均展剤、界面活性剤、着色剤、防腐剤、可塑剤、潤滑剤、溶剤、フィラー、耐老化剤、湿潤性改良剤のような種々の添加剤を、必要に応じて、本発明の液体硬化性樹脂組成物の中に使用することが出来る。

【0094】

この説明内容は、着色されたプライマリーコーティング組成物にも適用出来る。着色剤は顔料でも染料でもよく、染料が好ましい。

30

【0095】

照射線硬化可能なプライマリーコーティング組成物は、例えば：EP-A-0565798、EP-A2-0566801、EP-A-0895606、EP-A-0835606及びEP-A-0894277に記載されている。

【0096】

特に低弾性率コーティングは、WO99/08975、WO99/52958、WO91/03499、及びEP-B1-566801に記載されている。

【0097】

これらの引用文献は、低弾性率のコーティングを製造するのに十分な情報を当業者に提供するのでこれらの引用文献の内容は本明細書に組み入れられる。

40

【0098】

本発明の本発明の液体硬化性樹脂組成物の23でのゼロせん断粘度は、通常は約0.2から約200 Pa・s、そして好ましくは約2から約15 Pa・sの範囲である。

【0099】

本発明のプライマリーコーティングの破断時伸びは、典型的には約50%超、好ましくは約60%超であり、より好ましくは破断時伸びは少なくとも約100%、より好ましくは少なくとも約150%であるが、典型的には約400%以下である。この破断時伸びは、各々、5mm/分、50mm/分又は500mm/分の速度で測定することが出来、好ましくは50mm/分である。

50

【0100】

本発明の一軸試験において、ひずみ硬化の効果が認識可能であるためには、プライマリーコーティングの破断時伸びは好ましくは少なくとも約100%であるべきである。

【0101】

本発明の一の実施態様によると、キャビテーション強度を改良する1つの方法は、多官能性架橋成分の分子量の双峰形（又は多峰形）分布を導入すること（以降、双峰形性又は多峰形性と呼ばれる）、言い換えると、プライマリーコーティング組成物が、双峰形性をこのシステムに導入する少なくとも1種類の架橋成分を含むことである。双峰形性は、このシステムの網状構造が、この網状構造の結合（ジャンクション）間で少なくとも2種類の異なる長さの鎖を含むことを意味する。

10

【0102】

照射線硬化可能なオリゴマー合成での通常の実施では、低Mw画分が最小限に抑えられる又は避けられるのと対照的に、本発明によれば、所望のキャビテーション強度及び/又はひずみ硬化を得るのに十分な量の低Mwオリゴマー又は多官能性モノマーを導入することによってMw-分布を修飾することが好ましい。

【0103】

このことは、少なくとも2種類の異なる平均分子量のオリゴマー、好ましくはジアクリレートオリゴマー、好ましくは1種類のオリゴマーの平均分子量が他の1種類のオリゴマーの分子量の平均で2倍超、より好ましくは平均で少なくとも5倍超、最も好ましくは少なくとも10倍超である少なくとも2種類のオリゴマーを使用することにより達成出来る（a.o.）；別の可能性は、トリ-又はテトラ官能性オリゴマーを使用すること、さらに別の選択肢は、異なる平均分子量を含む3種類のオリゴマー、三峰形とも呼ばれる、を使用することによる。後者の場合、第1オリゴマーの平均分子量は、第2オリゴマーの分子量より平均で1.5倍超、そして第2オリゴマーの平均分子量は第3オリゴマーの平均分子量より平均で1.5倍超であること、より好ましくはオリゴマー間の平均分子量は2倍、最も好ましくは3種類のオリゴマーの平均分子量は少なくとも5倍異なる。他の選択肢-これが好ましい-は、所望のキャビテーション強度特性を達成するのに十分な量の多官能性（例えば、二官能性又は多官能性）反応性希釈剤を使用することによる。更なる選択肢は、低Mwの少なくとも2種類のジ-又は多官能性アクリレート（反応性希釈剤）の組み合わせ物を使用することである。

20

30

【0104】

Mori等は（RadTech議事録、1998、米国）、プライマリーコーティングの中に最大4%の二官能性アクリレート希釈剤を使用することを記載する。しかしながら、これらのコーティングの平衡弾性率は高すぎる。

【0105】

EP-A-0311186及びEP-A-0167199は、低弾性率プライマリーコーティングの中に6%又は9.5%の二官能性アクリレートを使用することを記載している。しかしながら、これらのコーティングは、95で30日間のエージング後では60%超の平衡弾性率の低下を示している。更に、これらのコーティングは、30日間、蛍光のもとでエージングすると激しい黄変を示す。耐キャビテーション性についてはどの参考文献も何等触れていない。

40

【0106】

本発明のプライマリーコーティングは、95で30日間のエージングの後、50%未満の、好ましくは45%未満、より好ましくは40%未満の平衡弾性率の低下を示す。好ましくは本発明のプライマリーコーティングの E'_{1000} （本発明のプライマリーコーティングの貯蔵弾性率が1,000MPaに等しくなる温度）は前記のエージング条件のもとで約10%未満、より好ましくは約7%未満低下する；本発明のプライマリーコーティングの E'_{100} （本発明のプライマリーコーティングの貯蔵弾性率が100MPaに等しくなる温度）は前記のエージング条件のもとで約20%未満、より好ましくは約15%未満低下する。

50

【0107】

好ましくは、本発明のプライマリーコーティングは、蛍光 ($4 \text{ mW} / \text{cm}^2$) の中で30日間エージングすると約20以下、より好ましくは約15以下の無黄変値 (non yellowing value) Eを示す。30日間のエージング試験は、Osramから入手可能な日光型L35W/11Lumiluxランプを使って、コーティング表面でのエネルギーが、IL1740Bフォトレジストを含む、Milttecから入手可能なML1400放射計を使って測定すると $4 \text{ mW} / \text{cm}^2$ となるような距離で行なった。硬化されたフィルムの変色のデルタE値は、Radtech Europe '93 Conference ProceedingsでのD.M.Szumの "A Measurement of the Contribution of UV Cured Coatings and Ink Binders Towards Color Change of UV Cured Inks"、の刊行物 (1993年5月2-6日で開催されたRadtech Europe Conferenceで発表された論文) の中で開示されている従来の方法によって測定され、これらの全開示内容は引用文献によって本明細書に組み入れられている。この刊行物は3層試料で行なった測定を開示しているが、本発明の試料は単層であった。測定は数学的操作FMC-2を含む。

10

【0108】

本発明の更なる好ましい実施態様によると、プライマリーコーティング (1個のDランプを使い、 $1 \text{ J} / \text{cm}^2$ で窒素中で硬化した $75 \mu\text{m}$ のフィルム; UV照射量は International Light Inc. 製の "Light Bug" を使って測定した; 測定波長は $257 - 390 \text{ nm}$) は、約 $0.3 \mu\text{l} / \text{g}$ 以下、より好ましくは $0.25 \mu\text{l} / \text{g}$ 以下、より好ましくさえあるのは約 $0.20 \mu\text{l} / \text{g}$ 以下の水素発生 (アルゴン中で80で24時間) する。

20

【0109】

耐キャビテーション性を向上させる別の好ましい方法は、一般的には、約1000未満、より好ましくは約700未満、より好ましくさえあるのは約600未満、特に好ましくは約500未満、最も好ましくは約400未満のMwを有する無耐力 (non-load bearing) 材料の、特に一官能性 (低Mw) アクリレートの量を減らすことである。一官能性アクリレートの量は好ましくは約10重量%、より好ましくは約8重量%、より好ましくさえあるのは5重量%、特に好ましくは約4重量%、そして最も好ましくは約3重量%以下である。一官能性アクリレートは、好ましくは少なくとも約0.5重量%、より好ましくは少なくとも約1重量%、より好ましくさえあるのは少なくとも約1.5重量%の量で含まれる。いずれの弾性率増加も、オリゴマージアクリレートのモル質量の増加によって補償することが出来る。この方策は、或る量のひずみ硬化 (例えば、双峰形性を導入することによるような) をコーティングシステムへ導入することに加えて行なわれる。

30

【0110】

ひずみ硬化も引裂強度も双峰形コーティング組成物を導入することにより増加する。必要なひずみ硬化又は引裂強度を得るために十分な量の、約1000以下の分子量を有する二官能性成分を使用することが好ましい。低分子量の多官能性希釈剤 [好ましくは二官能性希釈剤、三官能性希釈剤、長鎖の三官能性希釈剤又はそれらの組み合わせ物] の量は、好ましくは約1.6重量%以上、より好ましくは約1.8重量%以上、最も好ましくは約2.5重量%以上である。この量は、一般的には二官能性希釈剤の分子量が約500未満の場合、約1.5重量%未満、好ましくは約9重量%未満である。本発明のコーティングにおいて、アルコキシル化ジオールジアクリレートが好ましい。

40

【0111】

ジオールジアクリレートの好適な例には、ヘキサジオールジアクリレート、エトキシル化ビスフェノール-A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等が含まれる。少なくとも1種類のオリゴマーは、好ましくは約4000以上、より好ましくは約5000以上の分子量を有する。粘度要件の点から、一般的に分子量は約20,000

50

0以下、好ましくは約15,000以下、より好ましくは約10,000以下である。いずれのオリゴマーも使用出来るが、完全脂肪族ポリエーテルウレタンオリゴマーが好ましい。また、ポリエーテル/ポリエステル及びポリエーテル/ポリカーボネート組み合わせ型ウレタンアクリレートオリゴマーも好ましい。

【0112】

所望のひずみ硬化を本発明のコーティングに導入する別の方法は、ひずみのもとで結晶化を導入することによる。網状構造を延伸すると、この網状構造鎖は結晶化し、従ってその場で材料は剛化する。

【0113】

耐キャビテーション性も2段階硬化プロセスによって改良することが出来、そのプロセスでは、コーティングは極めて低い第1照射量(5-50mJ/cm²、以後、予備硬化と呼ぶ)で一部分が硬化され、その後、少なくとも約50mJ/cm²の照射量で硬化される。第1照射量と第2照射量との間の時間は2-120秒が好ましい。ドロタワー(draw tower)では、第1照射量と後続の照射量との間の時間は極めて短く、好ましくは 1×10^{-3} と5秒の間である。従って、第1照射量と後続の照射量との間の時間は、約 1×10^{-3} と約120秒との間が好ましい。合計照射量が約0.01J/cm²以下となる1個以上の短閃光型UV光源でコーティングを予備硬化することが好ましい(図4を参照されたい)。

10

【0114】

次のUV光源が、一般的に、50mJ/cm²超の照射量を適用するのに使用される：ランプとしてHバルブ1個とDバルブ1個を含むR500反射器付きの1600M放射器(600W/インチは240W/cmに相当し、従って合計で6000W)を有するFusion F600Wシステム。本発明の目的のためには、試料を硬化するのにDランプだけを使用する。

20

【0115】

400Wのハロゲン化金属ランプである実験用Macamランプ(Macam Flexi cureシステム)は、短いプレフラッシュでフィルムを予備硬化するのに使用される。UV光線は、液体充填型導光器によってセルの中に供給され、260nm未満の波長(260nmより短い波長を有する)はカットオフされる。従って、予備硬化は第2ランプとは別のスペクトルを有する第1ランプで行なわれるのが好ましい。ドロタワー上では、この第1ランプは、セカンダリーコーティングを適用する前にプライマリーコーティングを硬化するランプ又はランプ類とすることが出来る。

30

【0116】

従って、1つの実施態様では、本発明は、プライマリーコーティング組成物を硬化する方法に関するものであり、前記方法は次の段階を含む、

(i)プライマリーコーティング組成物を調製する段階であって、該組成物はプレフラッシュを行なうことなく硬化された時に約1.5MPa以下の平衡弾性率及び、0.20%min⁻¹の変形速度での測定において第10番目のキャビテーションが現れるところで、少なくとも約0.9MPa(好ましくは少なくとも約1.0MPa)のキャビテーション強度(σ_{cav}^{10})を有する、ここで、前記キャビテーション強度は23での貯蔵弾性率(E'_{23})の約1.0倍以下(好ましくは少なくとも1.1倍以下、より好ましくは少なくとも1.2倍以下、最も好ましくは少なくとも1.3倍以下)であること、次いで、

(ii)合計エネルギー約5ないし50mJ/cm²の、UV線の少なくとも1回のフラッシュを含む第1照射量で前記組成物を硬化する段階、及び

(iii)次いで、前記予備硬化されたコーティングが最大到達可能な平衡弾性率の少なくとも85%、好ましくは90%、その最大到達可能な平衡弾性率の好ましくは少なくとも95%を達成するような第2UV照射量を用いて前記予備硬化されたコーティングを硬化する段階。

40

【0117】

好ましくは前記第1照射量は、260nm未満、好ましくは250nm未満の波長のカッ

50

トオフを有するUV線の少なくとも1回のフラッシュを含む。第2UV照射量は、好ましくは低波長側のカットオフを含まず、従って260nm未満、より好ましくは250nm未満、最も好ましくは240nm未満の波長を含む。

【0118】

ファイバー上のプライマリーコーティングの耐キャビテーション性も - キャビテーション強度の増加とは独立に - 本発明の低弾性率のプライマリーコーティング、所望であればプライマリーコーティングもセカンダリーコーティングの双方、の体積熱膨張係数を調整することにより改善することが出来る。

【0119】

従って、本発明の別の局面は、本発明の低弾性率プライマリーコーティングの体積熱膨張係数の低下方法、システムとして一緒に使用されるプライマリーコーティングとセカンダリーコーティングの両方の体積熱膨張係数を調整する方法、並びにそのようにして改善された低弾性率のプライマリーコーティングに関する。

【0120】

23 でのコーティングの体積熱膨張係数 α_{23} は次式(8)で定義することが出来る：

$$\alpha_{23} = 1/V(\delta V/\delta T) \quad (8)$$

式中、Vは比容積 (m^3 / kg) 即ちシステムの密度の逆数を表し、 (V/T) は、 $T = 23$ におけるシステムの比容積の温度による変化を表す。本発明では、 α_{23} は更に下記で説明するようにMSIのSynthiaソフトウェアを使って計算される。

【0121】

温度が下がると、プライマリーコーティングの体積熱膨張係数の減少によってプライマリーコーティングの収縮は小さくなり、従ってガラス基材とセカンダリーコーティングの間に閉じ込められているときにプライマリーコーティングにかかる応力は小さくなることが認められる。

【0122】

光ファイバーコーティング分野では、高分子材料については、熱膨張係数とヤング率(プライマリーコーティングでは、“セグメント弾性率”と呼ばれる)が相互に関連があることが概ね認められている、E. Suhir 著、J. Lightwave Technology, 第8巻, 第863頁(1990)及びM. H. Aly, A. M. Shoaeab, M. Reyad 著、J. Opt. Commun. 第2巻, 第82頁(1998)を参照されたい。度々、次の線状関係式(9)が使用される：

$$\alpha_1 = \alpha_* (1 - \frac{E_1}{E_*}) \quad (9)$$

上式で、

α_1 : 各々、対象の材料、低ヤング率の対照材料の熱膨張係数
 E_1, E_* : 各々、対象の材料、低ヤング率の対照材料のヤング率

【0123】

プライマリーコーティングの応力レベルを低下する(そして従って、プライマリーコーティングのキャビテーション強度を間接的に改善すること、従ってプライマリーコーティングの弾性率を低く保ち(ほぼ一定に)ながらプライマリーコーティングの体積熱膨張係数 α_{23} を小さくすることが本発明の目的である。

【0124】

本発明者達は、本発明のプライマリーコーティングでは、Young率と熱膨張係数 α_{23} が相互に関連していないことを今や発見した。動的(DMTA)測定方法で測定される

10

20

30

40

50

弾性率である貯蔵弾性率 E'_{23} は、 23 での Young 率とほぼ同じなので、 23 と貯蔵弾性率 E'_{23} との関係について同じ結論が当てはまる。Young 率と貯蔵弾性率 E'_{23} は、 23 でのプライマリーコーティングシステムの網状構造位相 (トポロジー) 又は プライマリーコーティングシステム の網状構造密度と関連がある。

【0125】

更に、プライマリーコーティング及びセカンダリーコーティングの熱膨張係数は、水素結合又は双極子相互作用のような システム 内の非共有相互作用の合計量として定義される凝集エネルギー密度と関連がある。あるいは、体積熱膨張係数は システム の極性と関連があり、網状構造密度とは関連がないと言われることもある。

【0126】

従って、本発明の1つの特定の実施態様によると、特に、1.5 MPa 以下の平衡弾性率を有するプライマリーコーティングでは、プライマリーコーティングシステム の弾性率を増加させる必要なく好ましくは凝集エネルギー密度 (CED) 又はこの システム の極性を増加させることにより、プライマリーコーティングシステム の体積熱膨張係数 $_{23}$ を増加させることが出来る。

【0127】

本発明の好ましい実施態様によると、プライマリーコーティングの応力レベルがプライマリーコーティングのキャピテーション強度のレベルより低いレベルまで下がるように、プライマリーコーティング/セカンダリーコーティング組み合わせシステム は、充分低い膨張係数 $_{23}$ を有するプライマリーコーティングと充分高い $_{23}$ を有するセカンダリーコーティングとを含む。好ましくはこの応力レベルは、0.8 MPa 未満、又は 23 における前記 システム の貯蔵弾性率 E'_{23} の1.2倍未満、より好ましくは0.5 MPa 未満又は前記 システム の E'_{23} の0.9倍未満であり、そして最も好ましくはプライマリーコーティングとセカンダリーコーティングの組み合わせは、プライマリーコーティングの応力レベルがほぼゼロであるように選ばれる。

【0128】

数個のコーティング システム の熱膨張係数 $_{23}$ は、市販のソフトウェアパッケージ：即ち MSI (Molecular Simulations Inc. サンジエゴ市、カリフォルニア州) の Builder モジュールと組み合わせた MSI の Synthia モジュール、を使用することにより化学構造情報に基づいて予測出来る。Insight I (4.0 OP) グラフィックス環境内の Synthia バージョン 8.0 と標準 Builder モジュールを使用した。Unix (登録商標) 系オペレーションシステムのもとで Silicon Graphics O2 ワークステーションで計算を行なった。ビルダーモジュールは、Synthia モジュール用のインプットとして供される化学モノマー種の構築用に適用される。この Synthia モジュールは、J. Bicerano によって開発され、彼の研究書の中で詳細に説明されている方法論に基づいている (J. Bicerano, Prediction of Polymer properties, Marcel Dekker Inc. ニューヨーク市、1993年)。この方法論は、ポリマーの諸特性の予測に対して組成情報、即ち化学モノマー構造を利用している。特に、グラフ理論に基づいた接続指標を使用している。この方法論は、線状非晶質ホモポリマー、線状交互及びランダム非晶質コポリマー用の諸特性、中でも熱膨張係数の予測用に開発されている。用語「線状」は非架橋系であることを意味する。本発明のプライマリーコーティングは、線状コポリマーとして扱われることが可能である。と言うのは、その熱膨張係数が凝集エネルギー密度によって決まり、従って極性によって殆ど決まり、コーティングの網状構造特性に依らないからである。この極性は、網状構造系又はこの系の線状類似体には同じである。従って、このような線状類似体、即ち統計的線状コポリマーは、コーティングの化学的配合に基づいて構成される。このソフトウェアプログラムは、 23 における熱膨張係数 ($_{23}$) を計算する。

【0129】

本発明の1つの好ましい実施態様によると、約1.5 MPa 以下の平衡弾性率 E を有する

10

20

30

40

50

プライマリーコーティングは、約 $6.85 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 以下、好ましくは $6.70 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 以下、より好ましくは約 $6.60 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 以下、より好ましくさえあるのは約 $6.50 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 以下、そして最も好ましくは約 $6.30 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 以下の体積熱膨張係数 α_{23} を有する。前記プライマリーコーティングは向上した耐キャビテーション性を発現する。更に、驚くことには、このようなプライマリーコーティングは向上した反応性及び感光性を発現し、その結果、硬化速度が増す。

【0130】

好ましくは本発明のプライマリーコーティングと組み合わせて使用される本発明のセカンダリーコーティングの体積熱膨張係数 α_{23} は、少なくとも約 $3.15 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 、好ましくは少なくとも約 $3.20 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 、より好ましくは少なくとも約 $3.30 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 、より好ましくさえあるのは少なくとも約 $3.50 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 、そして最も好ましくは少なくとも $4.0 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ である。プライマリーコーティングと組み合わせて使用されるセカンダリーコーティングの α_{23} が高ければ高いほど、プライマリーコーティングに加えらるる応力はそれだけ小さくなる。

10

【0131】

一方、セカンダリーコーティングの α_{23} は、約 $6.85 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 以下であることが望まれる。驚くことには、このようなセカンダリーコーティングは向上した反応性及び感光性を発現し、その結果、硬化速度は増す。従って、セカンダリーコーティングの α_{23} を調整することによって、プライマリーコーティングの許容出来る応力レベルとセカンダリーコーティングの許容出来る硬化速度との所望のバランスを達成出来る。より好ましくは、セカンダリーコーティングの α_{23} は、約 $6.5 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 以下、特に好ましくは約 $6.2 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 以下、より好ましくは約 $6.0 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 以下、そして最も好ましくは約 $5.8 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 以下である。

20

【0132】

表1に、以下の第2タイプのコーティング、U、V、W及びZの場合の α_{23} と速度（硬化速度）との関係を示す。極性は組成物UからZへ行くにつれて低下している。前記コーティングは同じ濃度の二重結合及び同じ量の二以上の官能性材料を用いて調製されるので架橋密度は同じである。速度は試験方法の説明のパラグラフFで説明しているRTFTIRによって測定した。

表 1: α_{23} とセカンダリーコーティング U-Z の硬化速度との関係

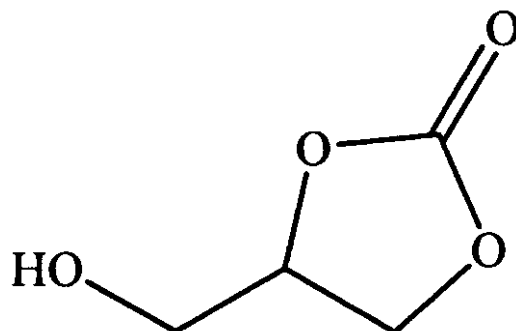
コーティング組成	U	V	W	Z
成分	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %
HEA-IPDI-pTHF1000-IPDI-HEA	50	50	50	50
HEA	32.8	32.8		
HEA-IPDI-5CC	17.2			
SR504		17.2	5.5	
ブチルアクリレート				31
ラウリルアクリレート				19
エトキシエチルアクリレート			44.5	
Irgacure 184	1	1	1	1
計算された α_{23} ($\times 10^{-4} K^{-1}$)	6.42	6.71	7.04	7.35
速度 (mol/l sec)	2.99	2.67	2.50	2.29

10

20

略号及び商品名：HEA = 2 - ヒドロキシエチルアクリレート；IPDI = イソオロンジイソシアネート；pTHF = Mn1000を有するポリテトラヒドロフラン；SR504 = エトキシ化 (n = 4) ノニルフェノールアクリレート；Irgacure 184 = 光開始剤；HEA - IPDI - 5CC = HEA、IPDI及び

30



40

の付加物

【0133】

表1の結果は、コーティングシステムの熱膨張係数が小さくなると（従って極性が増加すると）、硬化速度が増すことを示している。

【0134】

50

好適なコーティング組成物は、1種以上の次の成分を含むのが好ましい：1 - (2 - ヒドロキシプロピル) 3 - フェノキシアクリレート、ビニルカプロラクラム、ビニルピロリドン、N - ブチルウレタン - Oエチルアクリレート (CL 1039)、ブチロラクトンアクリレート、アクリロイルオキシ - ジメチル - ブチロラクトン等、又はそれらの混合物から成る群から選ばれる1種以上の反応性希釈剤；ポリエーテル (ウレタン) アクリレート、ポリエステル (ウレタン) アクリレート、ポリエーテル / ポリカーボネートコポリマーベース (ウレタン) アクリレート、ポリエーテル / ポリエステルコポリマーベース (ウレタン) アクリレート等から成る群から選ばれる1種以上のオリゴマー、これらのうちで、エチレオキシド / ブチレンオキシドウレタンアクリレート及びポリエーテル / ポリカーボネートコポリマーベースウレタンアクリレートが好ましい。

10

【0135】

MSI Synthiaソフトウェアも使って、プライマリーコーティングA、B及びCの α_{23} を計算し、その結果を表2及び3に示す。

【0136】

更に、これらのUV硬化性プライマリーコーティングの膨張係数をTMA (熱機械分析) 測定法によって測定した (表2を参照されたい)：200 μm (= L、厚さ) 層を直径9.5 mmの2個の石英カップの間に施与したのち、1 J / cm^2 の照射量で硬化した。加熱速度は2.5 / 分であり、測定は-60 から+80 まで行なった。L / L (相対厚さ変化) から α_{23} での体積膨張係数 α_{23} を計算した。測定値はブランク曲線を差し引くことにより石英膨張に対して校正した。

20

表 2: プライマリーコーティングの 23°Cにおける体積膨張係数

コーティング	E'_{23} (MPa)	$\alpha_{23} (\times 10^{-4} \text{K}^{-1})$ 計算値	$\alpha_{23} (\times 10^{-4} \text{K}^{-1})$ TMAによる測定値
A	0.4	7.89	8.0
B	1.1	7.01	7.0

このデータは、 α_{23} の計算値と測定値がよく一致していることを示している。

30

【0137】

表 3: プライマリーコーティングB及びCの α_{23} の、弾性率からの独立性

コーティング	E'_{23} (MPa)	$\alpha_{23} (\times 10^{-4} \text{K}^{-1})$ 計算値
B	1.1	7.01
C	0.7	6.89

プライマリーコーティングB及びCのデータは、プライマリーコーティングシステムの弾性率が小さくなった時でも α_{23} は実質的に変化しない状態であることが出来ること、従って低い弾性率を持ちながら α_{23} は低いままでプライマリーコーティングへの応力を低下することが出来ることを示している。

40

【0138】

表 4: コーティングD~Fの α_{23} の、弾性率からの独立性

コーティング	オリゴマー/反応性希釈剤 /PI (wt%/wt%/wt%)	E' ₂₃ (MPa)	α_{23} (x 10 ⁻⁴ K ⁻¹) 計算値
D	28.5/68.5/3.0	0.62	7.33
E	48.5/48.5/3.0	1.43	7.12
F	68.5/28.5/3.0	2.59	6.92

10

コーティングDないしFは、各々、オリゴマーとして平均Mw 4000を有する脂肪族ポリエーテル-ポリカーボネートベースウレタンアクリレートオリゴマー、反応性希釈剤としてジエチレングリコールエチルヘキシルアクリレート、及び光開始剤としてIrgacure 184を含む。コーティングD、E及びFのデータは、弾性率が大きく低下した時でも(コーティングFのE'₂₃ = 2.59からコーティングDの0.62まで)、 α_{23} は少しの程度しか上昇しないことを示している。このことは、コーティングFからDへ移るにつれてコーティングシステムの極性が僅かに変化することが主な要因であり、従って弾性率の変化とは無関係である。

【0139】

一般的に、光ファイバーは、プライマリーコーティングで、引き続いてセカンダリーコーティングでコーティングされる。このコーティングは、ウェット・オン・ウェット系(プライマリーコーティングの最初の硬化をさせない)又はウェット・オン・ドライ系として被覆することが出来る。プライマリーコーティングは、染料で着色することが出来る、又はセカンダリーコーティングは顔料又は染料類で着色することが出来、或いは透明なセカンダリーコーティングは更にインクで被覆することが出来る。プライマリーコーティング及びセカンダリーコーティングの厚さは、一般的に、各々、約30 μ mである。インクコーティングの厚さは一般的に、約5 μ m(3 - 10 μ m)である。

20

【0140】

被覆され、好ましくは着色された光ファイバーは、複数の前記光ファイバーを、概ね平行な配列で含むリボンにおいて使用することが出来る。複数の光ファイバーは更に、リボンを得るために1種以上のマトリックス材料でコーティングされる。従って、本発明は、更に、複数の被覆され、好ましくは着色された光ファイバーを概ね平行に配列して含むリボンにも関するものであって、前記コーティングされた光ファイバーは、本発明による少なくともプライマリーコーティング及び、好ましくは本発明によるセカンダリーコーティングを含む。

30

【0141】

次の実施例及び試験方法によって本発明を更に説明する。

【0142】

試験方法の説明

A. キャピテーション強度の測定

40

1. 測定セットアップ

測定アセンブリは、デジタル制御付き、及び機械の上部(可動)板上に取り付けられたビデオカメラ付きのデジタル式引張試験機ZWICK型式1484から成る(写真1を参照されたい)。試料はロードセルに接続されている取付具によって所定の位置で保持されている。従って、キャピテーションの成長はリアルタイムで追跡することが出来る。

【0143】

キャピテーション強度の再現性のある数値を得るために、測定アセンブリ自体に関する2つの重要なポイントに留意すべきである。第1には、測定アセンブリの平行度は、キャピテーションが始まる時点での力と、硬化コーティングの真の応力レベルとの間の正しい変換を行なうのに極めて重要である。プレート類の平行度が優れている場合、フィルム全面

50

にかかる応力分布は殆ど均等であり、コーティング層は、ほぼ（力 / 試料面積）比に等しい均一な三軸応力レベルを受ける。

【0144】

しかしながら、このアセンブリの配置（アライメント）が不完全な場合、試料は、ポリマーフィルムに不均一な引裂きを発生させるトルクを受けることがある。この場合、不均一な応力分布では、記録された力の信号をフィルムの真の応力に変換することは難しい。

【0145】

この平行度は、引張試験機の可動板上の3個の測微ねじを使って精密に調整することが出来る（写真2を参照されたい）。円形のガラス板（直径40mm、厚さが少なくとも5mm）を使用して（写真2）調整可能なプレートに取り付けられている3個の硬質鋼球を使うことにより - 測微ねじの精度約1μm以内で - この測定アセンブリの中の試料の平行度を調整出来る。

10

【0146】

もう1つの重要なファクターは、このアセンブリ全体の剛性である：測定装置のコンプライアンスは、測定アセンブリ内の弾性エネルギーの僅かな貯蔵も避けるように、可能な限り低くすべきである。従って、調整板は厚さ15mmの鋼で作られていて、アセンブリ全体のコンプライアンスは約0.2μm/Nとなっている。このコンプライアンスは、図2と同じ寸法形状を有する溶接鋼試料を使って測定され、測定された力と変位から決められる。

【0147】

20

2. 試料の調製

ガラス板の粗さ（Ra）の値が $1.17 \pm 0.18 \mu\text{m}$ であり、石英ビレットの粗さ（Ra）の値が $1.18 \pm 0.04 \mu\text{m}$ 程度になるように、ガラス板（ホウケイ酸ガラス）及び石英ビレット全面をカーボランダム粉末を使って精密に研磨した。引き続き、このガラスと石英片を600の炉の中で1時間清浄な状態で焼いて、この表面をアセトンですすいだ後、乾燥させた。清浄な表面は塵が付かないように密閉容器の中に保存した。

【0148】

表面は次のようにシラン溶液で処理した：

シラン溶液の調製

95%のエタノール - 5%水溶液を、酢酸でpH4.5 - 5.5に調節したのち、シラン（Witco製のA174、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン）を加えて5%シラン溶液を得た（約74.39重量%エタノール / 3.84重量%水 / 16.44重量%酢酸 / 5.32重量%シラン）。シラン溶液を室温で5分間放置して、加水分解を起こさせてシラノールが生成させた。新鮮なシラン溶液を、ピペットを使ってガラス表面又は石英表面に塗布した。この処理したガラス又は石英板を90の炉の中に5~10分間入れて、シラン層を硬化させた。この処理済みのガラス板又は石英板を、エタノールに穏やかに浸漬することにより余分の物質をすすぎ落とした。

30

【0149】

試料は次のように組立てた：

真空装置（真空ポンプ）を使って、2枚プレート型の測微型上部プレートに石英カップを取り付けた（写真4）。

40

【0150】

石英ビレットとガラス板の双方を使って、マイクロメートルサイズを目盛りを0にした。樹脂の液滴をガラス板の中央部にゆっくりと置いた。

【0151】

ガラス板を、2枚プレート型測微型下部プレートの上に置いたのち、石英ビレットを樹脂の液滴上にゆっくりと押し付けることによりフィルムの厚さを調節した。これに続いて、試料は、ランプとしてHバルブ1個とDバルブ1個のUVランプを含むR500反射器付きの1600M放射器を有するFusion F600WのUVランプ装置（600W / インチは240W / cmに等しいので、合計で6000W）の1J / cm²のUV照射量

50

で硬化し、このうちのDブルブを使って試料を硬化した。

【0152】

UV線による後硬化が起こらないように、試料は暗所に保管した。

【0153】

硬化した試料は調製後1 - 2時間以内に測定した。

【0154】

3. 測定

試料を、ZWICK製の型式1484引張試験装置に入れた。

【0155】

実験を開始すると、フィルムに加えられる応力を示しながらビデオカメラがフィルムの挙動を記録した。別に断りがなければ、引張速度は20 $\mu\text{m}/\text{分}$ であった。顕微鏡を使って約20倍の倍率を得た(9.5mmの試料がビデオ画面では19cmに拡大された)。ビデオテープから、測定した応力で多数のキャビティが現われるのが観察された。

10

【0156】

パラグラフB - Eで使用した総ての測定用試料の調製

Dバルブを20.1m/分のベルト速度で使って、前記パラグラフAで説明したFusion F600WのUVランプシステム(AN国際照明390-バッグで測定して)を用い、1J/cm²のUV照射量で全ての試料を硬化させた。

【0157】

B. DMTAによる平衡弾性率、23での貯蔵弾性率(E'_{23})及びガラス転移温度の測定

20

“引張状態にあるプラスチックの動的機械的特性を測定するための標準試験方法”の標準規格ASTM D5026 - 95aに従い、本発明のプライマリーコーティングの平衡弾性率は、本発明のコーティングに適合させた次の条件のもとで、引張状態でDMTAによって測定される。

【0158】

温度掃引測定は次の試験条件で行なう：

試験片： 長方形短冊状

掴み具間の距離： 18 - 22mm

幅： 4mm

厚さ： 約90 μm

機器： 試験は、Rheometrics製のDMTA機型式RSA2 (Rheometrics Solids Analyser II)で行なった。

振動数： 1Hz

初期応力： 0.15%

温度範囲： -130 から始めて加熱により250 まで

昇温速度： 5 /分

自動引張： 静的力追跡(トラッキング)動的力

初期の静的力： 0.9N

静的力 > 動的力 10%

自動ひずみ： 最大負荷ひずみ： 2%

最少許容力： 0.05N

最大許容力： 1.4N

ひずみ調整： 10% (その時点(カレント)のひずみの)

試験片寸法： 厚さ：分解能1 μm の電子式Heidenhain厚さ測定装置 型式MT30Bを使って測定

幅：分解能1 μm のMITUTOYO顕微鏡を使って測定

全ての機器はISO 9001に従って予め校正される。

【0159】

動的測定であるDMTA測定では、次の弾性率が測定される：貯蔵弾性率 E' 、損失弾性

50

率 E'' 、及び次の関係 $E^* = (E'{}^2 + E''{}^2)^{1/2}$ に従う動的弾性率 E^* 。

【0160】

前記で詳細に説明した条件のもとで、1 Hz の振動数で測定される 10 と 100 との間の温度範囲の DMTA 曲線の貯蔵弾性率 E' の最低値は、コーティングの平衡弾性率とされる。DMTA 曲線での 23 での貯蔵弾性率 E' は、 E'_{23} とされる。

【0161】

C. 応力/ひずみ曲線の測定、及び相対ムーニープロットの説明

相対ムーニープロットは次のようにして得ることが出来る：

C. 1. 一軸引張試験からの応力/ひずみ曲線

主要な測定は、一軸引張試験である国際規格 ISO - 37 (第3版、1994 - 05 - 15)、"加硫ゴム又は熱可塑性ゴムの引張応力 - ひずみ特性の測定"、に従って測定される力 - 変位曲線である。次の条件が本発明のプライマリーコーティングに適用される：

試験片： ダンベル状試験片：3号形

初期長さ l_0 ： 約 18 - 20 mm

厚さ： 約 90 μ m

機器： 試験は、ZWICK 製型式 1484 製の引張試験機で行なった。

ロードセル (Force cell)： 50 N

伸び： 0.002 mm / 測定間隔の分解能を有する光学装置で測定

掴み具のタイプ： Keilchraub - Problemhalter 81

06.00.00 $F_{max} = 500$ N

試験速度： 0.1 ないし 500 mm / 分、測定される特性によって決まる

ダンベル状の寸法： 厚さ：分解能 1 μ m の電子式 Heidenhain 厚さ測定装置 型式 MT30B を使って測定

：幅：分解能 1 μ m の MITUTOYO 顕微鏡を使って測定

試験温度： 50% RH \pm 10% で 23 \pm 2

試験片の数： 3 ないし 5 個

全ての機器は ISO 9001 に従って校正される。

【0162】

C. 2. 相対ムーニープロット

前記の力 - 変位曲線は、5 mm / 分、50 mm / 分又は 500 mm / 分の掴み具の変位速度を使って測定される。高速になると、特に、ひずみ硬化が高応力でのみ始まる材料の場合、材料の効果 (ひずみ硬化の効果) は目視でより良く認められるので、500 mm / 分が好ましい。この測定から工業応力は、説明の中で示している式 (1) - (6) に従って計算される。

【0163】

D. ひずみエネルギー解放率又は引裂き強度 (G_o) の測定

ひずみエネルギー解放率 G_o は次の具体的条件のもとで、国際標準規格 ISO 816 (第2版、1983 - 12 - 01)、"加硫ゴム - 小型試験片 (Delft 試験片) の引裂き応力の測定" に従って測定される：

試験片： ISO 816 に準拠

掴み具間の距離： 50 mm

厚さ (d)： 約 90 μ m

スリット長さ (b)： 初期クラックの長さは ISO 816 で定義される

機器： 試験は、ZWICK 製型式 1484 のデジタル式引張試験機で行なった

掴み具のタイプ： Keilchraub - Problemhalter 81

06.00.00 $F_{max} = 500$ N

ロードセル (Force cell)： 50 N

伸び： 0.01 mm / 測定間隔の分解能を有する機械変位で測定

試験速度： 0.1 mm / 分
 試験片寸法： 厚さ (d) : 分解能 1 μm の電子式 Heidenhain 厚さ測定装置 型式 MT 30 B を使って測定
 幅 (B) : 分解能 1 μm の MITUTOYO 顕微鏡を使って測定
 試験温度： 50% RH ± 10% で 23 ± 2
 試験片の数： 3 ないし 5 個
 全ての機器は ISO 9001 に従って校正される。

【0164】

ひずみエネルギー解放率 G_o は、ISO 816 で定義されるように、初めにスリット長さ b に等しい小さいクラックを含む、前記の硬化されたプライマリーコーティングの試験片で、 1 m^2 のクラック当たりに必要なエネルギーである。この時の G_o は次のように計算される：

$$G_o = \frac{\left(\frac{F_{break}}{B \cdot d} \cdot C \cdot \sqrt{\pi \frac{b}{2}}\right)^2}{E} \quad (10)$$

式中、 F_{break} は破断時の力であり、 b はスリット長さであり、 d は厚さであり、及び B は試験片の幅であり、並びに E は、パラグラフ C.1. で説明している試験方法で 0.5 と 2% の伸びにおける応力から計算される 0.1 mm / 分の試験速度でのセグメント弾性率であり、そして C は次のように試料の寸法形状を定義する：

$$C = \sqrt{\frac{1}{\cos \frac{\pi b}{2B}}} \quad (11)$$

【0165】

E. 接着力試験の測定

相対湿度 50% 及び相対湿度 95% でのガラス板に対する硬化試料の接着力は、万能試験機器、INSTRON 型式 TTD を使って試験した。ロードセルは 10 ポンド (3732 グラム) の容量を有する。研磨された $20 \times 20 \text{ cm}$ のガラス板 (Alletch Associates カタログ番号 26080) を使った。試験材料をガラス板に塗布したのち、窒素雰囲気中で Fusion D ランプを使って $1 \text{ J} / \text{cm}^2$ で硬化した。硬化したフィルムの厚さは約 75 ミクロンであった。

【0166】

硬化したフィルムは、試験に先立って 50% の相対湿度、約 23 で 7 日間保管した。

【0167】

約 25.4 mm の幅で 127 mm の長さの試験片は、フィルムの引落し (ドローダウン) が調製された方向と平行に切断された。接着力試験の過程でのブロッキングを少なくするために各引落し時にタルクの薄い層を第 1 ストリップと第 3 ストリップに塗布した。

【0168】

試験に先立って、計器を校正した。クロスヘッド速度は 254 mm / 分であった。各材料について、4 個の試験片をガラス板から取り外すのに必要な力を測定して、ストリップチャート記録計に記録した。報告した数値は 4 個の測定値の平均である。次に、ガラス板上に残っている試験片は、95% の相対湿度、約 23 の環境室に更に 1 日間保管した。ガ

10

20

30

40

50

ラス板を環境室から取り出す前に、スラリー層（微粉碎したポリエチレンと水）を、湿分を保持するために引落し部の表面に塗布した。各材料について、4個の試験片をガラス板から取り外す力を前記のように測定した。

【0169】

F. RT - FTIRの測定

金で被覆したアルミナプレート上で厚さ10ミクロンの層の反応性組成物を、窒素雰囲気のもとでRT - FTIR機器の中で硬化した（トランスフレクションセル（transflection cell）及UV光源付きのBruker IFS 55、200WのHgランプを含むOrielシステム、このシステムの完全な説明は次を参照されたい：A. A. Dias, H. Hartwig, J. F. G. A. Jansen conference proceedings PRA Radcure coating and inks; curing and performance 1998年6月、15報）。アクリレート結合の消費量は、この技術による硬化の過程で21で測定され、アクリレート転化の最大の速度は（モル/l 秒単位で）前記の引用文献に従い計算した。

【0170】

実施例及び比較実験

比較実験A.

ポリエーテルウレタンアクリレート（理論分子量約9000）50重量%、8倍のエトキシ化ノニルフェノールアクリレート約20重量%、ラウリルアクリレート20重量%、N - ビニルカプロラクタム6重量%、Lucirine TPO 1.5重量%、Irga 20
nox 1035 0.8重量%、ジエタノールアミン0.1重量%及びSeesorb 102 0.3%を使ってコーティングを調製した。

【0171】

試験の結果は次の通りである：平衡弾性率0.40MPa、 E'_{23} は0.5MPa、極めて僅かなひずみ硬化、 $G_o = 26 \text{ J/m}^2$ 。硬化は 1 J/cm^2 の照射量で行なった。図4の相対ムーニープロットでは、このコーティングは比較実験Aの曲線によって表されている。第10番目のキャビテーションでのキャビテーション強度 σ_{10} は、0.96MPaであると測定された（図3を参照されたい）。

【0172】

比較実験B及び実施例1

平衡弾性率が1.0MPaの市販のコーティングを使用した。比較実験Bでは、 1 J/cm^2 の照射量を使って試料は硬化した。キャビテーションの発生時に測定したキャビテーション強度は1.21MPaであった。コーティングの23での貯蔵弾性率 E' の E'_{23} は0.97MPaである。従って、 σ_{10}/E'_{23} の値は1.25、 $G_o = 22 \text{ J/cm}^2$ であった。

【0173】

実施例1では、試料は先ず、UV線の3回の短いフラッシュで硬化した（合計で約 1 cJ/cm^2 以下）、その後、この試料を 1 J/cm^2 で硬化した（前記の試験方法の説明の中で説明されている）。400Wのハロゲン化金属ランプである実験用Macamランプ（Macam, Flexicureシステム）を使って試料を前硬化する（合計で 1 cJ/cm^2 以下の3回の短いフラッシュ）；UV線を液体が充満された導光路によってセルの中に供給すると260nm未満の波長のカットオフとなる。

【0174】

第10キャビティで測定された実施例1のコーティングのキャビテーション強度 σ_{10} は、1.47MPaであり、 E'_{23} は0.97MPaであった（図3を参照されたい）、従って σ_{10}/E'_{23} は1.52であった。

【0175】

図3は、前硬化を含まない（比較実験B）及び前硬化を含む（実験1）のプライマリーコーティング試料に応力を増加したときに観察されるキャビテーションの数を示している。

【0176】

10

20

30

40

50

実施例 2

約 4 0 0 0 の平均 Mw を有しエトキシ基で末端停止された平均 2 個のブロックのポリプロピレングリコールを含むポリエーテル主鎖を有するポリエーテルウレタンアクリレートオリゴマー 6 9 . 7 重量% (このオリゴマーは、ポリエーテルポリオール、トルエンジイソシアネート、及び 2 - ヒドロキシエチルアクリレートの反応化合物である)、2 - フェノキシエチルアクリレート 2 0 . 4 重量%、トリプロピレングリコールジアクリレート 6 . 4 重量%、Lucerin TPO 2 . 0 重量%、DC 1900 0 . 3 重量%、DC 5700 0 . 2 重量%、及びメルカプトシラン 1 重量% を使ってコーティングを配合した。

【 0 1 7 7 】

平衡弾性率は 0 . 6 MPa であった。23 °C での弾性率 E' は 0 . 7 MPa であった。相対 μ -ニープロットは図 4 に示している。第 10 キャビティのキャビテーション強度 σ_{10} は、 $1 \text{ J} / \text{cm}^2$ での硬化の後で 1 . 2 4 MPa であると測定された (図 3 を参照されたい) ; σ_{10} / E'_{23} は 1 . 7 7 であった ; $G_o = 3 1 \text{ J} / \text{m}^2$ 。

【 0 1 7 8 】

実施例 3

平均 Mw 4 0 0 0 を有する脂肪族ポリエーテル - ポリカーボネートベースのウレタンアクリレートオリゴマー 3 8 . 8 重量% (このオリゴマーは、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、イソホロンジイソシアネート、及び等量のポリプロピレングリコールジオール、並びに 1 0 - 1 5 重量% のポリエーテル / 8 5 - 9 0 重量% のポリカーボネートのコポリマージオールから誘導される)、NブチルウレタンOエチルアクリレート (CL 1039) 4 8 . 5 重量%、イソデシルアクリレート 9 . 7 重量%、及び Irgacure 184 光開始剤 3 重量% を使ってプライマリーコーティング組成物を配合した。

【 0 1 7 9 】

平衡弾性率は 1 . 3 1 MPa であった。計算された体積熱膨張係数 α_{23} は $6 . 7 4 \times 1 0^{-4} \text{ K}^{-1}$ である。

【 0 1 8 0 】

比較実験 C

ポリエーテルウレタンアクリレート (理論分子量約 4 0 0 0) 6 0 重量%、4 倍のエトキシ化ノニルフェノールアクリレート 1 8 . 6 重量%、1 - (2 - ヒドロキシプロピルフェノキシアクリレート 4 重量%、ラウリルアクリレート 7 重量%、N - ビニルカプロラクタム 7 . 8 重量%、Lucirine TPO 1 . 2 重量%、Irganox 1035 0 . 3 重量%、及びジエタノールアミン 0 . 1 重量% を使ってコーティングを調製した。

【 0 1 8 1 】

試験の結果は次の通りである : 平衡弾性率 1 . 2 MPa、計算された体積熱膨張係数 α_{23} は $7 . 1 5 \times 1 0^{-4} \text{ K}^{-1}$ である。

【 0 1 8 2 】

実施例 3 のプライマリーコーティングと比較実験 C のプライマリーコーティングを比較すると、実施例 3 (特許請求の範囲内の α_{23} を有する) のコーティングの真の応力レベルは、比較実験 C のプライマリーコーティングの応力レベルと比較して低下されていることを示している。プライマリーコーティングの応力の低下の度合いは、セカンダリーコーティングの熱体積膨張係数に依存する。一般的に、 $3 . 0 \times 1 0^{-4} \text{ K}^{-1}$ の α_{23} を有するセカンダリーコーティングの場合、実施例 3 のプライマリーコーティングの応力は比較実験 C のプライマリーコーティングの応力よりも約 2 0 % 低い。 $3 . 5 \times 1 0^{-4} \text{ K}^{-1}$ の α_{23} を有するセカンダリーコーティングの場合、実施例 3 のプライマリーコーティングの応力は比較実験 C のプライマリーコーティングの応力よりも約 5 0 % 低い。従って、耐キャビテーション性は比較実験 C のプライマリーコーティングから実施例 3 のプライマリーコーティングへ行くにつれて増加している。更に、この比較は $3 . 0 \times 1 0^{-4} \text{ K}^{-1}$ から $3 . 5 \times 1 0^{-4} \text{ K}^{-1}$ のプライマリーコーティングと一緒に使用されるセカンダリーコーティングの α_{23} が増加すると、プライマリーコーティングの応力は更に低下することを示している。

【 0 1 8 3 】

実施例 4

脂肪族ポリエーテルベースのウレタンアクリレートのオリゴマー 50 重量% (このオリゴマーは、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、イソホロンジイソシアネート、及び 1000 の Mn を有するポリテトラヒドロフランから誘導される)、2 - ヒドロキシエチルアクリレート 32.8 重量%、HEA - IPDI - 5CC 付加物 (前記の表 1 の中のコーティング U で説明している) 17.2 重量%、及び Irgacure 184 1 重量% を使って、セカンダリーコーティング組成物を配合した。

【 0 1 8 4 】

計算された k_{23} は $6.42 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ であり、重合速度は 2.99 モル / l 秒である

10

【 0 1 8 5 】

実施例 5

脂肪族ポリエーテルベースウレタンアクリレートのオリゴマー 50 重量% (このオリゴマーは、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、イソホロンジイソシアネート、及び 1000 の Mn を有するポリテトラヒドロフランから誘導される)、2 - ヒドロキシエチルアクリレート 32.8 重量%、エトキシル化 (n = 4) ノニルフェノールアクリレート 17.2 重量%、及び Irgacure 184 1 重量% を使って、セカンダリーコーティング組成物を配合した。

【 0 1 8 6 】

計算した k_{23} は $6.71 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ であり、重合速度は 2.67 モル / l 秒である。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 試料のキャビテーション強度の測定に使用される装置の略図である。

【 図 2 】 キャビテーション強度の測定用アセンブリにおける試料の幾何学的構成である。

【 図 3 】 E'_{23} の関数としての第 10 番目のキャビテーションにおけるキャビテーション強度である。

【 図 4 】 前硬化を行なったプライマリーコーティング試料 ($0.96 \text{ J} / \text{cm}^2 + 3$ 回の前硬化用フラッシュ) 及び前硬化を行なわない試料 ($0.93 \text{ J} / \text{cm}^2$) (速度、20% / 分) に対して応力を増加していった場合のキャビテーションの数である。

【 図 5 】 数種のプライマリーコーティングの相対ムーニープロットである。

30

【 図 6 】 写真 1 : キャビテーション強度測定用のアセンブリである。

【 図 7 】 写真 2 : キャビテーション強度測定用のアセンブリの上部取付具である。

【 図 8 】 写真 3 : キャビティを含む 2 種類のプライマリーコーティングの試料である。

【 図 9 】 写真 4 : キャビテーション強度測定用の試料調製に使用されるマイクロメーターの構成である。

【 図 1 】

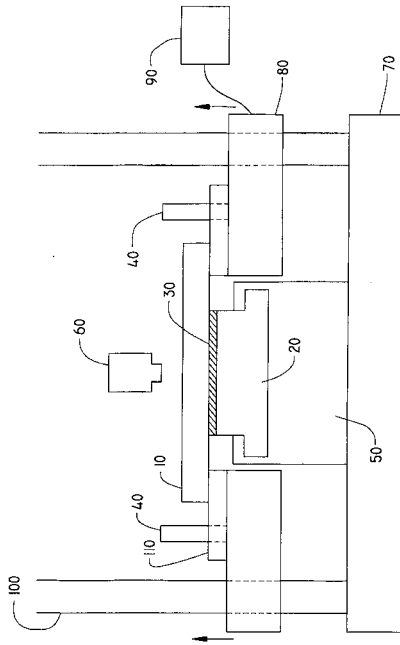


図1：試料のキャビテーション強度を測定するために用いられた装置

【 図 2 】

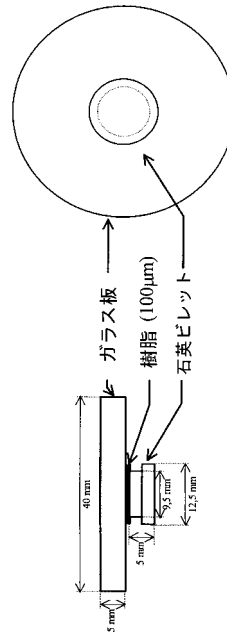


図2：試料の幾何学的構成

【 図 3 】

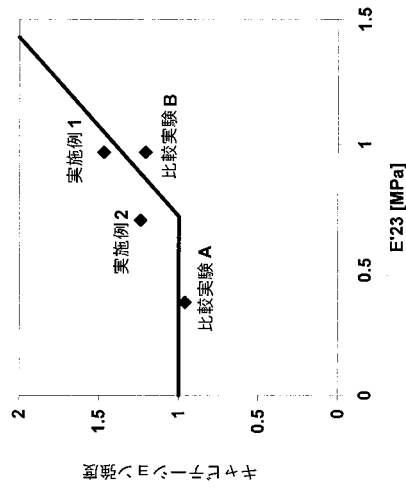


図3：E'23の回数としての、10番目のキャビテーション強度におけるキャビテーション強度

【 図 4 】

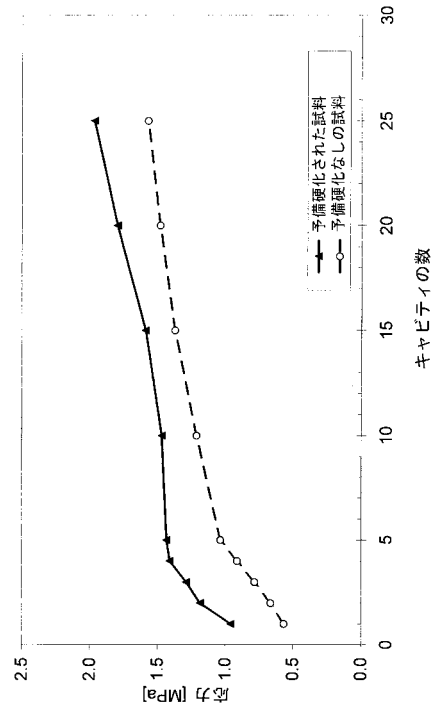


図4：予備硬化あり及びなしのプライマリーコーティング試料のキャビテーション強度

【 図 5 】

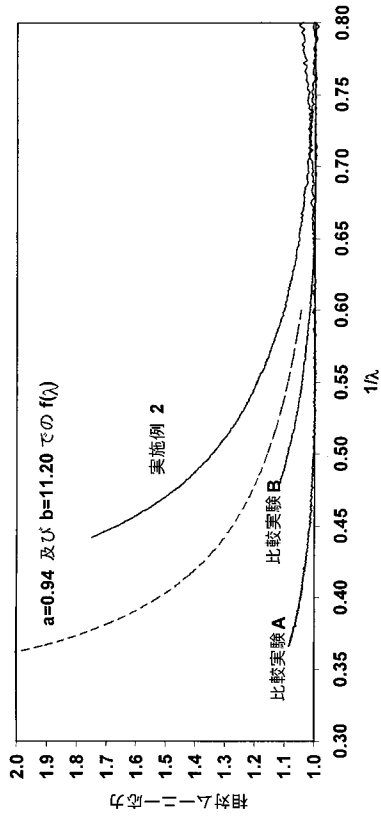


図5：プライマリーコーティングの相対ムニープロット

【 図 6 】

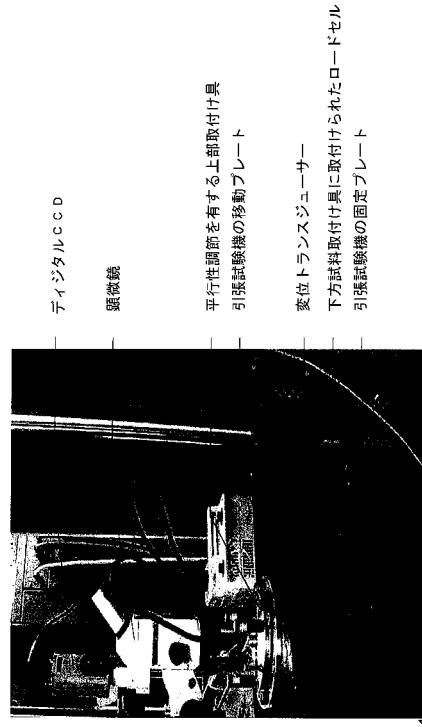


写真1：キャビテーション強度判定のための構成

【 図 7 】

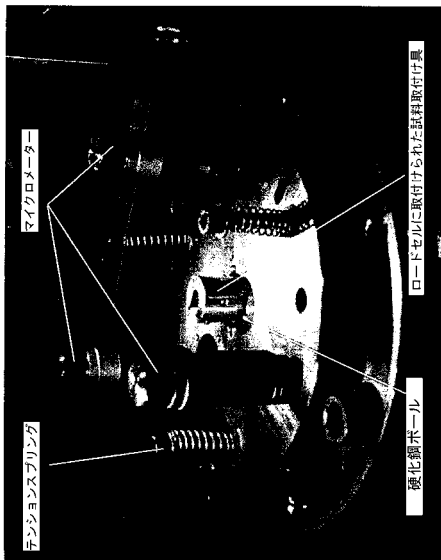


写真2：平行性調節を有する上部取付け具

【 図 8 】

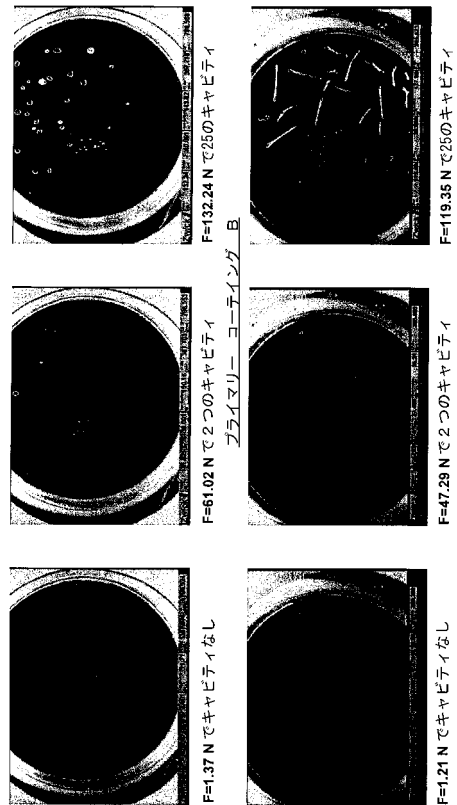


写真3：キャビテーションを有する二つのプライマリーコーティングA及びBの試料：与えた力の関数としてのキャビティの外観

【図9】

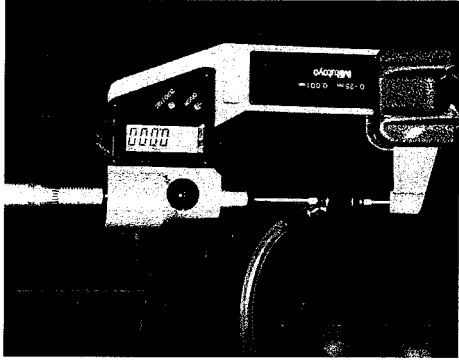


写真4：キャピタリオン強度測定のための試料準備におけるマイクロメーター構成

フロントページの続き

- (72)発明者 ブルターズ, マルクス, ヨハネス, ヘンリカス
オランダ国, 6 1 3 7 ケーバイ シッタード, フィンランドストラート 2
- (72)発明者 リカース, グリット
オランダ国, 6 1 2 1 ゼットディー ボルン, ゲントストラート 1 9
- (72)発明者 ブレイマン, フィリップ, ヴォルフガング, パウル, ヴァレーレ
ベルギー国, 3 5 2 0 ゾンホーベン, ハウトハーレンセベーク 5 5 エー
- (72)発明者 リンセン, ヨゼフ, マリア, ヘルマン
オランダ国, 6 4 3 1 ティーエム ホエンスブルック, プロフ. ケー. オンネスストラート 5
5
- (72)発明者 ストルックス, アレクサンダー, アントニウス, マリエ
オランダ国, 6 3 0 1 エイチエル ファルケンブルグ アーン デ ゲウル, ブルックヘム 1
2 8
- (72)発明者 ファン イーケレン, ヨハネス, アドリアヌス
オランダ国, 3 1 8 1 ピーイー ローゼンブルグ, デ ボンゲルド 5
- (72)発明者 アベル, アドリアヌス, ギースベルタス, マリア
オランダ国, 2 9 0 1 ケーエー カペッレ アーン デ エイセル, ベリニストラート 7 4
- (72)発明者 ドルシュ, マルコ
オランダ国, 6 1 9 1 シーエイチ ビーク, エクレヴィッセストラート 9
- (72)発明者 スティーマン, パウルス, アントニウス, マリア
オランダ国, 6 1 6 6 ジェイアール ゲレーン, ホルスタービーク 6

審査官 天野 宏樹

- (56)参考文献 特開平10-300996(JP,A)
特開平01-133011(JP,A)
特開平11-116642(JP,A)
特開平06-128525(JP,A)
特開2000-111767(JP,A)
特開2000-309615(JP,A)
特開2002-060444(JP,A)
特表平11-501897(JP,A)
特表2000-509699(JP,A)
特表2000-510515(JP,A)
国際公開第99/059930(WO,A1)
国際公開第98/021157(WO,A1)
国際公開第98/041484(WO,A1)
国際公開第98/056846(WO,A1)
国際公開第99/015473(WO,A1)
国際公開第00/014024(WO,A1)
国際公開第00/018696(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D
C03C25