



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I826591 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：108141672

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 15 日

(51)Int. Cl. : G02B6/44 (2006.01)

C03C25/10 (2018.01)

(30)優先權：2018/11/16 日本

2018-215692

(71)申請人：日商住友電氣工業股份有限公司(日本)SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：浜窪勝史 HAMAKUBO, KATSUSHI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201127891A

JP 8-134156A

JP 2007-131698A

US 2001/0051229A1

審查人員：劉守禮

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：1 共 23 頁

(54)名稱

樹脂組合物、光纖及光纖之製造方法

(57)摘要

本發明之樹脂組合物包含含有胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、單體及光聚合起始劑之基質樹脂、及具有紫外線硬化性之官能基之表面修飾無機氧化物粒子，且表面修飾無機氧化物粒子之含量以樹脂組合物之總量為基準計為 1 質量%以上 60 質量%以下，表面修飾無機氧化物粒子之表面修飾量為 0.15 mg/m² 以上。

指定代表圖：

符號簡單說明：

10:光纖

11:芯

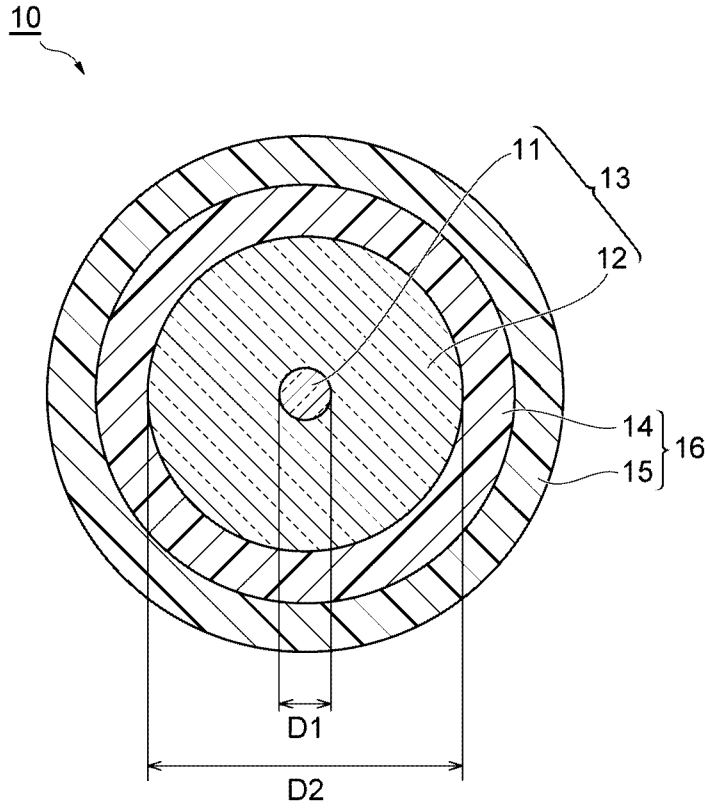
12:包覆層

13:玻璃纖維

14:第一樹脂層

15:第二樹脂層

16:被覆樹脂層



【圖1】



公告本

I826591

【發明摘要】

【中文發明名稱】

樹脂組合物、光纖及光纖之製造方法

【中文】

本發明之樹脂組合物包含含有胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、單體及光聚合起始劑之基質樹脂、及具有紫外線硬化性之官能基之表面修飾無機氧化物粒子，且表面修飾無機氧化物粒子之含量以樹脂組合物之總量為基準計為1質量%以上60質量%以下，表面修飾無機氧化物粒子之表面修飾量為0.15 mg/m²以上。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- | | |
|----|-------|
| 10 | 光纖 |
| 11 | 芯 |
| 12 | 包覆層 |
| 13 | 玻璃纖維 |
| 14 | 第一樹脂層 |
| 15 | 第二樹脂層 |
| 16 | 被覆樹脂層 |

【發明說明書】

【中文發明名稱】

樹脂組合物、光纖及光纖之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種樹脂組合物、光纖及光纖之製造方法。

本申請案主張基於2018年11月16日提出申請之日本申請案第2018-215692號之優先權，並援用上述日本申請案中所記載之所有記載內容。

【先前技術】

【0002】 通常而言，光纖具有用以保護作為光傳輸體之玻璃纖維之被覆樹脂層。為了減小因對光纖賦予側壓時所產生之微小之彎曲而引起之傳輸損耗之增加，對光纖要求側壓特性優異。

【0003】 例如，專利文獻1中研究了藉由使用含有以合成石英為原料之填料之紫外線硬化型樹脂組合物形成樹脂層而改善光纖之側壓特性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 專利文獻1：日本專利特開2014-219550號公報

【發明內容】

【0005】 本發明之一態樣之樹脂組合物包含含有胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、單體及光聚合起始劑之基質樹脂、及具有紫外線硬化性之官能基之表面修飾無機氧化物粒子，且表面修飾無機氧化物粒子之含量以樹脂組合物之總量為基準計為1質量%以上60質量%以下，表面修飾無機氧化物粒子之表面修飾量為0.15 mg/m²以上。

【圖式簡單說明】

【0006】 圖1係表示本實施形態之光纖之一例之概略剖視圖。

【實施方式】

【0007】 [發明所欲解決之問題]

被覆樹脂層通常具有第一樹脂層及第二樹脂層。對於形成第二樹脂層之樹脂組合物，要求藉由提高楊氏模數而提昇光纖之側壓特性。然而，若增加填料之含量，則存在如下傾向：雖能夠提高由樹脂組合物所形成之樹脂層之楊氏模數，但塗佈性變得不足而樹脂層變脆。

【0008】 本發明之目的在於提供一種樹脂組合物，其可形成具有第二樹脂層所要求之較高之楊氏模數並且塗佈性優異而強韌之樹脂層；及一種光纖，其具備由該樹脂組合物所形成之第二樹脂層。

【0009】 [發明之效果]

根據本發明，可提供一種光纖被覆用之樹脂組合物，其可形成具有第二樹脂層所要求之較高之楊氏模數並且塗佈性優異而強韌之樹脂層；及一種光纖，其具備由該樹脂組合物所形成之第二樹脂層。

【0010】 [本發明之實施形態之說明]

首先，列記本發明之實施形態之內容進行說明。本發明之一態樣之樹脂組合物包含含有胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、單體及光聚合起始劑之基質樹脂、及具有紫外線硬化性之官能基之表面修飾無機氧化物粒子，且表面修飾無機氧化物粒子之含量以樹脂組合物之總量為基準計為1質量%以上60質量%以下，表面修飾無機氧化物粒子之表面修飾量為0.15 mg/m²以上。

【0011】 藉由於特定之範圍內使用上述表面修飾無機氧化物粒子，可形成具有較高之楊氏模數並且塗佈性優異且強韌之樹脂層。

【0012】 就於樹脂組合物中之分散性優異、容易提昇塗佈性之方面而言，表面修飾無機氧化物粒子之表面修飾量可為 0.15 mg/m^2 以上 2.5 mg/m^2 以下。

【0013】 上述官能基可為選自由丙烯醯基、甲基丙烯醯基及乙烯基所組成之群中之至少1種基。藉此，容易形成楊氏模數較高之樹脂層。

【0014】 就形成楊氏模數較高之樹脂層之觀點而言，表面修飾無機氧化物粒子之平均一次粒徑可為 800 nm 以下。

【0015】 本發明之一態樣之光纖之第二被覆材料包含上述樹脂組合物。藉由將本實施形態之樹脂組合物用於第二樹脂層，可製作側壓特性優異之光纖。

【0016】 本發明之一態樣之光纖具備包含芯及包覆層之玻璃纖維、與玻璃纖維相接並被覆該玻璃纖維之第一樹脂層、及被覆第一樹脂層之第二樹脂層，且第二樹脂層由上述樹脂組合物之硬化物構成。藉由將本實施形態之樹脂組合物應用於第二樹脂層，可提昇光纖之側壓特性。

【0017】 本發明之一態樣之光纖之製造方法包括：塗佈步驟，其係於包含芯及包覆層之玻璃纖維之外周塗佈上述樹脂組合物；及硬化步驟，其係於塗佈步驟之後藉由照射紫外線而使樹脂組合物硬化。藉此，可製作側壓特性優異之光纖。

【0018】 [本發明之實施形態之詳細情況]

視需要一面參照圖式一面對本發明之實施形態之樹脂組合物及光纖之具體例進行說明。再者，本發明並不限定於該等例示，意欲包括由申請專利範圍表示且與申請專利範圍均等之含義及範圍內之所有變更。於以下說明中，於圖式之說明中對相同之要素附上相同之符號，並省略重複之說

明。

【0019】 <樹脂組合物>

本實施形態之樹脂組合物包含含有胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、單體及光聚合起始劑之基質樹脂、及具有紫外線硬化性之官能基之表面修飾無機氧化物粒子。

【0020】 此處，(甲基)丙烯酸酯意指丙烯酸酯或與其對應之甲基丙烯酸酯。關於(甲基)丙烯酸，亦相同如此。

【0021】 (表面修飾無機氧化物粒子)

關於本實施形態之表面修飾無機氧化物粒子，係藉由具有紫外線硬化性之官能基之矽烷化合物對無機氧化物粒子之表面進行處理，而將紫外線硬化性之官能基導入至無機氧化物粒子之表面。即，表面修飾無機氧化物粒子包含無機成分及有機成分。官能基可為丙烯醯基、甲基丙烯醯基或乙烯基。藉由具有此種官能基，容易形成楊氏模數較高之樹脂層。

【0022】 作為具有紫外線硬化性之官能基之矽烷化合物，例如可列舉：3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、8-甲基丙烯醯氧基辛基三甲氧基矽烷、8-丙烯醯氧基辛基三甲氧基矽烷、7-辛烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷及乙烯基三乙氧基矽烷。

【0023】 本實施形態之表面修飾無機氧化物粒子係分散於分散介質中。藉由使用分散於分散介質中之表面修飾無機氧化物，可使表面修飾無機氧化物粒子均勻地分散於樹脂組合物中，可提昇樹脂組合物之保存穩定性。作為分散介質，只要不阻礙樹脂組合物之硬化，則無特別限定。分散

介質可為反應性，亦可為非反應性。利用X射線小角度散射法對包含表面修飾無機氧化物粒子之分散介質進行測定，於測定不到凝集之粒子之情形時，可謂表面修飾無機氧化物粒子以一次粒子分散。

【0024】 作為反應性之分散介質，可使用(甲基)丙烯酸醯基化合物、環氧化合物等單體。作為(甲基)丙烯酸醯基化合物，例如可列舉：1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、EO改性雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、PO改性雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚四亞甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯、丙二醇二縮水甘油醚之(甲基)丙烯酸加成物、三丙二醇二縮水甘油醚之(甲基)丙烯酸加成物、及甘油二縮水甘油醚之(甲基)丙烯酸加成物。作為分散介質，亦可使用下文所述之單體中例示之(甲基)丙烯酸醯基化合物。

【0025】 作為非反應性之分散介質，亦可使用甲基乙基酮(MEK)等酮系溶劑、甲醇(MeOH)、丙二醇單甲醚(PGME)等醇系溶劑、或丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)等酯系溶劑。於非反應性之分散介質之情形時，可將基質樹脂與分散於分散介質中之表面修飾無機氧化物粒子混合後，去除分散介質之一部分而製備樹脂組合物。

【0026】 就於樹脂組合物中之分散性優異，容易形成平滑之樹脂層之方面而言，上述表面修飾無機氧化物粒子較佳為對選自由二氧化矽(silica)、二氧化鋯(氧化鋯)、氧化鋁(alumina)、氧化鎂(magnesia)、氧化鈦(二氧化鈦)、氧化錫及氧化鋅所組成之群中之至少1種進行表面處理而成之粒子。就廉價性優異、容易進行表面處理、具有紫外線透過性、容易對樹脂層賦予適度之硬度等觀點而言，作為本實施形態之表面修飾無機氧化物粒子，更佳為使用表面修飾二氧化矽粒子。

【0027】就提高樹脂層之楊氏模數之觀點而言，表面修飾無機氧化物粒子之平均一次粒徑可為800 nm以下，較佳為1 nm以上650 nm以下，更佳為5 nm以上500 nm以下，進而較佳為10 nm以上200 nm以下。平均一次粒徑例如可藉由電子顯微鏡照片之圖像分析、光散射法、BET(Brunauer-Emmett-Teller，布厄特)法等進行測定。分散有表面修飾無機氧化物粒子之一次粒子之分散介質於一次粒子之粒徑較小之情形時，以目視看起來透明。於一次粒子之粒徑相對較大(40 nm以上)之情形時，分散有一次粒子之分散介質看起來白濁，但觀察不到沈澱物。

【0028】表面修飾無機氧化物粒子之含量以樹脂組合物之總量(基質樹脂及表面修飾無機氧化物粒子之總量)為基準計為1質量%以上60質量%以下，較佳為3質量%以上55質量%以下，更佳為5質量%以上50質量%以下，進而較佳為10質量%以上40質量%以下。若表面修飾無機氧化物粒子之含量為1質量%以上，則容易形成側壓特性優異之樹脂層。若表面修飾無機氧化物粒子之含量為60質量%以下，則容易提昇樹脂組合物之塗佈性，可形成強韌之樹脂層。再者，關於樹脂組合物之總量及樹脂組合物之硬化物之總量，可認為相同。表面修飾無機氧化物粒子之含量以第二樹脂層之總量(構成第二樹脂層之樹脂組合物之硬化物之總量)為基準計為1質量%以上60質量%以下，較佳為3質量%以上55質量%以下，更佳為5質量%以上50質量%以下，進而較佳為10質量%以上40質量%以下。

【0029】表面修飾無機氧化物粒子之表面修飾量為0.15 mg/m²以上，較佳為0.15 mg/m²以上2.5 mg/m²以下，更佳為0.20 mg/m²以上2.2 mg/m²以下，進而較佳為0.25 mg/m²以上2.0 mg/m²以下，尤佳為0.30 mg/m²以上1.8 mg/m²以下。藉由使表面修飾量處於上述範圍內，容易調

整樹脂組合物之黏度。

【0030】 本說明書中之「表面修飾量」可根據表面修飾無機氧化物粒子之比表面積與有機成分之比率而算出。上述有機成分為源自導入至表面修飾前之無機氧化物粒子之紫外線硬化性官能基之成分。例如，於表面修飾無機氧化物粒子包含二氧化矽粒子之情形時，除SiO₂以外之成分成為有機成分。比表面積可藉由氮吸附BET法進行測定，有機成分之比率可藉由啟示熱-熱重量分析(TG/DTA)進行測定。表面修飾無機氧化物粒子之表面修飾量可於製備樹脂組合物之前將粒子自分散介質單離而進行測定，亦可於製備樹脂組合物之後將粒子自樹脂組合物單離而進行測定。

【0031】 (基質樹脂)

本實施形態之基質樹脂含有胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、單體及光聚合起始劑。

【0032】 作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物，可使用使多元醇化合物、聚異氰酸酯化合物及含羥基之(甲基)丙烯酸酯化合物反應而獲得之低聚物。

【0033】 作為多元醇化合物，例如可列舉聚四亞甲基二醇、聚丙二醇及雙酚A-環氧乙烷加成二醇。作為聚異氰酸酯化合物，例如可列舉：2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯及二環己基甲烷4,4'-二異氰酸酯。作為含羥基之(甲基)丙烯酸酯化合物，例如可列舉：(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丁酯、1,6-己二醇單(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯及三丙二醇單(甲基)丙烯酸酯。

【0034】 就調整樹脂層之楊氏模數之觀點而言，多元醇化合物之數

量平均分子量亦可為300以上3000以下。

【0035】 作為合成胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物時之觸媒，通常使用有機錫化合物。作為有機錫化合物，例如可列舉：二丁基二月桂酸錫、二丁基二乙酸錫、二丁基順丁烯二酸錫、二丁基雙(巰乙酸2-乙基己酯)錫、二丁基雙(巰基乙酸異辛酯)錫及氧化二丁基錫。就易取得性或觸媒性能之方面而言，較佳為使用二丁基二月桂酸錫或二丁基二乙酸錫作為觸媒。

【0036】 於合成胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物時，亦可使用碳數5以下之低級醇。作為低級醇，例如可列舉：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-2-丙醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、2-甲基-2-丁醇、3-甲基-2-丁醇及2,2-二甲基-1-丙醇。

【0037】 本實施形態之樹脂組合物亦可進而含有環氧(甲基)丙烯酸酯低聚物。作為環氧(甲基)丙烯酸酯低聚物，可使用使具有(甲基)丙烯醯基之化合物與具有2個以上縮水甘油基之環氧樹脂反應而獲得之低聚物。

【0038】 作為單體，可使用具有1個聚合性基之單官能單體、具有2個以上聚合性基之多官能單體。單體可將2種以上混合使用。

【0039】 作為單官能單體，例如可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸第二丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)

丙烯酸2-苯氧基乙酯、丙烯酸3-苯氧基苄酯、苯氧基二乙二醇丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇丙烯酸酯、4-第三丁基環己醇丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、壬基苯酚聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、壬基苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸異苜酯等(甲基)丙烯酸酯系單體；(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸二聚物、(甲基)丙烯酸羧基乙酯、(甲基)丙烯酸羧基戊酯、 ω -羧基-聚己內酯(甲基)丙烯酸酯等含羧基單體；N-丙烯醯味啉、N-乙炔基吡咯啉酮、N-乙炔基己內醯胺、N-丙烯醯哌啶、N-甲基丙烯醯哌啶、N-丙烯醯吡咯啉、3-(3-吡啶)(甲基)丙烯酸丙酯、環狀三羥甲基丙烷甲縮醛丙烯酸酯等含雜環(甲基)丙烯酸酯；順丁烯二醯亞胺、N-環己基順丁烯二醯亞胺、N-苯基順丁烯二醯亞胺等順丁烯二醯亞胺系單體；(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯醯胺、N-己基(甲基)丙烯醯胺、N-甲基(甲基)丙烯醯胺、N-丁基(甲基)丙烯醯胺、N-丁基(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基丙烷(甲基)丙烯醯胺等N-取代醯胺系單體；(甲基)丙烯酸胺基乙酯、(甲基)丙烯酸胺基丙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸第三丁基胺基乙酯等(甲基)丙烯酸胺基烷基酯系單體；N-(甲基)丙烯醯氧基亞甲基琥珀醯亞胺、N-(甲基)丙烯醯基-6-氧基六亞甲基琥珀醯亞胺、N-(甲基)丙烯醯基-8-氧基八亞甲基琥珀醯亞胺等琥珀醯亞胺系單體。

【0040】 作為多官能單體，例如可列舉：乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、雙酚A之環氧烷加成物

抗氧化劑等。

【0043】 作為矽烷偶合劑，只要不妨礙樹脂組合物之硬化，則無特別限定。作為矽烷偶合劑，例如可列舉：矽酸四甲酯、矽酸四乙酯、巰基丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三(β-甲氧基-乙氧基)矽烷、β-(3,4-環氧環己基)-乙基三甲氧基矽烷、二甲氧基二甲基矽烷、二乙氧基二甲基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、N-(β-胺基乙基)-γ-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(β-胺基乙基)-γ-胺基丙基三甲基二甲氧基矽烷、N-苯基-γ-胺基丙基三甲氧基矽烷、γ-氯丙基三甲氧基矽烷、γ-巰基丙基三甲氧基矽烷、γ-胺基丙基三甲氧基矽烷、雙-[3-(三乙氧基矽烷基)丙基]四硫醚、雙-[3-(三乙氧基矽烷基)丙基]二硫醚、γ-三甲氧基矽烷基丙基二甲硫基胺甲醯基四硫醚及γ-三甲氧基矽烷基丙基苯并噻唑基四硫醚。

【0044】 本實施形態之樹脂組合物之黏度較佳為於45℃下為300 mPa·s以上5000 mPa·s以下，更佳為400 mPa·s以上4500 mPa·s以下，進而較佳為500 mPa·s以上3500 mPa·s以下，尤佳為600 mPa·s以上3000 mPa·s以下。藉由使樹脂組合物之黏度處於上述範圍，可提昇樹脂組合物之塗佈性。

【0045】 本實施形態之樹脂組合物可較佳地用作光纖之第二被覆材料。藉由將本實施形態之樹脂組合物用於第二樹脂層，可製作具有較高之楊氏模數而側壓特性優異之光纖。

【0046】 <光纖>

圖1係表示本實施形態之光纖之一例之概略剖視圖。光纖10具備包含

芯11及包覆層12之玻璃纖維13、及包含設置於玻璃纖維13之外周之第一樹脂層14及第二樹脂層15之被覆樹脂層16。

【0047】 包覆層12包圍芯11。芯11及包覆層12主要包含石英玻璃等玻璃，例如，於芯11中可使用添加有鍍之石英玻璃，於包覆層12中可使用純石英玻璃、或添加有氟之石英玻璃。

【0048】 於圖1中，例如玻璃纖維13之外徑(D2)為125 μm 左右，構成玻璃纖維13之芯11之直徑(D1)為7~15 μm 左右。

【0049】 被覆樹脂層16之厚度通常為60~70 μm 左右。第一樹脂層14及第二樹脂層15之各層之厚度可為10~50 μm 左右，例如可第一樹脂層14之厚度為35 μm 且第二樹脂層15之厚度為25 μm 。光纖10之外徑可為245~265 μm 左右。

【0050】 又，被覆樹脂層16之厚度可為27~48 μm 左右。第一樹脂層14及第二樹脂層15之各層之厚度可為10~38 μm 左右，例如可第一樹脂層14之厚度為25 μm 且第二樹脂層15之厚度為10 μm 。光纖10之外徑可為179~221 μm 左右。

【0051】 進而，可玻璃纖維13之外徑(D2)為100 μm 左右且被覆樹脂層16之厚度為22~37 μm 左右。第一樹脂層14及第二樹脂層15之各層之厚度可為5~32 μm 左右，例如可第一樹脂層14之厚度為25 μm 且第二樹脂層15之厚度為10 μm 。光纖10之外徑可為144~174 μm 左右。

【0052】 本實施形態之樹脂組合物能夠應用於第二樹脂層。第二樹脂層可使包含上述基質樹脂及表面修飾無機氧化物粒子之樹脂組合物硬化而形成。藉此，可提昇光纖之側壓特性。

【0053】 本實施形態之光纖之製造方法包括：塗佈步驟，其係於由

芯及包覆層所構成之玻璃纖維之外周塗佈上述樹脂組合物；及硬化步驟，其係於塗佈步驟之後藉由照射紫外線而使樹脂組合物硬化。

【0054】 第二樹脂層之楊氏模數較佳為於23℃下為1300 MPa以上，更佳為1300 MPa以上2600 MPa以下，進而較佳為1300 MPa以上2500 MPa以下。若第二樹脂層之楊氏模數為1300 MPa以上，則容易提昇側壓特性，若為2600 MPa以下，則可對第二樹脂層賦予適度之韌性，故而不易於第二樹脂層產生破裂等。

【0055】 分散於分散介質中之表面修飾無機氧化物粒子係以於樹脂層之硬化後亦分散於樹脂層中之狀態存在。於使用反應性之分散介質之情形時，表面修飾無機氧化物粒子連同分散介質一起與樹脂組合物混合，於維持分散狀態之情況下直接被引入至樹脂層中。於使用非反應性之分散介質之情形時，分散介質至少其一部分自樹脂組合物揮發而消失，但表面修飾無機氧化物粒子於分散狀態下直接殘留於樹脂組合物中，於硬化後之樹脂層中亦以分散之狀態而存在。關於樹脂層中所存在之表面修飾無機氧化物粒子，於利用電子顯微鏡觀察之情形時，以分散之狀態觀察到一次粒子。

【0056】 第一樹脂層14例如可藉由使包含胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、單體、光聚合起始劑及矽烷偶合劑之樹脂組合物硬化而形成。第一樹脂層用之樹脂組合物可使用先前公知之技術。作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、單體、光聚合起始劑及矽烷偶合劑，可自上述基質樹脂中所例示之化合物適當選擇。但是，形成第一樹脂層之樹脂組合物具有與形成第二樹脂層之基質樹脂不同之組成。

【0057】 再者，存在將複數條光纖並列並利用條帶用樹脂進行一體

化而製成光纖帶之情況，本發明之樹脂組合物亦可用作條帶用樹脂。藉此，與光纖同樣地，可提昇光纖帶之側壓特性。

[實施例]

【0058】 以下，表示使用本發明之實施例及比較例之評價試驗之結果，進一步詳細地說明本發明。再者，本發明並不限定於該等實施例。

【0059】 [樹脂組合物之製作]

(低聚物)

作為低聚物，準備藉由使分子量600之聚丙二醇、2,4-甲苯二異氰酸酯及丙烯酸羥基乙酯進行反應所獲得之胺基甲酸酯丙烯酸酯低聚物、及環氧丙烯酸酯低聚物。

【0060】 (單體)

作為單體，準備丙烯酸異苈酯(大阪有機化學工業股份有限公司之商品名「IBXA」)、三丙二醇二丙烯酸酯(DAICEL-ALLNEX股份有限公司之商品名「TPGDA」)及丙烯酸2-苯氧基乙酯(共榮化學股份有限公司之商品名「Light acrylate PO-A」)。

【0061】 (光聚合起始劑)

作為光聚合起始劑，準備1-羥基環己基苯基酮及2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦。

【0062】 (基質樹脂)

將胺基甲酸酯丙烯酸酯低聚物45質量份、環氧丙烯酸酯13.4質量份、丙烯酸異苈酯9質量份、三丙二醇二丙烯酸酯22.5質量份、丙烯酸2-苯氧基乙酯10質量份、1-羥基環己基苯基酮0.05質量份、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦0.05質量份進行混合，製備基質樹脂。

【0063】 (表面修飾無機氧化物粒子)

作為表面修飾無機氧化物粒子，準備包含經表1所示之化合物表面處理之二氧化矽粒子(以下，簡稱「二氧化矽粒子」)之矽溶膠(MEK分散液)。

【0064】 (實施例1~12、比較例1及2)

將基質樹脂與矽溶膠混合後，去除MEK之大部分，製備樹脂組合物中之二氧化矽粒子之含量成為表1所示之值之樹脂組合物。

【0065】 (表面修飾量之測定)

於樹脂組合物中加入氯仿，進行離心分離，回收沈澱物。於沈澱物中加入丙酮，進行離心分離，去除上清液，其後，於沈澱物中再次加入丙酮，進行離心分離，去除上清液，進行4次上述操作，取出二氧化矽粒子。將用乳鉢研碎之二氧化矽粒子於室溫下減壓乾燥12小時而去除揮發分。離心分離係以30000 rpm且120分鐘之條件而進行。將乾燥後之二氧化矽粒子以80℃減壓處理12小時，使用細孔分佈測定裝置(Micromeritics製造之「ASAP-2020」)，藉由氮吸附BET法測定二氧化矽粒子之比表面積(m²/g)。

【0066】 使用示差熱重量同步分析裝置(Hitachi High-Technologies Science公司製造之「TG/DTA6300」)對二氧化矽粒子所包含之有機成分之比率(質量%)進行測定。測定係將測定過重量之二氧化矽粒子於氮氣下(300 mL/分)自室溫加熱至850℃後，自850℃冷卻至200℃，並於空氣下(100 mL/分)自200℃加熱至1000℃，對重量變化進行測定。有機成分之比率係根據二氧化矽粒子之重量變化而算出。

【0067】 根據二氧化矽粒子之比表面積及有機成分之比率，藉由下

述式算出二氧化矽粒子之表面修飾量。

表面修飾量(mg/m²)=有機成分之比率/比表面積

【0068】 [表1]

	用於表面處理之化合物	平均一次粒徑 (nm)	表面修飾量 (mg/m ²)	有機成分 之比率 (質量%)	二氧化矽粒子 含量 (質量%)
實施例 1	3-甲基丙烯醯氧基 丙基三甲氧基矽烷	10~15	0.55	9	30
實施例 2	3-甲基丙烯醯氧基 丙基三甲氧基矽烷	10~15	0.55	9	1
實施例 3	3-甲基丙烯醯氧基 丙基三甲氧基矽烷	10~15	0.29	5	30
實施例 4	3-甲基丙烯醯氧基 丙基三甲氧基矽烷	10~15	0.42	7	30
實施例 5	3-甲基丙烯醯氧基 丙基三甲氧基矽烷	10~15	0.89	15	30
實施例 6	3-甲基丙烯醯氧基 丙基三甲氧基矽烷	10~15	1.19	20	30
實施例 7	3-甲基丙烯醯氧基 丙基三甲氧基矽烷	10~15	0.55	9	30
實施例 8	3-甲基丙烯醯氧基 丙基三甲氧基矽烷	30~60	1.70	16	30
實施例 9	3-甲基丙烯醯氧基 丙基三甲氧基矽烷	70~100	0.67	2	30
實施例 10	3-甲基丙烯醯氧基 丙基三甲氧基矽烷	250~350	0.67	1	30
實施例 11	3-甲基丙烯醯氧基 丙基三甲氧基矽烷	450~640	0.60	0.3	30
實施例 12	8-甲基丙烯醯氧基 辛基三甲氧基矽烷	10~30	0.63	10	30
比較例 1	3-甲基丙烯醯氧基 丙基三甲氧基矽烷	10~15	0.12	3	30
比較例 2	3-甲基丙烯醯氧基 丙基三甲氧基矽烷	10~15	0.55	9	70

【0069】 (比較例3)

將基質樹脂用作樹脂組合物。

【0070】 使用實施例及比較例所獲得之樹脂組合物進行以下評價。

將結果示於表2。比較例1之樹脂組合物黏度過高，無法進行評價。

【0071】 (黏度)

使用B型黏度計(Brookfield公司製造之「數位黏度計DV-II」；使用主軸：No.18；轉速：10 rpm)對樹脂組合物於45°C下之黏度進行測定。

【0072】 (楊氏模數)

使用旋轉塗佈機，將實施例或比較例中所獲得之樹脂組合物塗佈於聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜上，其後，使用無電極UV燈系統(Heraeus製造之「VPS600(D BULB)」)以 1000 ± 100 mJ/cm²之條件使其硬化，於PET膜上形成厚度 200 ± 20 μm之樹脂層。將樹脂層自PET膜剝下，獲得樹脂膜。

【0073】 將樹脂膜衝壓成JIS K 7127型號5之啞鈴形狀，於 23 ± 2 °C、 $50\pm 10\%$ RH之條件下使用拉伸試驗機以1 mm/min之拉伸速度、標線間25 mm之條件進行拉伸，獲得應力-應變曲線。根據2.5%割線求出楊氏模數。

【0074】 [光纖之製作]

準備藉由使分子量4000之聚丙二醇、異佛酮二異氰酸酯、丙烯酸羥基乙酯及甲醇進行反應而獲得之胺基甲酸酯丙烯酸酯低聚物。將胺基甲酸酯丙烯酸酯低聚物75質量份、壬基苯酚EO改性丙烯酸酯12質量份、N-乙基己內醯胺6質量份、1,6-己二醇二丙烯酸酯2質量份、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦1質量份、及3-巰基丙基三甲氧基矽烷1質量份進行混合，獲得第一樹脂層用之樹脂組合物A1。

【0075】 於由芯及包覆層所構成之直徑125 μm之玻璃纖維之外周塗佈樹脂組合物A1作為第一樹脂層用，塗佈實施例或比較例之樹脂組合物作為第二樹脂層用，其後藉由照射紫外線使樹脂組合物硬化，於厚度35

μm 之第一樹脂層及其外周形成第二樹脂層，製作光纖。線速設為1500 m/min。

【0076】 (塗佈性)

針對所製作之光纖，確認有無斷線及樹脂層有無破裂，藉此對樹脂組合物之塗佈性進行評價。將無斷線及樹脂層無破裂之情形設為「A」，將有斷線且於樹脂層無破裂之情形設為「B」，將有斷線且於樹脂層產生了破裂之情形設為「C」。若樹脂組合物之黏度過高，則形成第二樹脂層時之被覆直徑不穩定而變得容易斷線。另一方面，若樹脂組合物之黏度過低，則自對準力難以起作用而變得容易產生板厚偏差。

【0077】 [表2]

	黏度(mPa·s)	塗佈性	楊氏模數(MPa)
實施例1	1100	A	1900
實施例2	700	A	1900
實施例3	5000	B	1800
實施例4	950	A	2300
實施例5	1000	A	2100
實施例6	2350	A	2300
實施例7	1100	A	1900
實施例8	1100	A	2000
實施例9	1000	A	1750
實施例10	850	A	1600
實施例11	700	A	1500
實施例12	1000	A	1800
比較例1	-	-	-
比較例2	18000	C	2750
比較例3	650	A	1000

【0078】 確認到：實施例之樹脂組合物可形成具有第二樹脂層所要求之較高之楊氏模數並且塗佈性優異而強韌之樹脂層。

【符號說明】

【0079】

- 10 光纖
- 11 芯
- 12 包覆層
- 13 玻璃纖維
- 14 第一樹脂層
- 15 第二樹脂層
- 16 被覆樹脂層

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種光纖被覆用之樹脂組合物，其係包含含有胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、單體及光聚合起始劑之基質樹脂、及具有紫外線硬化性之官能基之表面修飾無機氧化物粒子之樹脂組合物；且

上述表面修飾無機氧化物粒子之含量以上述樹脂組合物之總量為基準計為1質量%以上60質量%以下；

上述表面修飾無機氧化物粒子之表面修飾量為0.15 mg/m²以上2.5 mg/m²以下，且

上述官能基為甲基丙烯酸醯基。

【第2項】

如請求項1之樹脂組合物，其中上述表面修飾無機氧化物粒子之平均一次粒徑為800 nm以下。

【第3項】

如請求項1或2之樹脂組合物，其黏度於45℃下為300 mPa·s以上5000 mPa·s以下。

【第4項】

一種光纖之第二被覆材料，其包含如請求項1至3中任一項之樹脂組合物。

【第5項】

一種光纖，其具備：包含芯及包覆層之玻璃纖維；

與上述玻璃纖維相接並被覆該玻璃纖維之第一樹脂層；及

被覆上述第一樹脂層之第二樹脂層；且

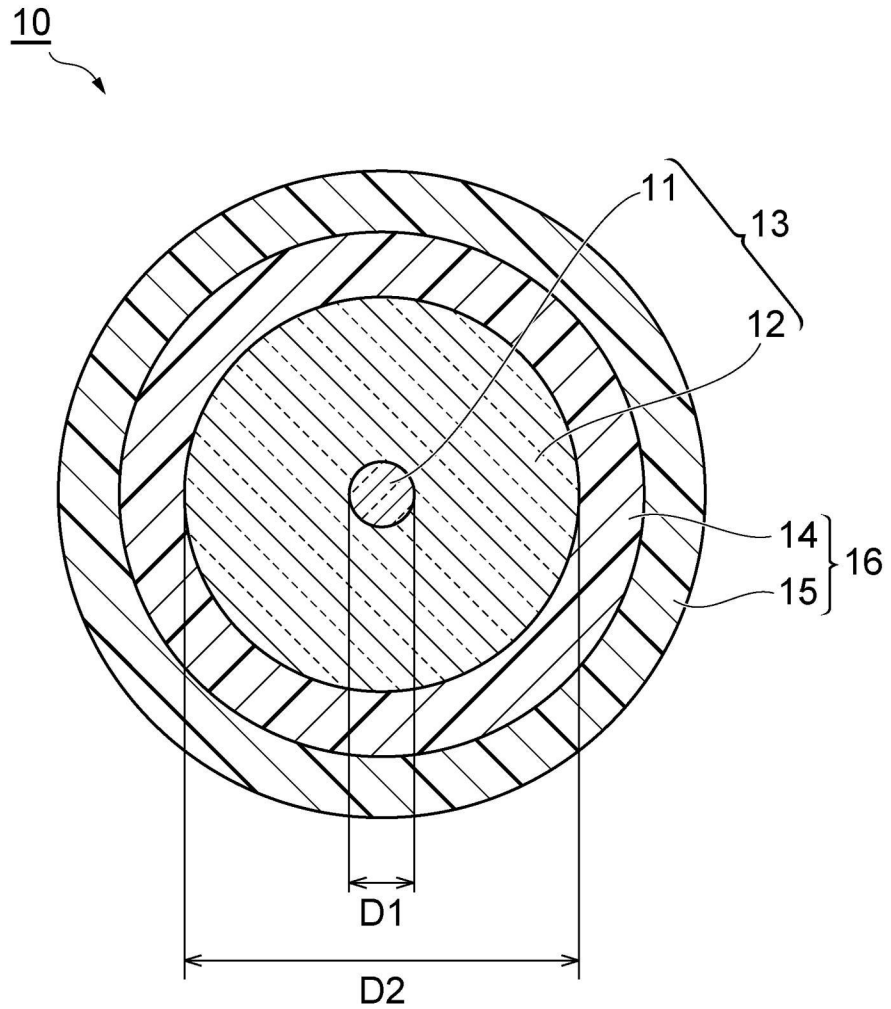
上述第二樹脂層由如請求項1至3中任一項之樹脂組合物之硬化物構成。

【第6項】

一種光纖之製造方法，其包括：塗佈步驟，其係於包含芯及包覆層之玻璃纖維之外周塗佈如請求項1至3中任一項之樹脂組合物；及

硬化步驟，其係於上述塗佈步驟之後藉由照射紫外線使上述樹脂組合物硬化。

【發明圖式】



【圖1】