

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-509452

(P2010-509452A)

(43) 公表日 平成22年3月25日(2010.3.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 18/67 (2006.01)	C08G 18/67	2H150
G02B 6/44 (2006.01)	G02B 6/44 301A	4G060
C03C 25/24 (2006.01)	C03C 25/02 B	4J034
C09D 175/16 (2006.01)	C09D 175/16	4J038

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2009-536358 (P2009-536358)	(71) 出願人	503220392
(86) (22) 出願日	平成19年12月13日 (2007.12.13)		ディーエスエム アイビー アセツ ビー・ブイ・
(85) 翻訳文提出日	平成21年5月7日 (2009.5.7)		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
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/025482		
(87) 国際公開番号	W02008/076300	(74) 代理人	100094318
(87) 国際公開日	平成20年6月26日 (2008.6.26)		弁理士 山田 行一
(31) 優先権主張番号	60/874, 722	(74) 代理人	100123995
(32) 優先日	平成18年12月14日 (2006.12.14)		弁理士 野田 雅一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100128381
(31) 優先権主張番号	60/974, 631		弁理士 清水 義憲
(32) 優先日	平成19年9月24日 (2007.9.24)	(74) 代理人	100107456
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 池田 成人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 D1379P光ファイバ上の放射線硬化性一次被覆

(57) 【要約】

光ファイバのための一次被覆として使用するための放射線硬化性被覆、前記被覆を用いて被覆した光ファイバ、および光ファイバを被覆するための方法が、記載され、特許請求されている。その放射線硬化性被覆は、オリゴマー；第一の希釈剤モノマー；第二の希釈剤モノマー；光重合開始剤；抗酸化剤；および接着促進剤を含む放射線硬化性一次被覆組成物であって、前記オリゴマーが、ヒドロキシエチルアクリレート；芳香族イソシアネート；脂肪族イソシアネート；ポリオール；触媒；および重合防止剤；の反応生成物であり、そしてここで、前記オリゴマーが、少なくとも約4000g/molから約15,000g/mol以下までの数平均分子量を有し、ここで、前記放射線硬化性一次被覆組成物の硬化膜が、約-25℃～約-45℃のピークtanデルタTgと、約0.50MPa～約1.2MPaの弾性率とを有する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

放射線硬化性一次被覆組成物であって：

- A) オリゴマー；
- B) 第一の希釈剤モノマー；
- C) 第二の希釈剤モノマー；
- D) 光重合開始剤；
- E) 抗酸化剤；および
- F) 接着促進剤；

を含み、

10

前記オリゴマーが：

- i) ヒドロキシエチルアクリレート；
- ii) 芳香族イソシアネート；
- iii) 脂肪族イソシアネート；
- iv) ポリオール；
- v) 触媒；および
- vi) 重合防止剤；

の反応生成物であり、

前記オリゴマーが、少なくとも約4000 g/molから約15,000 g/mol以下までの数平均分子量を有し、そして

20

前記触媒が、ジブチルスズジラウレート；金属カルボキシレート、非限定的に挙げれば、たとえば、オルガノビスマス触媒たとえばビスマスネオデカノエート、CAS 34364-26-6；亜鉛ネオデカノエート、CAS 27253-29-8；ジルコニウムネオデカノエート、CAS 39049-04-2；および亜鉛2-エチルヘキサノエート、CAS 136-53-8；スルホン酸、非限定的に挙げれば、たとえばドデシルベンゼンスルホン酸、CAS 27176-87-0；およびメタンスルホン酸、CAS 75-75-2；アミノまたは有機塩基触媒、非限定的に挙げれば、たとえば、1,2-ジメチルイミダゾール、CAS 1739-84-0；およびジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、CAS 280-57-9(強塩基)；およびトリフェニルホスフィン；ジルコニウムおよびチタンのアルコキシド、非限定的に挙げれば、たとえばジルコニウムブトキシド、(テトラブチルジルコネート) CAS 1071-76-7；およびチタンブトキシド(テトラブチルチタネート) CAS 5593-70-4；ならびにイオン性液状ホスホニウム、イミダゾリウム、およびピリジニウム塩、非限定的に挙げれば、たとえば、トリヘキシル(テトラデシル)ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、CAS No. 374683-44-0；1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート、CAS No. 284049-75-8；およびN-ブチル-4-メチルピリジニウムクロリド、CAS No. 125652-55-3；およびテトラデシル(トリヘキシル)ホスホニウムからなる群から選択され、

30

前記放射線硬化性一次被覆組成物の硬化膜が、約-25℃～約-45℃のピークtanデルタTgと、約0.50MPa～約1.2MPaの弾性率とを有する、放射線硬化性一次被覆組成物。

40

【請求項2】

光ファイバを被覆するための方法であって、

- a) ガラス線引タワーを運転してガラス光ファイバを製造する工程と；
 - b) 請求項1に記載の放射線硬化性一次被覆組成物を用いて前記ガラス光ファイバを被覆する工程と
- を含む方法。

【請求項3】

前記ガラス線引タワーを、約750メートル/分～約2100メートル/分の間の線速度で運転する、請求項2に記載の方法。

50

【請求項 4】

第一および第二の層を用いて被覆された線材であって、
前記第一の層が、前記線材の外側表面と接触状態にある、請求項 1 に記載の硬化された放射線硬化性一次被覆であり、前記第二の層が、前記一次被覆の外側表面と接触状態にある、硬化された放射線硬化性二次被覆であり、
前記線材の上の硬化された一次被覆が、最初の硬化後と、85℃、相対湿度 85% で 1 ヶ月間エージングさせた後には以下の性質：

A) % R A U : 約 84% ~ 約 99% ;

B) インサイチュ弾性率 : 約 0.15 MPa ~ 約 0.60 MPa の間 ; および

C) チューブ T g : 約 -25℃ ~ 約 -55℃

を有する、線材。

10

【請求項 5】

第一および第二の層を用いて被覆された光ファイバであって、
前記第一の層が、前記光ファイバの外側表面と接触状態にある、請求項 1 に記載の硬化された放射線硬化性一次被覆であり、前記第二の層が、前記一次被覆の外側表面と接触状態にある、硬化された放射線硬化性二次被覆であり、
前記光ファイバの上の硬化された一次被覆が、最初の硬化後と、85℃、相対湿度 85% で 1 ヶ月間エージングさせた後には以下の性質：

A) % R A U : 約 84% ~ 約 99% ;

B) インサイチュ弾性率 : 約 0.15 MPa ~ 約 0.60 MPa の間 ; および

C) チューブ T g : 約 -25℃ ~ 約 -55℃

を有する、光ファイバ。

20

【請求項 6】

前記触媒が、ジブチルスズジラウレートおよびオルガノビスマス触媒たとえば、ビスマスネオデカノエート ; 亜鉛ネオデカノエート ; ジルコニウムネオデカノエート ; 亜鉛 2-エチルヘキサノエート ; ならびにテトラデシル (トリヘキシル) ホスホニウムクロリドからなる群から選択される、請求項 1 に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項 7】

前記触媒がジブチルスズジラウレートである請求項 6 に記載の放射線硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

[関連出願の相互参照]

本特許出願は、以下の出願に対する優先権を主張するものである：同時係属中の米国仮特許出願第 60/874,722 号明細書、「P ラディエーション・キュラブル・プライマリー・コーティング・オン・オプティカル・ファイバ (P Radiation Curable Primary Coating on Optical Fiber)」(出願日 2006 年 12 月 14 日) (この特許を参照により本明細書に援用する)、および同時係属中の米国仮特許出願第 60/974,631 号明細書、「P ラディエーション・キュラブル・プライマリー・コーティング・オン・オプティカル・ファイバ (P Radiation Curable Primary Coating on Optical Fiber)」(出願日 2007 年 9 月 24 日) (この特許を参照により本明細書に援用する)。

40

【0002】

[技術分野]

本発明は、光ファイバのための一次被覆として使用するための放射線硬化性被覆、前記被覆を用いて被覆された光ファイバ、ならびに被覆された光ファイバを調製するための方法に関する。

【0003】

[背景技術]

50

光ファイバは、典型的には、2層以上の放射線硬化性被覆を用いて被覆される。それらの被覆は、典型的には、光ファイバに対して液状の形態で適用され、次いで放射線に暴露させて硬化させる。被覆を硬化させるために使用可能な放射線のタイプは、そのような被覆の1種または複数の放射線硬化性成分の重合を開始させることが可能なものとするべきである。そのような被覆を硬化させるのに好適な放射線は周知であって、紫外光線（以後「UV」）および電子ビーム（「EB」）が含まれる。被覆された光ファイバを調製するのに使用される被覆を硬化させるための好ましい放射線のタイプはUVである。

【0004】

光ファイバに直接接触する被覆は一次被覆と呼ばれ、その一次被覆を覆う被覆は二次被覆と呼ばれる。光ファイバを、放射線硬化性被覆をする当業者には、一次被覆が、二次被覆よりも軟らかであるのが有利であることは公知である。この配列をとることにより有利となるのは、マイクロベンドに対する抵抗性が向上することである。

【0005】

上述した光ファイバのための一次被覆に使用するのに好適な放射線硬化性被覆には以下のものが含まれる。

【0006】

中国特許出願公開第CN16515331号明細書の「ラディエーション・ソリディフィケーション・ペイント・アンド・イツ・アプリケーション（Radiation Solidification Paint and Its Application）」（出願人：Shanghai Feikai Photoelectric）、発明者：Jibing LinおよびJinshan Zhang）には、オリゴマー、活性希釈剤、光重合開始剤、熱安定剤、選択的接着促進剤を含む放射線硬化性についての記述と特許請求があるが、ここで、そのオリゴマーの含量が20%～70%の間（重量基準、以下同様）、その他の成分の含量が30%～80%の間であり、そのオリゴマーが、（メタ）アクリレート化ポリウレタンオリゴマー、または（メタ）アクリレート化ポリウレタンオリゴマーと（メタ）アクリレート化エポキシオリゴマーとの混合物であり；ここで前記（メタ）アクリレート化ポリウレタンオリゴマーは、少なくとも以下の物質を使用して調製される：

- （1）ポリウレタンポリオール、ポリアミドポリオール、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、炭化水素ポリオール、ポリシロキサンポリオール、同種または異種の2種以上のポリオールの混合物から選択される1種のポリオール；
- （2）ジイソシアネートまたはポリイソシアネートの2種以上の混合物；
- （3）イソシアネートと反応することが可能な1個のヒドロキシルを含む（メタ）アクリレート化合物。

【0007】

中国特許出願公開第CN16515331号明細書の実施例3は、この公開特許出願の中で、放射線硬化性一次被覆として使用するのに適した放射線硬化性被覆の合成が記載されている唯一の実施例である。実施例3で合成された被覆は、1.6MPaの弾性率を有している。

【0008】

論文の「UV-キュアド・ポリウレタン-アクリリック・コンポジションズ・アズ・ハード・エクスターナル・レイヤーズ・オブ・トゥーレイヤー・プロテクティブ・コーティングズ・フォア・オプティカル・ファイバズ（UV-CURED POLYURETHANE-ACRYLIC COMPOSITIONS AS HARD EXTERNAL LAYERS OF TWO-LAYER PROTECTIVE COATINGS FOR OPTICAL FIBRES）」（著者：W. Podkoscienly）およびB. Tarasiuk）、Polim. Tworz. Wielk、第41巻、第7/8号、p. 448～55、1996（NDN-131-0123-9398-2）にはUV硬化されたウレタン-アクリルオリゴマーの合成の最適化ならびにそれらの光ファイ

10

20

30

40

50

バのためのハード保護被覆としての使用に関する検討が記載されている。ポーランド製のオリゴエーテロール、ジエチレングリコール、トルエンジイソシアネート（アイゾシン（Izocyn）T-80）およびイソホロンジイソシアネートに加えて、ヒドロキシエチルおよびヒドロキシプロピルメタクリレートを使用して合成が行われた。活性希釈剤（ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートおよび1,4-ブタンジオールアクリレート、またはそれらの混合物）および光重合開始剤としての2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、重合活性二重結合を有するこれらのウレタン-アクリルオリゴマーに添加した。その組成物に、酸素が存在しない雰囲気下でUV照射した。それらの組成物のIRスペクトルを記録し、いくつかの物理的および化学的および機械的性質（密度、分子量、温度の関数としての粘度、屈折率、ゲル含量、ガラス転移温度、ショアー硬度、ヤング率、引張強さ、破断時伸び、耐熱性、および水蒸気拡散係数）を、硬化前後に求めた。

10

【0009】

論文の「プロパティーズ・オブ・ウルトラバイオレット・キュラブル・ポリウレタン-アクリレーツ（PROPERTIES OF ULTRAVIOLET CURABLE POLYURETHANE-ACRYLATES）」（著者：M. コシバ（M. Koshiba）、K. K. S. ホワン（K. K. S. Hwang）、S. K. フォリー（S. K. Foley）、D. J. ヤルッソ（D. J. Yarusso）、およびS. L. クーパー（S. L. Cooper）、ジャーナル・オブ・マテリアル・サイエンス（J. Mat. Sci.）、17、No. 5、1982年5月、p. 1447~58（NDN-131-0063-1179-2））には、イソホロンジイソシアネートおよびTDIをベースとするUV硬化されたポリウレタン-アクリレートの化学構造と物理的性質の間の関係についてなされた研究が記載されている。ソフトセグメント分子量と架橋剤を変化させて、その2種の系を調製した。動的機械試験結果から、ソフトセグメント分子量に依存して、1相または2相物質が得られるであろうことが判明した。後者が増える程、そのポリオールのT_gは低温側にシフトした。N-ビニルピロリドン（NVP）またはポリエチレングリコールジアクリレート（PEGDA）のいずれかの使用量を増やすと、ヤング率および極限引張強さが増大した。NVP架橋によって2相物質の中の靱性が向上し、高温T_gピークをより高い温度へとシフトさせたが、PEGDAではそれらの効果は認められなかった。その二つの系の引張物性は、一般的には、同等であった。

20

30

【0010】

典型的には、光ファイバ上で使用するための放射線硬化性被覆の製造においては、イソシアネートを使用してウレタンオリゴマーを製造する。多くの文献、たとえば米国特許第7,135,229号明細書「ラディエーション-キュラブル・コーティング・組成物（RADIATION-CURABLE COATING COMPOSITION）」（発行：2006年11月14日、出願人DSM・IP・アセッツ・B.V.（DSM IP Assets B.V.））の、第7カラム、第10~32行には、当業者にウレタンオリゴマーの合成法を示す、以下のような教示がある：その発明の組成物の製造において使用するのに好適なポリイソシアネートは、脂肪族、脂環族または芳香族のいずれであってもよく、たとえば以下のものが挙げられる：ジイソシアネートたとえば、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルフェニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,6-ヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシル）イソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ビス（2-イソシアネート-エチル）フマレート、6-イソプロピル-1,3-フェニルジイソシアネート、4-ジフェニルプロパンジイソシアネート、リシンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、

40

50

水素化キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、および 2, 5 (または 6) -ビス (イソシアナトメチル) -ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン。これらのジイソシアネートの中では、2, 4-トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、およびメチレンビス (4-シクロヘキシルイソシアネート) が特に好ましい。これらのジイソシアネート化合物は、個別に使用することも、2 種以上の組合せで使用することもできる。

【0011】

現在、多くの一次被覆が入手可能ではあるが、既存の被覆に関して、改良された製造および／または性能を与える新規な一次被覆が得られれば望ましい。

【0012】

[発明の概要]

本明細書において特許請求される発明の第一の態様は、放射線硬化性一次被覆組成物であるが、

それには

- A) オリゴマー；
- B) 第一の希釈剤モノマー；
- C) 第二の希釈剤モノマー；
- D) 光重合開始剤；
- E) 抗酸化剤；および
- F) 接着促進剤；

が含まれるが、

ここで、前記オリゴマーが、

- i) ヒドロキシエチルアクリレート；
- ii) 芳香族イソシアネート；
- iii) 脂肪族イソシアネート；
- iv) ポリオール；
- v) 触媒；および
- vi) 重合防止剤の反応生成物であり、そして

前記触媒が、ジブチルスズジラウレート；金属カルボキシレート、非限定的に挙げれば、たとえば、オルガノビスマス触媒たとえばビスマスネオデカノエート、CAS 34364-26-6；亜鉛ネオデカノエート、CAS 27253-29-8；ジルコニウムネオデカノエート、CAS 39049-04-2；および亜鉛 2-エチルヘキサノエート、CAS 136-53-8；スルホン酸、非限定的に挙げれば、たとえばドデシルベンゼンスルホン酸、CAS 27176-87-0；およびメタンスルホン酸、CAS 75-75-2；アミノまたは有機塩基触媒、非限定的に挙げれば、たとえば、1, 2-ジメチルイミダゾール、CAS 1739-84-0；およびジアザビスクロ [2. 2. 2] オクタン、CAS 280-57-9；およびトリフェニルホスフィン；ジルコニウムおよびチタンのアルコキシド、非限定的に挙げれば、たとえばジルコニウムブトキシド、(テトラブチルジルコネート) CAS 1071-76-7；およびチタンブトキシド (テトラブチルチタネート) CAS 5593-70-4；ならびにイオン性液状ホスホニウム、イミダゾリウム、およびピリジニウム塩、非限定的に挙げれば、たとえば、トリヘキシル (テトラデシル) ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、CAS No. 374683-44-0；1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート、CAS No. 284049-75-8；および N-ブチル-4-メチルピリジニウムクロリド、CAS No. 125652-55-3；およびテトラデシル (トリヘキシル) ホスホニウムからなる群から選択され、

ここで、前記オリゴマーが、少なくとも約 4000 g/mol から約 15, 000 g/mol 以下までの数平均分子量を有し、そして

ここで、前記放射線硬化性一次被覆組成物の硬化膜が、約 -25℃～約 -45℃ のピーク $\tan \delta$ と、約 0.50 MPa～約 1.2 MPa の弾性率とを有する。

10

20

30

40

50

【0013】

特許請求の範囲に記載の本発明の第二の態様は、光ファイバを被覆するための方法であって、

- a) ガラス線引タワーを運転してガラス光ファイバを製造する工程と；
- b) 特許請求の範囲に記載の本発明の第一の態様の放射線硬化性一次被覆組成物を用いて前記ガラス光ファイバを被覆させる工程と；
- c) 前記放射線硬化性一次被覆組成物を放射線に接触させて前記被覆を硬化させる工程とを含む方法である。

【0014】

特許請求の範囲に記載の本発明の第三の態様は、光ファイバを被覆するための方法であって、

- a) ガラス線引タワーを、約750メートル／分～約2100メートル／分の間の線速度で運転して、ガラス光ファイバを製造する工程と；
- b) 特許請求の範囲に記載の本発明の第一の態様の放射線硬化性一次被覆組成物を用いて前記ガラス光ファイバを被覆させる工程とを含む方法である。

【0015】

本明細書において特許請求される発明の第四の態様は、第一および第二の層を用いて被覆された線材であって、ここで、その第一の層が、線材の外側表面と接触状態にある、特許請求の範囲に記載の本発明の、硬化された放射線硬化性一次被覆であり、その第二の層が、その一次被覆の外側表面と接触状態にある、市販されている放射線硬化性二次被覆であり、

その線材の上の硬化された一次被覆が、最初の硬化後と、85℃、相対湿度85%で1ヶ月間エージングさせた後には以下の性質：

- A) %RAU：約84%～約99%；
 - B) インサイチュ弾性率：約0.15MPa～約0.60MPaの間；および
 - C) チューブTg：約-25℃～約-55℃
- を有する。

【0016】

本明細書において特許請求される発明の第五の態様は、第一および第二の層を用いて被覆された光ファイバであるが、ここで、その第一の層が、光ファイバの外側表面と接触状態にある、特許請求の範囲に記載の本発明の、硬化された放射線硬化性一次被覆であり、その第二の層が、その一次被覆の外側表面と接触状態にある、硬化された放射線硬化性二次被覆であり、

その光ファイバの上の硬化された一次被覆が、最初の硬化後と、85℃、相対湿度85%で1ヶ月間エージングさせた後には以下の性質：

- A) %RAU：約84%～約99%；
 - B) インサイチュ弾性率：約0.15MPa～約0.60MPaの間；および
 - C) チューブTg：約-25℃～約-55℃
- を有する。

【0017】

[発明の詳細な説明]

本特許出願の全体を通して、以下の略称は、次に示される意味を有する。

【0018】

10

20

30

40

【表 1】

A-189	γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ゼネラルエレクトリック (General Electric)から入手可能
BHT	2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、フィッツケム(Fitz Chem)から入手可能
CAS	ケミカル・アブストラクト(Chemical Abstracts)登録番号を表す
DBTDL	ジブチルスズジラウレート、OMG・アメリカズ(OMG Americas)から入手可能
SR504D	エトキシ化ノルフェノール、サートマー (Sartomer)から入手可能
HEA	ヒドロキシエチルアクリレート、BASF から入手可能
イルガノックス (Irganox)1035	チオジエチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)、チバ(Ciba)から入手可能
P2010	ポリプロピレングリコール(2000 MW)、BASFから入手可能
IPDI	イソホロンジイソシアネート、バイエル(Bayer)から入手可能
TDI	80%の 2,4-トルエンジイソシアネートおよび 20%の 2,6-トルエンジイソシアネートの混合物、バイエルから入手可能
フォトマー (Photomer) 4066	エトキシ化ノルフェノールアクリレート、コグニス(Cognis)から入手可能
イルガキュア (Irgacure)819	フェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド、チバから入手可能
SR306	トリプロピレングリコールジアクリレート、サートマーから入手可能

10

20

【0019】

一つの態様において、本発明は、以下のものを含む放射線硬化性一次被覆組成物を提供するが：

- A) オリゴマー；
- B) 第一の希釈剤モノマー；
- C) 第二の希釈剤モノマー；
- D) 光重合開始剤；
- E) 抗酸化剤；および
- F) 接着促進剤；

ここで、前記オリゴマーが：

- i) ヒドロキシエチルアクリレート；
- i i) 芳香族イソシアネート；
- i i i) 脂肪族イソシアネート；
- i v) ポリオール；
- v) 触媒；および
- v i) 重合防止剤；

の反応生成物であり、

ここで、前記触媒が、ジブチルスズジラウレート；金属カルボキシレート、非限定的に挙げれば、たとえば、オルガノビスマス触媒たとえばビスマスネオデカノエート、CAS 34364-26-6；亜鉛ネオデカノエート、CAS 27253-29-8；ジルコニウムネオデカノエート、CAS 39049-04-2；および亜鉛2-エチルヘキサノエート、CAS 136-53-8；スルホン酸、非限定的に挙げれば、たとえばドデシルベンゼンスルホン酸、CAS 27176-87-0；およびメタンスルホン酸、CAS 75-75-2；アミノまたは有機塩基触媒、非限定的に挙げれば、たとえば、1，2-ジメチ

30

40

50

ルイミダゾール、CAS 1739-84-0；およびジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、CAS 280-57-9(強塩基)；およびトリフェニルホスフィン；ジルコニウムおよびチタンのアルコキシド、非限定的に挙げれば、たとえばジルコニウムブトキシド、(テトラブチルジルコネート)CAS 1071-76-7；およびチタンブトキシド(テトラブチルチタネート)CAS 5593-70-4；ならびにイオン性液状ホスホニウム、イミダゾリウム、およびピリジニウム塩、非限定的に挙げれば、たとえば、トリヘキシル(テトラデシル)ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、CAS No. 374683-44-0；1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート、CAS No. 284049-75-8；およびN-ブチル-4-メチルピリジニウムクロリド、CAS No. 125652-55-3；およびテトラデシル(トリヘキシル)ホスホニウムからなる群から選択され、

ここで、前記オリゴマーが、少なくとも約4000g/molから約15,000g/mol以下までの数平均分子量を有し、

ここで、前記放射線硬化性一次被覆組成物の硬化膜が、約-25℃～約-45℃のピークtanデルタTgと、約0.50MPa～約1.2MPaの弾性率とを有する。

【0020】

本発明のオリゴマーは、(メタ)アクリレート基、ウレタン基、および主鎖を含む、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」という用語には、アクリレートのみならず、メタクリレート官能性も含まれる。主鎖は、ポリオールを使用することから導入され、ポリオールをジイソシアネート、ならびにヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、好ましくはヒドロキシエチルアクリレートと反応させる。

【0021】

そのオリゴマーは、アクリレート(たとえば、HEA)を、芳香族イソシアネート(たとえば、TDI)および脂肪族イソシアネート(たとえば、IPDI)；ポリオール(たとえば、P2010)；触媒(たとえば、DBTDL)；および重合防止剤(たとえば、BHT)と共に反応させることによって調製するのが望ましい。

【0022】

芳香族および脂肪族イソシアネートは周知であって、市販されている。好適な芳香族イソシアネートは、80%の2,4-トルエンジイソシアネートと20%の2,6-トルエンジイソシアネート、TDIの混合物であり、それに対して好適な脂肪族イソシアネートは、イソホロンジイソシアネート、IPDIである。

【0023】

そのオリゴマーを調製する場合には、そのイソシアネート成分は、すべてオリゴマー混合物の重量パーセントを基準にして、約1～約25重量%、望ましくは約1.5～約20重量%、好ましくは約2～約15重量%の範囲の量で、オリゴマー反応混合物に添加してもよい。

【0024】

望ましくは、そのイソシアネートが、脂肪族イソシアネートを芳香族イソシアネートよりも多く含んでいるようにすべきである。より望ましくは、脂肪族イソシアネート対芳香族イソシアネートの比率が、約2～7:1から、好ましくは約3～6:1から、最も好ましくは約3～5:1からである。

【0025】

オリゴマーの調製においては、各種のポリオールを使用することができる。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などである。それらのポリオールは、別々に使用しても、あるいは2種以上の組合せで使用してもよい。それらのポリオールの構造単位を重合させる方法には何も特別な制限はなく、ランダム重合、ブロック重合、またはグラフト重合のいずれを用いてもよい。P2010(BASF)を使用するのが好ましい。

【0026】

オリゴマーを調製する場合には、ポリオール成分をオリゴマー反応混合物に対して、各種好適な量、すべてオリゴマー混合物の重量パーセントを基準にして望ましくは約20～約80重量%、より望ましくは約30～約70重量%、好ましくは約40～約60重量%の範囲の量で添加してもよい。

【0027】

オリゴマーを調製する際に使用するのに適したポリオールの数平均分子量は、約500～約8000、望ましくは約750～約6000、好ましくは約1000～約4000の範囲としてもよい。

【0028】

そのオリゴマーを調製する際に有用なアクリレート成分は各種好適なタイプのものであってよいが、望ましくはヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、好ましくはヒドロキシエチルアクリレート（HEA）である。オリゴマーを調製する場合には、そのアクリレート成分をオリゴマー反応混合物に各種適切な、すべて、オリゴマー反応剤混合物の重量を基準にして、望ましくは約0.5～約5重量%、より望ましくは約0.7～約3重量%、好ましくは約1～約2重量%の量で添加してもよい。

【0029】

そのオリゴマーを得る反応においては、ウレタン化触媒を使用してもよい。好適な触媒は当業者には周知であり、以下のものからなる群から選択される1種または複数のものでよい：ジブチルスズジラウレート（DBTDLと略す）；金属カルボキシレート、非限定的に挙げれば、たとえば、オルガノビスマス触媒たとえばビスマスネオデカノエート、CAS 34364-26-6；亜鉛ネオデカノエート、CAS 27253-29-8；ジルコニウムネオデカノエート、CAS 39049-04-2、亜鉛2-エチルヘキサノエート、CAS 136-53-8；スルホン酸、非限定的に挙げれば、たとえばドデシルベンゼンスルホン酸、CAS 27176-87-0；メタンスルホン酸、CAS 75-75-2；アミノまたは有機塩基触媒、非限定的に挙げれば、たとえば、1,2-ジメチルイミダゾール、CAS 1739-84-0（極めて弱い塩基）およびジアザビシクロオクタン（AKA DABCO）、CAS 280-57-9（強塩基）；トリフェニルホスフィン（TPP）；ジルコニウムおよびチタンのアルコキシド、非限定的に挙げれば、たとえばジルコニウムブトキシド（テトラブチルジルコネート）CAS 1071-76-7およびチタンブトキシド（テトラブチルチタネート）CAS 5593-70-4；ならびにイオン性液状ホスホニウム塩、コスキャット（Coscat）83（オルガノビスマス触媒、コスケム（CosChem）から入手能）、サイフォス・イル（Cypnosil）101（テトラデシル（トリヘキシル）ホスホニウムクロリド）。好適な触媒はDBTDLおよびコスキャット83である。最も好ましい触媒はDBTDLである。

【0030】

触媒は遊離状態、可溶性状態および均質状態のいずれでも使用してよいし、あるいはそれらを不活性薬剤たとえばシリカゲルもしくはジビニル架橋強度架橋樹脂につなぎとめて、不均質な状態で使用し、オリゴマー合成が完了したところで濾過してもよい。

【0031】

そのオリゴマーを調製する場合には、触媒成分をオリゴマー反応混合物に対して、各種適切な量、すべて、オリゴマー反応剤混合物の重量を基準にして、望ましくは約0.01～約0.1重量%、より望ましくは約0.01～約0.05重量%の量で添加してもよい。

【0032】

オリゴマーを調製する際に、重合防止剤もまた使用される。この成分は、オリゴマーの合成および貯蔵の間にアクリレートが重合するのを防止するのに役立つ。当業者には各種の多くの市販されている重合防止剤が公知であって、オリゴマーの調製の際に使用することができる。特許請求の範囲に記載の本発明の一つの実施態様においては、その重合防止剤がBHTである。

【0033】

オリゴマーを調製する場合には、重合禁止剤成分をオリゴマー反応混合物に対して、各種適切な量、すべて、オリゴマー反応剤混合物の重量を基準にして、望ましくは約 0.02～約 0.2 重量%、より望ましくは約 0.05～約 0.10 重量%の量で添加してもよい。

【0034】

オリゴマーの調製は、各種適切なプロセスによって行わせてよいが、好ましくは、イソシアネート、ポリオールおよび重合防止剤成分を混合してから、それに触媒を添加することによって進行させる。次いでその混合物を加熱し、反応を完了させるのがよい。次いで、アクリレート（たとえば、HEA）を添加してよく、その混合物を反応が完了するまで加熱する。一般的には、オリゴマーの反応は、約 10℃～約 90℃、好ましくは約 30℃～約 85℃の温度で実施する。

10

【0035】

本明細書において特許請求される発明の一つの実施態様では、少なくとも約 4000 g/mol の数平均分子量を有するオリゴマーが含まれる。本明細書において特許請求される発明の一つの実施態様では、少なくとも約 5000 g/mol の数平均分子量を有するオリゴマーが含まれる。本明細書において特許請求される発明の一つの実施態様では、少なくとも約 6000 g/mol の数平均分子量を有するオリゴマーが含まれる。

【0036】

本明細書において特許請求される発明の実施態様では、約 15,000 g/mol 以下の数平均分子量を有するオリゴマーが含まれる。本明細書において特許請求される発明の実施態様では、約 10,000 g/mol 以下の数平均分子量を有するオリゴマーが含まれる。本明細書において特許請求される発明の実施態様では、約 9000 g/mol 以下の数平均分子量を有するオリゴマーが含まれる。

20

【0037】

一次被覆オリゴマーの数平均分子量は、望ましくは約 5000～約 10,000、より望ましくは約 6000～約 9000、好ましくは約 7000～約 8000 の範囲である。

【0038】

オリゴマーが調製されたら、放射線硬化性組成物を調製することができる。硬化可能な組成物中でのオリゴマーの量は、目的とする性質に応じて変化させてよいが、放射線硬化性組成物の重量パーセントを基準にして望ましくは約 20～約 80 重量%、より望ましくは約 30～約 70 重量%、好ましくは約 40～約 60 重量%とする。

30

【0039】

その硬化可能な組成物に、複数の反応性モノマー希釈剤を添加してもよいが、そのような希釈剤は、当業者には周知である。各種の希釈剤が当業者には公知であり、オリゴマーの調製において使用できるが、そのようなものとしては以下のものが挙げられる（これらに限定される訳ではない）：アルコキシル化アルキル置換されたフェノールアクリレート、たとえばエトキシル化ノニルフェノールアクリレート（ENPA）、プロポキシル化ノニルフェノールアクリレート（PNPA）、ビニルモノマーたとえば、ビニルカプロラクタム（nVC）、イソデシルアクリレート（IDA）、（2-）エチルーヘキシルアクリレート（EHA）、ジエチレングリコールエチルーヘキシルアクリレート（DEGEHA）、イソボルニルアクリレート（IBOA）、トリプロピレングリコールジアクリレート（TPGDA）、ヘキサンジオールジアクリレート（HDDA）、トリメチロールプロパントリアクリレート（TMPTA）、アルコキシル化トリメチロールプロパントリアクリレート、およびアルコキシル化ビスフェノールAジアクリレートたとえば、エトキシル化ビスフェノールAジアクリレート（EO-BPADA）、フォトマー 4066、SR504D、および SR306。SR504D ならびに／またはフォトマー 4066（第一の希釈剤）および SR306（第二の希釈剤）の混合物を希釈剤成分として使用するのが好ましい。

40

【0040】

硬化可能な組成物中での希釈剤の全量は、目的とする性質に応じて変化させてよいが、

50

放射線硬化性組成物の重量パーセントを基準にして望ましくは約20～約80重量%、より望ましくは約30～約70重量%、好ましくは約40～約60重量%とする。希釈剤成分には、望ましくは、第一の希釈剤を第二の希釈剤に対して過剰に含む、すなわち約20～80：1、望ましくは約40～60：1とする。

【0041】

硬化可能な組成物には、望ましくは、1種または複数の光重合開始剤を含んでいてもよい。そのような成分は当業者には周知である。存在させるならば、その光重合開始剤は、硬化可能な組成物の約0.2重量%～約5重量%、好ましくは約0.5重量%～約3重量%の範囲の量で含まれるようにするべきである。好適な光重合開始剤は、イルガキュア819である。

10

【0042】

硬化可能な組成物において使用可能なさらなる成分は、抗酸化剤である。そのような成分もまた当業者には周知である。存在させるならば、その抗酸化剤成分は、硬化可能な組成物の約0.1～約2重量%、望ましくは約0.25～約0.75重量%の範囲の量で存在させるのがよい。抗酸化剤がイルガノックス1035であるのが好ましい。

【0043】

硬化可能な組成物中に含まれているのが望ましいまた別な成分は接着促進剤であるが、これはその名が示す通り、硬化された被覆の光ファイバへの接着性を向上させる。そのような成分は当業者には周知である。存在させるならば、その接着促進剤は、硬化可能な組成物の約0.2重量%～約2重量%、望ましくは約0.8～約1.0重量%の範囲の量で存在させるのがよい。接着促進剤がA-189であれば好ましい。

20

【0044】

前述の成分を相互に混合して、放射線硬化性被覆を得ることができる。オリゴマー、希釈剤モノマー、光重合開始剤、および抗酸化剤を混合し、70℃で約1時間加熱して粉体状の原料を溶解させるのが望ましい。次いで、温度を下げて55℃を超えないようにして、接着促進剤を添加し、それらの成分を約30分間混合する。

【0045】

以下の実施例を、本明細書において特許請求される放射線硬化性一次被覆組成物を説明するために提供する。すべての量は、全放射線硬化性組成物の重量パーセントを基準として計算したものである。

30

【0046】

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	
<u>一次被覆オリゴマー</u>				
アクリレート(HEA)	1.41	1.61	1.54	
芳香族イソシアネート(TDI)	1.05	1.20	1.15	
脂肪族イソシアネート(IPDI)	4.71	4.68	5.13	
ポリオール(P2010)	42.24	42.40	46.07	
触媒(コスキャット 83)	0.03	0.03	0.03	
重合防止剤(BHT)	0.08	0.08	0.08	10
	49.50	50.00	54.00	
<u>放射線硬化性被覆組成物</u>				
第一の希釈剤(フォトマー4066)	47.00	46.40	41.90	
第二の希釈剤(SR306)	1.00	0.80	1.00	
光重合開始剤(チバキュア(Chivacure)TPO)	1.10	1.40	1.70	
抗酸化剤(イルガキュア 1035)	0.50	0.50	0.50	
接着促進剤(A-139)	0.90	0.90	0.90	
	100.00	100.00	100.00	20
<u>実施例 4 実施例 5 実施例 6</u>				
<u>一次被覆オリゴマー</u>				
アクリレート(HEA)	1.84	1.48	1.54	
芳香族イソシアネート(TDI)	1.38	1.11	1.15	
脂肪族イソシアネート(IPDI)	5.28	4.94	5.13	
ポリオール(P2010)	47.40	44.38	46.07	
触媒(DBTDL)	0.03	0.03	0.03	
重合防止剤(BHT)	0.08	0.08	0.08	
	56.00	52.00	54.00	30
<u>放射線硬化性被覆組成物</u>				
第一の希釈剤(フォトマー4066)	40.90	44.50	41.90	
第二の希釈剤(SR306)	0.95	1.00	1.00	
光重合開始剤(チバキュア TPO)	1.70	1.40	1.70	
光重合開始剤(イルガキュア 819)	--	1.10	--	
抗酸化剤(イルガキュア 1035)	0.50	0.50	0.50	
接着促進剤(A-139)	0.90	0.90	0.90	
	100.00	100.00	100.00	40

【0047】

本明細書において特許請求される発明の一次被覆を以下においてはP一次被覆と呼ぶこととする。

【0048】

一次被覆を調製した後で、光ファイバの表面上に直接それを適用してよい。線引は、ウェットオンドライ・モードまたはウェットオンウェット・モードのいずれかを用いて実施する。ウェットオンドライ・モードとは、液状の一次被覆をウェットで適用し、次いで放射線を照射してその液状の一次被覆を硬化させて線材上の固体層とすることを意味している。一次被覆を硬化させた後に、二次被覆を適用し、次いで同様にして硬化させる。ウェ

ットオンウェット・モードとは、液状の一次被覆をウェットで適用し、次いで二次被覆をウェットで適用し、次いで一次被覆と二次被覆の両方を硬化させる。

【0049】

硬化させるために適用される好ましい放射線は紫外線である。

【0050】

二次被覆が着色せずにクリアであるならば、インキ被覆層をその上に適用してもよい。二次被覆が着色しているならば、インキ被覆層は、典型的には二次被覆の上には適用しない。インキ被覆が適用されるか否かに関わらず、複数の被覆されたファイバを隣り合わせてリボンアセンブリーの中に並べ、それに対して放射線硬化性マトリックス被覆を適用して、複数のファイバをそのリボンアセンブリーの中で所定の位置に固定するのが、一般的な方法である。

10

【0051】

[実施例]

[引張強さ、伸びおよび弾性率の試験方法]

硬化させた膜サンプルの引張物性（引張強さ、破断時伸びパーセント、および弾性率）は、インストロン（Instron）モデル4201万能試験機を使用して求める。フュージョン（Fusion）UV処理機を使用して、材料の75- μm 膜を硬化させることによって、試験のためのサンプルを調製する。サンプルは、窒素雰囲気中1.0 J/cm²で硬化させる。幅0.5インチ、長さ5インチの試験片を、その膜から切り出す。それぞれの試験片の正確な厚みを、マイクロメーターを用いて測定する。

20

【0052】

比較的に軟らかい被覆（たとえば、弾性率が約10 MPa未満のもの）の場合には、被覆をドローダウンし、ガラスプレートの上で硬化させ、そのガラスプレートからメスを用いて個々の試験片を切り出す。インストロンで2ポンドのロードセルを用い、弾性率は、応力-歪みプロットの2.5%伸びのところで最小二乗法を用いて計算する。硬化させた膜は、試験前に23.0 $\pm$ 0.1 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度50.0 $\pm$ 0.5%で約16～約24時間の間、コンディショニングさせる。

【0053】

比較的に硬い被覆の場合には、その被覆をマイラー（Mylar）フィルムの上でドローダウンし、トゥイング・アルバート（Thwing Albert）0.5インチ精密サンプルカッターを用いて試験片を切り出す。インストロンでは20ポンドのロードセルを使用し、2.5%伸びのところでその点の割線から弾性率を計算する。硬化させた膜は、試験前に23.0 $\pm$ 0.1 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度50.0 $\pm$ 0.5%で約16～約24時間の間、コンディショニングさせる。

30

【0054】

試験片の試験をする場合、そのゲート長さが2インチであり、クロスヘッド速度が1.00インチ/分である。すべての試験は、23.0 $\pm$ 0.1 $^{\circ}\text{C}$ の温度および50.0 $\pm$ 0.5%の相対湿度で実施する。すべての測定値は、少なくとも6個の試験片の平均値から求める。

【0055】

[DMA試験方法]

それらの試験サンプルについて、レオメトリック・サイエンティフィック・インコーポレーテッド（Rheometric Scientific Inc.）製のRSA-I I装置を用いて、動的機械分析（DMA）を実施する。独立膜試験片（典型的には、長さ約36 mm、幅12 mm、厚み0.075 mm）を、装置のグリップに取り付けて、温度をまず80 $^{\circ}\text{C}$ とし、その温度で約5分間維持する。80 $^{\circ}\text{C}$ における後者の保持時間（soak period）の間に、サンプルを元の長さから約2.5%延伸させる。この時間の間にさらに、そのサンプルの素性、その寸法、および具体的な試験方法についての情報を、接続したパソコンにインストールしてあるソフトウェア（RSI Orchestrator）に入力する。

40

50

【0056】

すべての試験は、周波数1.0ラジアン、2℃ステップでの動的温度ステップ法を用い、保持時間5～10秒、初期歪み約0.001 ($\Delta L/L$) で実施し、一つのRSA-I装置の中では $L=22.4\text{ mm}$ であり、自動張力 (auto tension) および自動歪み (auto strain) オプションを作動させる。自動張力は、試験の間ずっとサンプルが張力条件下に保持されるように設定し、自動歪みは、サンプルがガラス転移を通り過ぎて、軟らかくなったときに歪みの増大を許すように設定する。5分間の保持時間が経過した後、サンプルオープンの中の温度を20℃ステップで下げて、出発温度典型的には-80℃または-60℃に到達させる。試験を開始する前に、試験の最終温度をソフトウェアに入力しておいて、サンプルのデータが、ガラス領域から、転移領域を通過して、ゴム領域の中にまで広がるようにする。

10

【0057】

試験をスタートさせ、完了するまで進行させる。試験が終了した後に、引張貯蔵弾性率 $=E'$ 、引張損失弾性率 $=E''$ 、および $\tan\delta$ のすべて温度に対してのグラフが、コンピューターのスクリーン上に現れる。それぞれの曲線のデータポイントを、ソフトウェア中のプログラムを使用して平滑化させる。このプロットで、ガラス転移を表す3つの点を同定する：

- 1) 引張貯蔵弾性率 $E'=1000\text{ MPa}$ となる温度；
- 2) 引張貯蔵弾性率 $E'=100\text{ MPa}$ となる温度；
- 3) $\tan\delta$ 曲線におけるピークの温度。

20

$\tan\delta$ 曲線に二つ以上のピークが含まれている場合には、それぞれの温度を測定する。そのグラフから得られるもう一つの数値が、ゴム領域における引張損失弾性率 $=E''$ の最小値である。この値は、平衡弾性率 E_0 として報告される。

【0058】

[ドライおよびウェット接着性の測定]

ドライおよびウェット接着性の測定は、インストロンモデル4201万能試験機を使用して実施する。75 μm の膜を、研磨したTLCガラスプレートの上にドロダウンさせ、フュージョンUV処理機を用いて硬化させる。サンプルは、窒素雰囲気中1.0 J/cm^2 で硬化させる。

【0059】

30

それらのサンプルは、温度 $23\pm0.1^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $50\pm0.5\%$ で7日間かけてコンディショニングする。コンディショニングをした後、ドロダウンの方向に、メスを用いて長さ6インチ、幅1インチの8個の試験片を切り出す。試験片の4個にはタルクの薄い層を適用する。それぞれのサンプルの端から1インチを、ガラスから折り返す。ガラスを、インストロン上の水平支持部に固定し、試験片の端部をその支持部に取り付けたプーリーに貼り付け、クロスヘッドの直下に位置させる。ワイヤをサンプルの折り返した末端に取付け、試験片に沿わせてから、プーリーを通過させて試験片とは直角の方向に走らせる。そのワイヤの自由端を、インストロンの上側のジョーにくわえさせてから、運転を始める。その試験は、平均の力の値 (単位： $\text{g力}/\text{インチ}$) が比較的一定になるまで続ける。クロスヘッド速度は10インチ/分である。ドライ接着性は4個の試験片についての平均値である。

40

【0060】

次いで、残りの4個の試験片を、 $23\pm0.1^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $95\pm0.5\%$ で24時間かけてコンディショニングする。ポリエチレン/水スラリーの薄い層をその試験片の表面に付着させる。次いで、先のパラグラフと同様にして試験する。ウェット接着性は4個の試験片についての平均値である。

【0061】

[水感受性]

組成物の層を硬化させて、UV硬化させた被覆のテストストリップ (1.5インチ $\times$ 1.5インチ $\times$ 0.6ミル) を得る。そのテストストリップを秤量し、脱イオン水を入れた

50

バイアルの中に入れ、次いでそれを 23°C で 3 週間保存する。たとえば、30 分間、1 時間、2 時間、3 時間、6 時間、1 日間、2 日間、3 日間、7 日間、14 日間、および 21 日間のように、一定の間隔を置いて、テストストリップをバイアルから取り出し、紙タオルを用いて穏やかにたたいて乾燥させ、再秤量する。水吸収パーセントを、 $100 \times (\text{浸漬後重量} - \text{浸漬前重量}) / (\text{浸漬前重量})$ として報告する。ピーク水吸収は、3 週間の浸漬期間の間に到達した最高の水吸収値である。3 週間の期間が終了したら、そのテストストリップを 60°C のオープン中で 1 時間乾燥させ、デシケータ中で 15 分間冷却し、再秤量する。水抽出可能物パーセントを、 $100 \times (\text{浸漬前重量} - \text{乾燥後重量}) / (\text{浸漬前重量})$ として報告する。水感受性を、 $|\text{ピーク水吸収}| + |\text{水抽出可能物}|$ として報告する。3 本のテストストリップについて試験して、試験の精度を改良する。

10

【0062】

[屈折率]

硬化させた組成物の屈折率は、ベッケ線 (Becke Line) 法で求めるが、この方法では、硬化させた組成物の細かく切断したストリップの屈折率を、既知の屈折特性を有する浸液と一致させることが必要である。その試験は、 589nm の波長を有する光を用い、顕微鏡下 23°C で実施する。

【0063】

[粘度]

粘度は、フィジカ・MC10・ビスコメーター (Physica MC10 Viscometer) を使用して測定する。試験サンプルをチェックして、もしも過剰の量の気泡が存在しているようならば、それらの気泡のほとんどを除去するための工程を採用する。この段階では全部の気泡を除去することは必ずしも必要ではないが、それは、サンプルを取り付ける操作でも幾分かの気泡が生じるからである。

20

【0064】

装置を従来の Z3 システムに設定し、それを使用する。サンプルを使い捨てのアルミニウムカップの中に、シリンジを用いて、 17cc 秤り込む。カップの中のサンプルをチェックして、過剰の量の気泡が含まれているようならば、それを直接的な手段たとえば遠心分離を用いるか、あるいは十分な時間をかけて、液体本体から気泡を逃げ出すようにして、気泡を除去する。液体の表面上の気泡は問題とはならない。

【0065】

測定用カップ中の液体の中にボブを穏やかに下げていき、そのカップとボブを装置に取り付ける。5 分間待って、サンプルの温度が循環液の温度と平衡に達するようにする。次いで、所望の剪断速度が得られるように、回転速度を所望の値に設定する。所望の値の剪断速度は、予想されるサンプルの粘度範囲から、当業者ならば容易に求めることができる。剪断速度は典型的には、 50sec^{-1} または 100sec^{-1} である。計器盤が粘度の値を示すが、その粘度の値が 15 秒間ほとんど変化しない (相対変動 2% 未満) 場合には、その測定を完了させる。そうでない場合には、温度がまだ平衡値に達していないか、あるいはその物質が剪断によって変化を受けている可能性がある。後者の場合には、サンプルの粘度的性質を規定するために、剪断速度を変化させてさらに試験をする必要がある。結果は、3 個の試験サンプルの平均粘度値として報告する。結果は、センチポアズ (cps) またはミリパスカル・秒 (mPa·s) のいずれかの単位で報告する。

30

40

【0066】

【 表 3 】

表 1: 実施例 1 の組成物の複数のランの、引張、伸び、弾性率、粘度、DMA データおよび FTIR 硬化速度の測定 (試験結果においてその後にカッコにいれた数値がある場合は、そのカッコの中の数値は、それらの結果の標準偏差である)

	ラン 1	ラン 2	ラン 3	ラン 4	ラン 5
引張試験					
引張強さ(MPa)	0.42 (0.04)	0.61 (0.14)	0.50 (0.06)	0.56 (0.10)	0.50 (0.09)
伸び(%)	139 (22)	162 (38)	144 (20)	147 (29)	154 (38)
弾性率(MPa)	0.74 (0.05)	0.95 (0.05)	0.82 (0.02)	0.87 (0.02)	0.77 (0.04)
粘度(25.0℃)(mPa・s)	5016	5930	4910	4980	4910
DMA					
平衡弾性率(MPa)	0.87	1.00	0.99	1.05	0.83
1000MPa における E'(℃)	-49.9	-50.4	-49.5	-49.4	-49.8
100MPa における E'(℃)	-38.9	-39.7	-38.3	-38.2	-38.9
tan δルタ、maxTg(℃)	-32.6	-34.5	-32.7	-32.5	-32.7
FTIR 硬化速度(RAU)					
0.125 秒(対自己比)	26	25	30	30	27
0.250 秒(対自己比)	60	59	64	63	61
0.500 秒(対自己比)	85	83	86	85	84
2.000 秒(絶対値)	98	98	97	97	97

【表 4】

表 2: 実施例 2 の組成物の複数のランの、引張試験、DMA および FTIR 硬化速度の測定
(試験結果においてその後にカッコにいれた数値がある場合は、そのカッコの中の数値は、
それらの結果の標準偏差である)

	ラン 1	ラン 2
引張試験		
引張強さ(MPa)	0.72(0.02)	0.60 (0.04)
伸び(%)	170 (19)	140 (15)
弾性率(MPa)	0.90 (0.02)	0.92 (0.02)
粘度(25.0℃)(mPa・s)	4370	4484
DMA		
平衡弾性率(MPa)	1.10	1.04
1000MPa における E'(℃)	-50.7	-50.5
100MPa における E'(℃)	-39.3	-30.1
tan デルタ、maxTg(℃)	-33.1	-33.0
FTIR 硬化速度(RAU)		
0.125 秒(対自己比)	45	43
0.250 秒(対自己比)	75	72
0.500 秒(対自己比)	90	89
2.000 秒(絶対値)	98	98

【 0 0 6 8 】

【表 5】

表 3: 実施例 3 の組成物の複数のランの、引張データ、DMA および FTIR 硬化速度の測定
(試験結果においてその後にカッコにいれた数値がある場合は、そのカッコの中の数値は、
それらの結果の標準偏差である)

	ラン 1	ラン 2
引張試験		
引張強さ(MPa)	0.58 (0.03)	0.68 (0.06)
伸び(%)	143 (13)	162 (18)
弾性率(MPa)	0.89 (0.03)	0.97 (0.02)
粘度(25.0℃)(mPa・s)	7040	7210
DMA		
平衡弾性率(MPa)	1.01	1.06
1000MPa における E'(℃)	-51.8	-51.2
100MPa における E'(℃)	-40.9	-40.5
tan デルタ、maxTg(℃)	-34.9	-35.2
FTIR 硬化速度(RAU)		
0.125 秒(対自己比)	46	43
0.250 秒(対自己比)	74	72
0.500 秒(対自己比)	92	88
2.000 秒(絶対値)	98	97

【0069】

特許請求の範囲に記載の本発明の放射線硬化性一次被覆の硬化させた膜の一つの実施態様は、約 -25°C ～約 -45°C に $\tan\delta$ にピークを有しているが、特許請求の範囲に記載の本発明の放射線硬化性一次被覆の硬化させた膜のまた別な実施態様は、約 -30°C ～約 -40°C に $\tan\delta$ にピークを有している。

【0070】

特許請求の範囲に記載の本発明の放射線硬化性一次被覆の硬化させた膜の一つの実施態様は、約 0.50MPa ～約 1.2MPa の弾性率を有している。特許請求の範囲に記載の本発明の放射線硬化性一次被覆の硬化させた膜のまた別な実施態様は、約 0.6MPa ～約 1.0MPa の弾性率を有している。

10

【0071】

[線引タワーシミュレーターの説明および実施例]

光ファイバ被覆開発の初期の頃には、新規に開発された一次および二次被覆はすべて、最初にそれらの硬化膜の物性についての試験を行ってから、ファイバ線引タワーでの評価にかけていた。線引を要求された被覆全部の中から、線引タワーで試験されたのは多くともそれらの30%であったと推測されるが、その理由は、コストがかかることと、スケジュール調整が困難であったためである。被覆が最初に配合されたときからガラスファイバに適用されるまでの時間は、典型的には約6ヶ月であり、そのために製品開発サイクルが大いに遅れることとなった。

【0072】

光ファイバのための放射線硬化させた被覆の技術においては、一次被覆または二次被覆のいずれかをガラスファイバに適用したときに、その性質が、同一の被覆の硬化膜のフラットな膜特性とは異なっていることが多いのは、よく知られていることである。ファイバ上の被覆とフラットな膜の被覆とでは、サンプルサイズ、形状、暴露UV強度、UV全受光量、加工速度、基材の温度、硬化温度、および場合によっては窒素不活性条件の面で異なっていることがその理由であろうと考えられる。

20

【0073】

より信頼性の高い被覆開発のルートとより速やかな展開時間とを可能とするための、ファイバを製造する際に類似の硬化条件を与える装置が開発されてきた。このタイプの代替の塗布および硬化装置では、容易に使用できること、メンテナンスの手間がかからないこと、および再現性のある性能が得られることが必要とされた。その装置の名前が、「線引タワーシミュレーター」であり、以後においては「DTS」と略す。線引タワーシミュレーターは、自家用に設計したものであって、実際のガラスファイバ線引タワー要素を詳しく検討した上で製作されている。すべての寸法（ランプの位置、被覆ステージの間の距離、被覆ステージの間のギャップ、UVランプなど）は、ガラスファイバ線引タワーの再現となっている。このことは、ファイバ線引産業において使用されている加工条件を模倣するのに役立っている。

30

【0074】

一つの公知のDTSには、5個のフュージョンF600ランプ（2個は、上側被覆ステージ用、3個は下側用）が備えられている。それぞれのステージの第二のランプが、 15° ～ 135° の間の任意の角度で回転することが可能となっていて、硬化プロファイルをより詳しく検討することが可能となっている。

40

【0075】

公知のDTSで使用されている「コア」は、 $130.0 \pm 1.0\mu\text{m}$ のステンレス鋼線材である。各種のサプライヤーからの、各種の設計のファイバ線引アプリケーションが、評価に利用できる。この構成によって、工業的な生産現場に実在していると類似の条件で、光ファイバ被覆に適用することが可能となる。

【0076】

線引タワーシミュレーターはすでに、光ファイバ上の放射線硬化性被覆の解析を拡張するために使用されている。2003年には、被覆の強さ、硬化度、および各種環境下にお

50

けるファイバの性能を表すのに利用することができる、一次被覆のインサイチュ弾性率を測定するための方法が、P. A. M. スティーマン (P. A. M. Steeman)、J. J. M. スロット (J. J. M. Slot)、H. G. H. ファン・メリック (H. G. H. van Melick)、A. A. F. v. d. ベン (A. A. F. v. d. Ven)、H. カオ (H. Cao) および R. ジョンソン (R. Johnson) によって、ザ・プロシーディングズ・オブ・ザ・52nd・IWCS (Proceedings of the 52nd IWCS)、p. 246 (2003) に報告されている。2004年には、スティーマン (Steeman) らが、より早い線引速度での被覆の加工性を予測するために、レオロジーの高剪断プロファイルをいかに使用することができるかについて報告している (P. A. M. スティーマン (P. A. M. Steeman)、W. ズエテリエフ (W. Zoetelief)、H. カオ (H. Cao)、および M. ブルタース (M. Bulters)、ザ・プロシーディングズ・オブ・ザ・53rd・IWCS (Proceedings of the 53rd IWCS)、p. 532 (2004))。線引タワーシミュレーターを使用して、光ファイバ上の一次および二次被覆の性質をさらに検討することができる。

【0077】

それらの試験方法は、線材上の一次被覆または光ファイバ上の被覆に対して有用である。

【0078】

[線引タワーシミュレーター試験方法]

[一次被覆におけるアクリレート不飽和反応% (%RAU一次試験方法として省略)]

光ファイバまたは金属線材の上の内側の一次被覆の上での硬化度を、ダイヤモンドATR付属品を使用したFTIRによって測定する。FTIR装置パラメータは次の通りである：コアダッドスキャン100、解像度 4 cm^{-1} 、DTGS検出器、スペクトル範囲 $4000\sim650\text{ cm}^{-1}$ 、信号対ノイズ比を改良する目的でデフォルトのミラー速度を約25%抑制。二つのスペクトルが必要であって、その一つは、ファイバまたは線材の被覆に相当する未硬化の液状被覆のスペクトルであり、もう一つは、ファイバまたは線材の内側の一次被覆のスペクトルである。コンタクトセメントの薄膜を、3ミルのマイラーフィルムの1インチ平方の小片の中央部分に塗りつける。そのコンタクトセメントが粘着性となってから、光ファイバまたは線材の小片をその中にいれる。そのサンプルを低倍率の光学顕微鏡の下に置く。ファイバまたは線材の上の被覆を、鋭利なメスを使用してガラスまでスライスする。次いでその被覆を、ファイバまたは線材の上側で長さ方向に約1センチメートルの切り目を入れて、その切断が滑らかであること、および外側の被覆が一次被覆の中に折り込まれていないことを確認する。次いで、その被覆をコンタクトセメントの上に広げて、ガラスまたは線材に隣り合う一次被覆がフラットな膜として暴露されるようにする。ガラスファイバまたは線材を、一次被覆が暴露されている領域から取り去る。

【0079】

液状の被覆のスペクトルは、被覆を用いてダイヤモンド表面を完全に覆った後で得られる。その液状物は、可能であるならば、ファイバまたは線材を被覆するために用いたのと同じバッチとするべきであるが、最低限の条件としても、同一の配合物でなければならない。スペクトルの最終的なフォーマットは、吸光度とするべきである。マイラーフィルムの上に暴露された一次被覆を、ファイバまたは線材の軸が赤外線光束の方向と平行になるようにして、ダイヤモンドの中心部の上に載せる。サンプルの後ろから圧力をかけて、結晶に良好な密着性が得られるようにするべきである。得られるスペクトルに、コンタクトセメントからのいかなる吸光度も含まれないようにするべきである。コンタクトセメントのピークが観察された場合には、フレッシュなサンプルを調製するべきである。複数のサンプルを調製し、全部のサンプルの調製が完全に済んでからスペクトルを測定するよりは、サンプルを調製した直後にスペクトルを測定することが重要である。スペクトルの最終的なフォーマットは、吸光度とするべきである。

【0080】

液状物および硬化させた被覆のいずれの場合においても、アクリレートの二重結合ピーク（ 810 cm^{-1} ）と参照ピーク（ $750\sim 780\text{ cm}^{-1}$ 領域）の両方のピーク面積を測定する。ピーク面積はベースライン法を用いて測定するが、それには、ピークの両側の吸収極小に対して接線となるようにベースラインを選ぶ。次いで、ピークより下でベースラインより上の面積を求める。液状物と硬化させたサンプルではその積分限界が同一ではないが、（特に参照ピークでは）似たようなものである。

【0081】

液状物と硬化させたサンプルの両方について、アクリレートのピーク面積の参照ピーク面積に対する比を求める。反応したアクリレート不飽和パーセント（%RAU）として表される硬化度は、次式に従って計算する：

【数1】

$$\% \text{RAU} = \frac{(R_L - R_F) \times 100}{R_L}$$

〔式中、 R_L は、液状サンプルの面積比であり、 R_F は硬化させた一次被覆の面積比である〕

【0082】

〔一次被覆のインサイチュ弾性率〕

二重被覆された（ソフトな一次被覆およびハードな二次被覆）ガラスファイバまたは金属線材ファイバ上の一次被覆のインサイチュ弾性率をこの試験方法によって測定する。この試験についての詳細な検討は、ステーマン（Steeman）P. A. M. ；スロット（Slot）J. J. M. ；メリック（Melick）N. G. H. van ；ベン（Ven）A. A. F. van de ；カオ（Cao）H. およびジョンソン（Johnson）R. （2003）に見出すことができる。光ファイバについてのインサイチュ一次被覆弾性率の機械的分析は、「プロシーディングズ・52nd・インターナショナル・ワイヤー・アンド・ケーブル・シンポジウム（Proceedings 52nd International Wire and Cable Symposium）」（IWCS、フィラデルフィア（Philadelphia）、USA、2003年11月10～13日）p. 41の中に記載の手順に従って求めることができる。

【0083】

サンプルを調製するためには、ファイバの末端から約2cmの位置で、剥離工具を用いて短い長さ（約2mm）の被覆層を剥がす。剥離された被覆の端からファイバ末端までが正しく8mmになるようにそのファイバを切断して、そのもう一つの端部を形成させる。次いで、その8mmの被覆されたファイバの部分を、論文〔1〕の図6に模式的に示されているような金属サンプル固定具（metal sample fixture）の中に挿入する。その被覆されたファイバを固定具中のマイクロチューブの中に埋め込むが、そのマイクロチューブは、二つの半円筒状の溝から構成されていて、その直径は標準的なファイバの外径（約 $245\text{ }\mu\text{m}$ ）とほぼ同じになるように作られている。ねじを締めて、ファイバをしっかりと保持するが、その二次被覆の表面にかかる保持力は均質であって、被覆層に何の顕著な変形も起きない。次いで、ファイバを組み入れた固定具を、DMA（動的機械分析）装置のレオメトリックス・ソリッド・アナライザー（Rheometric Solids Analyzer）（RSA-II）に載せる。その金属固定具を底部のグリップにくわえさせる。上側のグリップを締めていって、被覆されたファイバの上側部分に圧力をかけて、それが被覆層を押しつぶすようにする。固定具とファイバは、垂直方向にまっすぐになっていなければならない。埋め込まれていないファイバの部分は、それぞれのサンプルで一定の長さ（本発明者らの試験では6mm）となるように調節すべきである。歪みオフセットを調節して、軸のプリテンションがほとんどゼロになるよう

10

20

30

40

50

に設定する（－1 g～1 g）。

【0084】

一次被覆の剪断弾性率 G を測定するための剪断サンドイッチ形状設定を選択する。剪断サンドイッチ試験のサンプルの幅 W は、次式に従って計算して 0.24 mm であると入力する。

【数 2】

$$W = \frac{(R_p - R_f)\pi}{\ln(R_p / R_f)}$$

10

式中、 R_f と R_p は、それぞれ、むき出しのファイバと一次被覆の外半径である。標準的なファイバの形状としては、 $R_f = 62.5 \mu\text{m}$ 、 $R_p = 92.5 \mu\text{m}$ を用いて計算する。サンプル長さ 8 mm（埋め込み長さ）および厚み 0.03 mm（一次被覆厚み）を、剪断サンドイッチ形状に入力する。試験は室温（約 23℃）で実施する。使用する試験周波数は、1.0 ラジアン／秒である。剪断歪み ε は、0.05 に設定する。動的時間掃引を行って、断貯蔵弾性率 G を求めるための四つのデータポイントを得る。報告している G は、全部のデータポイントの平均値である。

【0085】

20

こうして測定した剪断弾性率 G を、論文 [1] に記載されている補正法に従って補正する。その補正法には、埋め込まれた部分および埋め込まれていない部分のガラスの伸びを配慮することが含まれている。その補正手順の中では、むき出しのファイバの引張弾性率（ E_f ）を入力する必要がある。ガラスファイバの場合には、 $E_f = 70 \text{ GPa}$ である。線材ファイバの場合で、ステンレス鋼 S314 線材を使用している場合には、 $E_f = 120 \text{ GPa}$ である。そうして補正された G を、実際の R_f と R_p の値を用いてさらに調整する。ガラスファイバの場合、 R_f および R_p の値を含むファイバ形状は、PK2400 ファイバ・ジオメトリー・システム（Fiber Geometry System）により測定する。線材ファイバの場合、直径 130 μm のステンレス鋼 S314 線材を使用したときには R_f は 65 μm であり、 R_p は顕微鏡下で測定する。最後に、ファイバ上の一次被覆についてのインサイチュ弾性率 E （引張貯蔵弾性率）を、 $E = 3 \text{ G}$ に従って計算する。報告している E は、三つの試験サンプルの平均値である。

30

【0086】

〔光ファイバ上の一次被覆および二次被覆の T_g 測定のためのインサイチュ DMA〕

二重被覆されたガラスファイバ上、または金属線材ファイバ上の一次および二次被覆のガラス転移温度（ T_g ）は、この方法により測定する。それらのガラス転移温度は、「チューブ T_g 」と呼ばれる。

【0087】

サンプルを調製するためには、ファイバから完全な被覆チューブとして長さ約 2 cm の被覆層を被覆されたファイバの一端から剥離させるために、まず被覆されたファイバの一端を剥離用工具と共に液体 N_2 の中に少なくとも 10 秒間浸漬させ、次いで、その被覆層がまだ硬いうちに素早く被覆チューブを剥離させる。

40

【0088】

DMA（動的機械分析）装置：レオメトリックス・ソリッズ・アナライザー（RSA-II）を使用。RSA-II の場合、RSA-II の二つのグリップの間のギャップは最大で 1 mm まで拡張することができる。そのギャップは、歪みオフセットを調節することによって、まず最小レベルに調節する。ねじによって開口端に折り曲げて固定された金属プレートで作られた単純なサンプル支持具を使用して、被覆チューブサンプルを下端からしっかりと保持する。その固定物を下側グリップの中央までスライドさせ、グリップを固定する。ピンセットを使用して、その被覆チューブを、上側グリップを通して直立位置にま

50

でまっすぐにする。上側グリップを閉じて固定する。オープンを閉じ、温度調節媒体としての液体窒素を用いて、二次被覆のための T_g よりも高い値かまたは 100°C にオープン温度を設定する。オープン温度がその温度に到達したら、歪みオフセットを調節して、プリテンションが $0\text{ g} \sim 0.3\text{ g}$ になるようにする。

【0089】

DMAの動的温度ステップ試験では、試験周波数を 1.0 ラジアン／秒に設定し、歪みが 5×10^{-3} であり、温度の増分が 2°C であり、保持時間 (soak time) が 10 秒である。

【0090】

形状のタイプは円筒を選択する。形状の設定は、二次インサイチュ弾性率試験で使したものと同じであった。サンプル長さは、金属固定物の上端と下側グリップのとの間の被覆チューブの長さであって、本願発明者らの試験においては 11 mm である。次式に従って、その直径 (D) は 0.16 mm と入力する：

【数3】

$$D = 2 \times \sqrt{R_s^2 - R_p^2}$$

[式中、 R_s と R_p はそれぞれ、二次被覆と一次被覆の外半径である] 標準的なファイバの形状としては、 $R_s = 122.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $R_p = 92.5\text{ }\mu\text{m}$ を用いて計算する。

【0091】

動的温度ステップは、出発温度 (今回の試験では 100°C) から一次被覆の T_g または -80°C より低い温度までの間で実施する。実験の後で、 $\tan \delta$ 曲線からのピークを、一次被覆の T_g (低い方の温度に相当) および二次被覆の T_g (高い方の温度に相当) として報告する。注意すべきは、測定されたガラス転移温度、特に一次ガラス転移温度は、ファイバ上の被覆層のガラス転移温度の相対的な値と考えるべきであるということであるが、その理由は、被覆チューブの複雑な構造からの $\tan \delta$ のシフトがあるからである。

【0092】

[線引タワーシミュレーター実施例]

本明細書において特許請求される一次被覆および市販されている放射線硬化性二次被覆の各種の組成物を、線引タワーシミュレーターを使用して線材に適用する。線材は、5種類の速度、 750 メートル／分、 1200 メートル／分、 1500 メートル／分、 1800 メートル／分、および 2100 メートル／分で走らせる。ウェットオンドライシングモードで線引を実施するが、これは、液状の一次被覆をウェットで適用し、その液状の一次被覆を硬化させてその線材の上の固体層とすることを意味している。

【0093】

本明細書において特許請求される一次被覆および市販されている放射線硬化性二次被覆の各種の組成物について、いくつかの実験を実施する。ファイバの上で硬化させた一次被覆について、初期 %RAU、初期インサイチュ弾性率、および初期チューブ T_g についての試験をする。次いで被覆された線材を、 85°C 、相対湿度 85% で 1 ヶ月間エージングさせる。次いで線材の上で硬化させた一次被覆を、 1 ヶ月エージングさせて、%RAU、インサイチュ弾性率およびエージング後のチューブ T_g を試験する。

線引タワーシミュレーターの設定条件：

- ・ツァイデル (Zeidl) ダイを使用する。1度用には $S99$ 、2度用には $S105$ 。
- ・ 750 、 1000 、 1200 、 1500 、 1800 、および 2100 m/分 の速度とする。
- ・ウェットオンドライプロセスでは5個のランプを使用、ウェットオンウェットプロセスでは3個のランプを使用する。

(2) 1度被覆では、 600 W/in^2 のDフュージョンUVランプを 100% で使用す

10

20

30

40

50

る。

(3) 2度被覆では、 600 W/in^2 のDフュージョンUVランプを100%で使用する。

- ・2回の被覆のための温度は30℃である。ダイもまた30℃に設定する。
- ・二酸化炭素レベルは、それぞれのダイで7リットル/分である。
- ・窒素レベルは、それぞれのランプで20リットル/分である。
- ・1度被覆のための圧力は、25m/分で1バールであるが、1000m/分では3バールまで上げる。
- ・2度被覆のための圧力は、25m/分で1バールであるが、1000m/分では4バールまで上げる。

10

【0094】

線材の上で硬化された放射線硬化性一次被覆は、以下の性質を有していることが判った。

【0095】

【表6】

線速度 (m/分)	%RAU 一次(初期)	%RAU 一次 (1ヶ月)
750	96~99	92~96
1200	95~99	92~95
1500	88~93	92~96
1800	89~93	89~93
2100	84~88	88~92

20

線速度 (m/分)	インサイチュ弾性率一次 (MPa)	インサイチュ弾性率一次 (MPa) (1ヶ月)
750	0.30~0.60	0.29~0.39
1200	0.25~0.35	0.25~0.35
1500	0.17~0.28	0.25~0.35
1800	0.15~0.25	0.20~0.30
2100	0.15~0.17	0.14~0.24

30

線速度 (m/分)	一次チューブ Tg 値(℃) (初期)	一次チューブ Tg 値(℃) (1ヶ月)
750	-47~-52	-48~-52
1200	-25~-51	-48~-52
1500	-49~-51	-46~-50
1800	-47~-51	-48~-52
2100	-49~-55	-48~-52

40

【0096】

したがって、第一および第二の層を用いて被覆された線材を記述し特許請求することが可能であるが、ここでその第一の層が、その線材の外側表面と接触状態にある特許請求の範囲に記載の本発明の硬化された放射線硬化性一次被覆であり、その第二の層が、その一次被覆の外側表面と接触状態にある、硬化された放射線硬化性二次被覆であり、ここで、その線材の上の硬化された一次被覆は、最初の硬化後と、85℃、相対湿度85

50

%で1ヶ月間エージングさせた後には以下の性質を有する：

A) % R A U：約84%～約99%；

B) インサイチュ弾性率：約0.15 MPa～約0.60 MPaの間；および

C) チューブ T g：約-25℃～約-55℃。

【0097】

この情報を用いることにより、第一および第二の層を用いて被覆された光ファイバを記述し特許請求することが可能となるが、ここで、その第一の層が、光ファイバの外側表面と接触状態にある、特許請求の範囲に記載の本発明の、硬化された放射線硬化性一次被覆であり、その第二の層が、その一次被覆の外側表面と接触状態にある、硬化された放射線硬化性二次被覆であり、

前記ファイバの上の前記硬化された一次被覆が、最初の硬化後と、85℃、相対湿度85%で1ヶ月間エージングさせた後には以下の性質を有する：

A) % R A U：約84%～約99%；

B) インサイチュ弾性率：約0.15 MPa～約0.60 MPaの間；および

C) チューブ T g：約-25℃～約-55℃。

【0098】

放射線硬化性二次被覆は、光ファイバのために市販されている放射線硬化性二次被覆であれば何であってもよい。そのような市販されている放射線硬化性二次被覆は、DSM・デソテック・インコーポレーテッド (DSM Desotech Inc.) その他（たとえば、ヘキシオン (Hexion)、ルバンティックス (Luvantix) およびファイケム (PhiChem) などであるが、これらに限定される訳ではない）から入手可能である。

【0099】

本明細書に引用された、公刊物、特許出願、および特許を含めたすべての参考文献は、それぞれの文献が個別にかつ具体的に参照することにより本明細書に組み入れられ、その内容全てに言及されているのと同じ程度に、参照により本明細書に援用されたものとする。

【0100】

本発明を記述する文脈においては（特に添付の特許請求の範囲の文脈においては）、不定冠詞の「a」および「an」ならびに定冠詞の「the」ならびに類似の指示語は、本明細書において特に断らない限り、あるいは文脈において明白に矛盾することがない限り、単数と複数の両方を包含するものと受け取るべきである。「comprising」、「having」、「including」、および「containing」という用語は、特に断らない限り、オープンエンド用語（すなわち、「含むが、それらに限定される訳ではない」ことを意味する）と受け取るべきである。本明細書において数値の範囲を示す場合には、本明細書において特に断らない限り、その範囲内に入るそれぞれ個別の数値を引用することの単に簡便法として使用しているものであって、それぞれの個別の数値が、本明細書において独立して引用されたかのごとくに組み入れられているものとする。本明細書に記載されたすべての方法は、本明細書において特に断らない限り、あるいは文脈において明白に矛盾することがない限り、各種適切な順序で実施することが可能である。本明細書で提供されたいずれかおよび全部の例、または例示語（たとえば、「たとえば」）の使用は、本発明をより明瞭に説明することを単に意図したものであり、特に断らない限り、本発明の範囲を限定するものではない。本明細書中のいずれの文言も、本発明の実施に対して不可欠である、特許請求されていない要素を示しているものと受け取ってはならない。

【0101】

本発明の好ましい実施態様を本明細書に記載したが、それらは、本発明を実施するための、本発明者らが知りうる最良の形態を含んでいる。これまでの記述を読めば、それらの好ましい実施態様の変更は当業者にとっては明らかであろう。本発明者らは、そのような変更例を当業者が適切に採用することを期待し、また本発明者らは、本明細書に具体的に

記載されたのとは別な方法で本発明を実施できると考えている。したがって、本発明には、適用法によって許されることとして、本明細書に添付の特許請求の範囲に記載の主題のすべての変更と等価物が含まれている。さらには、すべての可能な変更において、本明細書において特に断らない限り、あるいは文脈において明白に矛盾することがない限り、詳述の構成要素のいかなる組合せ物も本発明に包含される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/025482

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C03C25/10	C03C25/26	C09D11/00 C09D175/14 C09D175/16
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C03C C09D C08G C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 408 017 A (DSM IP ASSETS BV [NL]) 14 April 2004 (2004-04-14) paragraph [0018] - paragraph [0119]; claims 1-28; examples I-VIII; tables 1-8	1-7
Y	WO 02/42236 A (CORNING INC [US]) 30 May 2002 (2002-05-30) page 4, line 26 - page 26, line 9; examples 1-4; tables 1,4-1	1-7
Y	US 7 135 229 B2 (TORTORELLO ANTHONY [US] ET AL TORTORELLO ANTHONY J [US] ET AL) 14 November 2006 (2006-11-14) cited in the application column 3, line 25 - column 10, line 67; examples I-VII	1-7
	----- -/--	
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
16 April 2008		22/04/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5518 Patentlaan 2 NL - 2230 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer olde Scheper, Bernd

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/025482

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 647 585 A (BAYER MATERIALSCIENCE LLC [US]) 19 April 2006 (2006-04-19) paragraph [0015] paragraphs [0008] - [0048]; claims 1-15; examples 1-11	1-7
Y	WO 98/57902 A (DSM NV [NL]) 23 December 1998 (1998-12-23) page 14, line 17 - page 27, line 4; claims 1-17; examples 1-5 page 37, line 15 - page 44, line 17	1-7
Y	US 2004/209994 A1 (TERWILLEGAR MATTHEW [US]) 21 October 2004 (2004-10-21) examples 5-13; tables 3,6	1-5
Y	US 5 616 630 A (HEINZE RICHARD E [US]) 1 April 1997 (1997-04-01) column 4, lines 24-40; examples 1-5	1-7
Y	US 6 714 712 B2 (BISHOP TIMOTHY E [US] ET AL BISHOP TIMOTHY E [US] ET AL) 30 March 2004 (2004-03-30) column 9, lines 43-59	1-7
Y	PODKOSCIELNY W ET AL: "URETHANE-ACRYLATE COMPOSITIONS CURED BY UV RADIATION AS INTERMEDIATE PROTECTIVE COVERS OF OPTICAL FIBERS" ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE. APPLIED MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, vol. 242, November 1996 (1996-11), pages 123-138, XP000689751 ISSN: 0003-3146 the whole document	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/025482

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1408017	A	14-04-2004	NONE	
WO 0242236	A	30-05-2002	AU 2911702 A US 6534618 B1	03-06-2002 18-03-2003
US 7135229	B2	14-11-2006	AT 304565 T AU 1178901 A CN 1409734 A DE 60022671 D1 DE 60022671 T2 EP 1232196 A1 JP 2003511531 T WO 0127181 A1 US 2002151615 A1 US 2004048946 A1	15-09-2005 23-04-2001 09-04-2003 20-10-2005 06-07-2006 21-08-2002 25-03-2003 19-04-2001 17-10-2002 11-03-2004
EP 1647585	A	19-04-2006	AT 382668 T CA 2522423 A1 CN 1770011 A JP 2006117934 A KR 20060053276 A MX PA05011003 A US 2006084713 A1	15-01-2008 15-04-2006 10-05-2006 11-05-2006 19-05-2006 27-04-2006 20-04-2006
WO 9857902	A	23-12-1998	AU 8132398 A DE 69829848 D1 DE 69829848 T2 EP 0989963 A1 JP 2002504959 T	04-01-1999 25-05-2005 12-01-2006 05-04-2000 12-02-2002
US 2004209994	A1	21-10-2004	US 2007185255 A1	09-08-2007
US 5616630	A	01-04-1997	NONE	
US 6714712	B2	30-03-2004	US 2002168164 A1	14-11-2002

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ウー, シャオソン
アメリカ合衆国, ノースキャロライナ州, シャーロット, エンパイア ウッズ コート 9
9 2 8

(72)発明者 シュミッド, スティーヴン, アール.
アメリカ合衆国, イリノイ州, イースト ダンディー, ロズリン ロード 4 4 6

(72)発明者 マーフィー, エドワード, ジェイ.
アメリカ合衆国, イリノイ州, アーリントン ハイ츠, サウス ミッシェル アヴェニュー
7 4 2

(72)発明者 ジーママン, ジョン, エム.
アメリカ合衆国, イリノイ州, クリスタル レイク, バーミンガム レーン 1 6 1 6

(72)発明者 トートレロ, アンソニー, ジョセフ
アメリカ合衆国, イリノイ州, エルムハースト, イースト イースト コート 4 4 9

Fターム(参考) 2H150 AA01 AB02 BA03 BA11 BA32 BB31 BD00
4G060 AA01 AC02 AC06 AC07 AC15 AD22 AD43 AD53
4J034 BA08 CA01 CA04 CB01 CB02 CB07 CC01 CC07 CC09 CD03
CD05 CD06 DB03 DC50 DF01 DF02 DF12 DF27 DG01 DP18
FA02 FB01 FC01 FD01 FE02 HA01 HA07 HA11 HA14 HC03
HC12 HC16 HC22 HC46 HC54 HC61 HC64 HC67 HC71 HC73
JA01 JA41 KA01 KB02 KC08 KC16 KC17 KC23 KD11 KD22
QB19 RA13
4J038 DG221 FA281 JA23 JA45 JA46 JA47 JB01 JB25 JB29 JB30
JC13 JC21 JC24 JC29 JC38 KA04 KA06 MA13 MA14 PA17
PB08 PC03