



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114845968 B

(45) 授权公告日 2023. 12. 01

(21) 申请号 202080089610.7
(22) 申请日 2020.12.08
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 114845968 A
(43) 申请公布日 2022.08.02
(30) 优先权数据
 2020-003514 2020.01.14 JP
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2022.06.23
(86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2020/045661 2020.12.08
(87) PCT国际申请的公布数据
 W02021/145103 JA 2021.07.22
(73) 专利权人 住友电气工业株式会社
 地址 日本大阪府
(72) 发明人 本间祐也
(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理
 有限公司 11112
 专利代理师 常海涛 金小芳

C03C 25/1065 (2006.01)
C03C 25/6226 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01)
C08L 75/08 (2006.01)
G02B 6/44 (2006.01)

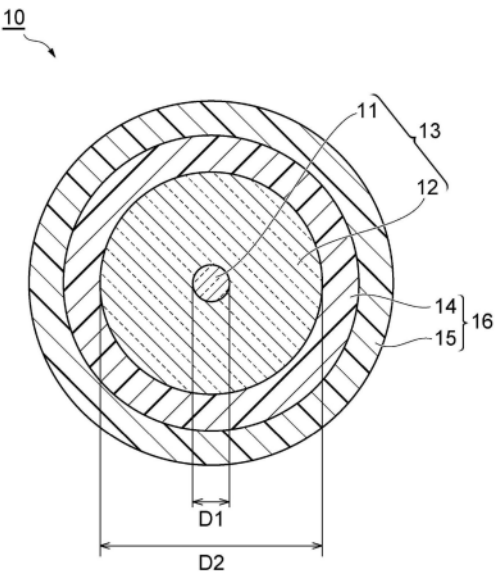
(56) 对比文件
CN 103974986 A, 2014.08.06
CN 107108913 A, 2017.08.29
JP 2000309615 A, 2000.11.07
JP 2011068559 A, 2011.04.07
JP 2018119032 A, 2018.08.02
WO 2019151453 A1, 2019.08.08
WO 2019159977 A1, 2019.08.22
JP H11116642 A, 1999.04.27
JP 2000351817 A, 2000.12.19
JP 2008247981 A, 2008.10.16
CN 101925840 A, 2010.12.22
CN 101137590 A, 2008.03.05
JP 2003241032 A, 2003.08.27
JP 2006010717 A, 2006.01.12 (续)
审查员 李念念

(51) Int. Cl.
C03C 25/285 (2006.01)

权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称
树脂组合物、光纤以及光纤的制造方法

(57) 摘要
一种光纤的次级被覆用的树脂组合物, 含有: 选自自由数均分子量为2500以上10000以下的聚氧化亚烷基单烷基醚和该聚氧化亚烷基单烷基醚的衍生物组成的组中的至少1种聚氧化亚烷基单烷基醚化合物、光聚合性化合物、以及光聚合引发剂。



CN 114845968 B

[接上页]

(56) 对比文件

JP 2006095506 A, 2006.04.13

JP 2010235814 A, 2010.10.21

CN 1325368 A, 2001.12.05

1. 一种光纤的次级被覆用的树脂组合物, 含有:

选自由数均分子量为2500以上10000以下的聚氧化亚烷基单烷基醚、和所述聚氧化亚烷基单烷基醚的衍生物组成的组中的至少1种聚氧化亚烷基单烷基醚化合物、

光聚合性化合物、以及

光聚合引发剂,

以总量为100质量份的所述树脂组合物为基准, 所述聚氧化亚烷基单烷基醚化合物的含量为0.05质量份以上15质量份以下,

所述聚氧化亚烷基单烷基醚的衍生物包含具有基于所述聚氧化亚烷基单烷基醚的结构氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,

所述光聚合性化合物包含与所述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯不同的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中,

所述聚氧化亚烷基单烷基醚包含选自由聚氧化亚丙基丁基醚和聚氧化亚乙基聚氧化亚丙基丁基醚组成的组中的至少1种。

3. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中,

所述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯是所述聚氧化亚烷基单烷基醚、二异氰酸酯、以及含羟基的(甲基)丙烯酸酯的反应产物。

4. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中,

所述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯是所述聚氧化亚烷基单烷基醚与含异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯的反应产物。

5. 一种光纤, 具备:

包含芯部和包层的玻璃纤维、

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

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

6. 一种光纤的制造方法, 包括:

将根据权利要求1至权利要求4中任一项所述的树脂组合物涂布在包含芯部和包层的玻璃纤维的外周的涂布工序; 以及

在所述涂布工序后通过照射紫外线使所述树脂组合物固化的固化工序。

树脂组合物、光纤以及光纤的制造方法

技术领域

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

[0002] 本申请要求基于2020年1月14日提出的日本专利申请第2020-003514号的优先权，并且援引了所述日本专利申请中所记载的全部记载内容。

背景技术

[0003] 通常，光纤具有用于保护作为光传输体的玻璃纤维的被覆树脂层。被覆树脂层例如由与玻璃纤维接触的初级树脂层、和形成于初级树脂层的外层的次级树脂层这2层构成。为了防止光纤的外伤并提高光纤的可操作性，要求次级树脂层具有表面的光滑性、耐划伤性、防粘性等。

[0004] 例如，专利文献1和2公开了通过使用含有有机硅化合物的树脂组合物形成树脂层来提高表面光滑性。此外，专利文献3和4公开了通过使用含有特定的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的树脂组合物形成树脂层来提高防粘性。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1：日本特开平9-278850号公报

[0008] 专利文献2：日本特开平9-328632号公报

[0009] 专利文献3：日本特开2006-36989号公报

[0010] 专利文献4：日本特开2005-89586号公报

发明内容

[0011] 本公开的一个方式涉及的光纤的次级被覆用的树脂组合物含有：选自由数均分子量为2500以上10000以下的聚氧化亚烷基单烷基醚和该聚氧化亚烷基单烷基醚的衍生物组成的组中的至少1种聚氧化亚烷基单烷基醚化合物、光聚合性化合物、以及光聚合引发剂。

附图说明

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

具体实施方式

[0013] [本公开所要解决的课题]

[0014] 在光纤的生产线上，由于与导辊的接触、筛分试验(对光纤施加数kg的拉伸负荷以预先除去低强度部的试验)等的外力，被覆树脂层的表面的光滑性逐渐劣化，当将光纤卷取到卷筒(bobbin)上时会发生蛇行，从而光纤的生产性可能会降低。为了提高光纤的生产性，要求在对光纤施加外力时次级树脂层的表面的光滑性和耐磨性优异。

[0015] 本公开的目的在于提供在对光纤施加外力时表面的光滑性和耐磨性优异的光纤的次级被覆用的树脂组合物、以及生产性优异的光纤。

[0016] [本公开的效果]

[0017] 根据本公开,可以提供在对光纤施加外力时表面的光滑性和耐磨性优异的光纤的次级被覆用的树脂组合物、以及生产性优异的光纤。

[0018] [本公开实施方式的说明]

[0019] 首先,列出本公开的实施方式的内容并进行说明。本公开的一个方式涉及的光纤的次级被覆用的树脂组合物含有:选自数均分子量(Mn)为2500以上10000以下的聚氧化亚烷基单烷基醚和该聚氧化亚烷基单烷基醚的衍生物组成的组中的至少1种聚氧化亚烷基单烷基醚化合物、光聚合性化合物、以及光聚合引发剂。

[0020] 在对光纤施加外力时,这样的树脂组合物可以形成表面的光滑性和耐磨性优异的次级树脂层,因此可以提高光纤的生产性。

[0021] 从进一步提高表面的光滑性和耐磨性的观点来看,以总量为100质量份的树脂组合物为基准,上述聚氧化亚烷基单烷基醚化合物的含量可以为0.05质量份以上15质量份以下。

[0022] 从容易提高表面的光滑性来看,上述聚氧化亚烷基单烷基醚可以包含选自聚氧化亚丙基单丁基醚和聚氧化亚乙基聚氧化亚丙基丁基醚组成的组中的至少1种。

[0023] 从容易提高表面的光滑性和耐磨性来看,聚氧化亚烷基单烷基醚的衍生物可以包含具有基于上述聚氧化亚烷基单烷基醚的结构氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0024] 从进一步提高耐磨性来看,上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯可以是上述聚氧化亚烷基单烷基醚、二异氰酸酯、以及含羟基的(甲基)丙烯酸酯的反应产物,也可以是上述聚氧化亚烷基单烷基醚与含异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯的反应产物。

[0025] 本公开的一个方式涉及的光纤具备:包含芯部和包层的玻璃纤维、与玻璃纤维接触并被覆该玻璃纤维的初级树脂层、以及被覆初级树脂层的次级树脂层,次级树脂层包含上述树脂组合物的固化产物。这种光纤的表面的光滑性和耐磨性优异,可以提高光纤的生产性。

[0026] 本公开的一个方式涉及的光纤的制造方法包括:将上述树脂组合物涂布在包含芯部和包层的玻璃纤维的外周的涂布工序;以及在涂布工序后通过照射紫外线使树脂组合物固化的固化工序。由此,可以制作表面的光滑性和耐磨性优异的光纤。

[0027] [本公开实施方式的详细情况]

[0028] 根据需要参照附图对本实施方式涉及的树脂组合物和光纤的具体例子进行说明。需要说明的是,本公开不限于这些示例,而是由权利要求书所表示,并且意图包括与权利要求书等同的意义和范围内的所有变化。在下述说明中,在附图的说明中对相同的要素标注相同的符号,并且省略重复的说明。在本实施方式中,(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯或与其相对应的甲基丙烯酸酯,并且对于(甲基)丙烯酰基等其他类似的表述也是同样地。

[0029] (树脂组合物)

[0030] 本实施方式涉及的树脂组合物含有:选自Mn为2500以上10000以下的聚氧化亚烷基单烷基醚和该聚氧化亚烷基单烷基醚的衍生物组成的组中的至少1种聚氧化亚烷基单烷基醚化合物、光聚合性化合物、以及光聚合引发剂。通过使本实施方式涉及的树脂组合物含有具有特定分子量的聚氧化亚烷基单烷基醚或其衍生物,可以形成在对光纤施加外力时表面的光滑性和耐磨性优异的次级树脂层。本实施方式涉及的树脂组合物可以含有上述聚

氧化亚烷基单烷基醚和其衍生物中的任一者、也可以两者都含有。

[0031] 聚氧化亚烷基单烷基醚是具有氧化亚烷基、烷氧基以及羟基的化合物。作为本实施方式涉及的聚氧化亚烷基单烷基醚,例如可以列举出:聚氧化亚乙基油基醚、聚氧化亚乙基十二烷基醚、聚氧化亚乙基十六烷基醚、聚氧化亚乙基十八烷基醚、聚氧化亚乙基烷基($C_{12} \sim C_{14}$)醚、聚氧化亚乙基十三烷基醚、聚氧化亚乙基十四烷基醚、聚氧化亚乙基异十八烷基醚、聚氧化亚乙基辛基十二烷基醚、聚氧化亚乙基胆固醇醚、聚氧化亚丙基丁基醚、聚氧化亚丙基十四烷基醚、聚氧化亚丙基十六烷基醚、聚氧化亚丙基十八烷基醚、聚氧化亚丙基羊毛脂醇醚、聚氧化亚乙基聚氧化亚丙基丁基醚、聚氧化亚乙基聚氧化亚丙基十二烷基醚、聚氧化亚乙基聚氧化亚丙基十六烷基醚、聚氧化亚乙基聚氧化亚丙基十八烷基醚、以及聚氧化亚乙基聚氧化亚丙基癸基十四烷基醚。

[0032] 从容易提高表面的光滑性来看,聚氧化亚烷基单烷基醚可以包含选自由聚氧化亚丙基丁基醚和聚氧化亚乙基聚氧化亚丙基丁基醚组成的组中的至少1种。

[0033] 由于聚氧化亚烷基单烷基醚的Mn小于2500时难以获得光滑性的效果,因此聚氧化亚烷基单烷基醚的Mn为2500以上,但是可以为2600以上或2800以上。由于难以合成Mn超过10000的聚氧化亚烷基单烷基醚,因此聚氧化亚烷基单烷基醚的Mn为10000以下,但是可以为8000以下或6000以下。

[0034] 从容易提高表面的光滑性和耐磨性来看,聚氧化亚烷基单烷基醚可以包含分子量为50000以上的高分子量成分,从而具有在高分子量侧具有尾部(tail)的非对称的分子量分布。作为这样的聚氧化亚烷基单烷基醚,例如可以列举出:日油株式会社制的商品名“ACROBUTE MB-90”和“ACROBUTE MB-52”。

[0035] 本实施方式涉及的聚氧化亚烷基单烷基醚的衍生物是具有基于上述聚氧化亚烷基单烷基醚的结构的化合物。从容易提高表面的光滑性和耐磨性来看,上述衍生物优选包含具有基于聚氧化亚烷基单烷基醚的结构和(甲基)丙烯酸酯基的化合物,更优选包含具有基于聚氧化亚烷基单烷基醚的结构的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(以下称为“氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)”)。具有(甲基)丙烯酸酯基的聚氧化亚烷基单烷基醚的衍生物具有光聚合性,可以与后述的光聚合性化合物发生聚合,从而有助于树脂组合物的固化。

[0036] 从进一步提高耐磨性来看,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)可以是上述聚氧化亚烷基单烷基醚、二异氰酸酯、以及含羟基的(甲基)丙烯酸酯的反应产物,或上述聚氧化亚烷基单烷基醚与含异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯的反应产物。

[0037] 作为二异氰酸酯,例如可以列举出:2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯、1,5-五亚甲基二异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、以及三甲基六亚甲基二异氰酸酯。

[0038] 作为含羟基的(甲基)丙烯酸酯,例如可以列举出:(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丁酯、己内酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、邻苯二甲酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-2羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-0-苯基苯酚丙酯、丙烯酸2-羟基-3-甲基丙酰基丙酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、以及季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯。

[0039] 作为含异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯,例如可以列举出:2-丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、以及2-(2-异氰酸酯乙氧基)乙基甲基丙烯酸酯。

[0040] 使用有机锡化合物或胺化合物作为合成氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯时的催化剂。作为有机锡化合物,例如可以列举出:二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、马来酸二丁基锡、双(巯基乙酸2-乙基己酯)二丁基锡、双(巯基乙酸异辛酯)二丁基锡、以及氧化二丁基锡。从易得性或催化剂性能的方面来看,优选使用二月桂酸二丁基锡或二乙酸二丁基锡作为催化剂。

[0041] 从获得充分的光滑性的观点来看,以树脂组合物的总量(100质量份)为基准,聚氧化亚烷基单烷基醚化合物的含量优选为0.05质量份以上、更优选为0.1质量份以上、进一步优选为0.2质量份以上。从获得作为次级被覆的充分的硬度的观点来看,以树脂组合物的总量为基准,该含量优选为15质量份以下、更优选为10质量份以下、进一步优选为7质量份以下。

[0042] 从形成强韧的次级树脂层的观点来看,本实施方式涉及的光聚合性化合物可以包含与氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)不同的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(以下称为“氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(B)”)。

[0043] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(B)可以是Mn为350以上2500以下的多元醇、二异氰酸酯、以及含羟基的(甲基)丙烯酸酯的反应产物。氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(B)优选具有:基于Mn为350以上2500以下的多元醇与二异氰酸酯的反应而得的氨基甲酸酯结构、和与该氨基甲酸酯结构的末端键合的(甲基)丙烯酰基。

[0044] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(B)可以通过以下方式得到:使Mn为350以上2500以下的多元醇与二异氰酸酯在NCO/OH为1.5以上4以下的条件下反应,然后与含羟基的(甲基)丙烯酸酯反应。当NCO/OH在上述范围内时,容易形成强韧的次级树脂层。

[0045] 从提高次级树脂层的韧性的观点来看,构成氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(B)的多元醇的Mn更优选为400以上2200以下、进一步优选为500以上2000以下。

[0046] 作为多元醇,例如可以列举出:聚四亚甲基二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚酯多元醇、聚己内酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚丁二烯多元醇、以及双酚A/环氧乙烷加成二醇。其中,优选使用聚丙二醇作为多元醇。

[0047] 以下,对于氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(B)的制备,列举具体例子并进行说明。例如,使用聚丙二醇作为多元醇、2,4-甲苯二异氰酸酯作为二异氰酸酯、丙烯酸2-羟乙酯作为含羟基的(甲基)丙烯酸酯。首先,使聚丙二醇与2,4-甲苯二异氰酸酯反应,合成NCO末端预聚物。接着,使NCO末端预聚物与丙烯酸2-羟乙酯反应,合成氨基甲酸酯丙烯酸酯。氨基甲酸酯丙烯酸酯可以由下式(1)表示。

[0048]
$$A-(U-I-U-P)_n-U-I-U-A(1)$$

[0049] 在此,A表示丙烯酸2-羟乙酯的残基,U表示氨基甲酸酯键,I表示2,4-甲苯二异氰酸酯的残基,P表示聚丙二醇的残基,n为1以上的整数。n可以通过改变NCO/OH来改变氨基甲酸酯丙烯酸酯所具有的氨基甲酸酯键的比例。NCO/OH越小,n越大;NCO/OH越大,n越小。

[0050] 从提高次级树脂层的韧性的观点来看,以树脂组合物的总量为基准,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(B)的含量优选为5质量份以上60质量份以下、更优选为10质量份以上50质量份以下。

[0051] 从赋予次级树脂层适度的韧性来看,本实施方式涉及的光聚合性化合物可以进一步含有环氧(甲基)丙烯酸酯。环氧(甲基)丙烯酸酯是使具有(甲基)丙烯酰基的化合物与具有2个以上缩水甘油基的环氧化合物反应而得的化合物。

[0052] 从进一步提高耐磨性来看,环氧(甲基)丙烯酸酯优选具有芳环。作为具有芳环的环氧(甲基)丙烯酸酯,例如可以列举出:酚醛清漆环氧(甲基)丙烯酸酯、大阪有机化学工业株式会社制的商品名“Viscoat#540”、共荣社化学株式会社制的商品名“EPOXYESTER 3002M”、“EPOXYESTER 3002A”、“EPOXYESTER 3000MK”、“EPOXYESTER 3000A”等。

[0053] 从赋予次级树脂层柔软性来看,本实施方式涉及的光聚合性化合物还可以进一步含有不具有芳环的环氧(甲基)丙烯酸酯。作为不具有芳环的环氧(甲基)丙烯酸酯,例如可以列举出:共荣社化学株式会社制的商品名“EPOXYESTER 40EM”、“EPOXYESTER 70PA”、“EPOXYESTER 200PA”、“EPOXYESTER 80MFA”等。

[0054] 以树脂组合物的总量为基准,环氧(甲基)丙烯酸酯的含量可以为5质量份以上、10质量份以上、或20质量份以上,并且可以为70质量份以下、65质量份以下、或60质量份以下。

[0055] 本实施方式涉及的光聚合性化合物可以进一步含有除氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯和环氧(甲基)丙烯酸酯以外的光聚合性化合物(以下,称为“单体”)。作为单体,可以使用:具有1个光聚合性的乙烯性不饱和基团的单官能单体、具有2个以上乙烯性不饱和基团的多官能单体。单体可以2种以上混合使用。

[0056] 作为单官能单体,例如可以列举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、壬基苯酚聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯(例如,Sartomer制的商品名“SR504”)、壬基苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(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)丙烯酸间苯氧基苄酯、(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、丙烯酸-2-羟基-3-苯氧基丙酯等(甲基)丙烯酸酯类单体;(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸二聚物、(甲基)丙烯酸羧基乙酯、(甲基)丙烯酸羧基戊酯、(甲基)丙烯酸 ω -羧基-聚己内酯等含羧基的单体;N-丙烯酰基吗啉、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、3-(3-吡啶基)丙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺/氯甲烷盐、双丙酮丙烯酰胺、N-丙烯酰基哌啶、N-甲基丙烯酰基哌啶、N-丙烯酰基吡咯烷、马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N-己基(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基丙烷(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸氨基乙酯、(甲基)丙烯酸氨基丙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸叔丁基氨基乙酯等含氮的单体。

[0057] 作为多官能单体,例如可以列举出:乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)

丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(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、羟基新戊酸新戊二醇二(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、异戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、3-乙基-1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸醇二(甲基)丙烯酸酯、9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]芴二(甲基)丙烯酸酯、双酚A的E0加成物二(甲基)丙烯酸酯(例如,大阪有机化学工业株式会社制的商品名“Viscoat#700HV”)等2官能单体;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基辛烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚乙氧基聚丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三[(甲基)丙烯酰氧基乙基]异氰脲酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇聚乙氧基四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇聚丙氧基四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性三[(甲基)丙烯酰氧基乙基]异氰脲酸酯等3官能以上的单体。

[0058] 作为光聚合引发剂,可以从已知的自由基光聚合引发剂当中适当地选择并使用。作为光聚合引发剂,例如可以列举出:1-羟基环己基苯基酮(Omnirad 184,IGM Resins公司制)、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(Omnirad 651,IGM Resins公司制)、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(Omnirad TPO,IGM Resins公司制)、(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基亚磷酸乙酯(Omnirad TPO-L,IGM Resins公司制)、2-苯甲酰基-2-二甲氨基-4'-吗啉基丙基苯基酮(Omnirad TP0369,IGM Resins公司制)、2-二甲氨基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苄基)-丁烷-1-酮(Omnirad TP0379,IGM Resins公司制)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(Omnirad 819,IGM Resins公司制)、以及2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙烷-1-酮(Omnirad 907,IGM Resins公司制)。

[0059] 光聚合引发剂可以2种以上混合使用。从树脂组合物的快速固化性优异来看,光聚合引发剂优选包含2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦。

[0060] 以树脂组合物的总量为基准,光聚合引发剂的含量优选为0.2质量份以上5质量份以下、更优选为0.4质量份以上3质量份以下、进一步优选为0.5质量份以上2质量份以下。

[0061] 本实施方式涉及的树脂组合物可以进一步含有光致酸产生剂、流平剂、消泡剂、抗氧化剂等。

[0062] 作为光致酸产生剂,可以使用具有 A^+B^- 结构的鎓盐。作为光致酸产生剂,例如可以列举出:CPI-100P、110P(Sanapro株式会社制)、Omnicat 270、290(IGM Resins公司制)等鎓盐;Omnicat 250(IGM Resins公司制)、WPI-113、116、124、169、170(富士Film和光纯药株式会社制)等碘鎓盐。

[0063] (光纤)

[0064] 图1是表示本实施方式涉及的光纤的一个例子的示意性剖面图。光纤10具备:包含芯部11和包层12的玻璃纤维13,以及设置在玻璃纤维13的外周且含有初级树脂层14和次级树脂层15的被覆树脂层16。

[0065] 包层12包围着芯部11。芯部11和包层12主要包含石英玻璃等玻璃,例如,芯部11可以使用添加有锗的石英玻璃或纯石英玻璃,包层12可以使用纯石英玻璃或添加有氟的石英玻璃。

[0066] 在图1中,例如,玻璃纤维13的外径(D2)为100 μm 至125 μm 左右。构成玻璃纤维13的芯部11的直径(D1)为7 μm 至15 μm 左右。

[0067] 被覆树脂层16的厚度通常为60 μm 至70 μm 左右。初级树脂层14和次级树脂层15的各层的厚度可以为20 μm 至40 μm 左右,例如,初级树脂层14的厚度可以为35 μm 、次级树脂层15的厚度可以为25 μm 。在将多根光纤集成成电缆的情况下,优选光纤的被覆直径较细。在这种情况下,被覆树脂层16的总厚度优选为30 μm 以上40 μm 以下,可以将初级树脂层和次级树脂层的厚度分别设为10 μm 以上30 μm 以下。

[0068] 通过将本实施方式涉及的树脂组合物应用于次级树脂层,可以制作生产性优异的光纤。

[0069] 本实施方式涉及的光纤的制造方法包括:将上述树脂组合物涂布在包含芯部和包层的玻璃纤维的外周的涂布工序;以及在涂布工序后通过照射紫外线使树脂组合物固化的固化工序。

[0070] 从提高光纤的耐微弯特性的观点来看,次级树脂层的杨氏模量在23 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 优选为500MPa以上、更优选为800MPa以上。对次级树脂层的杨氏模量的上限值没有特别的限制,但是从赋予次级树脂层适度的韧性的观点来看,在23 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 可以为3000MPa以下、2500MPa以下、2000MPa以下、或1500MPa以下。

[0071] 次级树脂层的杨氏模量可以通过以下方法测定。首先,将光纤浸渍在丙酮和乙醇的混合溶剂中,仅将被覆树脂层呈筒状拔出。此时,初级树脂层与次级树脂层成为一体,但是由于初级树脂层的杨氏模量是次级树脂层的杨氏模量的1/1000~1/10000,因此可以忽略初级树脂层的杨氏模量。接下来,通过真空干燥从被覆树脂层中除去溶剂后,在23 $^{\circ}\text{C}$ 进行拉伸试验(拉伸速度为1mm/分钟),通过2.5%应变的割线式可以求出杨氏模量。

[0072] 初级树脂层14例如可以通过使包含氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、单体、光聚合引发剂等树脂组合物固化而形成。形成初级树脂层的树脂组合物与次级被覆用的树脂组合物具有不同的组成。初级被覆用的树脂组合物可以使用现有公知的技术来制备。

[0073] 初级树脂层的杨氏模量优选为0.5MPa以下。当初级树脂层的杨氏模量超过0.5MPa时,外力容易传递至玻璃纤维,从而可能使由微弯曲所引起的传输损耗增加。

[0074] 有时将多根光纤并列并通过带用树脂使其一体化而制成光纤带。本公开涉及的树脂组合物也可以用作带用树脂。由此,与光纤同样地,可以提高对光纤带施加外力时的表面的光滑性和耐磨性。

[0075] 实施例

[0076] 以下,示出了使用本公开涉及的实施例和比较例的评价试验结果并对本公开进行更详细的说明。需要说明的是,本发明不限于这些实施例。

[0077] [聚氧化亚烷基单烷基醚]

[0078] 作为聚氧化亚烷基单烷基醚,准备了:Mn为5000的聚氧化亚丙基单丁基醚(日油株式会社制的“ACROBUTE MB-90”)、Mn为3000的聚氧化亚丙基单丁基醚(日油株式会社制的“アACROBUTE MB-52”)、Mn为2300的聚氧化亚丙基单丁基醚(日油株式会社制的“UNILUBE

MB-370”)、以及Mn为4000的聚氧化亚乙基聚氧化亚丙基单丁基醚(日油株式会社制的“UNILUBE 50MB-168”)。

[0079] [聚氧化亚烷基单烷基醚的衍生物的合成]

[0080] (A-1)

[0081] 使Mn为5000的聚氧化亚丙基单丁基醚(“ACROBUTE MB-90”)与2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)在NCO与OH的摩尔比(NCO/OH)为2.0的条件下于60℃反应1小时,从而制备了NCO末端预聚物。添加相对于最终的总添加量为200ppm的二月桂酸二丁基锡作为催化剂。接下来,以使丙烯酸2-羟乙酯(HEA)的OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为1.05的方式添加HEA,在60℃反应1小时,从而得到了作为聚氧化亚烷基单烷基醚的衍生物的氨基甲酸酯丙烯酸酯(A-1)。

[0082] (A-2)

[0083] 使Mn为3000的聚氧化亚丙基单丁基醚(“ACROBUTE MB-52”)与TDI在NCO/OH为2.0的条件下反应以制备NCO末端预聚物,除此以外,与(A-1)的合成同样地得到了氨基甲酸酯丙烯酸酯(A-2)。

[0084] (A-3)

[0085] 使Mn为4000的聚氧化亚乙基聚氧化亚丙基单丁基醚(“UNILUBE 50MB-168”)与TDI在NCO/OH为2.0的条件下反应以制备NCO末端预聚物,除此以外,与(A-1)的合成同样地得到了氨基甲酸酯丙烯酸酯(A-3)。

[0086] (A-4)

[0087] 使Mn为5000的聚氧化亚丙基单丁基醚(“ACROBUTE MB-90”)与2-丙烯酰氧基乙基异氰酸酯在NCO/OH为1.0的条件下于60℃反应1小时,从而得到了氨基甲酸酯丙烯酸酯(A-4)。

[0088] (A-5)

[0089] 使Mn为2300的聚氧化亚丙基单丁基醚(“UNILUBE MB-370”)与TDI在NCO/OH为2.0的条件下反应以制备NCO末端预聚物,除此以外,与(A-1)的合成同样地得到了氨基甲酸酯丙烯酸酯(A-5)。

[0090] [氨基甲酸酯丙烯酸酯的合成]

[0091] (B-1)

[0092] 使Mn为400的聚丙二醇(PPG400)与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)在NCO/OH为1.5的条件下反应以制备NCO末端预聚物,除此以外,与(A-1)的合成同样地得到了Mn为1900的氨基甲酸酯丙烯酸酯(B-1)。

[0093] (B-2)

[0094] 使Mn为600的聚丙二醇(PPG600)与TDI在NCO/OH为2.0的条件下反应以制备NCO末端预聚物,除此以外,与(A-1)的合成同样地得到了Mn为2200的氨基甲酸酯丙烯酸酯(B-2)。

[0095] (B-3)

[0096] 使Mn为2000的聚丙二醇(PPG2000)与TDI在NCO/OH为2.0的条件下反应以制备NCO末端预聚物,除此以外,与(A-1)的合成同样地得到了Mn为5400的氨基甲酸酯丙烯酸酯(B-3)。

[0097] (Z-1)

[0098] 使PPG3000与IPDI在NCO/OH为1.5的条件下反应以制备NCO末端预聚物,除此以外,与(B-1)的合成同样地得到了Mn为10800的氨基甲酸酯丙烯酸酯(Z-1)。

[0099] Mn通过使用Waters制的ACQUITY APC RI系统,在以下条件下进行测定:样品浓度:0.2质量% THF溶液、注入量:20 μ L、样品温度:15℃、流动相:THF、有机溶剂用XT柱:粒径2.5 μ m、孔径450Å、柱内径4.6 $\times$ 柱长150mm+粒径2.5 μ m、孔径125Å、柱内径4.6 $\times$ 柱长150mm+粒径1.7 μ m、孔径45Å、柱内径4.6 $\times$ 柱长150mm、柱温:40℃、流速:0.8mL/分钟。

[0100] [次级被覆用的树脂组合物]

[0101] 以表1或表2所示的混合量(质量份)将聚氧化亚烷基单烷基醚化合物、氨基甲酸酯丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)、双酚A的EO加成物二丙烯酸酯(“Viscoat#700HV”)、环氧丙烯酸酯(“Viscoat#540”)、以及2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(Omnirad TPO)混合,从而制作了各实施例和比较例的次级被覆用的树脂组合物。

[0102] (初级被覆用的树脂组合物)

[0103] 将70质量份的氨基甲酸酯丙烯酸酯(Z-1)、19质量份的壬基苯酚聚乙二醇丙烯酸酯(Sartomer制、商品名“SR504”)、10质量份的丙烯酸异冰片酯、1质量份的Omnirad TPO混合,从而得到了初级被覆用的树脂组合物。

[0104] [光纤的制作]

[0105] 将初级被覆用的树脂组合物和次级被覆用的树脂组合物分别涂布在玻璃纤维13的外周面上。接下来,通过照射紫外线使各树脂组合物固化,形成具备初级树脂层14和次级树脂层15的被覆树脂层16,从而制作了光纤10。初级树脂层14的厚度设为35 μ m,次级树脂层15的厚度设为25 μ m。

[0106] (次级树脂层的杨氏模量)

[0107] 将光纤浸渍在丙酮和乙醇的混合溶剂中,仅将被覆树脂层呈筒状拔出。接下来,通过真空干燥除去溶剂后,在23℃的恒温室中进行拉伸试验(拉伸速度为1mm/分钟),将通过2.5%应变的割线式求出的应力除以次级树脂层的截面积,从而求出次级树脂层的杨氏模量。

[0108] (光纤的卷绕异常频率)

[0109] 为了评价光纤的生产性,测定了卷绕异常频率。以1000m/分钟的线速度将光纤进行500km的重绕(50km $\times$ 10卷筒),并使用OTDR(光脉冲试验仪)评价了各卷筒的长度方向上的传输损耗。将测定波长设为1550nm。将点不连续性(Point Discontinuities)超过0.05dB的地方(卷绕异常频率)为5处以下/500km的光纤设为合格。

[0110] [表1]

[0111]

	实施例1	实施例2	比较例1	比较例2
MB-90 (Mn5000)	2	-	-	-
MB-52 (Mn3000)	-	2	-	-
MB-370 (Mn2300)	-	-	-	2
B-2	35	35	35	35
Viscoat#540	20	20	20	20
TPGDA	32	32	34	32
Viscoat#700	10	10	10	10

Omnirad TPO	1	1	1	1
杨氏模量 (MPa)	1060	1060	1080	1060
卷绕异常频率	2	5	24	22

[0112] [表2]

	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	实施 例 9	实施 例 10	实施 例 11	实施 例 12	比较 例 3
A-1	2	-	-	-	0.1	0.3	5	10	2	2	
A-2	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-3	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-
A-4	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-
A-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2
B-1	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-
B-2	35	35	35	35	35	35	35	35	-	-	35
B-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-
Viscoat # 540	20	20	20	20	20	20	20	20	10	40	20
TPGDA	32	32	32	32	33.9	33.7	29	24	19	38	32
Viscoat # 700	10	10	10	10	10	10	10	10	18	-	10
Omnirad TPO	1	1	1	1	1	1	1	1	1	10	1
杨氏模量 (MPa)	1060	1060	1060	1060	1080	1080	900	710	1110	1000	1060
卷绕异常 频率	0	1	2	0	5	2	0	4	0	0	19

[0113] [0114] 符号的说明

[0115] 10 光纤

[0116] 11 芯部

[0117] 12 包层

[0118] 13 玻璃纤维

[0119] 14 初级树脂层

[0120] 15 次级树脂层

[0121] 16 被覆树脂层

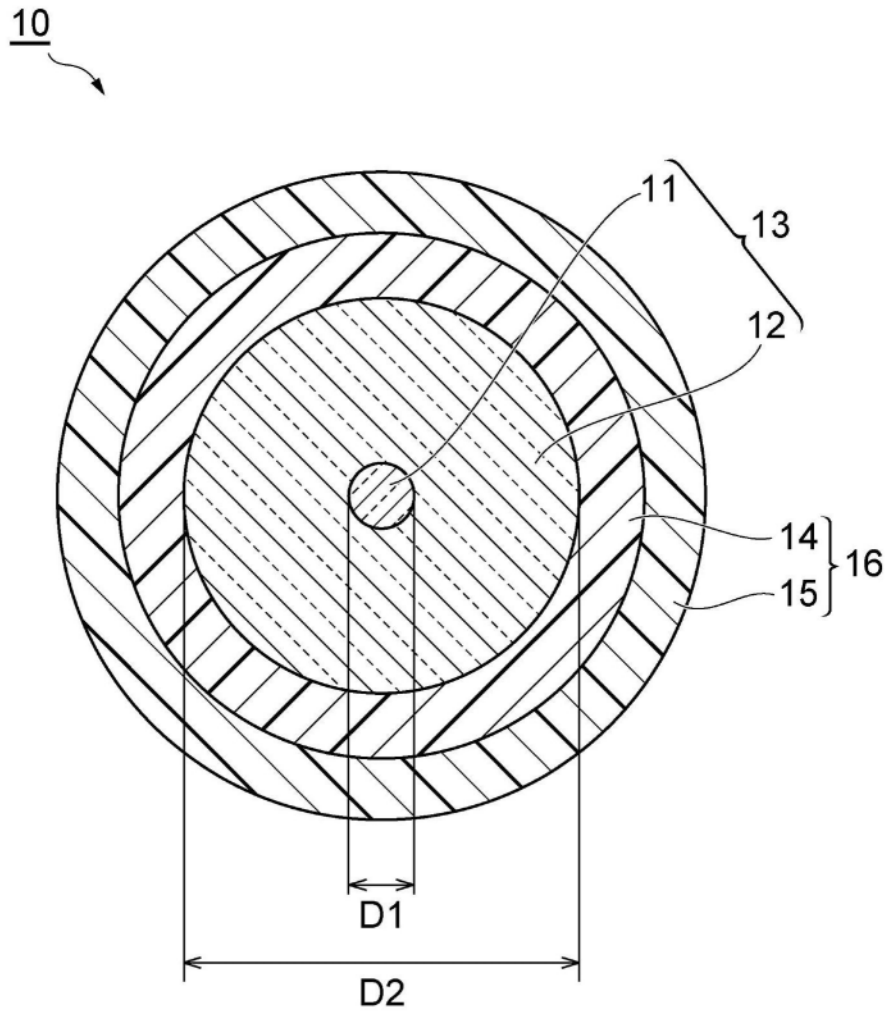


图1