



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202225344 A

(43)公開日：中華民國 111 (2022) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：110132038

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 08 月 30 日

(51)Int. Cl. : C09D175/16 (2006.01)

C09D4/02 (2006.01)

G02B6/036 (2006.01)

G02B6/44 (2006.01)

(30)優先權：2020/09/25 日本

2020-160824

(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：本間祐也 HOMMA, YUYA (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 26 頁

(54)名稱

樹脂組合物、樹脂組合物之製造方法、光纖及光纖之製造方法

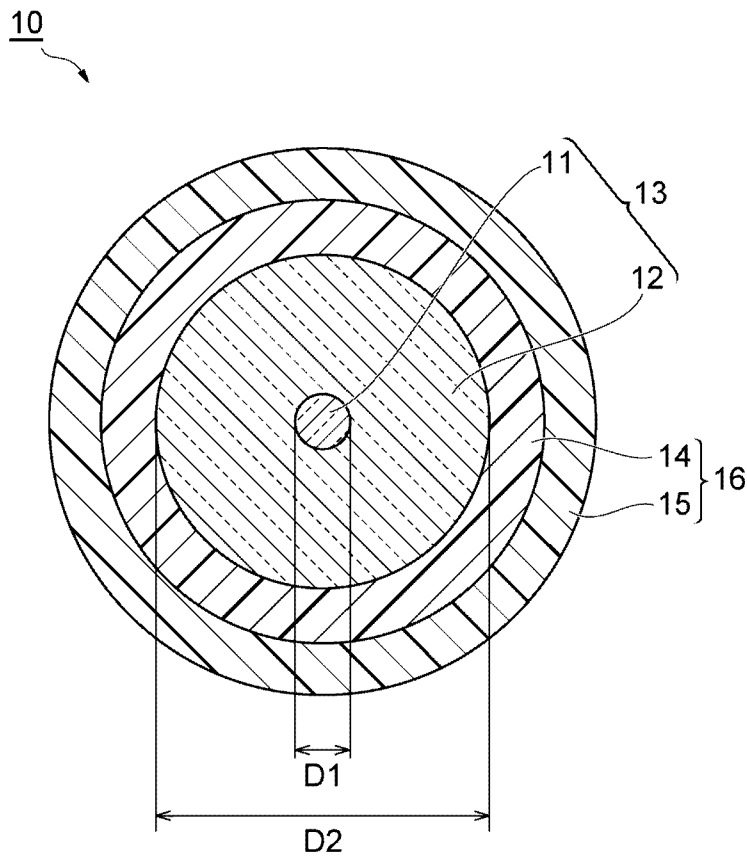
(57)摘要

光纖之二次被覆用樹脂組合物之製造方法包括如下步驟：於無羥基之(甲基)丙烯酸酯之存在下使多元醇、二異氰酸酯、及含羥基之(甲基)丙烯酸酯反應，而獲得胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯及無羥基之(甲基)丙烯酸酯之混合物；及向混合物中添加光聚合起始劑而獲得樹脂組合物；且無羥基之(甲基)丙烯酸酯之羥值為 12.0 mgKOH/g 以下。

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 10:光纖
- 11:芯
- 12:包層
- 13:玻璃纖維
- 14:一次樹脂層
- 15:二次樹脂層
- 16:被覆樹脂層



【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

樹脂組合物、樹脂組合物之製造方法、光纖及光纖之製造方法

【中文】

光纖之二次被覆用樹脂組合物之製造方法包括如下步驟：於無羥基之(甲基)丙烯酸酯之存在下使多元醇、二異氰酸酯、及含羥基之(甲基)丙烯酸酯反應，而獲得胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯及無羥基之(甲基)丙烯酸酯之混合物；及向混合物中添加光聚合起始劑而獲得樹脂組合物；且無羥基之(甲基)丙烯酸酯之羥值為12.0 mgKOH/g以下。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

10:光纖

11:芯

12:包層

13:玻璃纖維

14:一次樹脂層

15:二次樹脂層

16:被覆樹脂層

【發明說明書】

【中文發明名稱】

樹脂組合物、樹脂組合物之製造方法、光纖及光纖之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種光纖之二次被覆用樹脂組合物、樹脂組合物之製造方法、光纖、及光纖之製造方法。

本申請主張以2020年9月25日申請之日本專利申請案第2020-160824號為基礎之優先權，並引用上述日本專利申請案中記載之全部記載內容。

【先前技術】

【0002】近年來，於資料中心應用中，提高了光纖之填充密度之高密度電纜之需求不斷增加。一般而言，光纖具備用以保護作為光傳輸體之玻璃纖維之被覆樹脂層。被覆樹脂層例如由如下兩層構成，即與玻璃纖維相接之一次樹脂層、及形成於一次樹脂層之外層之二次樹脂層。若光纖之填充密度增加，則會對光纖施加外力(側壓)，微彎曲損耗容易變大。已知，為了提高光纖之側壓特性，而降低一次樹脂層之楊氏模數，且提高二次樹脂層之楊氏模數。一般使用胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，以賦予二次樹脂適度之強韌性。例如，專利文獻1及2中記載，使用含有具有特定結構之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯作為光聚合性化合物之樹脂組合物來形成樹脂層。

先前技術文獻

專利文獻

【0003】專利文獻1：日本專利特開2012-57124號公報

專利文獻2：日本專利特開2005-121772號公報

【發明內容】

【0004】 本發明之一態樣之光纖之二次被覆用樹脂組合物之製造方法包括如下步驟：於無羥基之(甲基)丙烯酸酯之存在下使多元醇、二異氰酸酯、及含羥基之(甲基)丙烯酸酯反應，而獲得胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯及無羥基之(甲基)丙烯酸酯之混合物；及向上述混合物中添加光聚合起始劑而獲得樹脂組合物；且無羥基之(甲基)丙烯酸酯之羥值為12.0 mgKOH/g以下。

【0005】 本發明之一態樣之光纖之二次被覆用樹脂組合物係含有光聚合性化合物及光聚合起始劑之樹脂組合物，且光聚合性化合物包含羥值為12.0 mgKOH/g以下之無羥基之(甲基)丙烯酸酯及胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之混合物。

【圖式簡單說明】

【0006】 圖1係示出本實施方式之光纖之一例之概略剖視圖。

【實施方式】

【0007】 [本發明所欲解決之問題]

可形成楊氏模數高之樹脂層之樹脂組合物由於其黏度較高，故而塗佈性趨於降低。因此，對於用以形成二次樹脂層之樹脂組合物，要求其塗佈性優異，形成具有適於二次樹脂層之楊氏模數之樹脂層。

【0008】 本發明之目的在於提供一種塗佈性優異、可形成具有適於二次樹脂層之楊氏模數之樹脂層的樹脂組合物、及樹脂組合物之製造方法。

【0009】 [本發明之效果]

根據本發明，可提供一種塗佈性優異、可形成具有適於二次樹脂層

之楊氏模數之樹脂層的樹脂組合物、及樹脂組合物之製造方法。

【0010】 [本發明之實施方式之說明]

首先，列出本發明之實施方式之內容並進行說明。本發明之一態樣之光纖之二次被覆用樹脂組合物之製造方法包括如下步驟：於無羥基之(甲基)丙烯酸酯之存在下使多元醇、二異氰酸酯、及含羥基之(甲基)丙烯酸酯反應，而獲得胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯及無羥基之(甲基)丙烯酸酯之混合物；及向上述混合物中添加光聚合起始劑而獲得樹脂組合物；且無羥基之(甲基)丙烯酸酯之羥值為12.0 mgKOH/g以下。

【0011】 利用本實施方式之方法，特定出無羥基之(甲基)丙烯酸酯之羥值，藉此可製作塗佈性優異、可形成具有適於二次樹脂層之楊氏模數之樹脂層之樹脂組合物。

【0012】 基於賦予樹脂層適度之韌性之觀點，可於獲得樹脂組合物之步驟中進而添加環氧(甲基)丙烯酸酯。

【0013】 本發明之一態樣之光纖之二次被覆用樹脂組合物係含有光聚合性化合物及光聚合起始劑之樹脂組合物，且光聚合性化合物包含羥值為12.0 mgKOH/g以下之無羥基之(甲基)丙烯酸酯及胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之混合物。

【0014】 此種樹脂組合物塗佈性優異，可形成具有適於二次樹脂層之楊氏模數之樹脂層。

【0015】 基於賦予樹脂層適度之韌性之觀點，光聚合性化合物可進而包含環氧(甲基)丙烯酸酯。

【0016】 基於提高胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之合成時之穩定性之觀點，無羥基之(甲基)丙烯酸酯之羥值可為8.0 mgKOH/g以下。

【0017】基於調整適於二次樹脂層之物性之觀點，無羥基之(甲基)丙烯酸酯可為選自由如下化合物所組成之群中之至少一種：(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、壬基苯酚聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸異苧酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、及1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯。

【0018】本發明之一態樣之光纖具備：玻璃纖維，其包含芯及包層；一次樹脂層，其與玻璃纖維相接而被覆玻璃纖維；及二次樹脂層，其被覆一次樹脂層；且二次樹脂層包含上述樹脂組合物之硬化物。此種光纖可提高側壓特性。

【0019】本發明之一態樣之光纖之製造方法包括：塗佈步驟，其係於包含芯及包層之玻璃纖維之外周塗佈藉由上述方法獲得之樹脂組合物；及硬化步驟，其係藉由於塗佈步驟之後照射紫外線而使樹脂組合物硬化。藉此，可提高光纖之生產性，可製作側壓特性優異之光纖。

【0020】[本發明之實施方式之詳情]

根據需要參照圖式對本實施方式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，而由發明申請專利範圍所示，旨在包含與發明申請專利範圍等同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元件標註相同符號，省略重複之說明。

【0021】(樹脂組合物)

本實施方式之樹脂組合物係含有光聚合性化合物及光聚合起始劑之樹脂組合物，光聚合性化合物包含羥值為12.0 mgKOH/g以下之無羥基之(甲基)丙烯酸酯及胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之混合物。

【0022】本實施方式之樹脂組合物可藉由如下步驟製作：於無羥基之(甲基)丙烯酸酯之存在下使多元醇、二異氰酸酯、及含羥基之(甲基)丙烯酸酯反應，而獲得胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯及無羥基之(甲基)丙烯酸酯之混合物；及向混合物中添加光聚合起始劑而獲得樹脂組合物。亦可於獲得樹脂組合物之步驟中進而添加環氧(甲基)丙烯酸酯。

【0023】胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯可藉由如下方法獲得：使多元醇與二異氰酸酯於NCO/OH為1.5以上且4以下之條件下反應，生成末端具有NCO之中間物，然後與含羥基之(甲基)丙烯酸酯反應。藉由在不與多元醇或二異氰酸酯反應之(甲基)丙烯酸酯化合物之存在下使多元醇、二異氰酸酯、及含羥基之(甲基)丙烯酸酯反應，容易調整影響樹脂組合物黏度之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之分子量分佈。然而，於試圖在無羥基之(甲基)丙烯酸酯之存在下合成胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之情形時，有時胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯會凝膠化，或胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之分子量分佈會不均。其原因在於，若於無羥基之(甲基)丙烯酸酯中包含具有羥基之雜質，則雜質會與二異氰酸酯反應，導致實質上之NCO/OH變小。

【0024】作為具有羥基之雜質，例如可例舉合成(甲基)丙烯酸酯時之原料即醇化合物之殘留成分及副產物。於雜質具有兩個以上羥基之情形時，存在合成胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯時進行交聯反應，胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯凝膠化之情形。又，隨著NCO/OH接近1，胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之數量平均分子量(Mn)增加，存在樹脂層之楊氏模數降低之情形。進而，由於NCO/OH小於1時不易生成末端NCO之中間物，故而存在非反應性之產物增加，樹脂層之楊氏模數降低之情形。相對於此，藉由本實施方式之方法製作之樹脂組合物塗佈性優異，可形成具有適於二次樹

脂層之楊氏模數之樹脂層。

【0025】以下，將合成胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯時使用之無羥基之(甲基)丙烯酸酯記為「(甲基)丙烯酸酯(A)」。

【0026】(甲基)丙烯酸酯(A)之羥值為12.0 mgKOH/g以下，較佳為11.0 mgKOH/g以下，更佳為10.0 mgKOH/g以下，進而較佳為8.0 mgKOH/g以下。若(甲基)丙烯酸酯(A)之羥值超過12.0 mgKOH/g，則胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯於合成時會凝膠化，或者樹脂層之楊氏模數會降低。(甲基)丙烯酸酯(A)之羥值之下限值可為0.1 mgKOH/g以上、0.2 mgKOH/g以上、或0.3 mgKOH/g以上。(甲基)丙烯酸酯(A)之羥值可基於JIS K 0070進行測定。(甲基)丙烯酸酯(A)之羥值係源自無羥基之(甲基)丙烯酸酯中所含之具有羥基之雜質之值，其係對包含具有羥基之雜質之無羥基之(甲基)丙烯酸酯進行測定而獲得之值。

【0027】基於合成胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯所需之時間及調整黏度之觀點，混合物中之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯與(甲基)丙烯酸酯(A)之質量比較佳為99：1～40：60，更佳為95：5～50：50，進而較佳為90：10～60：40。

【0028】作為(甲基)丙烯酸酯(A)，可使用羥值為12.0 mgKOH/g以下且具有一個光聚合性之乙烯性不飽和基之單官能單體、或具有兩個以上乙烯性不飽和基之多官能單體。(甲基)丙烯酸酯(A)可混合兩種以上使用。

【0029】作為單官能單體，例如可例舉：(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)丙烯酸苯氧基乙酯、(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)丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸雙環戊酯、壬基苯酚EO(ethylene oxide，環氧乙烷)改性丙烯酸酯、壬基苯氧基EO改性(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸異苈酯、(甲基)丙烯酸3-苯氧基苄酯、(甲基)丙烯酸甲基苯氧基乙酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸間苯氧基苄酯、及(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯。

【0030】作為多官能單體，例如可例舉：二官能單體，例如乙二醇二(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、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、環己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,14-十四烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,16-十六烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,20-二十烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、異戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、3-乙基-1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、三環癸醇二(甲基)丙烯酸酯、雙酚A之EO加成物二(甲基)丙烯酸酯等；三官能以上之單體，例如三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基辛烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷聚乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷聚丙氧基三(甲基)丙

烯酸酯、三羥甲基丙烷聚乙氧基聚丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、異氰尿酸三[(甲基)丙烯醯氧基乙基]酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇聚乙氧基四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇聚丙氧基四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己內酯改性異氰尿酸三[(甲基)丙烯醯氧基乙基]酯等。

【0031】基於調整適於二次樹脂層之物性之觀點，(甲基)丙烯酸酯(A)較佳為選自由如下化合物所組成之群中之至少一種：(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、壬基苯酚EO改性丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸異苧酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、及1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯，更佳為(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、壬基苯酚EO改性丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、或1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯。

【0032】基於降低混合物之黏度之觀點，(甲基)丙烯酸酯(A)之黏度於25℃下較佳為150 mPa·s以下，更佳為50 mPa·s以下。

【0033】作為多元醇，例如可例舉：聚四亞甲基二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚酯多元醇、聚己內酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚丁二烯多元醇、雙酚A之環氧烷加成多元醇、雙酚F之環氧烷加成多元醇、氫化雙酚A之環氧烷加成多元醇、及氫化雙酚F之環氧烷加成多元醇。多元醇可併用兩種以上，亦可組合Mn不同之同種多元醇或不同種多元醇而使用。就容易形成楊氏模數與斷裂伸長之平衡優異之強韌樹脂層而言，較佳為使

用聚丙二醇、聚碳酸酯多元醇、或雙酚A之環氧烷加成多元醇作為多元醇。

【0034】關於多元醇之Mn，基於調整胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之黏度之觀點，可為350以上、400以上、或500以上，基於提高楊氏模數之觀點，可為2500以下、2000以下、或1500以下。

【0035】作為二異氰酸酯，例如可例舉：2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、二環己基甲烷二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯、氫化苯二甲基二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、降萘烯二異氰酸酯、1,5-五亞甲基二異氰酸酯、四甲基苯二甲基二異氰酸酯、及三甲基六亞甲基二異氰酸酯。

【0036】作為含羥基之(甲基)丙烯酸酯，例如可例舉：(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丁酯、己內酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯、鄰苯二甲酸2-(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羥基-O-苯基苯酚丙酯、丙烯酸2-羥基-3-甲基丙烯酸酯基丙酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、及季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯。

【0037】作為合成胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯時之觸媒，使用有機錫化合物或胺化合物。作為有機錫化合物，例如可例舉：二月桂酸二丁基錫、二乙酸二丁基錫、順丁烯二酸二丁基錫、雙(巰基乙酸2-乙基己酯)二丁基錫、雙(巰基乙酸異辛酯)二丁基錫、及氧化二丁基錫。就易獲取性或觸媒性能之方面而言，較佳為使用二月桂酸二丁基錫或二乙酸二丁基錫作為觸媒。

【0038】以下，例舉具體例對胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之製備進行說明。例如，使用羥值為0.5 mgKOH/g之丙烯酸異癸酯作為(甲基)丙烯酸酯(A)、聚丙二醇作為多元醇、2,4-甲苯二異氰酸酯作為二異氰酸酯、及丙烯酸2-羥基乙酯作為含羥基之(甲基)丙烯酸酯。首先，將丙烯酸異癸酯、聚丙二醇、及2,4-甲苯二異氰酸酯加入至反應容器，使聚丙二醇與2,4-甲苯二異氰酸酯反應，合成NCO末端預聚物。其次，使NCO末端預聚物與丙烯酸2-羥基乙酯反應，合成胺基甲酸酯丙烯酸酯。胺基甲酸酯丙烯酸酯可由以下式(1)表示。



此處，A表示丙烯酸2-羥基乙酯之殘基，U表示胺基甲酸酯鍵，I表示2,4-甲苯二異氰酸酯之殘基，P表示聚丙二醇之殘基，n表示1以上之整數。藉由改變NCO/OH，可改變胺基甲酸酯丙烯酸酯所具有之胺基甲酸酯鍵之比率。NCO/OH越小，n較大之胺基甲酸酯丙烯酸酯之比率越高；NCO/OH越大，n較小之胺基甲酸酯丙烯酸酯之比率越高。

【0039】胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之Mn較佳為500以上且6000以下，可為600以上或700以上，可為5000以下或4000以下。若胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之Mn為500以上，則容易形成強韌之二次樹脂層，若為6000以下，則容易提高二次樹脂層之楊氏模數。

【0040】樹脂組合物中之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之含量以光聚合性化合物之總量為基準，可為10質量份以上且50質量份以下、10質量份以上且45質量份以下、或10質量份以上且40質量份以下。

【0041】就賦予二次樹脂層適度之韌性而言，本實施方式之光聚合性化合物較佳為包含環氧(甲基)丙烯酸酯。環氧(甲基)丙烯酸酯係使(甲

基)丙烯酸等具有(甲基)丙烯酸酯基之化合物與具有兩個以上縮水甘油基之環氧化合物反應所獲得之化合物。

【0042】就提高光纖之耐磨耗性而言，環氧(甲基)丙烯酸酯較佳為具有芳香環。作為具有芳香環之環氧(甲基)丙烯酸酯，例如可例舉：酚醛環氧(甲基)丙烯酸酯、大阪有機化學工業股份有限公司製造之商品名「Viscoat #540」、共榮社化學股份有限公司製造之商品名「EPOXYESTER 3002M」、「EPOXYESTER 3002A」、「EPOXYESTER 3000MK」、「EPOXYESTER 3000A」等。

【0043】就賦予二次樹脂層柔軟性而言，可使用不具有芳香環之環氧(甲基)丙烯酸酯。作為不具有芳香環之環氧(甲基)丙烯酸酯，例如可例舉：共榮社化學股份有限公司製造之商品名「EPOXYESTER 40EM」、「EPOXYESTER 70PA」、「EPOXYESTER 200PA」、「EPOXYESTER 80MFA」等。

【0044】環氧(甲基)丙烯酸酯之含量以光聚合性化合物之總量為基準，可為5質量份以上且65質量份以下、10質量份以上且60質量份以下、或20質量份以上且55質量份以下。

【0045】於製備樹脂組合物時，作為光聚合性化合物，可向胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯酸酯(A)之混合物中添加具有與關於(甲基)丙烯酸酯(A)所例示之單官能單體或多官能單體相同之結構之(甲基)丙烯酸酯，亦可添加具有與(甲基)丙烯酸酯(A)不同之結構之(甲基)丙烯酸酯(B)。添加至混合物之(甲基)丙烯酸酯之經值並無特別限制。

【0046】作為(甲基)丙烯酸酯(B)，例如可例舉：含羧基單體，例如丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯、(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；含氮單體，例如N-丙烯醯基咪啉、N-乙基吡咯啉酮、N-乙基己內醯胺、(甲基)丙烯酸3-(3-吡啶基)丙酯、N,N-二甲基丙烯醯胺、N-羥乙基丙烯醯胺、N,N-二乙基丙烯醯胺、N-異丙基丙烯醯胺、N,N-二甲胺基丙基丙烯醯胺-氯甲烷鹽、雙丙酮丙烯醯胺、N-丙烯醯基哌啶、N-甲基丙烯醯基哌啶、N-丙烯醯基吡咯啉、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、(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基(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-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基丙烷(甲基)丙烯醯胺、(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。

【0047】作為光聚合起始劑，可自公知之自由基光聚合起始劑之中適當地選擇而使用。作為光聚合起始劑，例如可例舉：1-羥基環己基苯基酮(Omnirad 184，IGM Resins公司製造)、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(Omnirad 651，IGM Resins公司製造)、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦(Omnirad TPO，IGM Resins公司製造)、(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基亞膦酸乙酯(Omnirad TPO-L，IGM Resins公司製造)、2-苄基-2-二甲胺基-4'-咪啉基苯丁酮(Omnirad 369，IGM Resins公司製造)、2-二甲胺基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-咪啉-4-基-苯基)-丁烷-1-酮(Omnirad 379，IGM Resins公司製造)、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦(Omnirad 819，IGM Resins公司製造)、及2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-咪啉基丙烷-1-酮(Omnirad 907，IGM Resins公司製造)。

【0048】光聚合起始劑可混合兩種以上使用。就樹脂組合物之快速硬化性優異而言，光聚合起始劑較佳為包含2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦。

【0049】光聚合起始劑之含量以光聚合性化合物之總量為基準，較佳為0.2質量份以上且5質量份以下，更佳為0.3質量份以上且3質量份以下，進而較佳為0.4質量份以上且3質量份以下。

【0050】本實施方式之樹脂組合物可進而含有光酸產生劑、調平劑、消泡劑、抗氧化劑等。

【0051】作為光酸產生劑，可使用 A^+B^- 結構之鎘鹽。作為光酸產生劑，例如可例舉：CPI-100P、110P(San-Apro股份有限公司製造)、Omnicat 270、290(IGM Resins公司製造)等鎘鹽；Omnicat 250(IGM Resins公司製造)、WPI-113、116、124、169、170(富士膠片和光純藥股份有限公司製造)等鎢鹽。

【0052】基於塗佈性之觀點，本實施方式之樹脂組合物於25℃下之黏度較佳為0.5 Pa·s以上10.0 Pa·s以下，更佳為0.8 Pa·s以上9.0 Pa·s以下，進而較佳為1.0 Pa·s以上7.0 Pa·s以下。

【0053】(光纖)

圖1係示出本實施方式之光纖之一例之概略剖視圖。光纖10具備：玻璃纖維13，其包含芯11及包層12；及被覆樹脂層16，其包含設置於玻璃纖維13之外周之一次樹脂層14及二次樹脂層15。

【0054】包層12將芯11包圍。芯11及包層12主要包含石英玻璃等玻璃，例如，芯11可使用添加有鍍之石英玻璃或純石英玻璃，包層12可使用純石英玻璃或添加有氟之石英玻璃。

【0055】於圖1中，例如，玻璃纖維13之外徑(D2)為100 μm 至125 μm 左右，構成玻璃纖維13之芯11之直徑(D1)為7 μm 至15 μm 左右。被覆樹脂層16之厚度通常為22 μm 至70 μm 左右。一次樹脂層14及二次樹脂層15各層之厚度可為5 μm 至50 μm 左右。

【0056】於玻璃纖維13之外徑為125 μm 左右且被覆樹脂層16之厚度為60 μm 以上且70 μm 以下之情形時，一次樹脂層14及二次樹脂層15各層之厚度可為10 μm 至50 μm 左右，例如，一次樹脂層14之厚度可為35 μm ，二次樹脂層15之厚度可為25 μm 。光纖10之外徑可為245 μm 至265 μm 左右。

【0057】於玻璃纖維13之外徑為125 μm 左右且被覆樹脂層16之厚度為24 μm 以上且48 μm 以下之情形時，一次樹脂層14及二次樹脂層15各層之厚度可為8 μm 至38 μm 左右，例如，一次樹脂層14之厚度可為25 μm ，二次樹脂層15之厚度可為10 μm 。光纖10之外徑可為173 μm 至221 μm 左右。

【0058】於玻璃纖維13之外徑為100 μm 左右且被覆樹脂層16之厚度為22 μm 以上且37 μm 以下之情形時，一次樹脂層14及二次樹脂層15各層之厚度可為5 μm 至32 μm 左右，例如，一次樹脂層14之厚度可為25 μm ，二次樹脂層15之厚度可為10 μm 。光纖10之外徑可為144 μm 至174 μm 左右。

【0059】藉由將本實施方式之樹脂組合物應用於二次樹脂層，可製作側壓特性優異之光纖。

【0060】本實施方式之光纖之製造方法包括：塗佈步驟，其係於包含芯及包層之玻璃纖維之外周塗佈上述樹脂組合物；及硬化步驟，其係藉

由於塗佈步驟之後照射紫外線而使樹脂組合物硬化。再者，本實施方式之樹脂組合物並非直接塗佈於玻璃纖維，而是將一次被覆用樹脂組合物直接塗佈於玻璃纖維。即，於塗佈步驟中，形成與玻璃纖維相接之一次被覆，並藉由本實施方式之樹脂組合物形成不與玻璃纖維相接之二次被覆。

【0061】基於提高光纖之側壓特性之觀點，二次樹脂層之楊氏模數於 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下較佳為800 MPa以上，更佳為1000 MPa以上，更佳為1200 MPa以上。二次樹脂層之楊氏模數之上限值並無特別限制，基於賦予二次樹脂層適度之韌性之觀點，可於 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下為3000 MPa以下、2700 MPa以下、或2500 MPa以下。

【0062】二次樹脂層之楊氏模數可藉由以下方法測定。首先，將光纖浸漬於丙酮與乙醇之混合溶劑，僅將被覆樹脂層呈筒狀抽出。此時，一次樹脂層與二次樹脂層雖成為一體，但由於一次樹脂層之楊氏模數係二次樹脂層之1/1000以上且1/10000以下之楊氏模數，故可忽略一次樹脂層之楊氏模數。其次，可於藉由真空乾燥自被覆樹脂層除去溶劑之後，於 23°C 下進行拉伸試驗(拉伸速度為1 mm/分鐘)，藉由2.5%應變之割線式求出楊氏模數。

【0063】一次樹脂層14例如可使包含胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、除了胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯以外之(甲基)丙烯酸酯化合物、光聚合起始劑等之樹脂組合物硬化而形成。形成一次樹脂層之樹脂組合物具有與二次被覆用樹脂組合物不同之組成。一次被覆用樹脂組合物可使用先前公知之技術製備。

【0064】一次樹脂層之楊氏模數較佳為0.5 MPa以下。若一次樹脂層之楊氏模數超過0.5 MPa，則外力容易傳遞至玻璃纖維，存在由微彎曲引

起之傳輸損耗之增加變大之情形。

【0065】存在並列複數根光纖並藉由帶用樹脂將該等光纖一體化而製成光纖帶之情形。本發明之樹脂組合物亦可用作帶用樹脂。藉此，可與光纖同樣地提高對光纖帶施加外力時之側壓特性。

[實施例]

【0066】以下，示出使用本發明之實施例及比較例之評價試驗之結果，對本發明進而進行詳細說明。再者，本發明並不限定於該等實施例。

【0067】[胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯與(甲基)丙烯酸酯(A)之混合物]

(A-1)

於羥值為0.5 mgKOH/g之丙烯酸異癸酯(IDA)之存在下，使Mn為600之聚丙二醇(PPG600)與2,4-甲苯二異氰酸酯(TDI)於NCO與OH之莫耳比(NCO/OH)為2.0之條件下於60℃下反應1小時，製備NCO末端預聚物。IDA之量以混合物所含之胺基甲酸酯丙烯酸酯與IDA之質量比成為75：25之方式設定。添加相對於最終之總添加量而言為200 ppm之二月桂酸二丁基錫作為觸媒。其次，以丙烯酸2-羥基乙酯(HEA)之OH相對於NCO末端預聚物之NCO之莫耳比成為1.05之方式添加HEA，於60℃下反應1小時，獲得胺基甲酸酯丙烯酸酯與IDA之混合物(A-1)。

【0068】(A-2)

除了將IDA變更為羥值為6.8 mgKOH/g之丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯(EOEOEA)以外，與混合物(A-1)之製備同樣地進行，獲得胺基甲酸酯丙烯酸酯與EOEOEA之混合物(A-2)。

【0069】(A-3)

除了將IDA變更為銜值為1.6 mgKOH/g之丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)以外，與混合物(A-1)之製備同樣地進行，獲得胺基甲酸酯丙烯酸酯與2EHA之混合物(A-3)。

【0070】(A-4)

除了將IDA變更為銜值為2.2 mgKOH/g之丙烯酸異苧酯(IBXA)以外，與混合物(A-1)之製備同樣地進行，獲得胺基甲酸酯丙烯酸酯與IBXA之混合物(A-4)。

【0071】(A-5)

除了將IDA變更為銜值為2.1 mgKOH/g之丙烯酸月桂酯(LA)以外，與混合物(A-1)之製備同樣地進行，獲得胺基甲酸酯丙烯酸酯與LA之混合物(A-5)。

【0072】(A-6)

除了將IDA變更為銜值為3.5 mgKOH/g之丙烯酸苯氧基乙酯(PEA)以外，與混合物(A-1)之製備同樣地進行，獲得胺基甲酸酯丙烯酸酯與PEA之混合物(A-6)。

【0073】(A-7)

除了將IDA變更為銜值為3.3 mgKOH/g之王基苯酚聚乙二醇(n=4)丙烯酸酯(4EONPA)以外，與混合物(A-1)之製備同樣地進行，獲得胺基甲酸酯丙烯酸酯與4EONPA之混合物(A-7)。

【0074】(A-8)

將IDA變更為銜值為4.4 mgKOH/g之1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)，將HDDA之量以混合物中所含之胺基甲酸酯丙烯酸酯與HDDA之質量比成為90：10之方式設定，除此以外，與混合物(A-1)之製備同樣

地進行，獲得胺基甲酸酯丙烯酸酯與HDDA之混合物(A-8)。

【0075】(A-9)

將IDA變更為羥值為6.1 mgKOH/g之三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)，將PPG600變更為Mn為1000之聚丙二醇(PPG1000)，除此以外，與混合物(A-1)之製備同樣地進行，獲得胺基甲酸酯丙烯酸酯與TPGDA之混合物(A-9)。

【0076】(A-10)

除了將羥值為6.1 mgKOH/g之TPGDA變更為羥值為8.2 mgKOH/g之TPGDA以外，與混合物(A-9)之製備同樣地進行，獲得胺基甲酸酯丙烯酸酯與TPGDA之混合物(A-10)。

【0077】(A-11)

將IDA變更為羥值為11.5 mgKOH/g之TPGDA，將PPG600變更為Mn為2000之聚丙二醇(PPG2000)，除此以外與混合物(A-1)之製備同樣地進行，獲得胺基甲酸酯丙烯酸酯與TPGDA之混合物(A-11)。

【0078】(A-12)

除了將羥值為11.5 mgKOH/g之TPGDA變更為羥值為14 mgKOH/g之TPGDA以外，與混合物(A-11)之製備同樣地進行，獲得胺基甲酸酯丙烯酸酯與TPGDA之混合物(A-12)。

【0079】(A-13)

除了將羥值為6.1 mgKOH/g之TPGDA變更為羥值為20 mgKOH/g之TPGDA以外，與混合物(A-9)之製備同樣地進行，欲製備NCO末端預聚物，但發生凝膠化，無法獲得胺基甲酸酯丙烯酸酯與TPGDA之混合物(A-13)。

【0080】(A-14)

除了將IDA變更為羥值為18 mgKOH/g之EOEOEA以外，與混合物(A-9)之製備同樣地進行，欲製備NCO末端預聚物，但發生凝膠化，無法獲得胺基甲酸酯丙烯酸酯與EOEOEA之混合物(A-14)。

【0081】[二次被覆用樹脂組合物]

為了製備二次被覆用樹脂組合物，準備雙酚A環氧二丙烯酸酯(大阪有機化學工業股份有限公司製造，Viscoat #540)、丙烯酸苯氧基乙酯(PEA)、三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)、雙酚A之EO加成物二丙烯酸酯(大阪有機化學工業股份有限公司製造，Viscoat #700)、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦(Omnirad TPO)、及1-羥基環己基苯基酮(Omnirad 184)。

【0082】以表1或表2所示之調配量(質量份)將各成分加以混合，製作各實施例及比較例之二次被覆用樹脂組合物。

【0083】(黏度)

使用B型黏度計(布魯克菲爾德公司製造之「數位黏度計DV-II」)，於25℃、主軸：No.18、轉速為10 rpm之條件下對樹脂組合物之黏度進行測定。

【0084】[一次被覆用樹脂組合物]

使Mn為3000之聚丙二醇與異佛爾酮二異氰酸酯於NCO/OH為1.5之條件下於60℃下反應1小時，製備NCO末端預聚物。添加相對於最終之總添加量而言為200 ppm之二月桂酸二丁基錫作為反應時之觸媒。其次，以HEA之OH相對於NCO末端預聚物之NCO之莫耳比成為1.05之方式添加HEA，於60℃下反應1小時，獲得胺基甲酸酯丙烯酸酯(Z-1)。

【0085】將70質量份之胺基甲酸酯丙烯酸酯(Z-1)、19質量份之王基苯酚EO改性(n≐4)丙烯酸酯、10質量份之丙烯酸異苊酯、及1質量份之Omnirad TPO加以混合，獲得一次被覆用樹脂組合物。

【0086】[光纖之製作]

於直徑為125 μm之玻璃纖維13之外周面分別塗佈一次被覆用樹脂組合物與二次被覆用樹脂組合物。其次，藉由照射紫外線使各樹脂組合物硬化，形成具備一次樹脂層14及二次樹脂層15之被覆樹脂層16，製作光纖10。將一次樹脂層14之厚度設為35 μm，二次樹脂層15之厚度設為25 μm。

【0087】(二次樹脂層之楊氏模數)

將光纖浸漬於丙酮與乙醇之混合溶劑，僅將被覆樹脂層呈筒狀抽出。其次，於藉由真空乾燥自被覆樹脂層去除溶劑之後，於23℃下進行拉伸試驗(拉伸速度為1 mm/分鐘)，藉由2.5%應變之割線式求出二次樹脂層之楊氏模數。

【0088】[表1]

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7
(甲基)丙烯酸酯(A) (mgKOH/g)	IDA (0.5)	EOEOEA (6.8)	2EHA (1.6)	IBXA (2.2)	LA (2.1)	PEA (3.5)	4EONPA (3.3)
A-1	24	-	-	-	-	-	-
A-2	-	20	-	-	-	-	-
A-3	-	-	20	-	-	-	-
A-4	-	-	-	16	-	-	-
A-5	-	-	-	-	20	-	-
A-6	-	-	-	-	-	20	-
A-7	-	-	-	-	-	-	20
PEA	-	-	-	-	-	15	-
TPGDA	20	30	30	29	30	15	30
Viscoat #700	10	-	-	-	-	-	-
Viscoat #540	46	50	50	55	50	50	50
Omnirad TPO	1	1	1	1	1	1	1
Omnirad 184	1	1	1	1	1	1	1
黏度(Pa·s)	4.7	4.8	4.0	4.9	4.2	2.5	7.5
楊氏模數(MPa)	1520	1580	1620	1810	1600	2010	1530

【0089】[表2]

	實施例8	實施例9	實施例10	實施例11	實施例12	比較例1	比較例2	比較例3
(甲基)丙烯酸酯(A) (mgKOH/g)	HDDA (4.4)	TPGDA (6.1)	TPGDA (8.2)	TPGDA (11.5)	IBXA (2.2)	TPGDA (14.0)	TPGDA (20)	EOEOEA (18)
A-4	-	-	-	-	50	-	-	-
A-8	40	-	-	-	-	-	-	-
A-9	-	20	-	-	-	-	-	-
A-10	-	-	20	-	-	-	-	-
A-11	-	-	-	20	-	-	-	-
A-12	-	-	-	-	-	20	-	-
A-13	-	-	-	-	-	-	20	-
A-14	-	-	-	-	-	-	-	20
TPGDA	30	30	30	30	10	30	-	-
Viscoat #700	-	10	10	-	40	-	-	-
Viscoat #540	40	30	40	50	-	50	-	-
Omnirad TPO	1	1	1	1	1	1	-	-
Omnirad 184	1	1	1	1	1	1	-	-
黏度(Pa·s)	4.7	3.7	4.0	8.1	0.9	10.5	-	-
楊氏模數(MPa)	1600	1240	1140	1070	1050	720	-	-

【符號說明】

【0090】

- 10:光纖
- 11:芯
- 12:包層
- 13:玻璃纖維
- 14:一次樹脂層
- 15:二次樹脂層
- 16:被覆樹脂層

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種光纖之二次被覆用樹脂組合物之製造方法，其包括如下步驟：
於無羥基之(甲基)丙烯酸酯之存在下使多元醇、二異氰酸酯、及含羥基之(甲基)丙烯酸酯反應，而獲得胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯及上述無羥基之(甲基)丙烯酸酯之混合物；及

向上述混合物中添加光聚合起始劑而獲得樹脂組合物；且

上述無羥基之(甲基)丙烯酸酯之羥值為12.0 mgKOH/g以下。

【請求項2】

如請求項1之樹脂組合物之製造方法，其中上述無羥基之(甲基)丙烯酸酯之羥值為8.0 mgKOH/g以下。

【請求項3】

如請求項1或2之樹脂組合物之製造方法，其中上述無羥基之(甲基)丙烯酸酯係選自由如下化合物所組成之群中之至少一種：(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、壬基苯酚聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸異苈酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、及1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之樹脂組合物之製造方法，其於獲得上述樹脂組合物之步驟中進而添加環氧(甲基)丙烯酸酯。

【請求項5】

一種光纖之二次被覆用樹脂組合物，其係含有光聚合性化合物及光

聚合起始劑之樹脂組合物，且

上述光聚合性化合物包含羥值為12.0 mgKOH/g以下之無羥基之(甲基)丙烯酸酯及胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之混合物。

【請求項6】

如請求項5之樹脂組合物，其中上述無羥基之(甲基)丙烯酸酯之羥值為8.0 mgKOH/g以下。

【請求項7】

如請求項5或6之樹脂組合物，其中上述無羥基之(甲基)丙烯酸酯係選自由如下化合物所組成之群中之至少一種：(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、壬基苯酚聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸異苧酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、及1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯。

【請求項8】

如請求項5至7中任一項之樹脂組合物，其中上述光聚合性化合物進而包含環氧(甲基)丙烯酸酯。

【請求項9】

一種光纖，其具備：玻璃纖維，其包含芯及包層；

一次樹脂層，其與上述玻璃纖維相接而被覆上述玻璃纖維；及

二次樹脂層，其被覆上述一次樹脂層；且

上述二次樹脂層包含如請求項5至8中任一項之樹脂組合物之硬化物。

【請求項10】

一種光纖之製造方法，其包括：

塗佈步驟，其係於包含芯及包層之玻璃纖維之外周塗佈藉由如請求項1至4中任一項之樹脂組合物之製造方法而獲得之樹脂組合物；及

硬化步驟，其係藉由於上述塗佈步驟之後照射紫外線而使上述樹脂組合物硬化。

